



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN
LA PELÍCULA MAGNÉTICA DE DISCOS DUROS COMERCIALES.

(MODALIDAD: INVESTIGACIÓN)

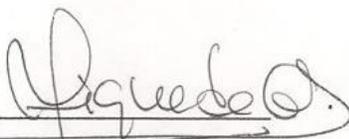
JHONATTAN JOSÉ RAMÍREZ DÍAZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ 2018

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN
LA PELÍCULA MAGNÉTICA DE DISCOS DUROS COMERCIALES.

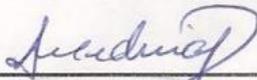
APROBADO POR:



Yelitza Figueroa de Gil, Ing. M.Sc.
Asesora Académica



Francisco A. Pérez, M.Sc.
Jurado principal



Jesús Medina, Dr.
Jurado principal

DEDICATORIA

A mi madre y a mi viejo

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Universidad de Oriente la casa más alta, la cual durante todos estos años me enseñó el más preciado de los dones El don de sabiduría.

A todo el personal del Laboratorio de Corrosión, IIBCAUDO, quienes me acogieron como un hermano, brindándome su apoyo en todo momento que lo necesité.

Un agradecimiento especial a mi tutora de tesis Yelitza Figueroa de Gil, quien fue mi mentora en todo el camino que he recorrido, en este punto de mi vida llamada Tesista. Dándome su apoyo incondicional siendo una fuente de conocimiento y brindándomelo cuando lo necesite, más que mi mentora paso a convertirse en una madre.

A todos aquellos profesores que durante la carrera me brindaron sus consejos y me enseñaron lo fundamental de la Física.

A todos mis compañeros universitarios, quienes me han regalado su amistad, compañerismo y unos de los mejores y más grandes momentos de mi vida. Y a los que han llegado y me han brindado grandes momentos, su apoyo durante estos años fue incomparable.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMEN	XIV
INTRODUCCIÓN	1
MARCO TEÓRICO	4
CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	6
EL CLORURO DE SODIO (NaCl) COMO MEDIO CORROSIVO	9
DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR DISPERSION DE LA ENERGIA (DRX)	10
PROCESO DEL NIQUELADO QUÍMICO	13
CURVAS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	15
EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	17
POLARIZACIÓN LINEAL O RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	19
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	21
IMPEDANCIA DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	24
PRESENTACION GRÁFICA DE LOS ESPECTRO DE IMPEDANCIA.....	27
ELEMENTOS CONSTITUYENTES DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	29
METODOLOGÍA	33
PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	33
ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN EN LA ENERGÍA (E.D.X.) Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DEL MATERIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	35
MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	35

ENSAYOS ELECTROQUIMICOS.....	36
POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO	37
RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN	38
EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	38
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	38
CIRCUITO EQUIVALENTE.....	38
OBSERVACIÓN DEL DAÑO EN LAS PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, POR DISPERSIÓN DE LA ENERGÍA DE RAYOS X DE LA PELÍCULA MAGNÉTICA DE LOS DISCOS DUROS.....	40
DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN Y LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 3,5%.	45
EXISTENCIA DE LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	45
CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.....	51
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA A PARTIR DE LOS DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST DEL SISTEMA EN ESTUDIO.	58
OBTENER LA RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	67
CORRELACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LAS DISTINTAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	69
OBSERVACIÓN DEL DAÑO EN LAS PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO	70
CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES.....	74
BIBLIOGRAFIA	75

APÉNDICES Y ANEXOS	82
Apéndice A:	82
Potencial a circuito abierto.	82
Apéndice B.....	87
El tratamiento cinético de los potenciales de electrodos reversibles.....	87
Apéndice C.....	104
Resistencia de polarización lineal	104
Apéndice D.....	107
Validación de la data a través de la relaciones de Kramers-Kronig (k-k).....	107
Apéndice E.....	111
Deducción de las ecuaciones de impedancia para un circuito tipo Randles.....	111
Apéndice F.	116
Medición de la velocidad de corrosión.....	116
HOJAS DE METADATOS	116

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.- ELEMENTOS DE CARGA PARA CIRCUITOS EQUIVALENTES DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS CON SUS CORRESPONDIENTES SÍMBOLOS Y RELACIONES DE DISPERSIÓN.....	30
TABLA 2.- SIGNIFICADO FÍSICO DEL COEFICIENTE Q EN UN CPE. [30].....	32
TABLA 3.-VALORES PORCENTUALES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA TOMADA DE LA PROBETA SS.	40
TABLA 4.- VALORES PORCENTUALES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA TOMADA DE LA PROBETA HT.	41
TABLA 5.-VALORES PORCENTUALES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA TOMADA DE LA PROBETA WD.....	42
TABLA 6.- RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL PARA LAS DIFERENTES PROBETAS SEGÚN SU TIEMPO DE INMERSIÓN.....	50
TABLA 7.- PARÁMETRO ELECTROQUÍMICO DE DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (I_{CORR}) DE LAS PROBETAS SS, HT Y WD.....	52
TABLA 8.- POTENCIAL DE CORROSIÓN (E_{CORR}) DE LAS PROBETAS SS, HT Y WD.....	55
TABLA 9.-VELOCIDAD DE CORROSIÓN PARA LAS DIFERENTES PROBETAS SEGÚN SU TIEMPO DE INMERSIÓN.....	56
TABLA 10.- VALORES DE LOS ELEMENTOS DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA PROBETA HT. Y_0 Y N SON LOS PARÁMETROS DEL CPE.....	60
TABLA 11.-VALORES DE LOS ELEMENTOS DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA PROBETA SS. Y_0 Y N SON LOS PARÁMETROS DEL CPE.	60
TABLA 12.- VALORES DE LOS ELEMENTOS DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA PROBETA WD. Y_0 Y N SON LOS PARÁMETROS DEL CPE.....	62
TABLA 13.- RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA PARA LAS DISTINTAS PROBETAS.	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.-COMPONENTES ELECTRÓNICOS Y MECÁNICOS DE UN DISCO DURO.	4
FIGURA 2.-MODELO SIMPLIFICADO DE CORROSIÓN HÚMEDA DE UN METAL.	6
FIGURA 3.-DISPERSIÓN DE RAYOS X POR UN CRISTAL CÚBICO.....	11
FIGURA 4.- CURVA VOLTAJE VS LOG DE DENSIDAD DE CORRIENTE.	17
FIGURA 5.- DETERMINACIÓN DE LAS PENDIENTES DE TAFEL.	19
FIGURA 6.-GRAFICA DE POLARIZACIÓN LINEAL.	20
FIGURA 7.-GRÁFICO DE IMPEDANCIA Z.	23
FIGURA 8.-CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO SENCILLO [30].	24
FIGURA 9.-ESPECTRO DE IMPEDANCIA SIMULADO PARA EL CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA FIGURA 8, TOMANDO $R_{SOL} = 20 \Omega$, $R_{TC} = 2000\Omega$, Y $C_{DL} = 100$ MF. DIAGRAMA DE BODE.	26
FIGURA 10.-ESPECTRO DE IMPEDANCIA SIMULADO PARA EL CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA FIGURA 8, TOMANDO $R_{SOL} = 20 \Omega$, $R_{TC} = 2000\Omega$, Y $C_{DL} = 100$ MF. DIAGRAMA DE NYQUIST.	26
FIGURA 11.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA EL SISTEMA ELECTROQUÍMICO SENCILLO DESCRITO POR EL CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA FIGURA 8.	28
FIGURA 12.-REPRESENTACIÓN BODE PARA EL SISTEMA ELECTROQUÍMICO SENCILLO DE LA FIGURA 8.....	28
FIGURA 13.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA UN CPE.[30].....	31
FIGURA 14.-DISCO DURO DESARMADO.	33
FIGURA 15.-MUESTRA CORTADA EN FORMA CUADRADA CON UN ÁREA DE 13MM X 13MM.	34
FIGURA 16.-MICROSCOPIO ZEISS STEMI DV4 UTILIZADO PARA VERIFICAR LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS ANTES DE EVALUARLAS ELECTROQUÍMICAMENTE.....	34
FIGURA 17.-MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO MARCA JEOL MODELO JSM-6390 EQUIPADO CON SONDA OXFORD INSTRUMENTS INCA X-SIGHT LN2 EDS MODELO 7582.	35
FIGURA 18.-POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO GAMRY REFERENCE 600 S/N 04080. LABORATORIO DE CORROSIÓN, IIBCAUDO.....	36

FIGURA 19.- DIAGRAMA DE BLOQUE SIMPLIFICADO DEL POTENCIOSTATO REFERENCE 600.	37
FIGURA 20.- CONEXIÓN DE UN CIRCUITO ELÉCTRICO TIPO RANDES AL POTENCIOSTATO REFERENCE 600.	37
FIGURA 21.-MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO ZEISS, MODELO DISCOVERY V8.	39
FIGURA 22.-COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA PROBETA SS. FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.....	40
FIGURA 23.-COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA PROBETA HT. FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.....	41
FIGURA 24.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LA PROBETA WD. FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.....	42
FIGURA 25.-MICROGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA SS FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.....	43
FIGURA 26.-MICROGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA HT FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR.....	44
FIGURA 27.- MICROGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA WD FUENTE: LABORATORIO E - UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR	44
FIGURA 28.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA HT INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NA ₂ CO ₃ AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 72 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	45
FIGURA 29.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA HT INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NA ₂ CO ₃ AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 120 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	46
FIGURA 30.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA HT INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NA ₂ CO ₃ AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 168 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	46
FIGURA 31.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA SS INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NA ₂ CO ₃ AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 72 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	47

FIGURA 32.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA SS INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 120 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	47
FIGURA 33.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA SS INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 168 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	48
FIGURA 34.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA WD INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 72 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	48
FIGURA 35.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA WD INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 120 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	49
FIGURA 36.-CURVA DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE LA PROBETA WD INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5% POR UN TIEMPO DE 168 H. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	49
FIGURA 37.- COMPARACIÓN DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL DE TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS SEGÚN EL TIEMPO DE INMERSIÓN.	51
FIGURA 38.-CURVAS DE TAFEL DE LAS PROBETAS SS A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5%. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	52
FIGURA 39.-CURVAS DE TAFEL PROBETA HT A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5%. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	53
FIGURA 40.-CURVAS DE TAFEL PROBETA WD A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE NACL AL 3,5%. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	53
FIGURA 41.-COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TAFEL DE TODAS LAS PROBETAS QUE ESTUVIERON INMERSAS EN NACL AL 3,5% POR 72 H FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	54

FIGURA 42.-COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TAFEL DE TODAS LAS PROBETAS QUE ESTUVIERON INMERSAS EN NACL AL 3,5% POR 120 H FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	54
FIGURA 43.-COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE TAFEL DE TODAS LAS PROBETAS QUE ESTUVIERON INMERSAS EN NACL AL 3,5% POR 168 H FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	55
FIGURA 44.- COMPARACIÓN DE LA CORRIENTE DE CORROSIÓN DE TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS SEGÚN EL TIEMPO DE INMERSIÓN.	57
FIGURA 45.-COMPARACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN PARA TODAS LAS PROBETAS A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN.	58
FIGURA 46.-DIAGRAMA DE BODE $ZY \ominus$ PARA LA PROBETA HT A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	59
FIGURA 47.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA LA PROBETA HT A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	59
FIGURA 48.- DIAGRAMA DE BODE $ZY \ominus$ PARA LA PROBETA SS A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	60
FIGURA 49.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA LA PROBETA SS A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	61
FIGURA 50.- DIAGRAMA DE BODE $ZY \ominus$ PARA LA PROBETA WD A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	61
FIGURA 51.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA LA PROBETA WD A DISTINTOS TIEMPOS DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	62
FIGURA 52.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 72 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	64
FIGURA 53.-DIAGRAMA DE BODE Y BODE \ominus PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 72 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE...	64
FIGURA 54.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 120 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	65

FIGURA 55.-DIAGRAMA DE BODE Y BODE θ PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 120 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	65
FIGURA 56.-DIAGRAMA DE NYQUIST PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 168 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.....	66
FIGURA 57.-DIAGRAMA DE BODE Y BODE θ PARA TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS A 168 H DE INMERSIÓN. FUENTE: LABORATORIO DE CORROSIÓN UNIVERSIDAD DE ORIENTE.	66
FIGURA 58.- CIRCUITO EQUIVALENTE TIPO RANDLES CON ELEMENTO DE FASE CONSTANTE (CPE). Y_0 Y N SON LOS PARÁMETROS DEL CPE. E.R.: ELECTRODO DE REFERENCIA, E.T.: ELECTRODO DE TRABAJO.	67
FIGURA 59.-COMPARACIÓN DE LA RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE TODAS LAS PROBETAS ESTUDIADAS.	68
FIGURA 60.- FOTO DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA HT LUEGO DE HABER TERMINADO EL ENSAYO Y LIMPIADO LA SUPERFICIE. A) PROBETA A 72H DE INMERSIÓN, B) PROBETA A 120H DE INMERSIÓN, C) PROBETA A 168H DE INMERSIÓN; A DIFERENTES AUMENTOS.70	
FIGURA 61.- FOTO DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA SS LUEGO DE HABER TERMINADO EL ENSAYO Y LIMPIADO LA SUPERFICIE. A) PROBETA A 72H DE INMERSIÓN, B) PROBETA A 120H DE INMERSIÓN, C) PROBETA A 168H DE INMERSIÓN; A DIFERENTES AUMENTOS 71	
FIGURA 62.- FOTO DE LA SUPERFICIE DE LA PROBETA WD LUEGO DE HABER TERMINADO EL ENSAYO Y LIMPIADO LA SUPERFICIE. A) PROBETA A 72H DE INMERSIÓN, B) PROBETA A 120H DE INMERSIÓN, C) PROBETA A 168H DE INMERSIÓN; A DIFERENTES AUMENTOS.72	

RESUMEN

Este trabajo de investigación tiene como propósito evaluar la velocidad de corrosión de la capa magnética del plato de tres discos duros de distintas marcas comerciales identificadas como SS, HT y WD aplicando técnicas electroquímicas. La observación superficial y la composición química elemental de las muestras fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido y la técnica de difracción de rayos X por dispersión de la energía (EDX). Las probetas fueron sometidas a un proceso de inmersión en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% m/v durante un período de 72, 120 y 168 horas. Cumplido el tiempo de inmersión se realizaron los estudios de potencial a circuito abierto por un tiempo de 30 minutos el cual se tomó como potencial de referencia. Se aplicaron tres técnicas de análisis electroquímico: resistencia de polarización empleando la norma ASMT G59-97, extrapolación de Tafel usando la norma ASTM G3-14 y espectroscopia de impedancia electroquímica usando la norma ASMT G106. Se observó el daño ocasionado por el proceso de corrosión a la película de recubrimiento de las probetas evaluadas empleando un microscopio estereoscópico. Mediante la técnica de resistencia de polarización lineal se determinó que las probetas tienen una resistencia bastante alta del orden de los mega ohm, aumentando su resistencia según el tiempo de inmersión; la probeta SS obtuvo resistencia entre 6,18 M Ω a las 72h, y para las 168h alcanzó el valor de 12,97 M Ω éste el valor más alto de resistencia de polarización. Por la técnica de extrapolación de Tafel se evidenció la característica pasiva que posee el material de estudio, observándose que las probetas evaluadas poseen velocidades de corrosión del orden mmpy disminuyendo con el tiempo de inmersión. Esta tendencia en la disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo se hizo más notable en la probeta SS que tuvo 6,16mmpy, 2,65mmpy y 1,77mmpy a las 72h, 120h y 168h respectivamente. La resistencia de transferencia de carga para cada probeta se determinó usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, observándose que la probeta SS presento una mayor resistencia de transferencia de carga, respecto a las probetas HT y SS. En los tiempos de exposición evaluados no se evidenció corrosión bajo la película, ni bajo la capa que se formó cuando se expone la película a un periodo prolongado de inmersión en un medio agresivo de NaCl al 3,5% encontrándose que la probeta SS es la que mejor comportamiento ofrece al medio salino.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno electroquímico que cumple con las características fundamentales de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica, o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, así como un medio conductor de iones [1], y se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el tres y el cinco por ciento del producto interno bruto de los países industrializados; solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión[2]. Por esta razón, día tras día se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales más resistentes a la corrosión, se fabrican mejores recubrimientos, mejores inhibidores, se optimizan los sistemas de monitoreo y se invierten millones de dólares en investigación referente a este tema. Todo sólo para mitigar el impacto negativo de la corrosión. Hasta hace no menos de 40 años, la inspección visual y las determinaciones gravimétricas, consistentes en la medición de las pérdidas de peso, eran las únicas herramientas utilizadas para medir la corrosión [3].

Uno de los aspectos fundamentales en los procesos de corrosión es el estudio de la interfaz y el deterioro de los materiales que están implícitos en estos. Es por ello que el avance de las técnicas electroquímicas para explorar las interfaces electrificadas y sus reacciones, ha sido impulsada principalmente por el avance de las tecnologías electrónicas y computacionales, hecho que ha permitido desarrollar equipos sofisticados para estas evaluaciones [4].

Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de objetos y estructuras. La industria de la corrosión, si por ello entendemos todos los recursos destinados a estudiarla y prevenirla, mueve anualmente miles de millones de dólares. Este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes; la degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos,

contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimientos y sobre diseños costosos [5].

Los equipos electrónicos no escapan de sufrir de un proceso de corrosión, donde la humedad a bajos y altos niveles es un factor importante en la producción de estos procesos electroquímicos. Los contaminantes del aire tienen un efecto adverso con menor intensidad en el funcionamiento de los dispositivos electrónicos, algunos de estos contaminantes son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), y los sulfuros que se introducen al interior de las instalaciones industriales o dispositivos electrónicos, afectando también las conexiones de sus componentes [6] como es el caso de la estructura básica del plato de un disco duro, la capa magnética se compone de AlMg/NiP/Cr/Co/C, la cual debe ser protegida de las influencias ambientales durante la vida útil del dispositivo, que es de al menos diez años. Es necesario proteger el disco duro contra la humedad, debido al pequeño calor que se forma dentro del mismo. El interior del disco duro tiene las condiciones ideales para ser afectado por la corrosión si la humedad logra penetrar su encapsulado [7].

Este fenómeno electroquímico presente en la atmósfera se produce cuando una película húmeda se forma sobre la superficie del metal, originada por los factores climáticos como la humedad y la temperatura. Los productos de corrosión forman dendritas o barbas en las fisuras metálicas y conectores. La velocidad de reacción de compuestos agresivos como el H₂S en el cobre (Cu) sobre la superficie afectada por la corrosión, determina la oxidación, que dependen del espesor de la película húmeda y permanece como un factor de la corrosión. La película húmeda crece y hace que la corrosión en algunos casos produzca grietas y poros, reduciendo o evitando la conductividad eléctrica [8].

Este trabajo de investigación tiene como propósito evaluar la velocidad de corrosión de la capa magnética del plato de varios discos duros de distintas marcas comerciales, aplicando técnicas electroquímicas como extrapolación de Tafel, resistencia de polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica; también se usará la

técnica de energía dispersiva de rayos X para determinar la composición química de la capa magnética de los distintos discos duros, comparando así los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

MARCO TEÓRICO

Un disco duro es un dispositivo en el que el almacenamiento de la información es permanente (almacenamiento no volátil), no necesita de un aporte constante de energía para conservar la información (al contrario que con otros tipos de almacenamiento como las memorias RAM) y que puede alterarse en cualquier momento para ser reutilizado, dado que posee miles de ciclos antes de la aparición de errores. Su funcionamiento se basa en el sistema de grabación magnética, por el cual algunos materiales son capaces de almacenar determinados estados magnéticos (impuestos desde el exterior) [9].

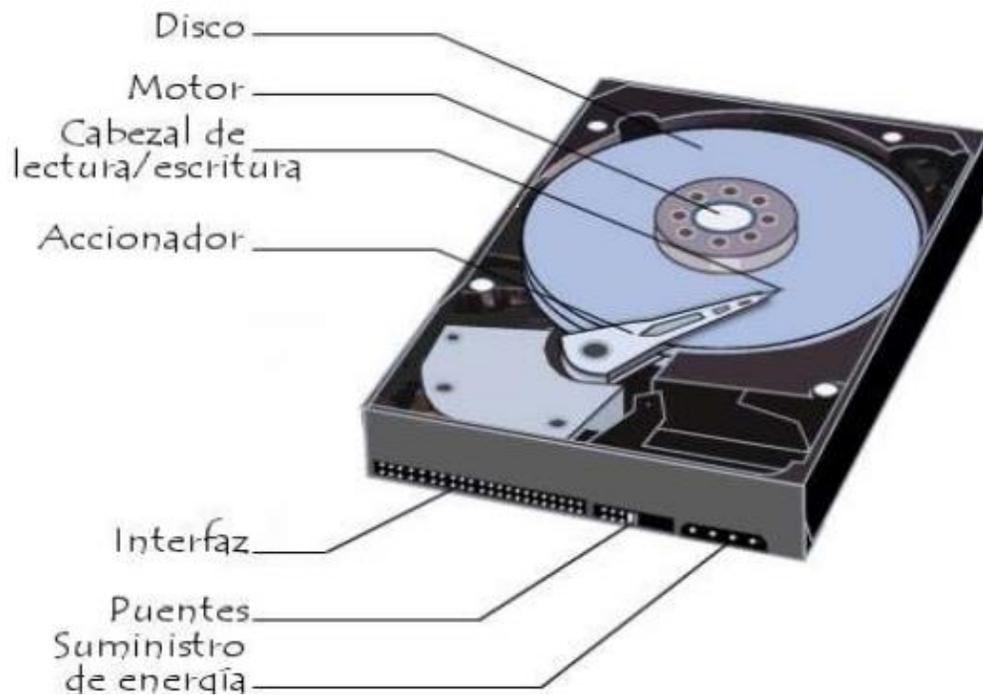


Figura 1.-Componentes electrónicos y mecánicos de un disco duro.

El disco duro es un dispositivo magnético y mecánico, con partes móviles, siendo por tanto más delicado que otros sistemas de almacenamiento. Los datos se almacenan sobre una serie de discos o platos (entre dos y cuatro normalmente) que están recubiertos de

una fina capa de material magnético. Estos platos están situados en un eje común, el cual es impulsado por un motor a grandes velocidades, 7.200 rpm en los modelos actuales. Para leer y grabar los datos se dispone de diversas cabezas (una por cada cara del plato), son dispositivos electromagnéticos que se sitúan sobre la superficie del plato “flotando” a unos nm. Esta falta de contacto con la superficie del disco es lo que permite altas velocidades de lectura y escritura. Las cabezas a su vez están unidas a unos brazos actuadores (cabezales) que pivotan solidariamente alrededor de un eje propio situado a un lado del conjunto de platos, de forma que las cabezas puedan deslizarse radialmente sobre la superficie del plato. La superficie de los platos debe de estar absolutamente libre de todo elemento contaminante. Por ello determinadas partes del disco están aisladas del exterior mediante filtros, aunque normalmente no se sella completamente, para que pueda ajustarse a las variaciones de presión a las que se ve expuesta el disco con su funcionamiento. La mayoría de los discos disponen de unos “agujeros de aireación” que no deben ser tapados. Los datos se distribuyen sobre los platos en miles de círculos concéntricos que se denominan pistas. A su vez, cada una de estas pistas está dividida en cientos de zonas contiguas de igual capacidad denominadas sectores, el estándar actual es de 512 bytes por sector. [9]

El primer disco duro fue inventado por IBM, en 1956, esta encapsulado dentro de una caja metálica sellada, en su interior se encuentran uno o más discos o platos unidos por un eje que gira a altas revoluciones por minuto (RPM), aproximadamente entre 4.200 RPM en computadoras portátiles en modo de ahorro de energía hasta 15.000 RPM en computadoras de servidores de alto rendimiento. Estos platos o discos son los que almacenan la información guardada y por lo general son de aluminio o vidrio, los cuales están pulidos al nivel de reflexión de un espejo. Estos discos están cubiertos por una capa de material magnético de aproximadamente 10-20 nm (nanómetros) de espesor; o sea entre una y dos cienmillonésimas de metro o entre una y dos millonésimas de centímetro. A su vez esta capa de material magnético se cubre con otra fina capa de protección de carbón [10].

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión se puede definir como la degradación de un material a causa de la acción del ambiente en el que está inmerso. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones del material y el ambiente bajo condiciones de exposición determinadas [11]. En la figura 2 se muestra el proceso de corrosión en una superficie metálica expuesta al medio ambiente.



Figura 2.-Modelo simplificado de corrosión húmeda de un metal.

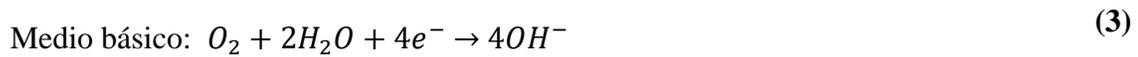
Las reacciones electroquímicas o reacciones de oxidación-reducción pueden representarse en términos de una celda electroquímica. Las reacciones de oxidación tienen lugar en el electrodo denominado ánodo, y las reacciones de reducción ocurren en otro electrodo llamado cátodo. [11].

La corrosión electroquímica ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de un metal. Los requisitos para que se produzca una celda electroquímica son:

- Dos zonas con distinto potencial eléctrico: Una zona anódica que cede electrones, esta región es la que sufre corrosión.



La otra zona se llama catódica la cual absorbe los electrones cedidos por el ánodo



- Un electrólito, conductor eléctrico líquido, que contiene los elementos característicos del medio corrosivo.

Debido a que la corrosión es el resultado de un ataque electroquímico, existen diversas condiciones que afectan el nivel de corrosión que experimenta un elemento, entre estas condiciones se encuentran: la temperatura, el tipo de ambiente, los esfuerzos a los que está sometido el elemento y la erosión.

La corrosión se puede mostrar de diferentes formas en un material, es por esto que a continuación, se presenta una clasificación de acuerdo a la apariencia del material, además se da una breve explicación de cada una de ellas y algunas formas en las que pueden prevenirse [12].

a) Corrosión por Ataque Uniforme

Éste se caracteriza debido a que se presenta como resultado de una reacción electroquímica en toda la superficie del material, que ha sido expuesta a un ambiente corrosivo. Este tipo de ataque representa el mayor problema de corrosión que presentan los metales (en especial los aceros), pero es relativamente fácil de controlar. Algunas de las recomendaciones para prevenir este tipo de corrosión son: utilizar recubrimientos protectores o protección catódica.

b) Corrosión Galvánica (corrosión de dos metales)

Esta corrosión se presenta cuando dos metales en contacto con diferente potencial electroquímico son expuestos a un medio ambiente corrosivo. Si la relación del área del

ánodo es muy grande en relación al área del cátodo, se presentará un ataque corrosivo rápidamente, por lo contrario si la relación del área del ánodo es pequeña respecto al área del cátodo, el ataque corrosivo se presentara de forma lenta. Una de las formas más sencillas de prevenir este tipo de corrosión es utilizando un aislante entre las superficies de los metales que se encuentran en contacto.

c) Corrosión por Picaduras

Este tipo de corrosión, se encuentra en áreas específicas, es decir, el ataque se presenta solo en ciertas zonas del material y produce hoyos o picaduras. Una de las principales causas por las que se presenta esta corrosión es que muchos de los materiales no son homogéneos en toda su superficie, lo que causa que ciertas zonas estén propensas a ser atacadas. Este tipo de corrosión es difícil de detectar, ya que en muchas ocasiones las picaduras que presenta el material son muy pequeñas lo que ocasiona que el problema tienda a agrandarse en la mayoría de los casos. Para prevenir este tipo de corrosión se recomienda usar recubrimientos, además de utilizar materiales más resistentes a la corrosión.

d) Corrosión por Hendiduras

La corrosión por hendiduras es un tipo de corrosión electroquímica localizada que ocurre en aquellos espacios (hendiduras) que se forman al unir dos materiales, de igual forma se presentan en lugares donde se estanque algún tipo de solución o líquido. Un claro ejemplo de este tipo de corrosión se observa al unir dos placas de diferente material por medio de tornillos, el ataque surtirá efecto en el espacio que quede entre el tornillo y la placa. Para prevenir este tipo de corrosión se recomienda: Usar soldadura en lugar de atornillar y eliminar el estancamiento de cualquier tipo de sustancia.

e) Corrosión por Esfuerzo

Esta forma de corrosión se presenta cuando el material está sometido a cierto esfuerzo en un ambiente corrosivo, lo que ocasiona que el material se rompa o se fracture. Una vez que aparece este tipo de corrosión las únicas formas de prevenirlas es degradando

los esfuerzos sobre el material, controlando las condiciones del ambiente o aplicar una protección catódica.

f) Corrosión por Erosión

Ésta se puede definir como la aceleración que presenta el proceso de corrosión en un material debido a una sustancia corrosiva en movimiento sobre el material. La corrosión por erosión se puede detectar debido a deformaciones sobre la superficie del material que está en contacto con el fluido corrosivo en movimiento, tales como picaduras, hoyos, abultamientos, las cuales ocurren generalmente en la dirección a la que fluye la sustancia corrosiva.

g) Corrosión por Ataque Selectivo

Este tipo de corrosión tiene como principal característica, que solo uno de los elementos que forman la aleación es atacado preferencialmente. Algunas de las características con las que se puede observar este tipo de corrosión son: Cambio de color de la aleación, se presenta porosidad y, en algunas ocasiones, se empieza a picar. La protección catódica se recomienda para prevenir la corrosión por ataque selectivo.

Como se puede observar, la resistencia a la corrosión es una de las características más importantes con las que debe contar un material.

EL CLORURO DE SODIO (NaCl) COMO MEDIO CORROSIVO

El cloruro de sodio es un compuesto iónico de color blanco y presenta una estructura cristalina cúbica de iones de sodio y cloruro alternados. Su forma mineral es halita y se encuentra en depósitos naturales en diversas partes del mundo [13]. Cuando se disuelve en agua, el NaCl se disocia en iones sodio cargados positivamente $Na_{(ac)}^+$, e iones cloruro cargados negativamente, $+ Cl_{(ac)}^-$ [14].



La solución acuosa de NaCl simula, en buena medida los efectos de la corrosión en la mayoría de los sistemas electroquímicos, y es una de las soluciones acuosas de mayor conductividad eléctrica [15], por lo que representa un medio electrolítico que facilita el proceso de corrosión. A la concentración de 3% m/v, hay la mayor cantidad de oxígeno y es la concentración que mejor simula la corrosión en atmósfera marina.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR DISPERSION DE LA ENERGIA (DRX)

Las transiciones energéticas de los electrones de un átomo sujetos a radiación son los que producen los espectros de los elementos, basta con cantidades de energía relativamente pequeñas para producir estados excitados, y a su vuelta al estado normal se emite radiación con longitudes de onda en o cerca de la región visible. Los electrones más cerca del núcleo requieren mayor energía para ser separados; por lo tanto, cuando el átomo llega a su estado normal, los electrones internos generan desplazamiento y se da lugar a la emisión de rayos X. Éstos son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza de la luz visible pero de mucho menor longitud de onda (0.5- 2.5 Å); la luz visible tiene un intervalo de longitudes de onda de (4000-7000Å)[16].

Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. Un haz monocromático de tales ondas que llegue a un cristal, será dispersado en todas las direcciones dentro de él, pero debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras se destruirán entre sí[17].

Las condiciones que debe cumplir la radiación dispersada por los átomos de un cristal para que haya interferencia constructiva, se representan en la figura 3. Sea un haz de rayos X de longitud de onda λ que incide sobre un cristal con un ángulo θ , conteniendo una familia de los planos de Bragg con un espacio entre ellos igual a d , aquí los planos de Bragg se refieren a ciertos planos cristalográficos equidistantes, los cuales permiten a los rayos X difractarse en ángulos específicos en los que se ven reforzados en lugar de eliminarlos. El haz llega al átomo "A" en el primer plano y al átomo "B" en el siguiente;

cada uno de ellos dispersa parte de la radiación en todas las direcciones del espacio. La interferencia tendrá lugar solamente entre aquellos rayos que sean paralelos y cuyo recorrido difiera exactamente en λ , 2λ , 3λ , etc. La diferencia de recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero. Los únicos rayos dispersados por los átomos A y B, en los que se cumple lo anterior son los marcados por I y II en la figura 3. La primera condición en los rayos I y II es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original. La segunda condición es que [18]:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (5)$$

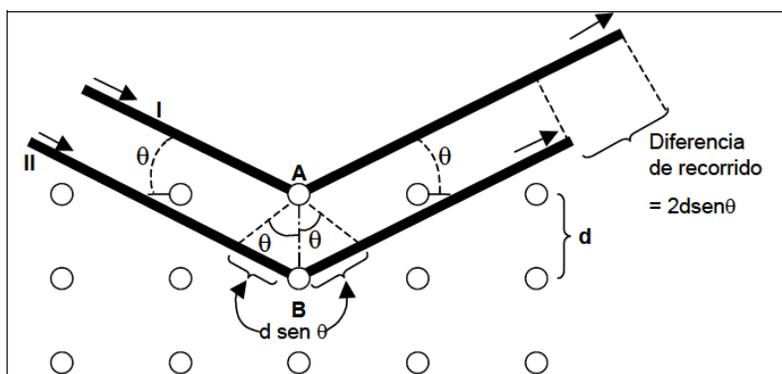


Figura 3.-Difracción de rayos X por un cristal cúbico.

Ya que el rayo II debe recorrer la distancia $2d \operatorname{sen} \theta$ más que el rayo I. El número entero n es el orden del haz dispersado. A la ecuación anterior se le conoce como Ley de Bragg. A primera vista, la difracción de rayos X por cristales y la reflexión de la luz visible por espejos parecen muy similares, puesto que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Se ve que se podría considerar los planos de átomos (planos de Bragg) como pequeños espejos los cuales reflejan los rayos X. El haz difractado por un cristal, está constituido por rayos X dispersados por los átomos del cristal en la superficie cercana (del orden de micras). La reflexión de luz visible solamente tiene lugar en una capa mucho más delgada de la superficie. Sin embargo, la difracción y la reflexión difieren en al menos tres aspectos [17]:

1) El haz difractado por un cristal, está constituido por rayos X dispersados por todos los átomos del cristal, los cuales permanecen en la trayectoria del haz incidente. La reflexión de la luz visible, es proporcionada solamente en una capa superficial mucho más delgada.

2) La difracción de rayos X monocromáticos, solamente tiene lugar en aquellos ángulos de incidencia particulares, los cuales satisfacen la ley de Bragg. La reflexión de luz visible tiene lugar para cualquier ángulo de incidencia.

3) La reflexión de la de luz visible reflejada por un buen espejo, puede ser cercana al 100% de eficiencia. La intensidad de un haz de rayos X difractado es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente.

CÓMO FUNCIONA EL MICROANÁLISIS

Cuando los electrones del haz primario barren la superficie de la muestra estudiada para obtener la imagen, acelerados generalmente con una energía del orden de varias decenas de kilovoltios, impactan contra los átomos de dicha superficie, contra los electrones corticales de dichos átomos, expulsándolos de sus órbitas. El orbital vacante tras uno de estos desplazamientos, si es en una capa electrónica profunda del átomo, es ocupado inmediatamente por un electrón de una capa más externa, que en su caída al hueco para ocuparlo emite el exceso de energía entre ambas capas en forma de un fotón de energía característico del salto electrónico y del elemento en cuestión [19].

Así pues, cada punto de la superficie, al ser impactado por el haz, emite un chorro de fotones de energías características de las especies atómicas que conforman el material en ese punto. Detectados estos fotones y medida su energía en un detector adecuadamente situado en la cámara del microscopio cerca de la superficie de la muestra, un sistema calibrado puede así, sobre el espectro energético de los fotones detectados, determinar

qué elementos químicos componen el material, y en qué proporción, en cada punto de la zona observada [19].

PROCESO DEL NIQUELADO QUÍMICO

El niquelado químico es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación de níquel- fósforo sin ninguna fuente exterior de corriente, sobre un amplio espectro de materiales como por ejemplo: aluminio, acero inoxidable, aleaciones de aceros al carbono, cobre, latón, etc. El recubrimiento obtenido no es poroso y aumenta la dureza de material base. Las características del depósito variarán dependiendo del porcentaje en fósforo. Hay varios tipos de níquel químico según su porcentaje de fósforo, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Bajo contenido en fósforo, es un recubrimiento con un bajo contenido de fósforo de 2-4 %.
- Medio contenido en fósforo, es un recubrimiento para aleaciones no férricas con un contenido de fósforo de 6- 8 %, presenta una elevada dureza de 1000 HV, una resistencia a la corrosión de media a buena y una gran resistencia al desgaste y a la abrasión.
- Alto contenido en fósforo: es un recubrimiento con un contenido de fosforo de 10-14 %. Son los que más se utilizan, puesto que su principal propiedad es la elevada resistencia a la corrosión, al desgaste, a la abrasión y elevada dureza de 500-600 HV. La densidad disminuye así como la susceptibilidad magnética. Estos resultados se pueden mejorar con la aplicación de post-tratamientos.

Todos estos depósitos, son obtenidos por inmersión de la pieza a tratar en un baño donde no existe aporte de corriente, basándose en la reducción, en fase acuosa, de una sal de níquel mediante un hipofosfito alcalino. Dicha reducción requiere, en medio ácido, la presencia de un catalizador que inicialmente es el metal a recubrir y después el níquel depositado. Los depósitos que se obtienen son totalmente uniformes en espesor, permitiendo de esta forma el tratamiento de piezas de cualquier dimensión de formas y complejas y de tolerancias muy severas. El niquelado químico de los aceros al carbono

de baja aleación y de las aleaciones de cobre, y de titanio se efectúa directamente sobre el metal base, sin ningún recubrimiento intermedio. Sobre las aleaciones de aluminio y las de magnesio hay que depositar primero una película de zinc y a continuación un ligero recubrimiento de níquel químico alcalino [20-21].

La utilización del níquel químico conlleva las siguientes ventajas:

- Un espesor uniforme.

Deposita uniformemente cualquiera que sea el perfil o la complejidad de las piezas a tratar: taladros, hilos, partes internas de piezas, canales, conos, rebordes, etc.

- Protección anticorrosiva.

Proporciona una protección contra la corrosión exactamente igual en todas las zonas de la pieza. Se diferencia del recubrimiento electrolítico en que éste deposita espesores muy diferentes de un punto a otro de la pieza, empezando la corrosión en estas zonas dónde los depósitos son más débiles.

- Resistencia al desgaste y a la abrasión.

Los sistemas químicos de niquelado proporcionan características ideales de resistencia al desgaste para aplicaciones de automoción como frenos, sistemas de combustible y componentes de dirección. El niquelado químico también encuentra buenas oportunidades de aplicación en otras áreas como sistemas de suministro de aceites técnicos pesados, gas y componentes electrónicos como teléfonos móviles. Estos procesos ofrecen un alto grado de flexibilidad para obtener el grado de dureza preciso y la lubricación correspondiente para reducir el desgaste de las piezas. La influencia de los tratamientos térmicos se debe a que la deposición del níquel químico es una aleación, por lo que su estructura cambia en presencia de la temperatura.

Los depósitos de níquel químico pueden aplicarse sobre la mayoría de metales: cómo fundiciones, aceros al carbono y aleados, aceros inoxidables, aluminio, cobre, cobalto, monel, níquel y aleados, oro, plata, uranio, etc, incluso en ciertas materias plásticas

termoestables como la baquelita, melamina, cerámica, vidrio, siempre y cuando se aplique sobre su superficie una adecuada preparación.

CURVAS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Cuando Michel Faraday (1791 – 1867), publicó sus logros en el entendimiento de los procesos de óxido-reducción a partir de los trabajos realizados bajo la tutela de Humphry Davy (1778 – 1829); conocido como fundador de la electroquímica, sobre elementos metálicos, era apenas el comienzo de una gran ciencia que se llamó electroquímica [23-24]. Uno de los aspectos fundamentales de la electroquímica está en el estudio de las técnicas que permiten establecer el ordenamiento y comportamiento de las interacciones en los iones presentes en un electrolito y los metales que lo rodean.

Dentro de las técnicas electroquímicas, podemos obtener dos tipos de resultados:

- Datos cualitativos: Aportan información sobre las cualidades del sistema que se están ensayando. Busca la explicación de los diferentes aspectos de un comportamiento. Responde a las preguntas de por qué y el cómo.
- Datos cuantitativos: Permite examinar los datos de manera numérica, apoyándose frecuentemente en la estadística, buscando modelos numéricos.

A lo largo de los años se han desarrollado diversas técnicas para el estudio de la velocidad de corrosión de los metales, se dividen en dos grupos las técnicas que usan corriente directa (DC) y las que usan corriente alterna (AC).

Entre esos estudios está la ecuación de Butler-Volmer (apéndice B), que es usada para producir una gráfica de corriente en función del voltaje; por ejemplo, en el caso de una densidad de corriente anódica i_a , la corriente como función del sobrepotencial η_a puede ser escrita como [4]:

$$\ln i_a = \ln i_o + \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \quad (6)$$

Donde i_0 es la tasa de oxidación o reducción por unidad de área, considerada como densidad de corriente en un electrodo en equilibrio; α es el coeficiente de simetría para las reacciones anódica y catódica (valor cercano a 0.5); n es la valencia del ion metálico; F la constante de Faraday (96,500 C); R es la constante molar de los gases (8.314 J/mol^oK) y T la temperatura absoluta en ^oK.

Resolviendo para η_a se tiene que:

$$\eta_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} (\log i_a - \log i_0) \quad (7)$$

Ésta es la ecuación empírica de Tafel, que escrita de forma general está dada por:

$$\eta = C + \beta \cdot \log i \quad (8)$$

Rigurosamente la ecuación (9) debe ser escrita como

$$\eta = C \pm \beta \cdot \log i \quad (9)$$

Usando el valor absoluto de la densidad de corriente y el signo \pm para indicar los sobre potenciales anódicos o catódicos respectivamente. En la última ecuación, C proporciona información acerca de la constante de velocidad de la reacción, β es la pendiente de Tafel (anódica o catódica). Un diagrama de η contra $\log i$, es llamado el diagrama de Tafel y las líneas rectas resultantes son las pendientes de Tafel, figura 4.

Valores logarítmicos de densidad de corriente (denotado por $\log i$) son graficados en el eje horizontal y valores de voltaje o potencial (comúnmente denotado en electroquímica como E) en el vertical, aunque el voltaje es la variable independiente, esto se debe a una convención, ya que en las primeras investigaciones electroquímicas la corriente era controlada (variable independiente) y el voltaje era medido (variable dependiente). En la figura 4 se muestra la curva de polarización anódica y catódica, la semireacción anódica está escrita junto a la curva de polarización anódica (curva superior) y la semireacción catódica, está escrita junto a la curva de polarización catódica (curva inferior). El potencial a circuito abierto (PCA) para la reacción de corrosión ocurre en el punto de inflexión de la curva, el cual es también el potencial donde no hay flujo de corriente neta

hacia o desde el electrodo. El cambio en la densidad de corriente, puede ser estimada extrapolando las porciones lineales de las ramas anódicas y catódicas a PCA lo que se conoce como extrapolación de Tafel.[22]

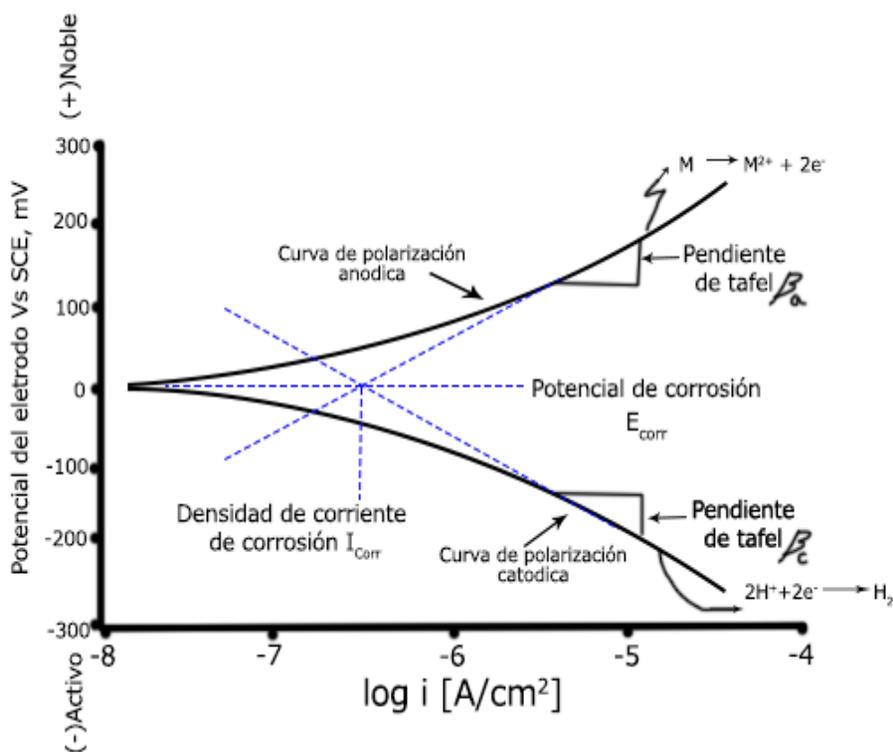


Figura 4.- Curva voltaje Vs log de densidad de corriente.

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} . [25]

La figura 4 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.

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 [25]. La figura 4 también muestra las pendientes de Tafel β_a y β_c , éstas tienen unidades de Volts por década, donde una década es un orden de magnitud de densidad de corriente. La figura 5 ilustra como estimar la pendiente catódica de Tafel (β_c). En este ejemplo la pendiente catódica de Tafel (β_c) es:

$$\beta_c = \frac{0.120 \text{ Volts}}{1 \text{ decada}} = 0.120 \frac{\text{Volts}}{\text{decadas}} = 120 \text{ mV/decadas} \quad (10)$$

Los valores de las pendientes de Tafel pueden se usan en los datos de polarización lineal cuando se desea mayor precisión en las velocidades de corrosión. La densidad de corriente de corrosión i_{corr} es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary, como se muestra en la figura 5 [26].

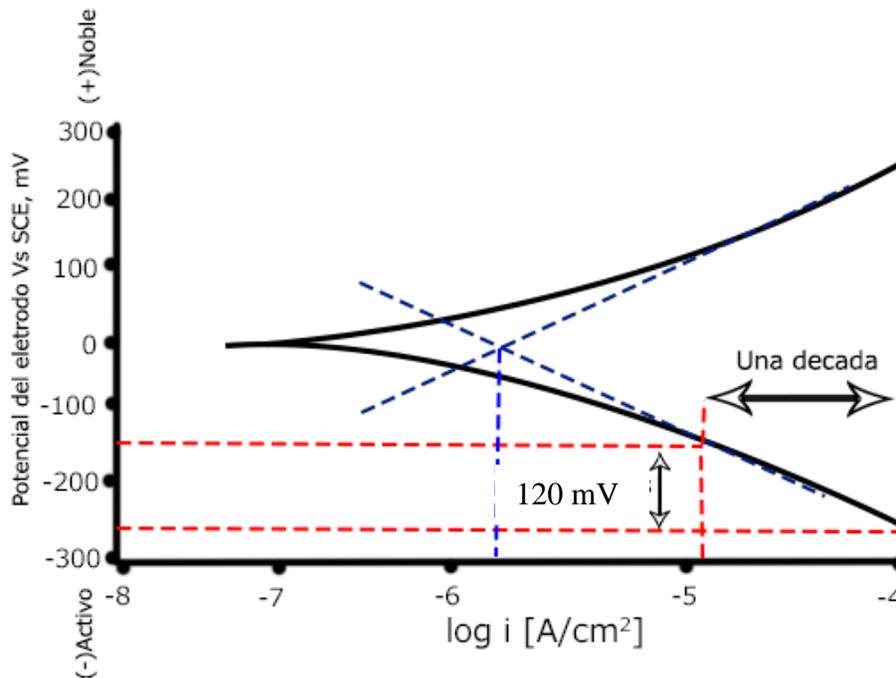


Figura 5.- Determinación de las pendientes de Tafel.

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 pequeños intervalos de potencial (con respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra de metal. Las medidas de polarización lineal inician en aproximadamente -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 se considera 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).

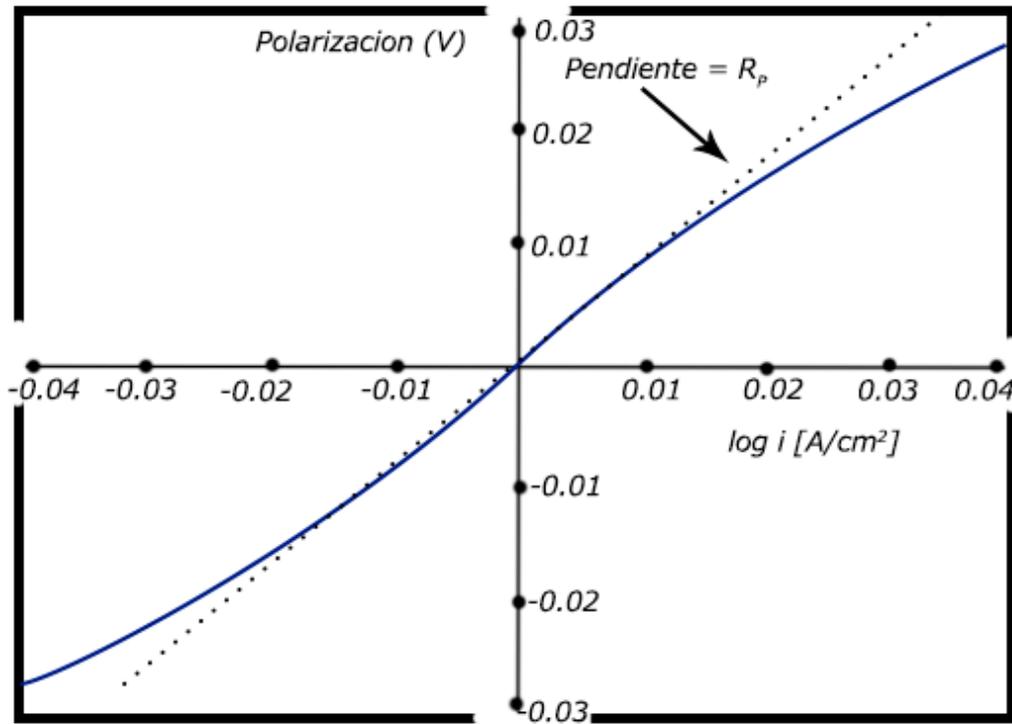


Figura 6.-Grafica de polarización lineal.

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:

$$Pendiente = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (11)$$

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (12)$$

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 [24]:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (13)$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/cm^2 ; R_p es la resistencia a la corrosión en $ohm \cdot cm^2$; β_a y β_c son las pendientes de Tafel en $V/década$ o $mV/década$ de densidad de corriente. La figura 6 es una gráfica de polarización $E_{corr} - E$ 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} [24].

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores.

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico y de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [27].

En la teoría de corriente continua (D.C.) que es un caso especial de la teoría de corriente alterna (A.C.), cuando la frecuencia es igual a 0 Hz, se define la resistencia que impide el flujo de electrones en el circuito por la ley de Ohm:

$$E = I R \quad (14)$$

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, la ecuación análoga es:

$$E = I Z \quad (15)$$

Z, representa la impedancia, cuyas unidades son también ohmios, como la resistencia y puede ser, además de resistiva, capacitiva e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito AC. En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento, o una reacción electroquímica precedente lenta, o la difusión de la sustancia al electrodo, también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse análogos a resistencias y condensadores [28].

En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado Z. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (16)$$

La impedancia es una cantidad vectorial-compleja, cuya magnitud varía con la frecuencia de la señal aplicada al circuito, y que puede graficarse en coordenadas rectangulares o en coordenadas polares, esto se ilustra en la figura 7.

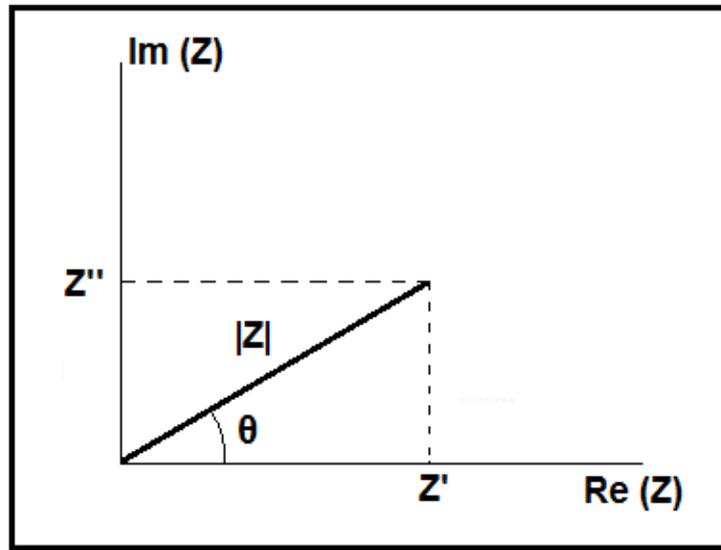


Figura 7.-Gráfico de impedancia Z.

En coordenadas rectangulares, el término Z' representa la impedancia debida a los componentes resistivos del circuito, mientras que Z'' la impedancia debida a los componentes capacitivos e inductivos. Ambas están relacionadas por medio de la ecuación (21):

$$Z = Z' + j.Z'' \quad (17)$$

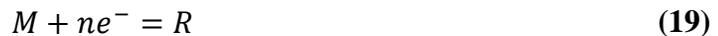
La forma como Z' y Z'' varían con la frecuencia de la señal aplicada depende de los componentes que integren el circuito en cuestión. En el Apéndice E se muestran estas relaciones para el caso de un circuito tipo Randles. La forma polar de la impedancia viene dada por:

$$z = |Z|e^{j\phi} \quad (18)$$

Donde $|Z|$ representa el módulo del vector impedancia y θ el ángulo de desfase, tal como se indica en la figura 7. Tanto el módulo de la impedancia como el ángulo de desfase varían con la frecuencia de la señal aplicada [29].

IMPEDANCIA DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Cuando un electrodo experimenta una reacción electroquímica, se tienen que considerar los dos procesos que suceden en la interfaz los cuales están acoplados; uno es debido a la doble capa que se genera en la interface y que recuerda el comportamiento de un condensador, y el otro corresponde a la transferencia electrónica a través de la interface que se produce como un proceso farádico. Para una reacción electroquímica sencilla en una etapa de transferencia electrónica de la forma siguiente:



M = Especie a Oxidar

ne^- = numero de electrones que cede

R = Especie a Reducir

La reacción electroquímica se puede representar por medio del circuito equivalente propuesto por Randles [30], el cual está representado en la figura 8. El circuito de Randles consiste en una resistencia no compensada u óhmica de la disolución entre los electrodos de trabajo y de referencia, R_{sol} , la capacidad de la doble capa eléctrica en la interfaz, C_{DL} y una resistencia de transferencia de carga, R_{tc} , que representa la resistencia de polarización, en la interfaz electrodo-disolución. Si se conoce la resistencia de polarización, se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica, en tanto que las medidas de C_{DL} dan información sobre fenómenos de adsorción y desorción así como de la absorción de agua en el caso de una pintura.

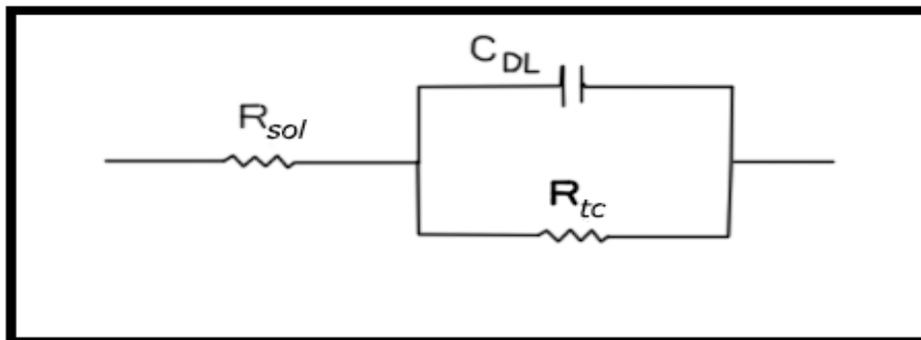


Figura 8.-Circuito equivalente para un sistema electroquímico sencillo [30].

La impedancia de un condensador disminuye cuando la frecuencia aumenta, mientras que la impedancia de una resistencia es constante. Así, por encima de una cierta frecuencia la impedancia del condensador C_{DL} se hace mucho más pequeña que la impedancia de la resistencia R_{tc} . Puesto que C_{DL} está en paralelo con R_{tc} , el condensador actúa como un cortocircuito eliminando la resistencia del circuito. A frecuencias aún más elevadas, la impedancia del condensador se hace también mucho más pequeña que R_{sol} . Así a altas frecuencias, el comportamiento del circuito de Randles está controlado casi exclusivamente por R_{sol} . Sin embargo a frecuencias más bajas, el condensador actúa como un circuito abierto y es efectivamente extraído del circuito. La impedancia de la celda de Randles es, entonces, la suma de las dos resistencias en serie: $R_{sol} + R_{tc}$. Así, en los límites de altas y bajas frecuencias, la celda se comporta fundamentalmente como una resistencia, lo que resulta en sendas líneas horizontales en R_{sol} , y en $R_{sol} + R_{tc}$ en el correspondiente diagrama de Bode (figura 9), o en puntos de corte con el eje real en la correspondiente representación de Nyquist (figura 10), de forma que es posible determinar estos dos parámetros. La componente imaginaria es muy pequeña y el ángulo de fase es próximo a 0° , no cambiando la impedancia con la frecuencia. A frecuencia intermedia, la impedancia del condensador empieza a tener efecto sobre la impedancia total. El comportamiento de la celda se hace más capacitivo. La componente imaginaria se vuelve significativa y el ángulo de fase se aproxima a 90° , y la impedancia de la celda depende, entonces, de la frecuencia [28].

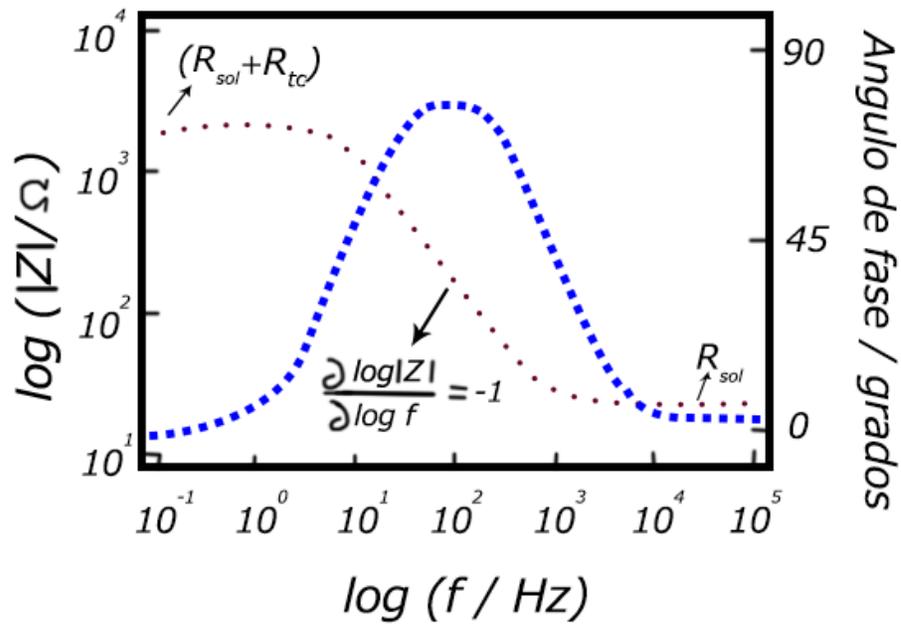


Figura 9.-Espectro de impedancia simulado para el circuito equivalente de la figura 8, tomando $R_{sol} = 20 \Omega$, $R_{tc} = 2000\Omega$, y $C_{DL} = 100 \text{ mF}$. Diagrama de Bode.

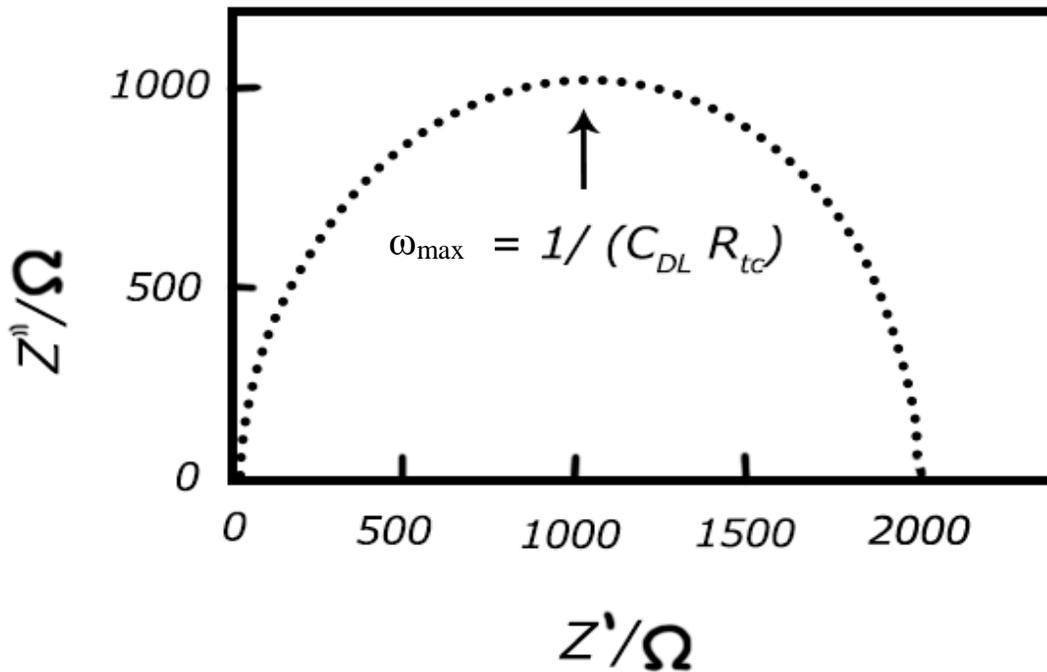


Figura 10.-Espectro de impedancia simulado para el circuito equivalente de la figura 8, tomando $R_{sol} = 20 \Omega$, $R_{tc} = 2000\Omega$, y $C_{DL} = 100 \text{ mF}$. Diagrama de Nyquist.

PRESENTACION GRÁFICA DE LOS ESPECTRO DE IMPEDANCIA

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Para el circuito equivalente sencillo de la figura 8, dichas representaciones se encuentran en las figuras 11 y 12, respectivamente. El diagrama de Nyquist, muestra la componente imaginaria frente a la real (ver figura 11). Este diagrama ha sido de uso muy popular, no obstante, y puesto que el rango de impedancias es de varios órdenes de magnitud, se pueden ocultar relaciones importantes dependiendo de la selección de la escala. Por ello este diagrama debería utilizarse para un análisis más detallado, después de que el rango completo del módulo de la impedancia y ángulo de fase haya sido examinado utilizando el formato Bode.

Por su parte, los diagramas de Bode muestran el módulo de la impedancia $|z|$ y el ángulo de fase φ , como una función de la frecuencia. En la figura 12 se presentan los datos de la figura 11 en formato de Bode.

Los parámetros R_{tc} , R_{sol} , C_{DL} , y φ_{max} , se definen en las figuras 11 y 12. Nótese que la capacidad de la doble capa se calcula a partir del valor extrapolado de $|z|$ a $\omega = 1$ rad/s ($\log \omega = 0$). Puesto que $\omega = 2\pi f$, la frecuencia correspondiente es 0.16 Hz. La θ_{max} se puede determinar también en el punto de inflexión de los datos de Z .

En algunos casos se observan en los diagramas de Bode regiones no lineales a bajas frecuencias, lo que se debe normalmente a procesos regidos por la difusión. En tales

casos el circuito equivalente se complica, pues hay que añadir una impedancia de difusión en serie con la resistencia de transferencia de carga [31].

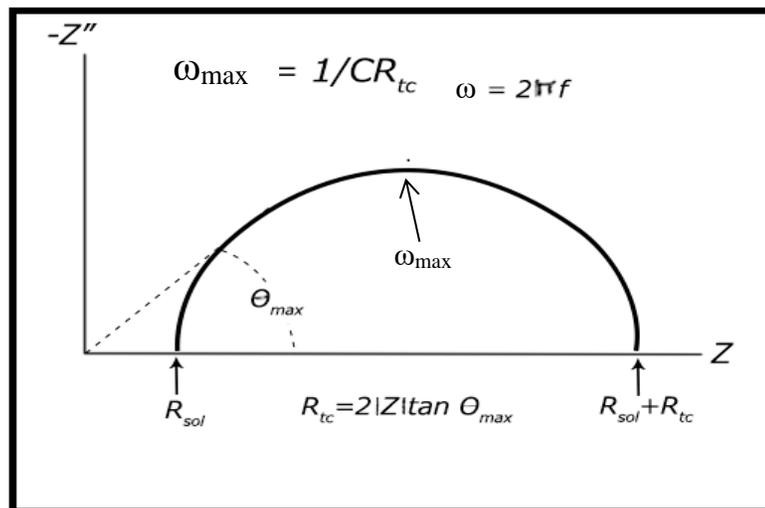


Figura 11.-Diagrama de Nyquist para el sistema electroquímico sencillo descrito por el circuito equivalente de la figura 8.

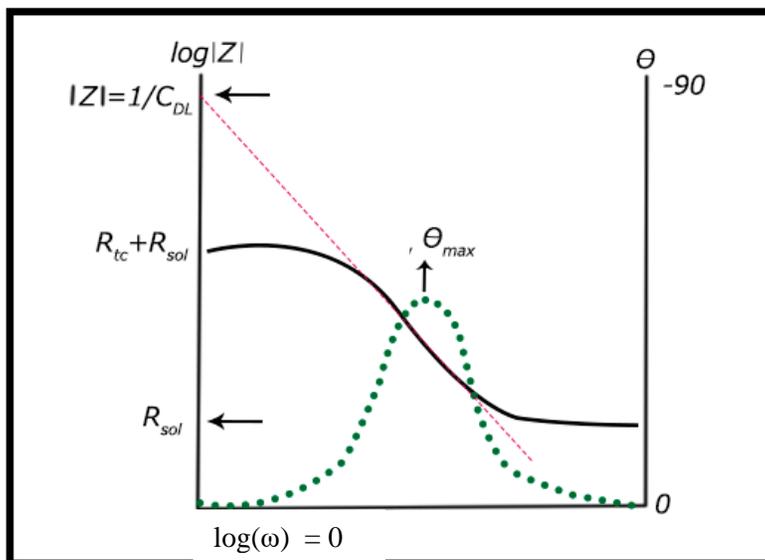


Figura 12.-Representación Bode para el sistema electroquímico sencillo de la figura 8.

ELEMENTOS CONSTITUYENTES DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES

La principal ventaja de la espectroscopia de impedancia electroquímica, en relación con las medidas experimentales realizadas en tiempo real con las técnicas electroquímicas convencionales, radica en que los datos de dispersión con la frecuencia se pueden describir de forma analítica a través del uso de un circuito equivalente. Los elementos del circuito equivalente representan los diversos procesos macroscópicos responsables de los procesos de transporte de masa y de carga en el sistema.

Puesto que la dependencia con la frecuencia de la mayoría de los elementos de un circuito equivalente es muy sencilla cuando se considera cada elemento por separado, es posible deducir combinaciones de éstos que permitan su relación directa con procesos físicos específicos cada vez que se observan nuevos efectos a partir de los espectros de impedancia.

Esto se consigue construyendo subcircuitos dentro del circuito equivalente general para el sistema electroquímico, simplificándose de nuevo el proceso de análisis de los datos experimentales.

En la tabla 1 se presenta una relación de los elementos que se emplean para la construcción de los circuitos equivalentes para sistemas electroquímicos que permiten un análisis de los espectros de impedancia. En la tabla también se recogen las correspondientes funciones de dispersión para cada elemento, expresadas en forma de impedancia y de admitancia. Además de los componentes sencillos ya considerados anteriormente (resistencia, conductancia e inductancia), se pueden emplear también componentes de Warburg, elementos de fase constante, y funciones tangentes y cotangente hiperbólica [28].

Tabla 1.- Elementos de carga para circuitos equivalentes de los procesos electroquímicos con sus correspondientes símbolos y relaciones de dispersión.

Elemento	Símbolo	Admitancia	Impedancia	Parámetros
Resistencia	R	$1/R$	R	R
Condensador	C	$J\omega C$	$-J/\omega C$	C
Inductor	L	$-J/\omega l$	$J\omega L$	L
Warburg	W	$Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}$	$1/Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}$	Y_0
CPE	Q	$Y_0(j\omega)^n$	$1/Y_0(j\omega)^n$	Y_0, n
Tangente-hiperbólica.	T	$Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}} \tanh\left(B(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)$	$\coth\left(B(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)/Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}$	Y_0, B
Cotangente-hiperbólica.	O	$Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}} \coth\left(B(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)$	$\tanh\left(B(j\omega)^{\frac{1}{2}}\right)/Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}$	Y_0, B

Especial mención merece el Elemento de Fase Constante, (CPE, por sus siglas en inglés). Este es un elemento de circuito no intuitivo que fue desarrollado en el curso de investigaciones sobre respuestas de sistemas reales. La importancia de la respuesta en fase constante fue probablemente enfatizada primero por H. Fricke en 1932, mientras que el CPE fue mencionado explícitamente por Kenneth y Robert Cole en 1941 [32].

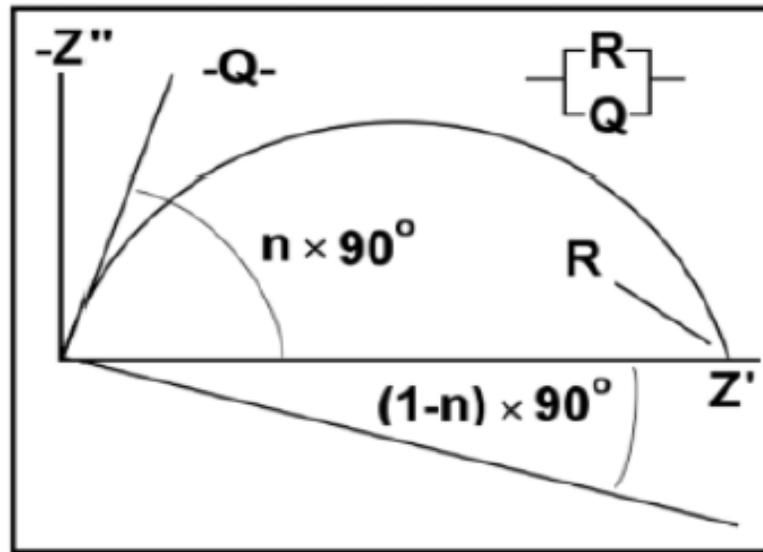


Figura 13.-Diagrama de Nyquist para un CPE.[30]

En general un diagrama de Nyquist sería un semicírculo con su centro sobre el eje x . Sin embargo, los diagramas que se observan en algunos sistemas reales son semicírculos pero con su centro localizado en algún lugar por debajo del eje x . La figura 13 muestra el espectro de impedancia para un circuito: resistor en paralelo con un CPE. El centro del semicírculo está localizado a $(1-n) \times 90^\circ$ por debajo del eje real [28]. El elemento de fase constante (CPE), se introduce en casos de procesos electroquímicos sobre electrodos sólidos. Para su descripción fenomenológica se puede considerar la expresión siguiente [33]:

$$Y(\omega) = Y_0(j\omega)^n \quad (20)$$

Es posible considerar esta ecuación para la dispersión de un CPE como una expresión general puesto que todos los elementos de carga considerados con anterioridad se pueden derivar como casos particulares de ésta con solo seleccionar valores adecuados para el exponente n . para valores enteros de n ($n = 1, 0, -1$), el CPE representa C , R y L , respectivamente. Para valores no enteros de n y comprendidos dentro de ciertos rangos, el CPE representa resistores, capacitores o inductores distorsionados. La tabla 2 expone el significado físico del coeficiente(n) en los distintos casos.

Tabla 2.- Significado físico del coeficiente q en un CPE. [30]

n	Designación del CPE	Significado de Yo	Unidades
1	Capacitancia	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistencia	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Inductancia	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1}s$
0,5	Resistencia de Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-1/2}$

El CPE es por lo tanto, un elemento generalizado. Varios factores pueden contribuir al CPE: rugosidad de la superficie, variación del grosor o composición, no uniformidad de la distribución de corriente, o una distribución no homogénea de las velocidades de reacción sobre la superficie del electrodo [30].

METODOLOGÍA

En este trabajo se evaluó el proceso de corrosión de la capa magnética del plato de tres (3) discos duros de distintas marcas comerciales identificadas como SS, HT y WD, inmersas en una solución de NaCl al 3,5%, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia de la polarización lineal extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica, por un tiempo de inmersión de 72, 120 y 168 horas.

Se realizó análisis semicuantitativo por microanálisis químico por espectroscopia de Rayos X por dispersión en la energía (E.D.X.). A fin de determinar la composición química de las películas. Finalmente se observaron al microscopio estereoscópico las superficies evaluadas a fin de correlacionar el daño con los resultados electroquímicos.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se seleccionaron tres (3) discos de distintas marcas comerciales, para desarmarlos y poder obtener los platos que se encontraban en su interior, figura 14.



Figura 14.-Disco duro Desarmado.

Los discos duros fueron cortados con un arco de sierra, con longitud de corte de 23 cm a una velocidad manual normal para no correr riesgo de calentar demasiado el material, en secciones cuadradas de 13mm X 13mm como se muestran en la figura 15, esto se realizó en el taller de micro mecánica de la Universidad de Oriente, Núcleo Sucre. La preparación y limpieza de las muestras para la evaluación de la corrosión, se realizó según la norma ASTM G1 [44]. Con el uso de un microscopio Zeiss Stemi DV4, figura 16, se seleccionaron las muestras que no presentaron ralladuras o imperfecciones.



Figura 15.-Muestra cortada en forma cuadrada con un área de 13mm X 13mm.



Figura 16.-Microscopio Zeiss Stemi DV4 utilizado para verificar la superficie de las muestras antes de evaluarlas electroquímicamente.

ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN EN LA ENERGÍA (E.D.X.) Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DEL MATERIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se determinó la composición química semicuantitativa de las muestras estudiadas, por la técnica de difracción de rayos X por dispersión en la energía (EDX), mediante la utilización de una sonda Oxford Instruments INCA X-sight LN2 EDS modelo 7582 acoplado a un microscopio electrónico de barrido modelo SEM-Jeol JSM-6390. Este método de análisis permite detectar la presencia de elementos cuyo peso atómico fue mayor que 5.

De igual manera se observó mediante MEB la morfología de las superficies de las muestras de estudio. Todos los espectros fueron obtenidos a 20 kV y con un tiempo de análisis de 40 s. el análisis se realizó sin tratamiento previo, la técnica no es destructiva. Las probetas fueron montadas en un porta muestra de aluminio para su estudio. Este estudio se realizó en el Laboratorios de Materiales y Procesos de Fabricación adscrito al Laboratorio “E” de la Universidad Simón Bolívar. (figura 17)



Figura 17.-Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6390 equipado con sonda Oxford Instruments INCA X-sight LN2 EDS modelo 7582.

MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Se utilizó una celda electroquímica con un volumen de solución de 60 cm³ de cloruro de sodio (NaCl), al 3,5% m/v en la cual se encontraba inmerso un electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm². Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Calomelano Saturado marca GAMRY dentro de un capilar de Luggin, el cual estaba separado de la muestra de trabajo por una distancia de 3 o 5 mm y como electrodo auxiliar una barra de grafito. Se empleó, adicionalmente, una jaula de Faraday para aislar la celda de perturbaciones externas. Esto, para prevenir la aparición de las señales espurias que introducen errores en las mediciones.

ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Las probetas fueron sometidas a un proceso de inmersión en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% m/v durante un período de 72, 120 y 168 horas. Se empleó un potenciostato/galvanostato Reference 600TM marca GAMRY (figura 18), con capacidad para realizar ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia de polarización lineal y extrapolación de Tafel, operado por medio del software GAMRY FRAMEWORK.

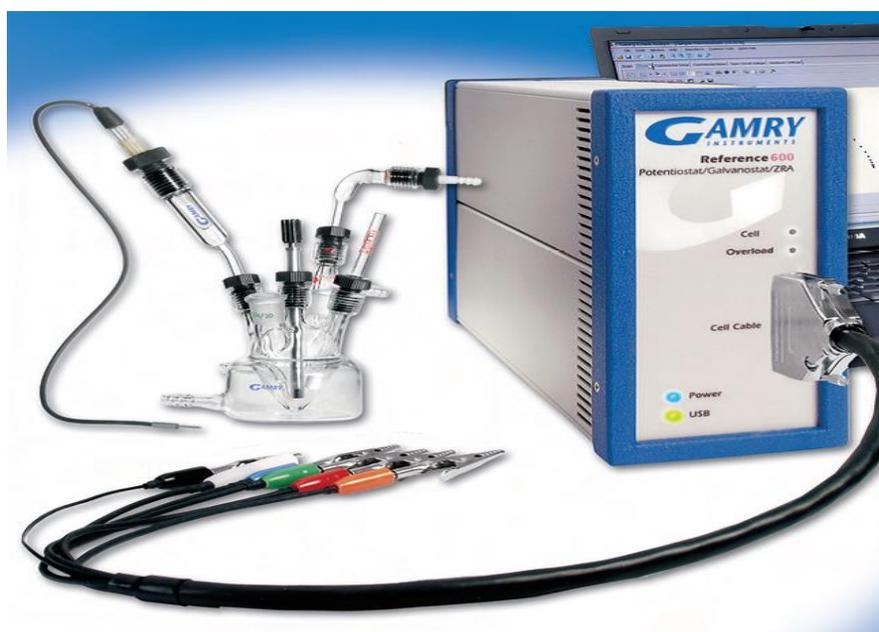


Figura 18.-Potenciostato/Galvanostato Gamry Reference 600 S/N 04080. Laboratorio de Corrosión, IIBCAUDO.

La conexión de la celda electroquímica al potenciostato es de la forma como se muestra en la figura 19, mientras que si se trata de un circuito eléctrico esta se realiza tal como se muestra en la figura 20.

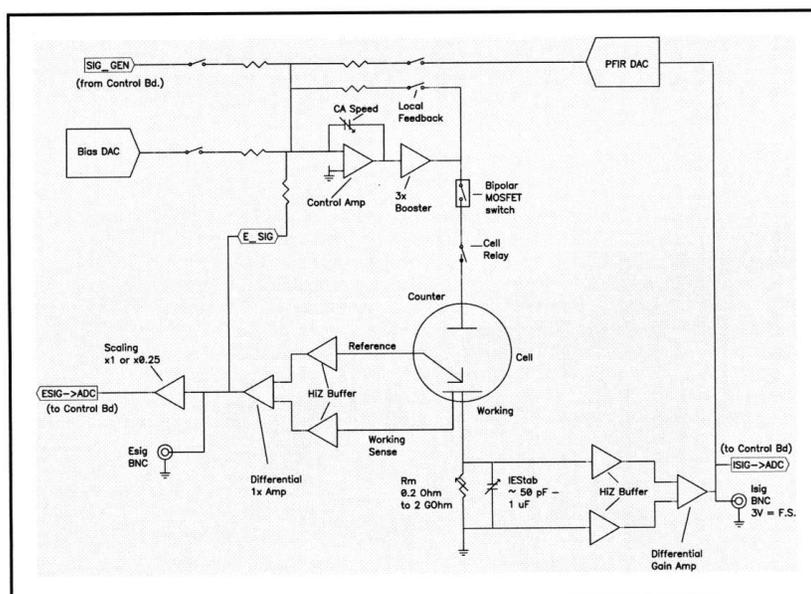


Figura 19.- Diagrama de bloque simplificado del potenciostato Reference 600.

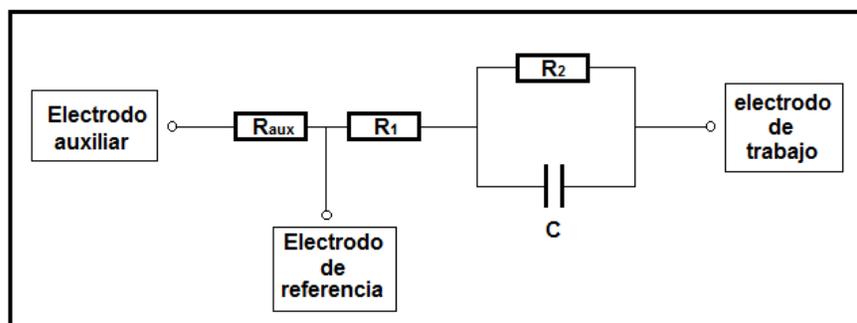


Figura 20.- Conexión de un circuito eléctrico tipo Randles al potenciostato Reference 600.

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

Todas las probetas estudiadas fueron sometidas a un estudio de potencial a circuito abierto por un tiempo de 30 min el cual se tomó como potencial de referencia, para cada muestra se realizó un ensayo de potencial de circuito abierto por triplicado.

RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

Se usó la norma ASMT G59-97[34-35] para el estudio de la resistencia de polarización lineal (R_p). Aplicando un barrido de potencial de ± 20 mv alrededor del potencial de circuito abierto, registrando el potencial y la corriente continuamente.

EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Se implementó la norma ASTM G3-14[34-36] para el estudio de extrapolación de Tafel, Aplicando un barrido de potencial de ± 250 mv alrededor del potencial de circuito abierto., registrando el potencial y la corriente continuamente.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Se usó la norma ASMT G106 [34-37] para el estudio de EIS. Aplicándose un barrido de frecuencia comprendido entre 10^6 y 10^{-2} Hz, y una amplitud de la señal de 8,48 mV pico-pico (3 mVrms).

CIRCUITO EQUIVALENTE

La determinación de los circuitos equivalentes que modelaron las curvas obtenidas en los ensayos de EIS se realizó por medio del software GAMRY EchemAnalist™, específicamente diseñado para el análisis de datos obtenidos por EIS. En cada uno de los casos, previo al cálculo del circuito equivalente, se verificó la validez de la data obtenida respecto al cumplimiento de las restricciones impuestas por la Teoría de Sistemas Lineales (Apéndice D). Esto se hizo aplicando la transformada de Kramers – Kronig, y seleccionando para el análisis sólo aquella data ajustada a la curva de la transformada. El apéndice D muestra ejemplos ilustrativos del ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para los distintos sistemas estudiados en este trabajo [28].

OBSERVACIÓN DEL DAÑO EN LAS PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO

Una vez concluidos los ensayos de inmersión, se observó el daño ocasionado por el proceso de corrosión a la película de recubrimiento de las probetas evaluadas empleando una lupa marca ZEISS, modelo Discovery V8 adaptada a una cámara digital marca Canon, modelo PowerShot A640 de 10 megapíxeles (figura 21). Las condiciones de las

películas de recubrimiento antes de poner en marcha los ensayos fueron también observadas. En todos los casos se realizó un registro fotográfico de las observaciones [28].



Figura 21.-Microscopio estereoscópico ZEISS, modelo Discovery V8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, POR DISPERSIÓN DE LA ENERGÍA DE RAYOS X DE LA PELÍCULA MAGNÉTICA DE LOS DISCOS DUROS.

Se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de la composición química del material estudiado. En las figuras 22, 23 y 24 se presentan los espectros correspondientes a los análisis semi-cuantitativo de la composición química general de las muestras ensayadas SS, HT y WD realizado mediante una sonda detectora de dispersión de la energía por rayos X (EDX).

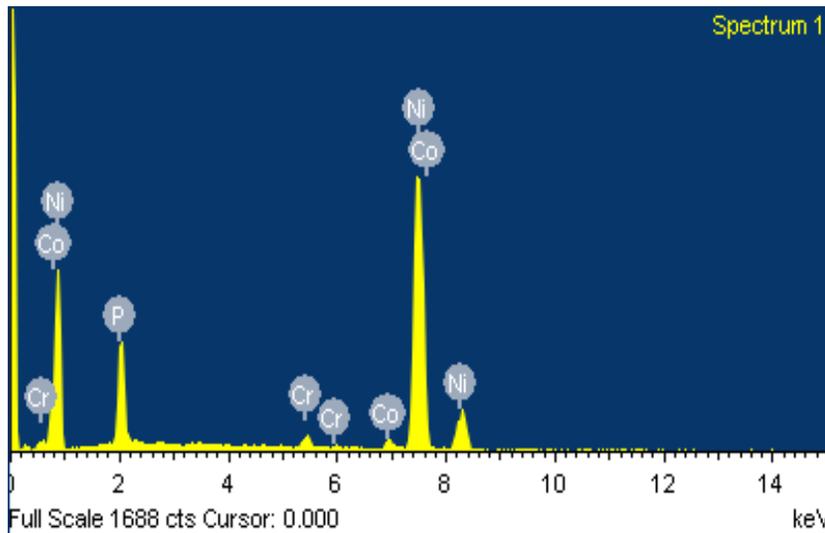


Figura 22.-Composición elemental de la probeta SS. Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar.

Tabla 3.-Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química de la muestra tomada de la probeta SS.

Elemento	Masa %	Porcentaje atomico %
P	13,97	23,49
Cr	1,97	1,97
Co	2,14	1,89
Ni	81,92	72,65
Total	100,00	

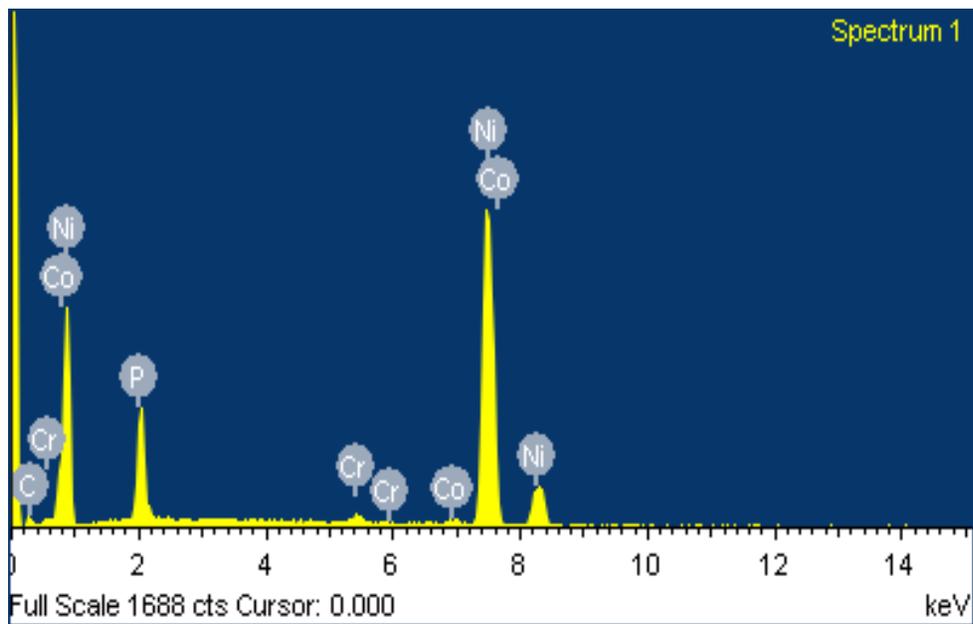


Figura 23.-Composición elemental de la probeta HT. Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar.

Tabla 4.- Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química de la muestra tomada de la probeta HT.

Elemento	Masa %	Porcentaje atómico %
C	10,66	34,45
P	10,79	13,53
Cr	0,82	0,62
Co	1,17	0,77
Ni	76,56	50,63
Total	100,00	

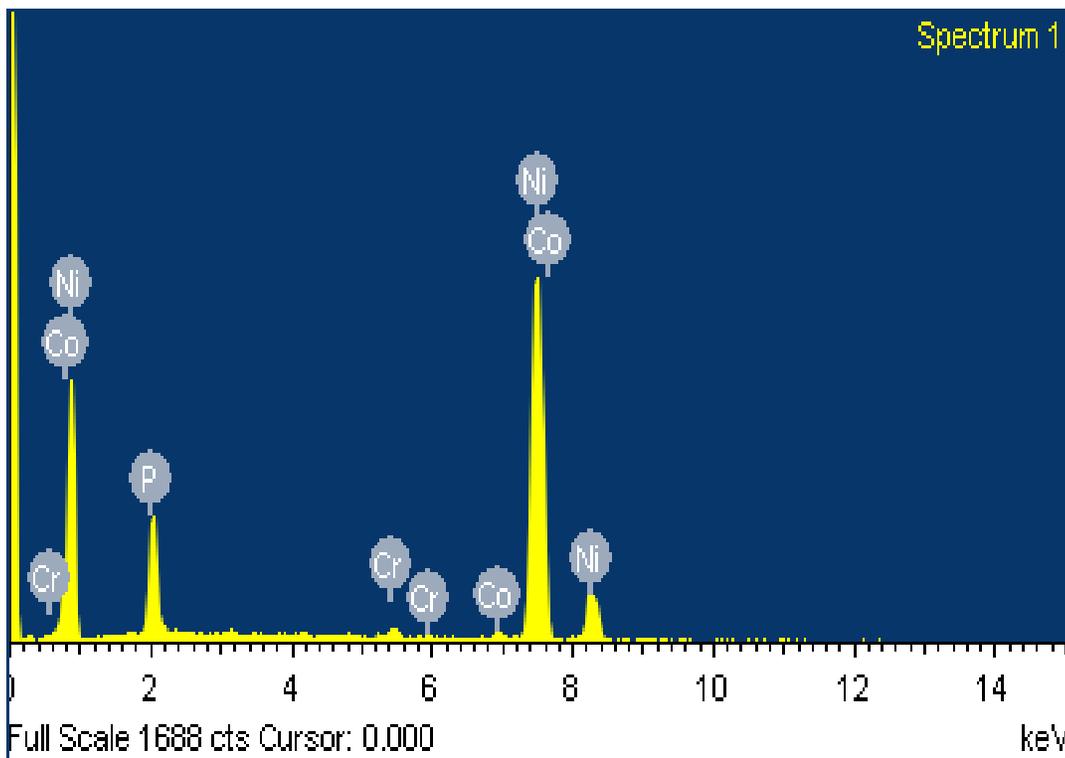


Figura 24.- Composición elemental de la probeta WD. Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar.

Tabla 5.-Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química de la muestra tomada de la probeta WD.

Elemento	Masa %	Porcentaje atomico %
P	12,63	21,48
Cr	1,11	1,12
Co	1,02	0,91
Ni	85,25	76,49
Total	100,00	

Los estudios realizados revelan que las muestras están compuestas mayoritariamente por Ni y P y con algunas trazas de Cr y Co, en las tablas 3, 4 y 5 se presentan los valores del porcentaje en masa de cada constituyente de los discos duros. Debido al alto contenido de Ni y P se denota que la película fue formada producto de un proceso de niquelado

químico con alto contenido en fosforo [20,38], este tipo de películas presentan excelentes propiedades mecánicas, resistencia térmica, resistencia a la corrosión, baja porosidad y un buen comportamiento magnético[20,39].

Las figuras 25, 26 y 27 muestran las micrografías obtenidas para las muestras de las probetas HT, SS y WD. La cual devela que el proceso de niquelado químico dejó una superficie lisa, uniforme y poco porosa, estas características sugieren que la película fue aplicada al sustrato de aluminio por el método de proyección térmica por combustión de alta velocidad [40,41]. En la figura 26 y 27 se pueden notar zonas oscuras sobre la superficie las cuales se observaron principalmente en la muestra HT y en menor proporción en la WD, eso debido a que algunas empresas para aumentar las propiedades mecánicas de la película, recubren el disco con una delgada capa de otros compuestos, para evitar que la película magnética se vea comprometida en caso de que el cabezal de lectura llegase a entrar en contacto directo que el plato del disco duro [42].

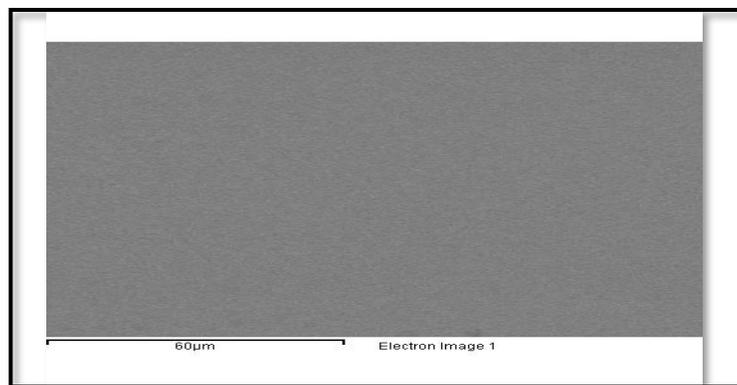


Figura 25.-Micrografía de la superficie de la Probeta SS Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar.

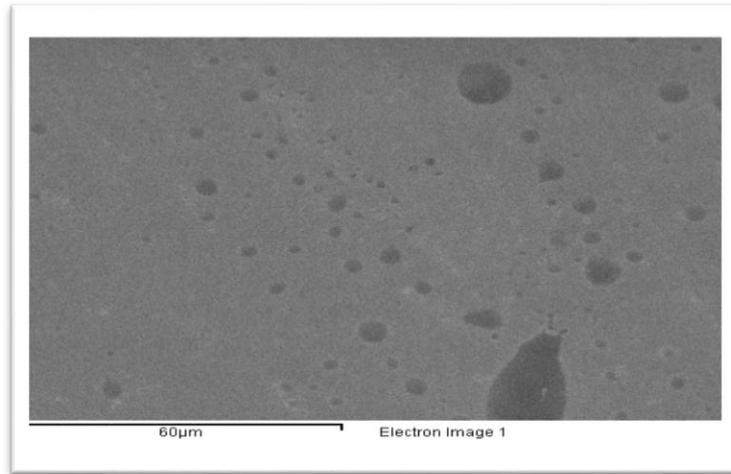


Figura 26.- Micrografía de la superficie de la probeta HT Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar.

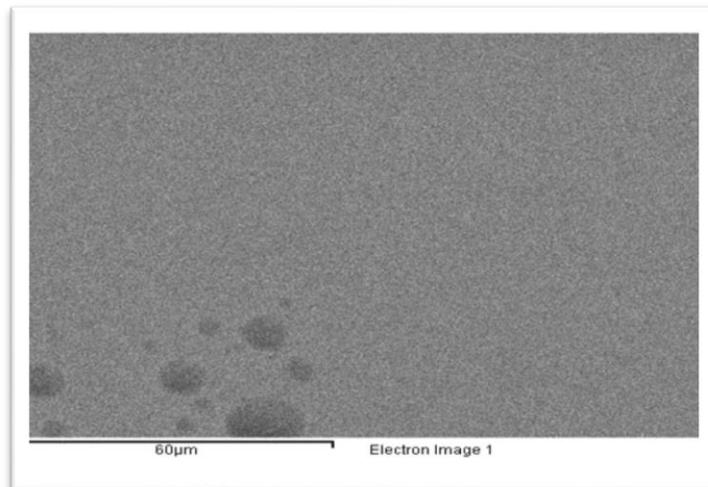


Figura 27.- Micrografía de la superficie de la probeta WD Fuente: Laboratorio E - Universidad Simón Bolívar

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN Y LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 3,5%.

RESISTENCIA DE LA POLARIZACIÓN LINEAL

Las figuras de la 28 a la 36 corresponden a las curvas de resistencia de polarización de los discos SS, HT y WD los diferentes tiempos de exposición. Estas curvas muestran la resistencia de las probetas a oxidarse durante la aplicación de un potencial externo. Este es uno de los métodos electroquímicos que ha sido aplicado al estudio de la corrosión en los últimos años indicando que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

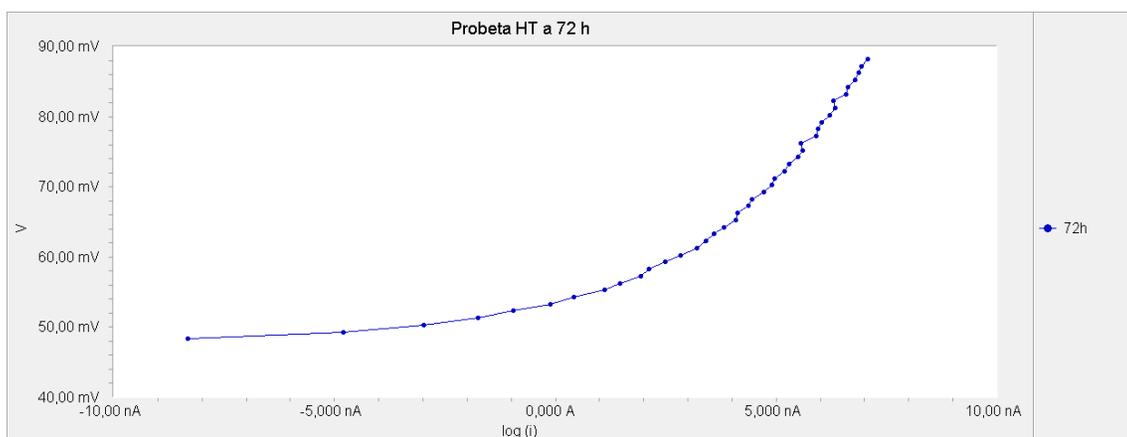


Figura 28.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta HT inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 72 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

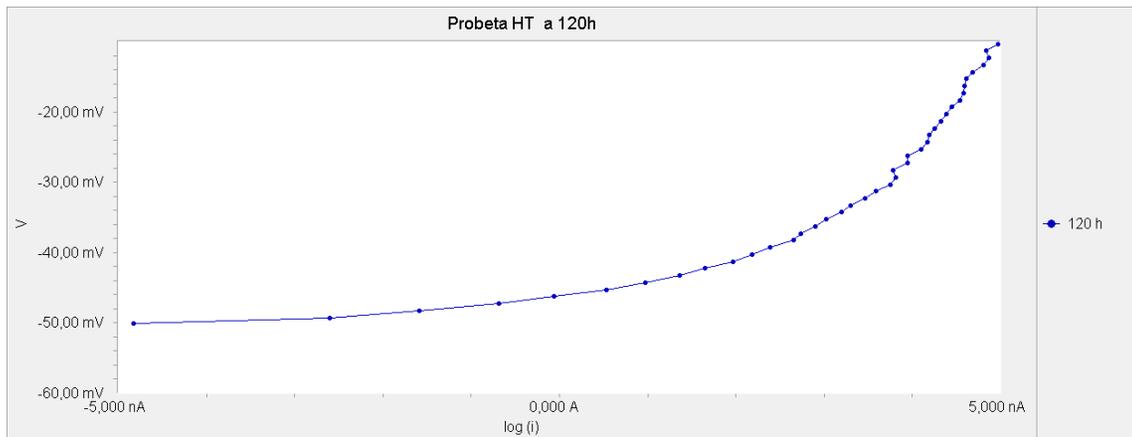


Figura 29.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta HT inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 120 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

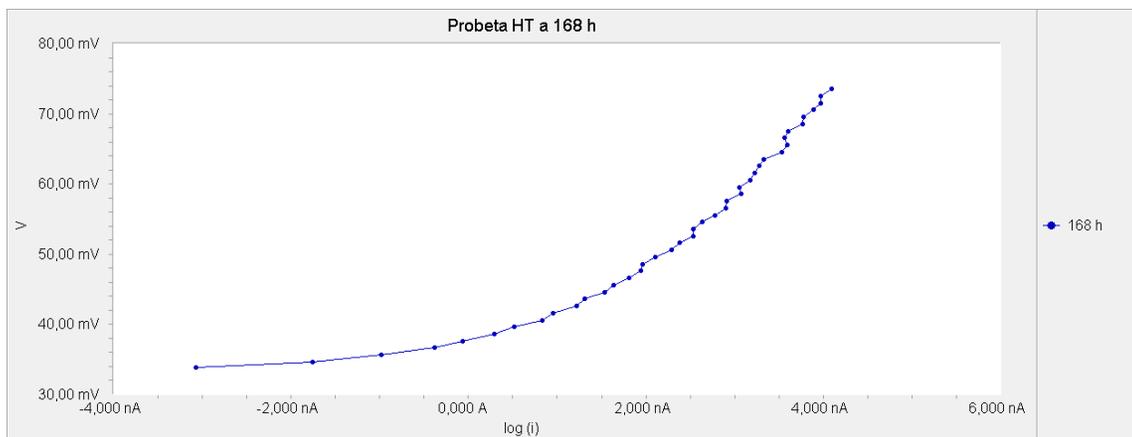


Figura 30.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta HT inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 168 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

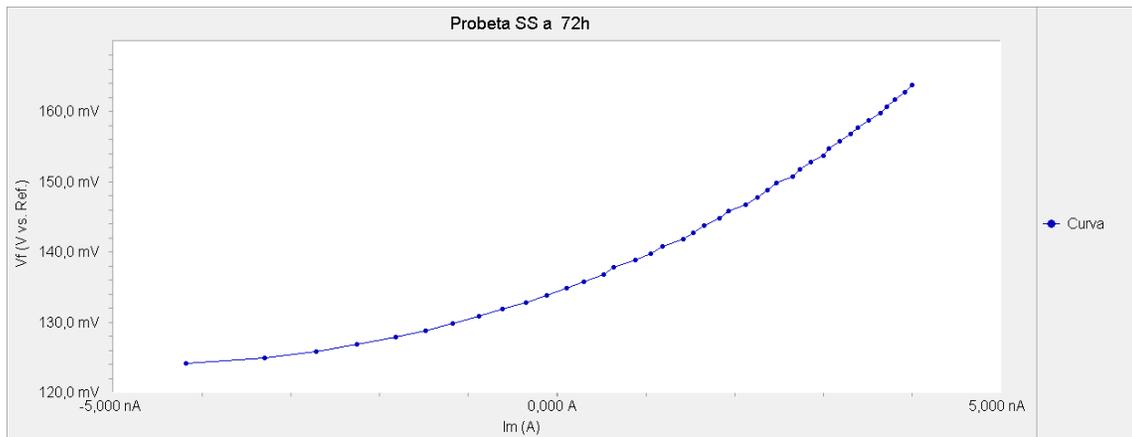


Figura 31.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta SS inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 72 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

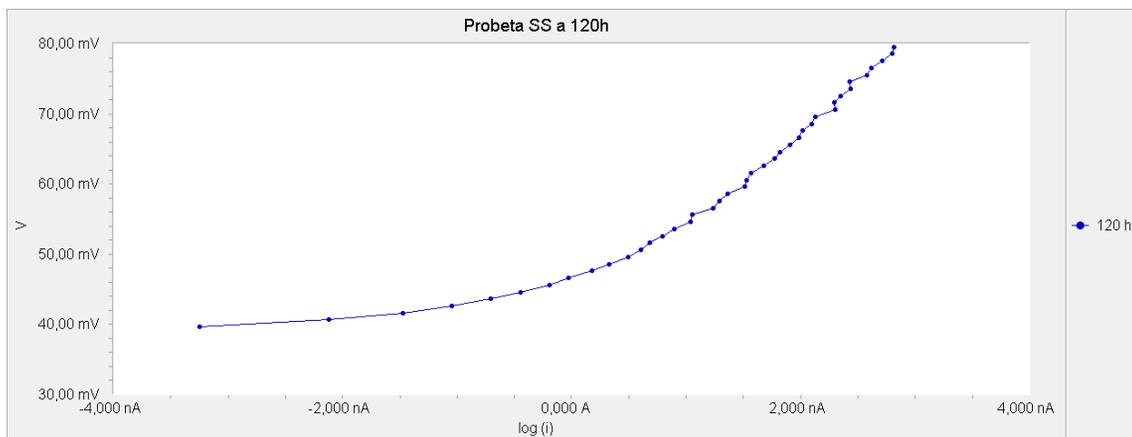


Figura 32.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta SS inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 120 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

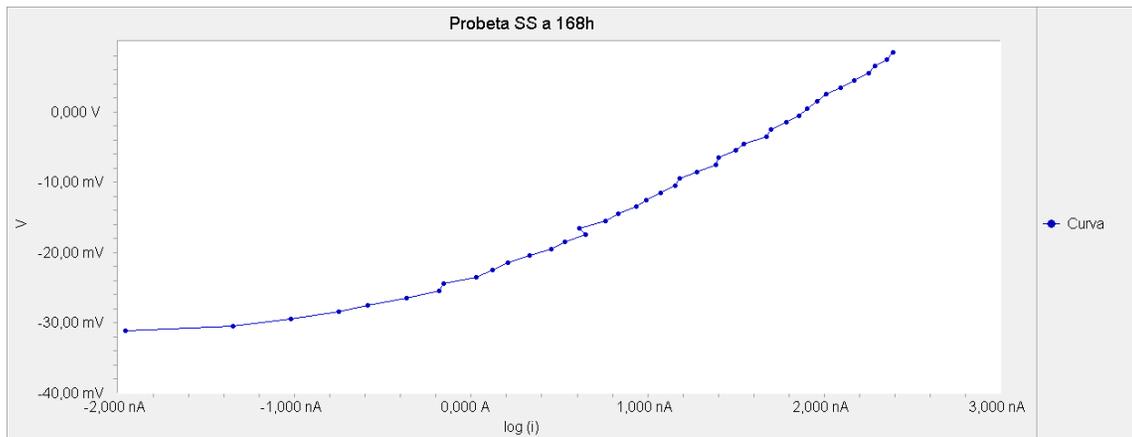


Figura 33.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta SS inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 168 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

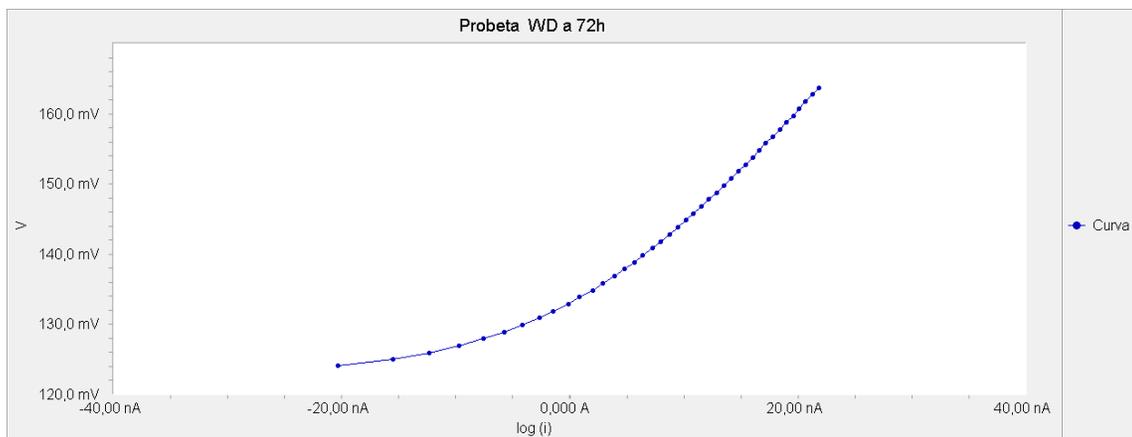


Figura 34.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta WD inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 72 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

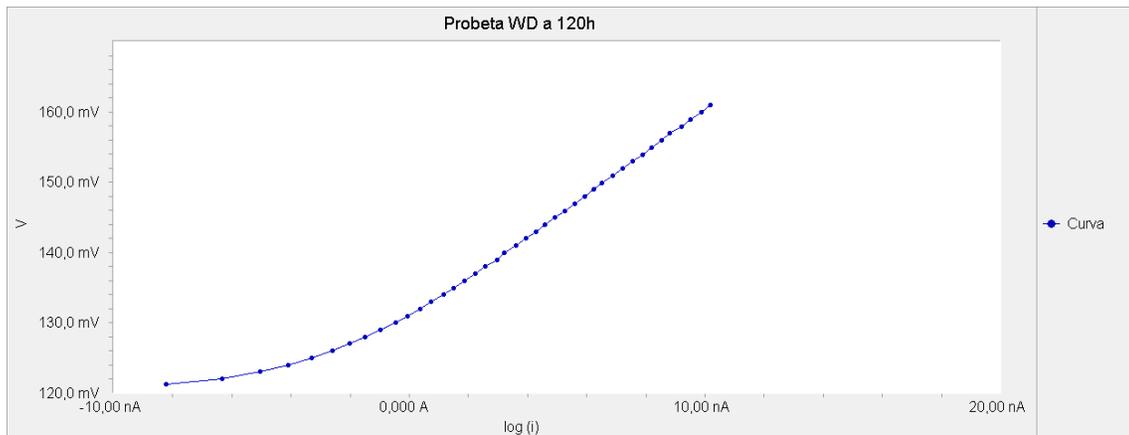


Figura 35.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta WD inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 120 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

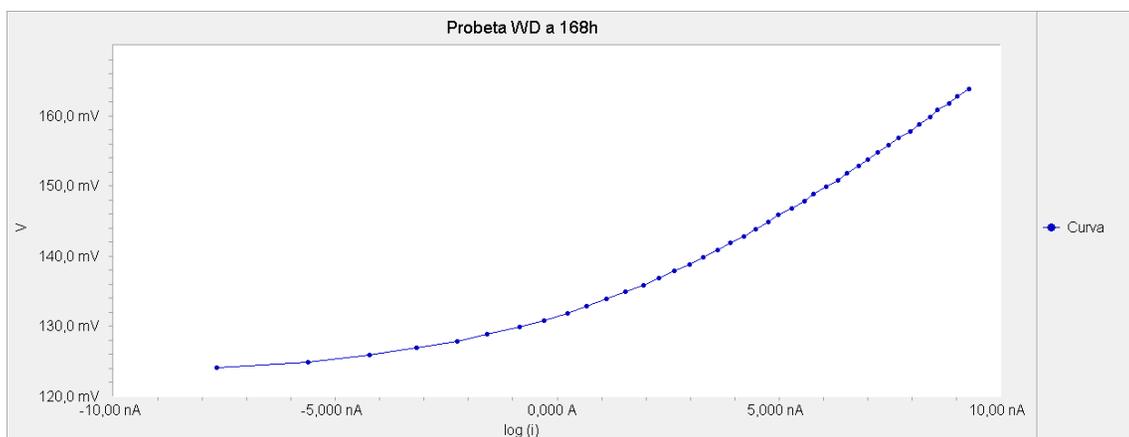


Figura 36.-Curva de resistencia de polarización lineal de la Probeta WD inmersa en una solución de NaCl al 3,5% por un tiempo de 168 h. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

Las pendientes obtenidas de estas curvas se presentan en las tablas 6, donde se observa la diferencia de la resistencia existente entre los grupos de probetas HT, SS y WD a diferentes tiempos de inmersión. Cuentan con una resistencia a la polarización lineal bastante alta del orden de los mega ohm [37]. Tomando en cuenta que la resistencia de polarización es inversamente proporcional a la corriente de corrosión que, mediante las leyes de Faraday, se puede transformar en pérdida o degradación del metal [50-51].

Tabla 6.- Resistencia de polarización lineal para las diferentes probetas según su tiempo de inmersión.

Tiempo de inmersión (h)	HT	SS	WD
		$R_p(M\Omega)$	
72	4,558	6,18	1,179
120	6,431	9,567	2,789
168	8,607	12,97	3,000

En la Figura 37 se presenta la comparación de la resistencia de polarización lineal de todas las probetas estudiadas según el tiempo de inmersión donde se observa un comportamiento ascendente de la resistencia de polarización en el tiempo, siendo la probeta SS la que tiene el mejor comportamiento en el medio agresivo de NaCl al 3,5%, con respecto a las demás probetas.

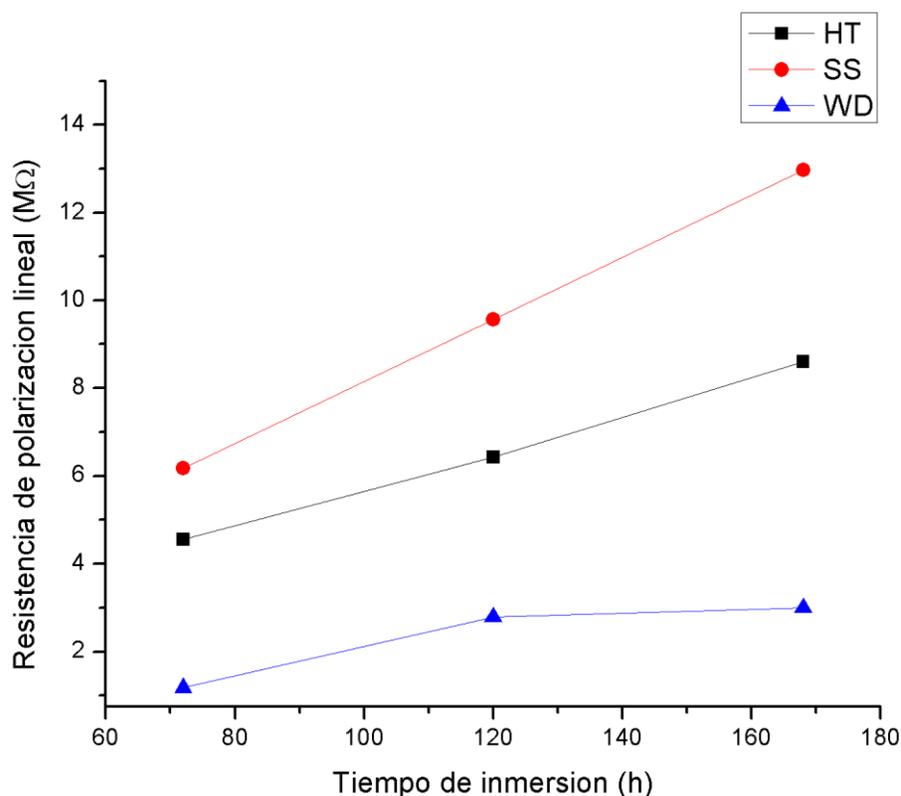


Figura 37.- Comparación de la Resistencia de polarización lineal de todas las probetas estudiadas según el tiempo de inmersión.

Es de suma importancia mencionar que la ecuación de Stern y Geary (apéndice C), es válida cuando exista control activacional o de transferencia de carga. El metal debe estar sumergido en un electrolito conductor, o sea que la resistividad de las soluciones no sea alta y debe encontrarse libre de películas resistivas, pues la R_p es una técnica que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos se recomienda el uso de otra técnica electroquímica llamada espectroscopia de impedancia electroquímica [57].

CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.

Las curvas de polarización obtenidas para las diferentes probetas se presentan en las figuras 38, 39 y 40, donde se puede apreciar que las muestras SS, HT y WD presentan igual comportamiento al medio, observándose que a medida que aumenta el tiempo de

exposición su densidad de corriente de corrosión disminuye (tabla 7) lo cual permite presumir la formación de un óxido o hidróxido sobre la superficie que inhiben reacciones posteriores, lo que indica un buen comportamiento de la aleación NiP frente a la corrosión en el medio de estudio, determinándose que la menor densidad de corriente se presenta para la probeta SS, la cual según el estudio de EDX, tiene los mayores contenidos de P y Cr en comparación con las demás. Se sabe que la aleación de NiP tiene mejor resistencia ante la corrosión cuando el contenido de potasio es alto alrededor de un 10%-22% [43-48].

Tabla 7.- Parámetro electroquímico de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de las probetas SS, HT y WD

Tiempo de inmersión	HT	SS	WD
(h)	I_{corr} (nA)		
72	9,330	7,240	13,200
120	6,160	3,120	6,510
168	2,150	2,080	3,000

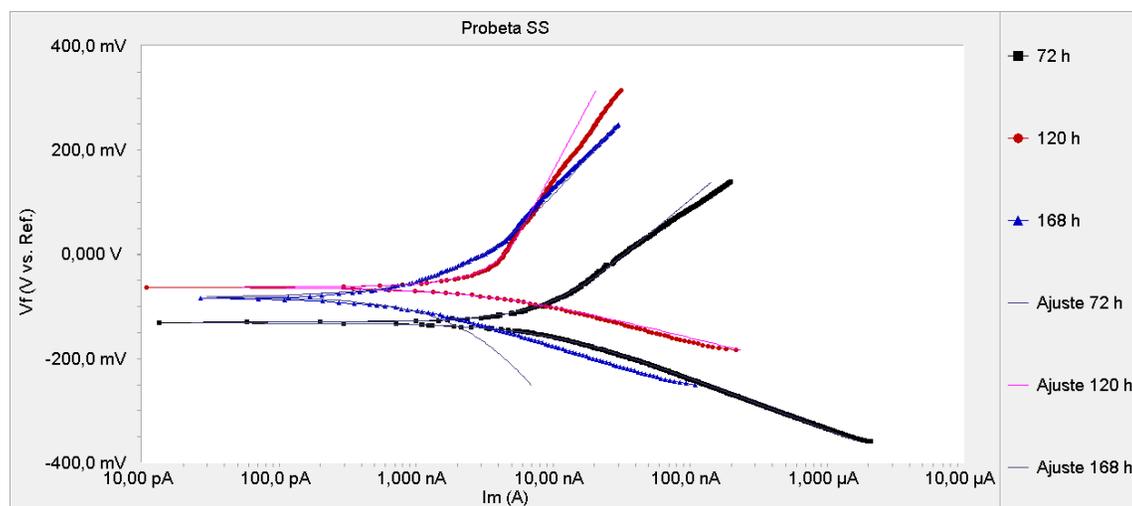


Figura 38.-Curvas de Tafel de las probetas SS a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 3,5%. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

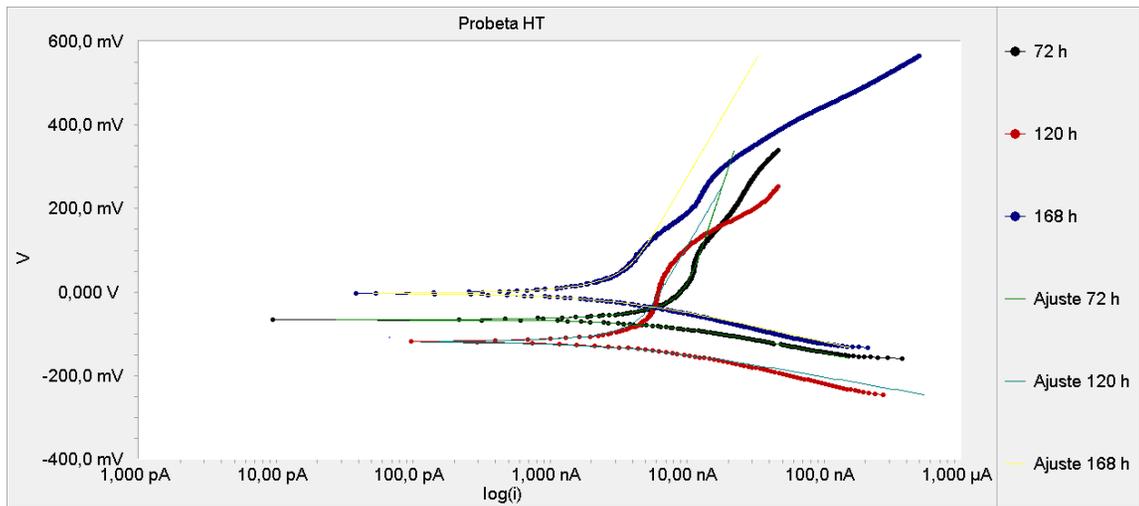


Figura 39.-Curvas de Tafel probeta HT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 3,5%. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

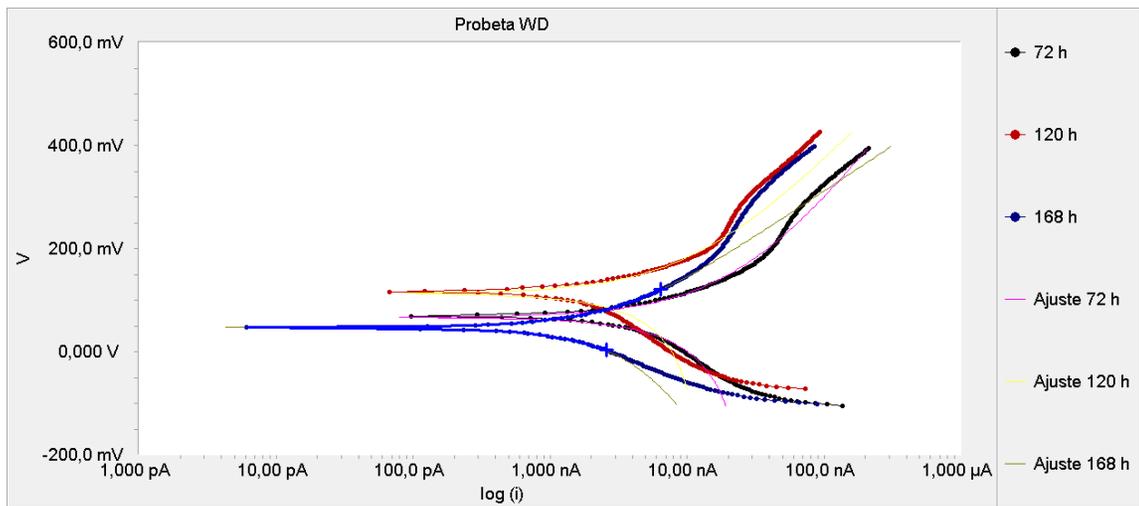


Figura 40.-Curvas de Tafel probeta WD a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 3,5%. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

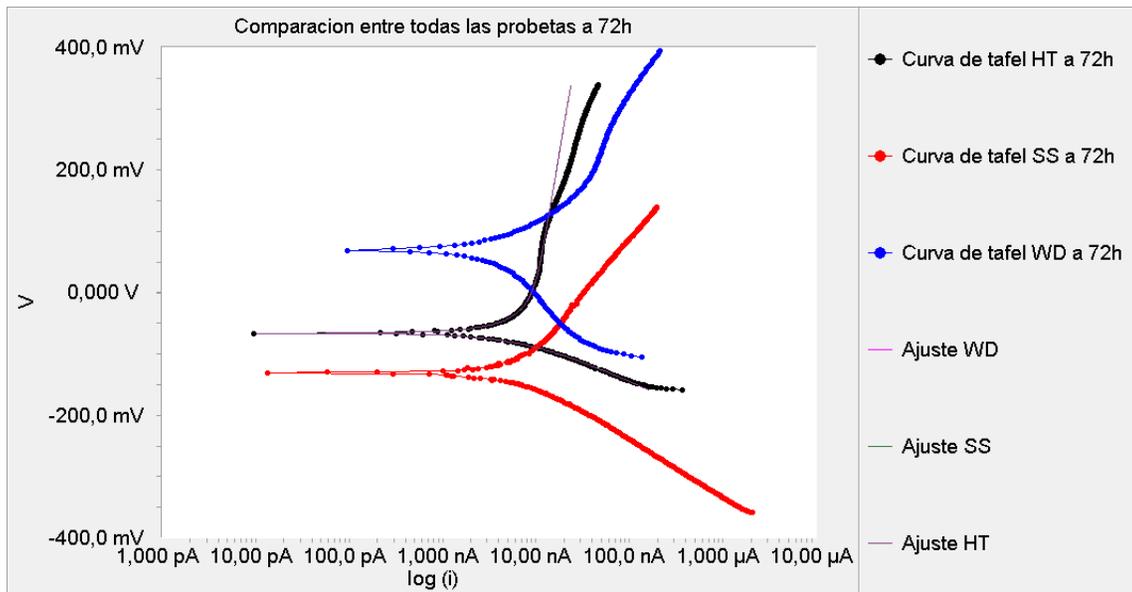


Figura 41.-Comparación de las Curvas de Tafel de todas las probetas que estuvieron inmersas en NaCl al 3,5% por 72 h Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

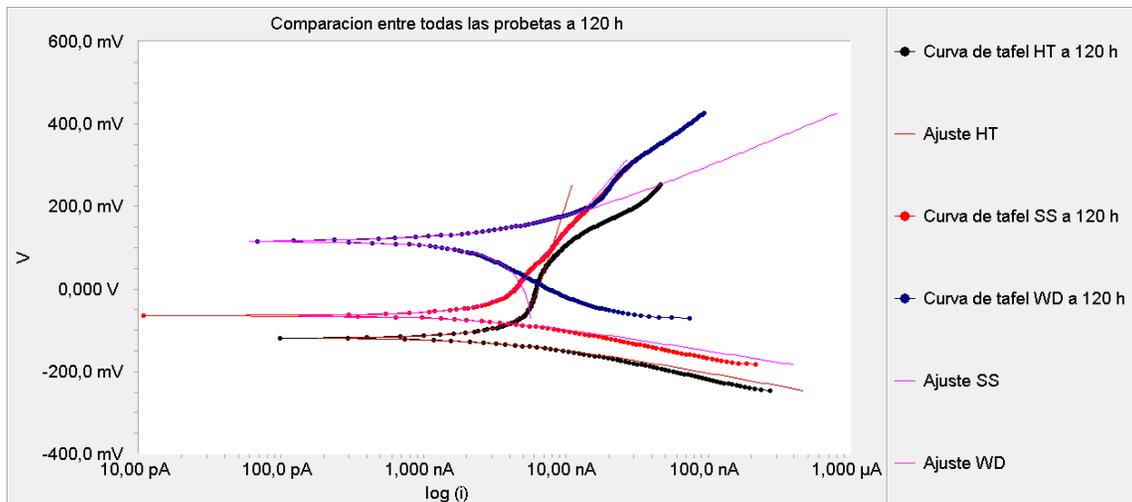


Figura 42.-Comparación de las Curvas de Tafel de todas las probetas que estuvieron inmersas en NaCl al 3,5% por 120 h Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

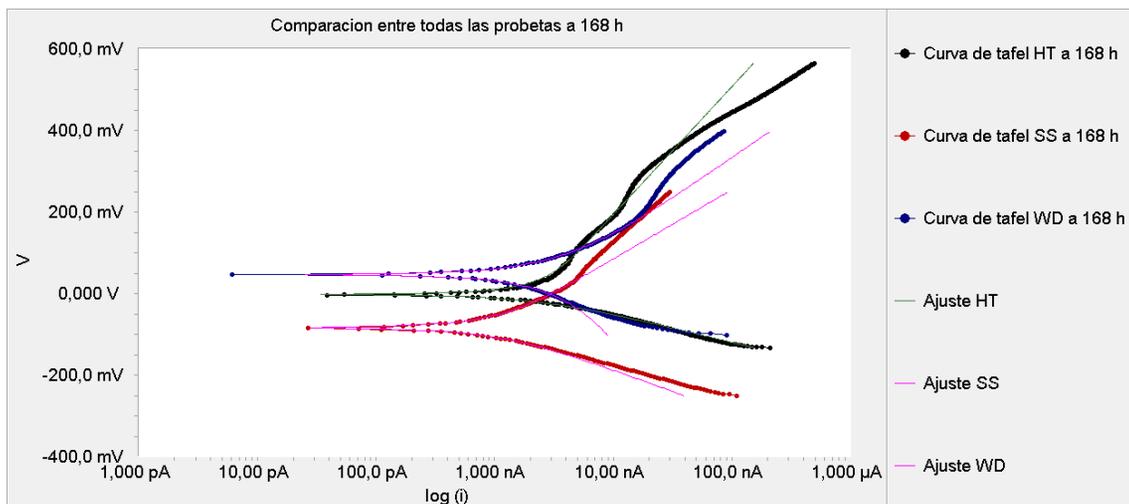


Figura 43.-Comparación de las Curvas de Tafel de todas las probetas que estuvieron inmersas en NaCl al 3,5% por 168 h Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

Tabla 8.- Potencial de corrosión (E_{corr}) de las probetas SS, HT y WD

Tiempo de inmersión	HT	SS	WD
(h)	E_{corr} (mV)		
72	-65,70	-132,0	70,00
120	-119,0	-64,70	116,0
168	-4,620	-81,50	46,40

Los potenciales de corrosión (E_{corr}), como se muestra en la Tabla 8, son parámetros que dependen de un sobre potencial η (apéndice B) el cual es una suma entre el E_{corr} y un potencial a circuito abierto (en el apéndice A se muestra los potenciales de circuito abierto de las distintas probetas). Sumado a esto, este sobre potencial se ve afectado por los cambios externos de temperatura, concentración de los iones y otros parámetros electroquímicos que pueda sufrir el sistema. [50-51]

Las velocidades de corrosión de las distintas probetas figuras 41, 42 y 43 se obtuvieron usando la formula descrita en el apéndice F, tal como se muestra en la tabla 9. Por ser

todas las probetas de la misma aleación, su comportamiento muestra similitud y claramente se observa un descenso en las velocidades de corrosión a medida que pasa el tiempo, esto debido a la capa oxido o hidróxido que se forma en la superficie de las mismas. Como se muestra en la figura 44 las probetas SS y HT tienen la menor velocidad de corrosión al máximo tiempo de exposición, haciéndolas las películas con mejor comportamiento ante un medio agresivo de NaCl al 3,5%, siendo la probeta SS la que denota un eficiente comportamiento en todos los periodos de exposición, esto debido a que dicha muestra contiene mayor porcentaje de P y Cr en su composición elemental, a diferencia del comportamiento de la probeta WD en el tiempo. Esto valores de V_{corr} tienen concordancia con los bajos valores de Rp que se determinaron con el estudio de la resistencia de polarización lineal.

Tabla 9.-Velocidad de corrosión para las diferentes probetas según su tiempo de inmersión.

Tiempo de inmersión	HT	SS	WD
(h)	V_{corr} (mmpy)		
72	7,93	6,16	11,22
120	5,23	2,65	5,54
168	1,82	1,77	3,16

En la figura 44 y 45 se presentan las comparaciones de las I_{corr} y V_{corr} .(apendice F), Se observa que la corriente de corrosión para todas las probetas estudiadas es muy baja, se encuentra en el orden de los nano Amper y disminuye su corriente con el tiempo de exposición al medio. La corriente de corrosión es proporcional a la velocidad de corrosión, esto nos indica que las probetas sufren muy poco en el medio de NaCl al 3,5%, pero aun así, se logra apreciar que pese a la tendencia del material a resistirse a los efectos de la corrosión, hay diferencias marcadas del comportamiento de las probetas según la casa comercial que fabricó el disco. Las probetas HT y SS tienen un

comportamiento similar y casi lineal en el tiempo, siendo la SS que tiene una corriente de corrosión más baja con respecto a las demás probetas, sin embargo las probeta WD tiene una corriente muy elevadas en algunos casos casi 4 o 5 veces con respecto a las demás probetas.

En cuanto a la máxima velocidad de corrosión ésta es alcanzada por la probeta WD, la cual tiene una velocidad máxima de corrosión de 11,2 mmpy (milímetros/año) esto indica que la película tardaría unos 100 años para degradarse apenas 1mm, a simple vista parece insignificante la degradación pero si tomamos en cuenta que la película posee un grosor de entre 12 y 50 microms, el daño ocasionado podría causar la avería total o parcial del disco duro

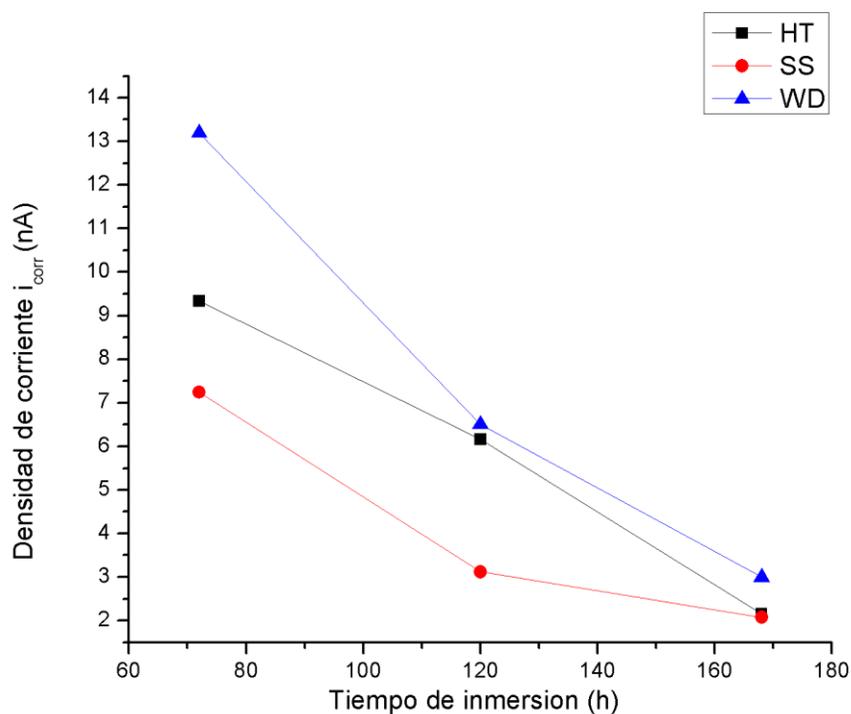


Figura 44.- Comparación de la corriente de corrosión de todas las probetas estudiadas según el tiempo de inmersión.

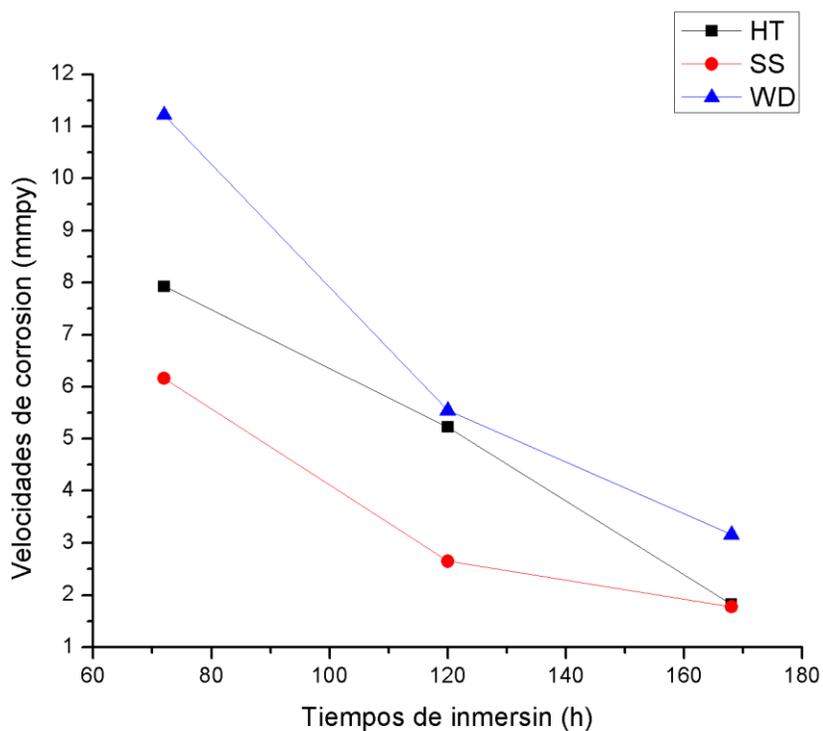


Figura 45.-Comparación de las velocidades de corrosión para todas las probetas a distintos tiempos de inmersión.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA A PARTIR DE LOS DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST DEL SISTEMA EN ESTUDIO.

Los espectros obtenidos en las figuras 46 a la 50 indican que las probetas de estudios describen un sistema de alta impedancia, con valores del orden los mega ohm, denotando así la buena capacidad del recubrimiento para resistir los efectos de la corrosión, y mejorando su comportamiento resistivo a través del tiempo, este tipo de comportamiento es característico de recubrimientos que se deterioran lentamente conforme el electrolito difunde hacia el sustrato.

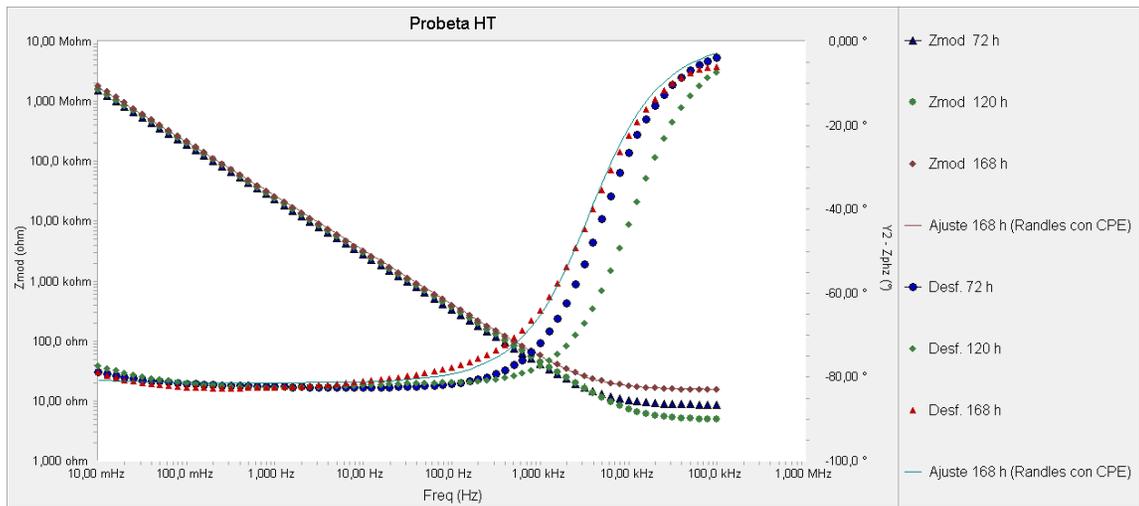


Figura 46.-Diagrama de Bode $|Z|$ y θ para la Probeta HT a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

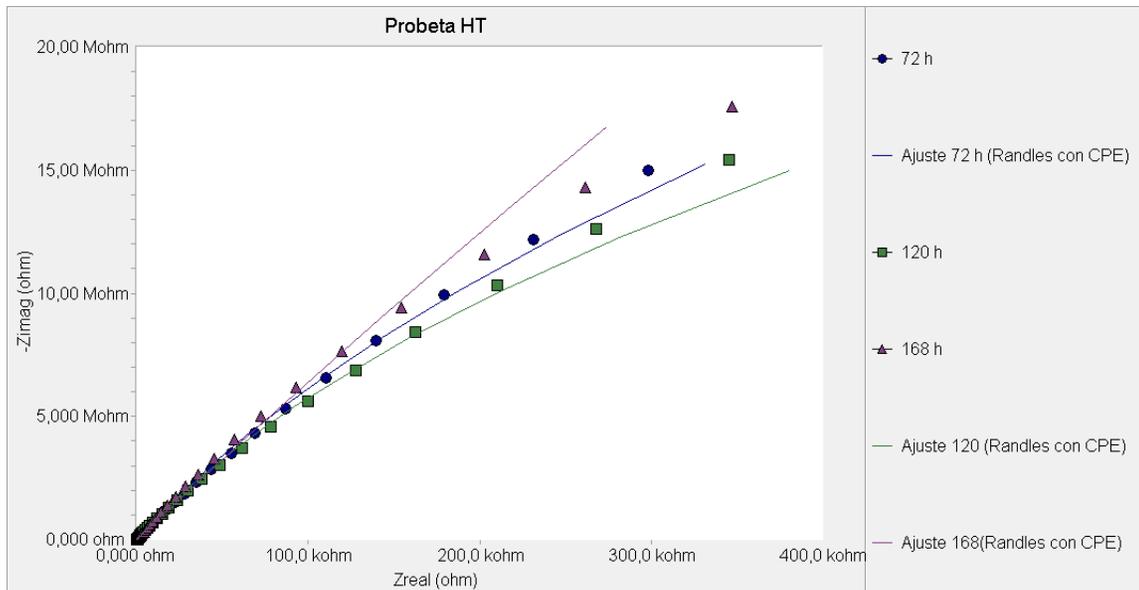


Figura 47.-Diagrama de Nyquist para la Probeta HT a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

Tabla 10.- Valores de los elementos de circuito equivalente para la probeta HT. Y_0 y n son los parámetros del CPE.

TIEMPO INMERSIÓN (h)	R_{Sol} (Ω)	R_{tc} ($M\Omega$)	Y_0 $\times 10^{-6}(\Omega^{-1}s^n)$	n
72	6,510	12,54	7,857	1
120	4,728	15,37	7,622	1
168	15,730	69,40	7,176	1

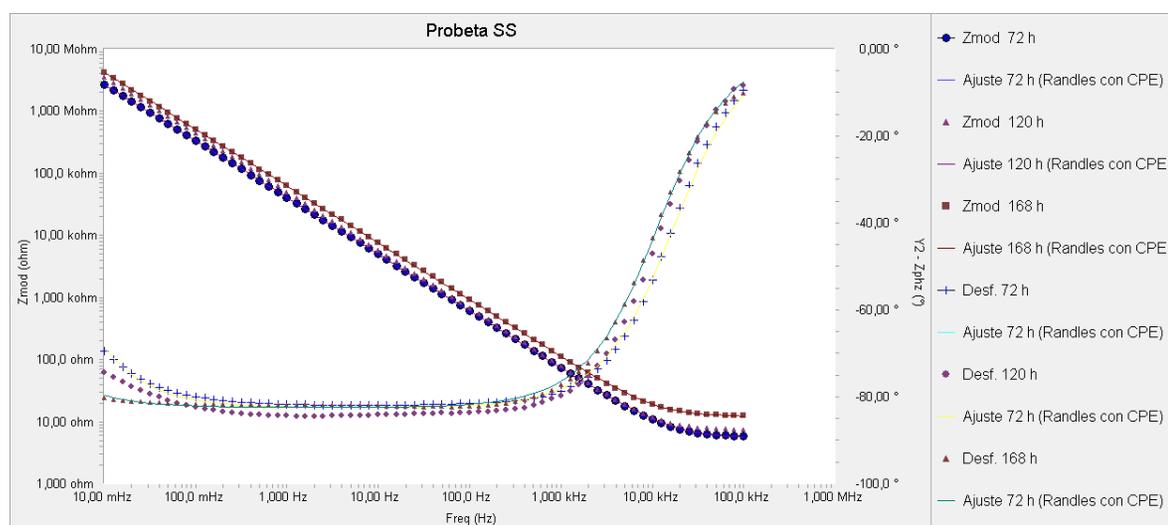


Figura 48.- Diagrama de Bode $|Z|$ y θ para la Probeta SS a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

Tabla 11.- Valores de los elementos de circuito equivalente para la probeta SS. Y_0 y n son los parámetros del CPE.

TIEMPO INMERSIÓN (h)	R_{Sol} (Ω)	R_{tc} ($M\Omega$)	Y_0 $\times 10^{-6}(\Omega^{-1}s^n)$	n
72	5,477	10,89	4,531	1
120	10,04	16,97	5,451	1
168	12,01	84,37	2,980	1

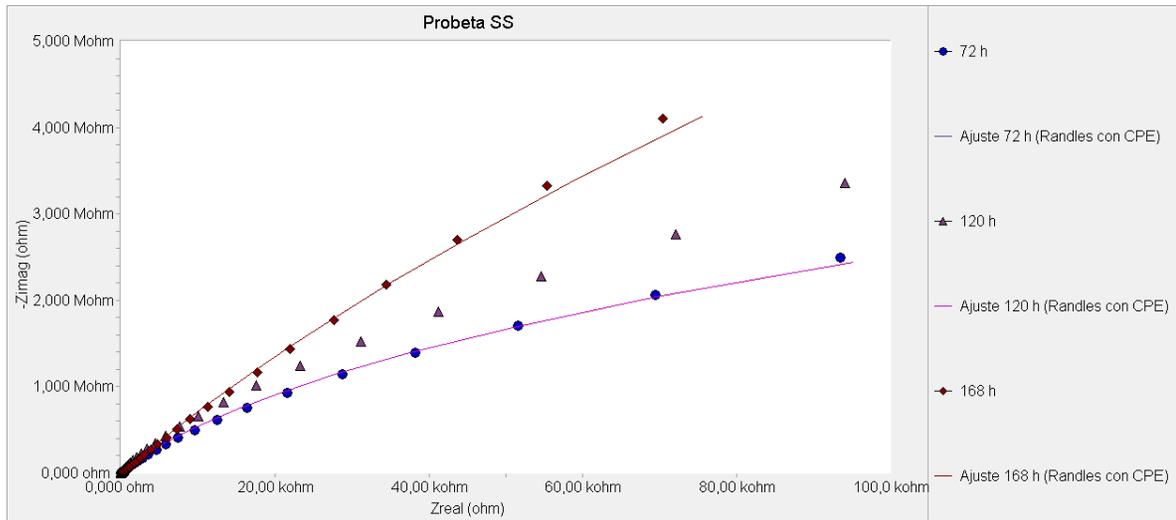


Figura 49.-Diagrama de Nyquist para la Probeta SS a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

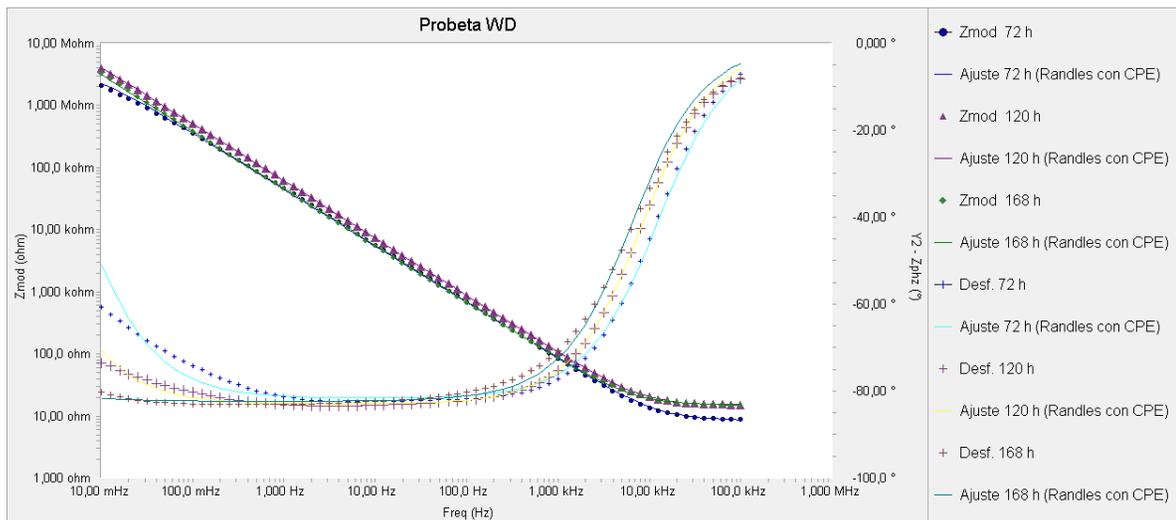


Figura 50.- Diagrama de Bode $|Z|$ y θ para la Probeta WD a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

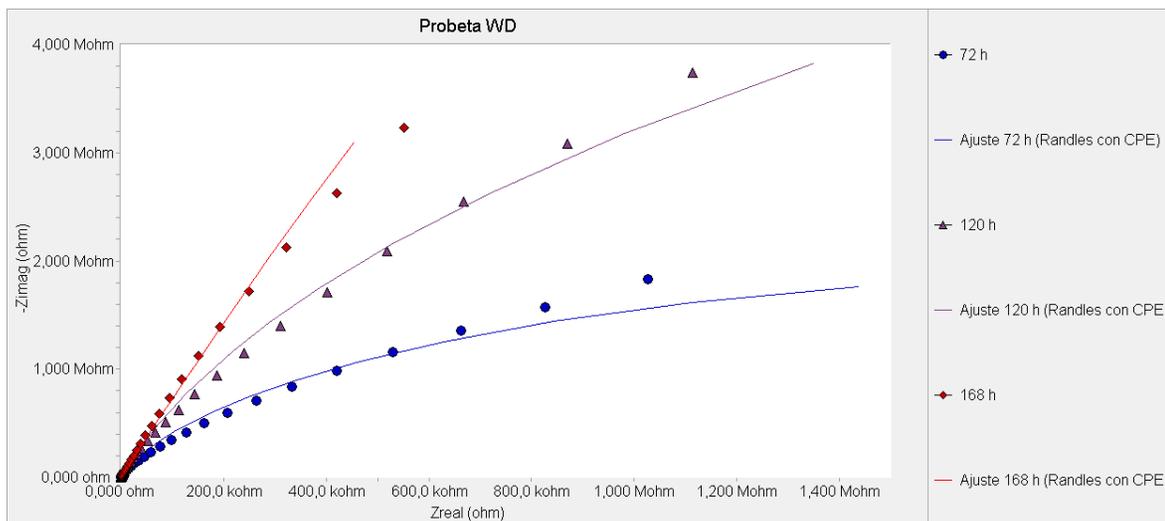


Figura 51.-Diagrama de Nyquist para la Probeta WD a distintos tiempos de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

Tabla 12.- Valores de los elementos de circuito equivalente para la probeta WD. Y_0 y n son los parámetros del CPE.

TIEMPO INMERSIÓN (h)	R_{Sol} (Ω)	R_{tc} (M Ω)	Y_0 $\times 10^{-6}$ ($\Omega^{-1}s^n$)	N
72	8,378	5,385	4,289	1
120	14,65	18,700	3,003	1
168	15,00	57,700	3,998	1

Durante todo el proceso de exposición, se manifiesta la existencia de un único arco capacitivo que no llega a cortar el eje real de la impedancia, y cuyo diámetro aumenta con el tiempo de inmersión (figuras 47, 49 y 51). Esta evolución es característica del proceso de crecimiento de una película de óxidos y/o hidróxidos sobre la superficie de un material [38,52]. El máximo del ángulo de fase se sitúa en torno a los 80° y la pendiente del módulo de la impedancia es del orden de -0.9 (figuras 46, 48 y 50). La desviación de la respuesta de un comportamiento capacitivo ideal, ángulos de 90° y pendientes de -1, puede deberse a razones tales como la existencia de heterogeneidades y/o defectos en la película, entre otras [53]. A estas discontinuidades, es también atribuido el comportamiento de la lenta formación de una capa de óxido o hidróxido

bajo condiciones de polarización de extrapolación de Tafel, las cuales, a su vez, están íntimamente relacionadas con la compleja microestructura del recubrimiento de la película magnética de los discos duros. No obstante, los elevados valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), que presenta la película de óxidos formada, indican que ésta confiere una determinada protección al material y una transferencia electrónica a través de la intercara óxido/solución.

COMPARACIÓN ENTRE PROBETAS

Al comparar las probetas entre sí, el comportamiento de las mismas es similar, esto se evidencia en los diagramas de Niquist (figuras 52, 54 y 56) y de Bode (figuras 53, 55 y 57).

Los sistemas analizados describen la existencia de una sola constante de tiempo (CPE), como se observa en el diagrama de Nyquist y en los de Bode. Como se muestra en la tabla 13 los sistemas se caracterizaron por presentar una resistencia de transferencia de carga elevada, esto nos indica que debajo de la película que se forma del recubrimiento existe un proceso de corrosión poco significativo para los distintos tiempos de inmersión a los que estuvieron expuestas las probetas.

Tabla 13.- Resistencia de transferencia de carga para las distintas probetas.

TIEMPO INMERSIÓN	HT	SS	WD
(h)		R_{tc} (M Ω)	
72	12,54	10,89e6	5,385
120	15,37	16,97e6	18,70
168	69,4	84,37e6	57,70

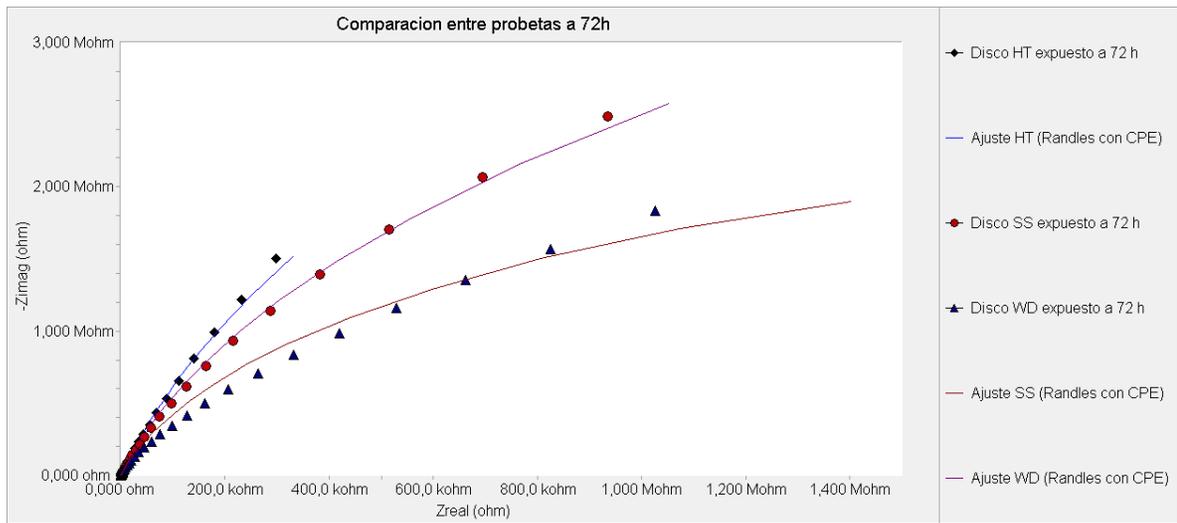


Figura 52.-Diagrama de Nyquist para todas las probetas estudiadas a 72 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

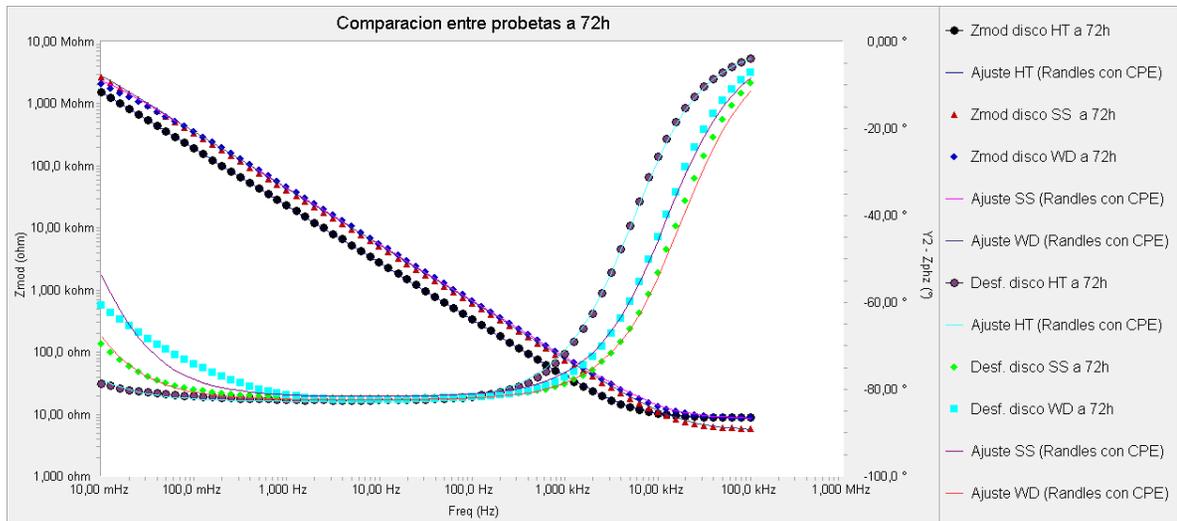


Figura 53.-Diagrama de Bode y Bode θ para todas las probetas estudiadas a 72 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

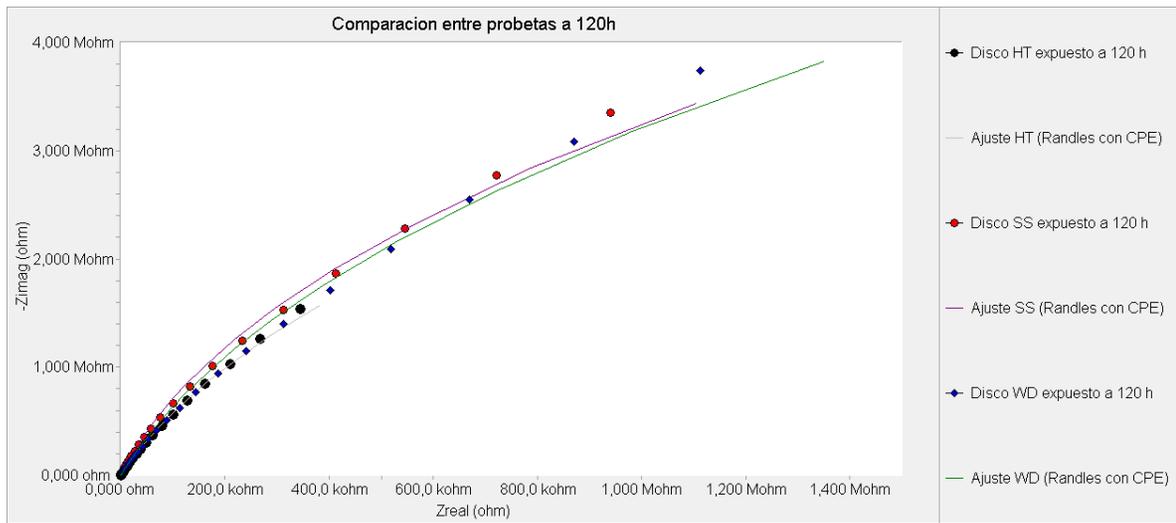


Figura 54.-Diagrama de Nyquist para todas las probetas estudiadas a 120 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

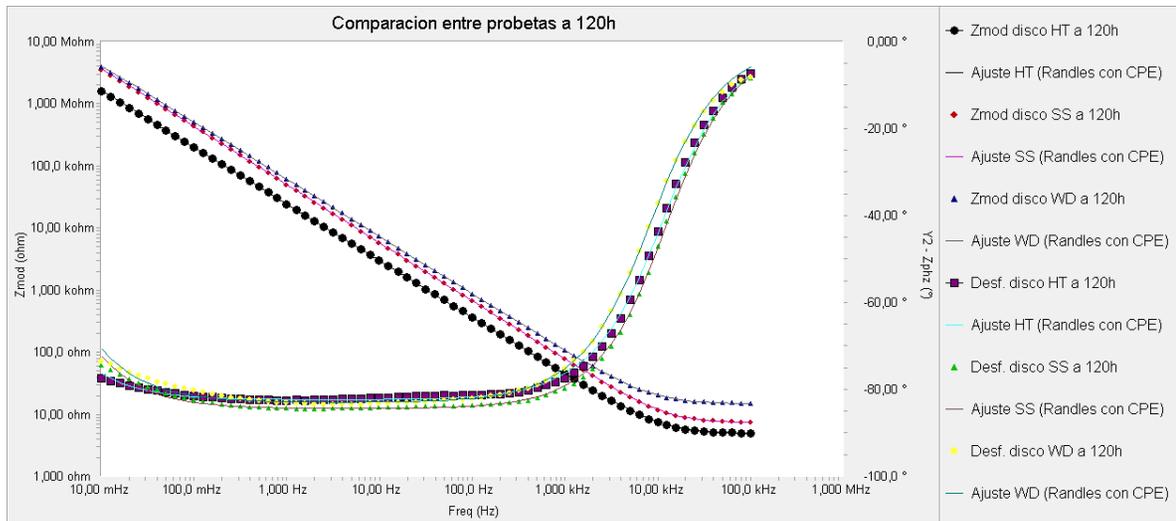


Figura 55.-Diagrama de Bode y Bode θ para todas las probetas estudiadas a 120 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

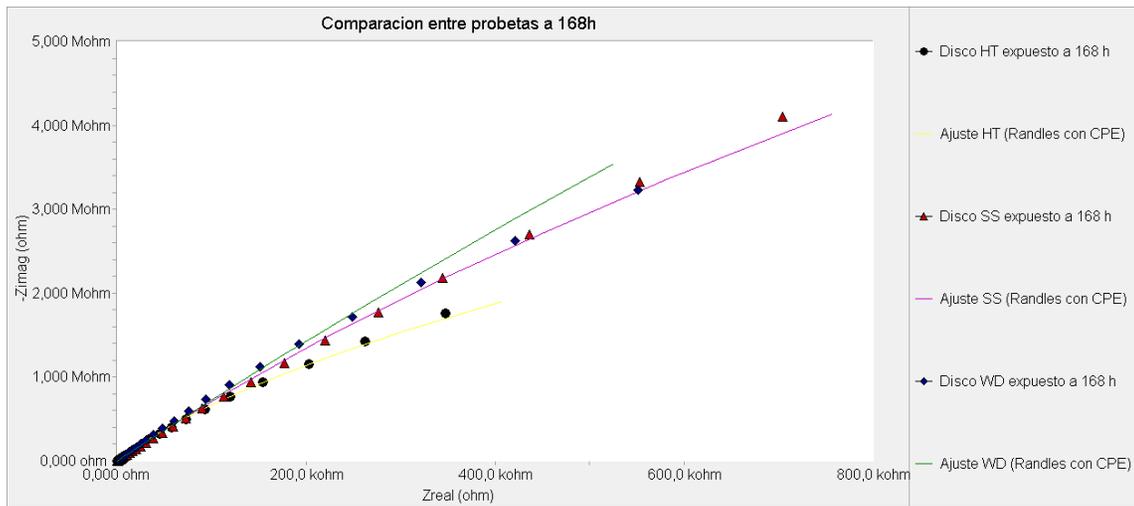


Figura 56.-Diagrama de Nyquist para todas las probetas estudiadas a 168 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

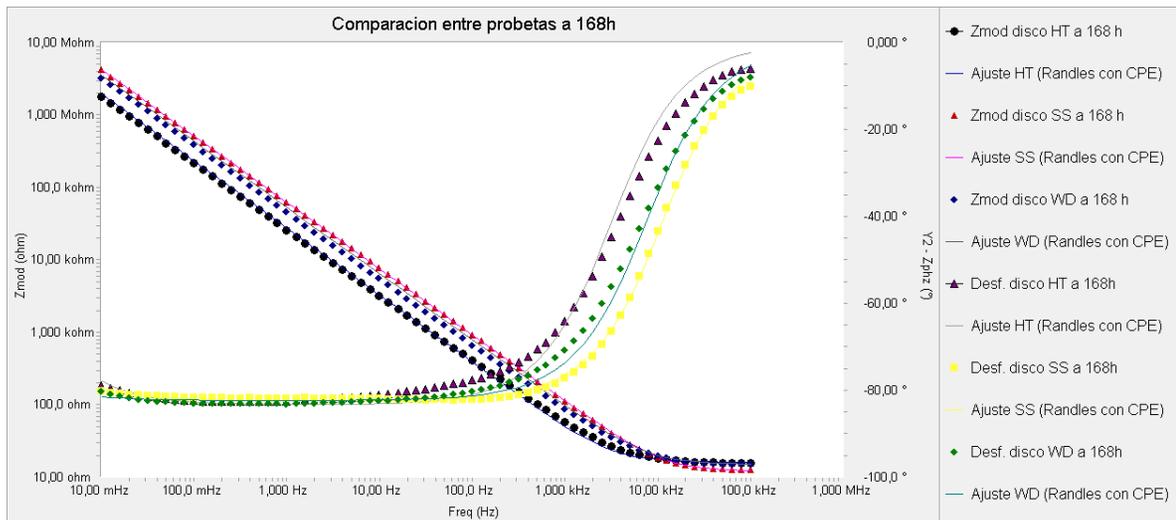


Figura 57.-Diagrama de Bode y Bode θ para todas las probetas estudiadas a 168 h de inmersión. Fuente: Laboratorio de Corrosión Universidad de Oriente.

La interpretación de los diagramas de impedancia de un sistema se basa en el análisis de una combinación de resistencias y capacidades -circuito equivalente-, que representan las características eléctricas y físicas del material en la solución de trabajo. Esto permite simular los procesos que están ocurriendo sobre su superficie. En todos los casos, el modelo que mejor simula el sistema es un circuito equivalente tipo Randles de una

constante de tiempo, con CPE, como se muestra en la figura 58. Este circuito equivalente es el comúnmente utilizado por otros autores en similares condiciones experimentales [54-56].

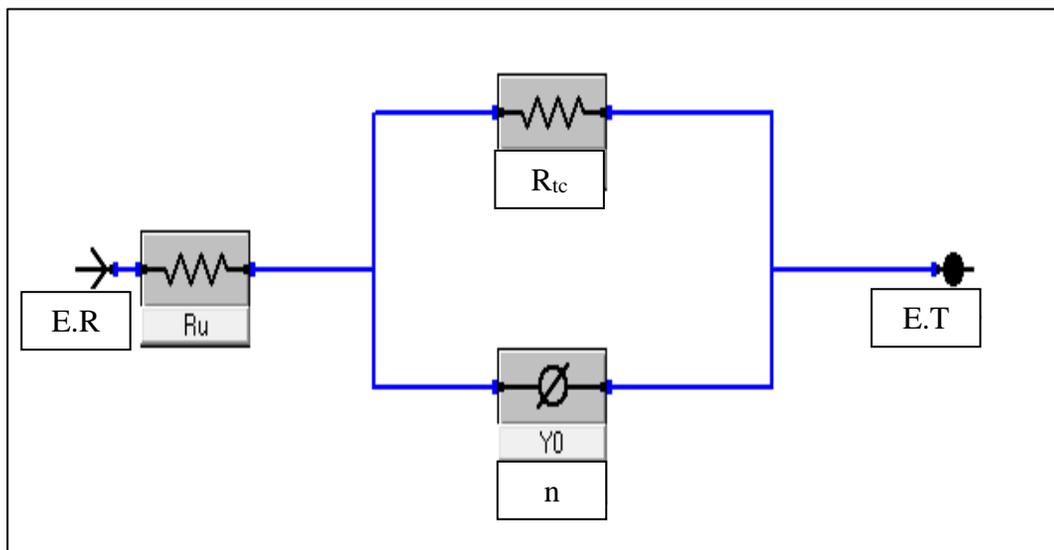


Figura 58.- Circuito equivalente tipo Randles con elemento de fase constante (CPE). Y_0 y n son los parámetros del CPE. E.R.: electrodo de referencia, E.T.: electrodo de trabajo.

OBTENER LA RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

En la figura 59 se representa gráficamente las resistencias de transferencia de carga (R_{ct}) contra el tiempo de inmersión para las distintas probetas estudiadas. Esta Resistencia de transferencia de carga se obtuvo a través del método que se presenta en el apéndice E.

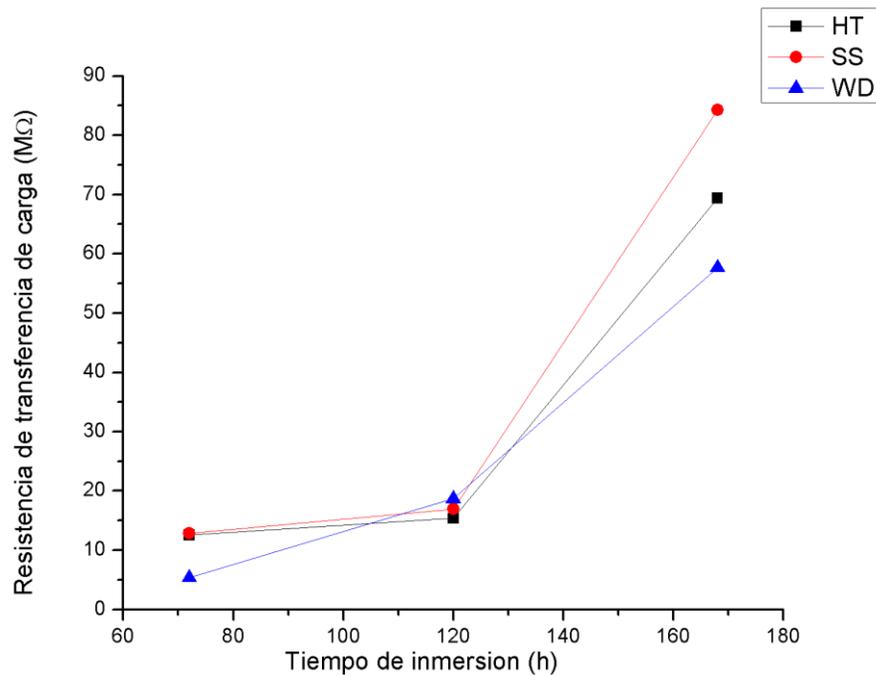


Figura 59.-Comparación de la Resistencia de transferencia de carga de todas las probetas estudiadas.

Se observa el aumento de la resistencia de transferencia de carga conforme pasa el tiempo de inmersión en el electrolito. Adicionalmente podemos observar que las probetas tienen un comportamiento semejante, siendo la probeta SS la que posee mayor resistencia ante el medio agresivo como se había mencionado.

En los tiempos de exposición de 72 h y 120 h, la resistencia de transferencia de carga tiene una variación casi constante en comparación con el periodo de 168h. Cuando el sistema está sumergido en el electrolito 168h, se nota un aumento de más de 3 veces el valor de R_{tc} con respecto al inicial, lo cual permite suponer que la capa de óxido o hidróxido que se forma en la superficie afecta las propiedades de la interfaz.

CORRELACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE LAS DISTINTAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Mediante las distintas técnicas electroquímicas empleadas, se ha realizado un análisis detallado de los mecanismos que transcurren en la superficie del electrodo durante el proceso de corrosión. Los resultados obtenidos han sido coherentes y complementarios entre sí.

Es importante señalar que el comportamiento de las capas frente a la corrosión de está íntimamente relacionado con su microestructura: presencia de defectos; morfología, tamaño y distribución de fases en la matriz metálica; composición; etc[57]. En cada caso estudiado se observa su carácter pasivo y baja velocidad de corrosión. Para poder entender la respuesta de los recubrimientos es fundamental analizar el mecanismo de corrosión de los mismos, y como éste puede verse afectado por los distintos aspectos de su composición.

La espectroscopia de impedancia electroquímica revela que la corrosión procede a través del crecimiento de una película de óxidos y/o hidróxidos sobre su superficie. No obstante, el contenido de fósforo y níquel en la matriz permite la formación de una verdadera película pasiva, más homogénea, compacta y estable que la que se forma sobre los recubrimientos [38,53,56]. Esto evidencia la razón por la cual las probetas tienen una resistencia de transferencia de carga elevada, puesto tienen alrededor de entre un 10-13% P y entre 75-83% Ni, como se denota en la caracterización química, por dispersión de la energía de rayos x, mejorando así sus propiedades mecánicas, resistivas, magnéticas y anticorrosivas.

OBSERVACIÓN DEL DAÑO EN LAS PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO

La observación de la película post-ensayo se documentó para evaluar el efecto del medio electrolítico sobre las muestras tratadas en los distintos ensayos electroquímicos. Las películas estudiadas son altamente reflectivas aun después del tratamiento electroquímico, dificultando el proceso al momento de capturar la imagen digital. En las figura 60, 61 y 62 se evidencia claramente que existe la formación de depósitos en la superficie, y una cantidad mínima de picaduras, dando una prueba física de que pese a sus buenas propiedades anticorrosivas se ve afectado al exponerse al medio de NaCl al 3,5%.

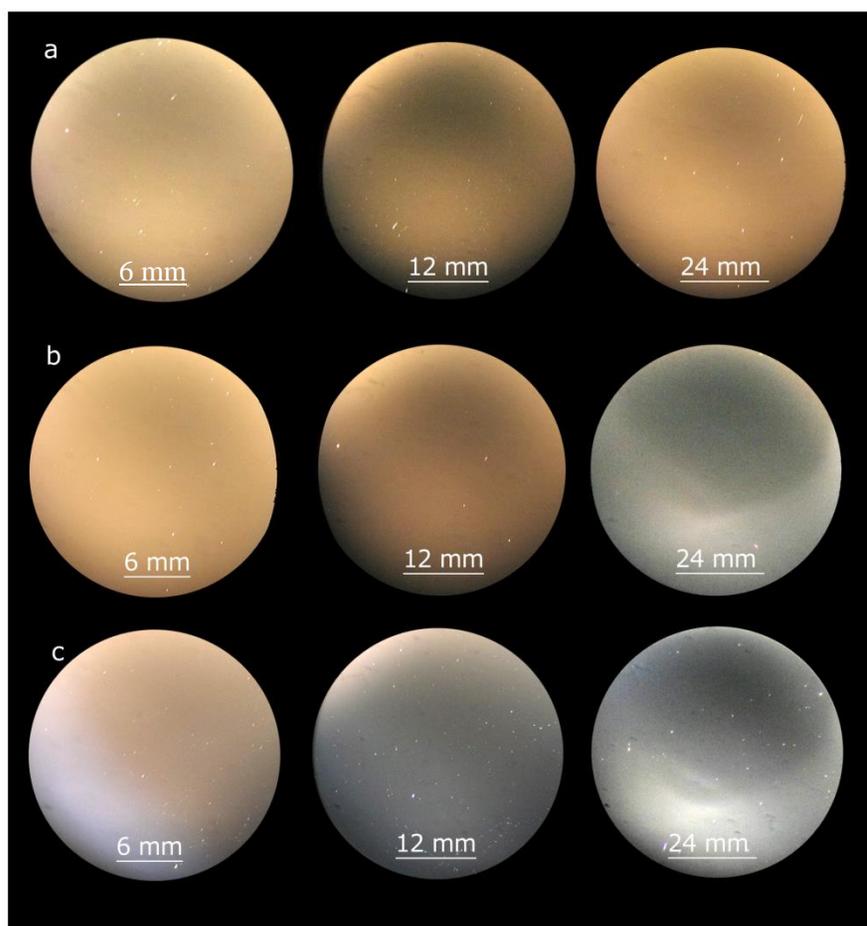


Figura 60.- Foto de la superficie de la Probeta HT luego de haber terminado el ensayo y limpiado la superficie. a) Probeta a 72h de inmersión, b) Probeta a 120h de inmersión, c) Probeta a 168h de inmersión; a diferentes aumentos.

Es evidente que el número de picaduras en la superficie no aumenta según el tiempo de exposición al medio, como se puede observar en la figura 60a, 60b, 60c, este comportamiento es similar en las demás probetas Figura 61 y 62, lo cual corrobora los ensayos electroquímicos realizados, que muestran que la resistencia a la corrosión aumenta con el tiempo de inmersión.

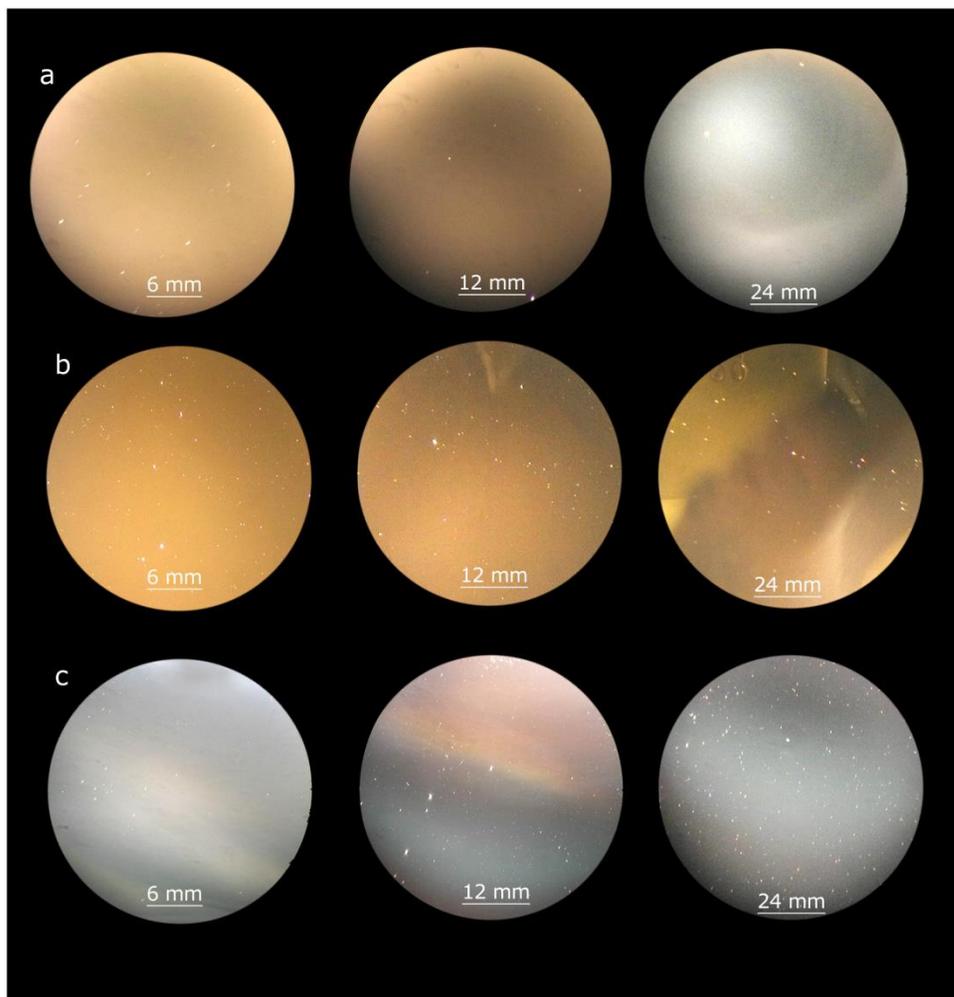


Figura 61.- Foto de la superficie de la Probeta SS luego de haber terminado el ensayo y limpiado la superficie. a) Probeta a 72h de inmersión, b) Probeta a 120h de inmersión, c) Probeta a 168h de inmersión; a diferentes aumentos

En la figura 61a se visualizan que las picadura producidas por el tratamiento electroquímico son pocas en comparación con la figura 61b y 61c, pero aun así

comparando con las probetas HT figura 60 y WD figura 62, los efectos de la corrosión sobre la superficie de la probeta SS es mucho menor puesto que el número de picaduras en el resto de las probetas claramente es mayor.

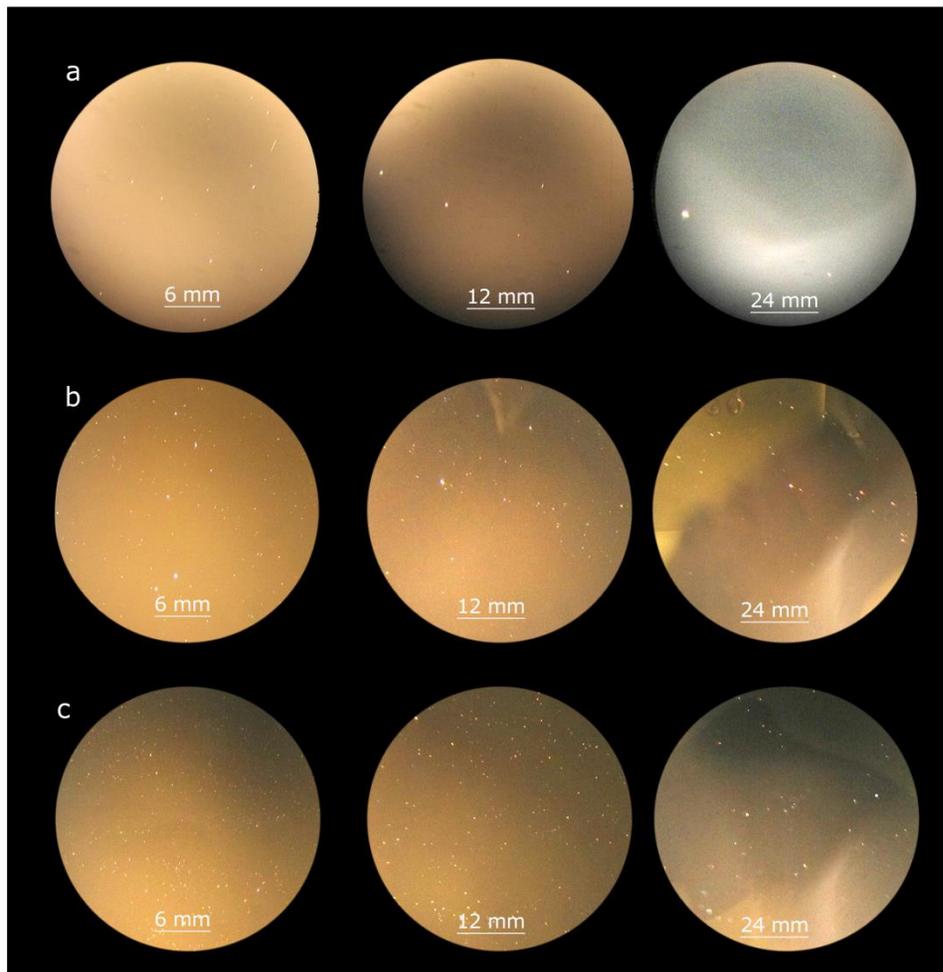


Figura 62.- Foto de la superficie de la Probeta WD luego de haber terminado el ensayo y limpiado la superficie. a) Probeta a 72h de inmersión, b) Probeta a 120h de inmersión, c) Probeta a 168h de inmersión; a diferentes aumentos.

CONCLUSIONES

A través de la evaluación experimental de la resistencia a la corrosión en la película magnética de discos duros comerciales se presentan las siguientes conclusiones.

La composición química de los discos reveló que las películas que usan las distintas casas comerciales son de aleaciones similares, a base de Ni y P, aplicadas al sustrato por la técnica de niquelado químico.

Las películas de NiP estudiadas tienden a permanecer en potenciales nobles, con valores de velocidades de corrosión bajos, que decrece según aumenta el tiempo de inmersión.

Las probetas presentaron una alta resistencia de polarización, característica de materiales altamente resistivos, aumentando conforme pasa el tiempo de inmersión en el medio electrolítico, corroborando lo obtenido por la técnica de extrapolación de Tafel.

La resistencia de transferencia de carga obtenida por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, reflejó el comportamiento altamente resistivo de las probetas de estudio.

En los tiempos de exposición evaluados, se evidenció un proceso de corrosión. Entre las tres casas comerciales evaluadas se determinó que la que posee mejor propiedad ante el medio es la probeta SS.

Se encontró una correlación satisfactoria entre los métodos de estudios utilizado, aun cuando las técnicas electroquímicas utilizadas tienen distintos métodos de desarrollo.

Se corrobora la factibilidad del uso de técnicas electroquímicas para la evaluación de la resistencia a la corrosión de películas metálicas.

RECOMENDACIONES

Este trabajo puede ser mejorado en adelante en relación a los siguientes aspectos:

Extender el tiempo de inmersión de las probetas pasadas las 168h para evaluar el comportamiento electroquímico.

Realizar mediciones con un menor periodo de evaluación desde las 0 horas de inmersión. Y así tener información más detallada de lo que ocurre en intervalos de exposición menores a las 72h de inmersión.

Hacer una evaluación a una gama mayor de discos comerciales, para evaluar su eficiencia en ambientes salinos o con alta contaminación atmosférica.

Hacer una evaluación del sustrato, para tener una visión de lo que sucede si la capa de NiP se rompe y los agentes corrosivos difunden al sustrato.

Hacer uso de las técnicas químicas respectivas para determinar la composición de la de película protectora que se forma sobre la superficie.

Evaluar el comportamiento electroquímico de los discos, cuando son sometidas a medios ácidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Uhlig, H. 2000. *Corrosion handbook*. 2da Edición. John Wiley y Sons, Londres, U. K.
- [2] Monzón Bello, P. 2012. Determinación de la velocidad de corrosión en armaduras mediante técnicas cuantitativas de análisis electroquímico. Tesis Final de Máster. Escuela Técnica Superior de Gestión en la Edificación. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
- [3] Cortés, M. y Ortiz, P. 2004. *Corrosión*. Apuntes Científicos Uniandinos. 4:14-18.
- [4] Vera, E. 2010. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interface en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 34:241.
- [5] Castañón, S. 2015. Estudio y desarrollo de recubrimientos anticorrosivos para el sector automotriz. Trabajo de pregrado. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México.
- [6] López, G.; Tiznado, H.; Soto, G.; de la Cruz, W.; Valdez, B.; Schorr, M. y Zlatev, R. 2010. Corrosión de dispositivos electrónicos por contaminación atmosférica en interiores de plantas de ambientes áridos y marinos. *Nova Scientia*, 5:11-28.
- [7] Piramanayagam, S. N y Chong, T. 2011. *Developments in Data Storage: Materials Perspective*. Wiley-IEEE Press, Londres, U.K.
- Tomcika, B.; Seng, S.; Balakrisnanc, B. y Lee, J. 2002. Electrochemical tests on the carbon protective layer of a hard disk. *Diamond and Related Materials*, 11:1409-1415.
- [8] López, G.; Valdez, B.; Schorr, W.; Tiznado, V. y Soto G. 2010. Influence of climate factors on copper corrosion in electronic equipments and devices, anti-corrosion methods and materials. *Nova Scientia*, 5:148-152.

- [9] Herrerías, J. 2006. *Hardware y Componentes*. Edición 2006. Anaya multimedia. Madrid, España.
- [10] Martínez, C. 2012. “Cómo funcionan los discos rígidos”. “youbioit” .<<https://www.youbioit.com/es/article/shared-information/5320/como-funcionan-los-discos-rigidos>>(04/10/2016).
- [11] Bilurbina, L.; Liesa, F. y Iribarren, J. 2003. *Corrosión y protección*. Ediciones UPC. Barcelona, España.
- [12] Gómez, F. y Alcaraz, D. 2004. *Manual básico de corrosión para ingenieros*. EDITUM. Murcia, España.
- [13] Myers, R. 2007. *The 100 most important chemical compounds: A reference guide*. Greenwood press. USA.
- [14] Freeman, W. 1987. *Química: una ciencia experimental*. Reverté. España.
- [15] Cramer, S. y Covino, B. 2003. *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International. Ohio, USA.
- [16] Scully, J. 1975. *The Fundamentals of Corrosion*. 2da edición. Pergamon Press. U. K.
- [17] Muñoz. A. 2008. Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidables usados en prótesis e instrumental médico. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México.
- [18] Cullity, B. y Stock, S. 2001. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ra edición. Prentice-Hall, New York.
- [19] Kang, K.; Echarri, J. y Llorente, C. 2013. “Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF – facultad de ingeniería – UNLP”. *Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia*. Págs. 661.

- [20] Djokić, S. 2002. "Electroless Deposition of Metals and Alloys". *Modern Aspects of Electrochemistry*, 35:51-133.
- [21] Flinn, R. y Troja, P. 1989. *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*. 3ra edición. McGraw-Hill. Nueva York, USA.
- [22] Meas, D. 2002. Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión. En: *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Editado por Juan Genescá Llogueras. Facultad de Química UNAM. Ciudad Universitaria, México D.F. México, Págs. 9-28.
- [23] Askeland., D. 1998. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ra edición. Internacional Thomson Editores, México D.F.
- [24] Liesa, F; Bilurbina, L. e Iribarren, I. 2003. *Corrosión y protección*. 1ra edición. Ediciones UPC. Cataluña, España.
- [25] Bockris, J. y Reddy, A. 2005. *Electroquímica moderna*. Volumen 2. Ed. Reverté. Barcelona, España.
- [26] Walsh, F. 2000. *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. Ed. Club Universitario. Alicante, España.
- [27] Barsoukov, E. y Macdonald, J. 2005. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2da edición. John Wiley y Sons. Canadá. Págs. 1-26.
- [28] González, S. y Souto. R. M. 2002. Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica. En: *Materiales y Procesos Electrónicos*. Editor, Vicente, P. INSDE (Instituto de Desarrollo Económico). Valencia, España. Págs. 85-130.

- [29] Rosas, J. 2012. Estudio de la velocidad de corrosión en acero estructural ASTM A-36 con recubrimiento orgánico, empleando espectroscopia de impedancia electroquímica. Trabajo de pregrado. Departamento de física. Universidad de Oriente. Cumaná, Venezuela.
- [30] Zi Yuan, X.; Song, C.; Wang, H. y Zhang, J. 2010. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer. Canadá.
- [31] Shakhashiri, B. 1989. *Chemical demonstrations. A handbook for teachers of chemistry*. Volumen 3. The University of Wisconsin Press. USA.
- [32] Raistrick, I.; Franceschetti, D. y Macdonald, J. 2005. The constant phase element and its simple combinations. En: *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Barsoukov, E. y Macdonald, J. Wiley - Interscience. Págs. 87 - 91. USA.
- [33] Mansfeld, F. 1995. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25:187-202.
- [34] ASTM G1 – 03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. Book of Standards Volume: 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.
- [35] ASTM G59 – 97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Book of Standards Volume: 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.
- [36] ASTM G3 – 14. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. Book of Standards Volume: 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.
- [37] ASTM G 106 – 89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. Book of Standards vol. 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.

- [38] Berritzen, S. L. 2016. “Conocimientos del níquel químico “Berritzen”<http://www.berritzen.com/pdf/niquel_quimico.pdf> (27/09/2016).
- [39] Smith, W. y Hashemi, J. 2006. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 4ta edición. Ed. McGraw-Hill. Nueva York, USA.
- [40] Morales, J.; Rosas, J. y Suárez, E. 2013. Obtención y caracterización de sistemas proyección térmica níquel químico sobre aceros de bajo carbono. Facultad de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.
- [41] Luddey, J. y Arevalo, M. 2014. La tecnología de recuperación y protección contra el desgaste está en el rociado térmico. *Prospectiva*, 12:70-78.
- [42] Tomcik, B.; Seng, S. C.; Balakrisnan, B. y Lee, Y. 2002. Electrochemical tests on the carbon protective layer of a hard disk. *Diamond and Related Materials*, 11:1409-1415.
- [43] R. L. Zeller R. L. 1991. Electrochemical Corrosion Testing of High Phosphorus Electroless Nickel in 5% NaCl. *Corrosion science*, 47:692-702.
- [44] López, J. R.; Stremsoerfer G.; Trejo, G.; Ortega, R.; Pérez J. J. y Meas, Y. 2012. Corrosion Resistance of Nickel Coatings Obtained by Electrodeposition in a Sulfamate Bath in the Presence of Samarium (III). *International Journal of Electrochemical Science*, 7:12244-12253.
- [45] Song, S. y Chen, Z. 2013. Initial Corrosion of Pure Zinc Under NaCl Electrolyte Droplet Using a Zn-Pt-Pt Three-Electrode System. *International Journal of Electrochemical Science*, 8:6851-6863.
- [46] Pradityana, A.; Sulistijono; Shahab, A.; Noerochim, L. y Susanti, D. 2016. Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution by Myrmecodia Pendans Extract. *International Journal of Corrosion*, 2016:1-6.
- [47] Zhang, Y. Z. y Yao, M. 1999. Studies of Electroless Nickel Deposit With Low Phosphorus Content. *Transactions of the IMF*, 77:78-83.

- [48] Taheri, R. 2002. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. Doctoral thesis. Department of mechanical engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, Canadá.
- [49] Frutos, A. 2010. Tribocorrosión de biomateriales metálicos modificados superficialmente mediante técnicas de vacío. Departamento de Química-Física Aplicada. Universidad autónoma de Madrid. Madrid, España.
- [50] Mancilla, J. E. 2006. “Medición de la velocidad de corrosión en los aceros inoxidables 304 y 316L en medios oxidantes clorurados con la técnica de ruido electroquímico”. “Sappi”. <http://sappi.ipn.mx/cgpi/archivos_anexo/20061261_3867.pdf>. (05/02/2017).
- [51] Blanck, M. 2010. Estudio de la Variación en la respuesta electroquímica del acero AISI 304 sometido a cavitación ultrasónica. Tesis pregrado. Departamento de ingeniería de materiales. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- [52] Sviridov, V. V.; Gaevskaya, T. V.; Stepanova, L. I. y Vorobyova, T. N. 2003. Electroless deposition and Electroplating of Metals. *Chemical problems of the development of new materials and technologies*, 1:9-59.
- [53] Navas, M. 2007. Recubrimientos de NiCrBSi resistentes a la corrosión y al desgaste. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada. Granada, España.
- [54] Maximovitch, S. 1996. Influence of formation conditions on impedance properties of nickel passive layers formed in 1 M KOH. *Electrochimica Acta*, 41:2761-2771.
- [55] Cappadonia, M.; Divisek, J.; Heyden, T. y Stimming, U. 1994. Oxygen evolution at nickel anodes in concentrated alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 39:1559-1564.

- [56] Basto, J. 2000. Comportamiento electroquímico del níquel en una matriz de resina epoxidica. Tesis doctoral. Departamento de química física. Universidad de Valencia. Valencia, España.
- [57] Damborenea, J. J. y Vázquez, A. J. 2000. *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España.
- [58] Genesca, J. 2002. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F.
- [59] Graver, R. y Moreland, P. J. 1985. *A literature review of polarization resistance constant (B) values for the measurement of corrosion rate*. NACE, Houston, USA.
- [60] Stephen D.; Bernard S. y Covino, Jr. 2005. *ASM Handbook Volume 13B, Corrosion: Materials*. ASM International, Almere. Ohio, USA.
- [61] Bard, A. J. y Faulkner, L. R. 2001 *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2da Edición. John Wiley y Sons, Nueva York, USA.
- [62] Urquidi-Macdonald, M.; Real, S. y Macdonald, D. D. 1986. Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data II. Transforms in the complex plane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 133:2018-2024.
- [63] Orazem, M. E.; Esteban, J. M. y Moghissi, O. C. 1991. Practical applications of the Kramers-Kronig relations. *corrosion science*, 47:248-259.
- [64] Urquidi-Macdonald, M.; Real, S. y Macdonald, D. D. 1990. Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data III. Stability and linearity. *Electrochimica Acta*, 35:1559-1566.
- [65] ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Book of Standards Volume: 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.

APÉNDICES Y ANEXOS

Apéndice A:

Potencial a circuito abierto.

El potencial de circuito abierto es un parámetro que suministra información sobre la capacidad del electrodo de reaccionar con el medio circundante, por lo que representa el potencial de una superficie interactuando con un electrolito [60,61].

Antes de realizar los ensayos se registró el potencial en equilibrio OCP en función del tiempo para cada uno de las probetas estudiadas, como se ve reflejado en las figuras A1 a la A9 respectivamente. En ellas puede observarse cómo el potencial va aumentando con el tiempo hasta estabilizarse y llegar a unos valores constantes para cada probeta.

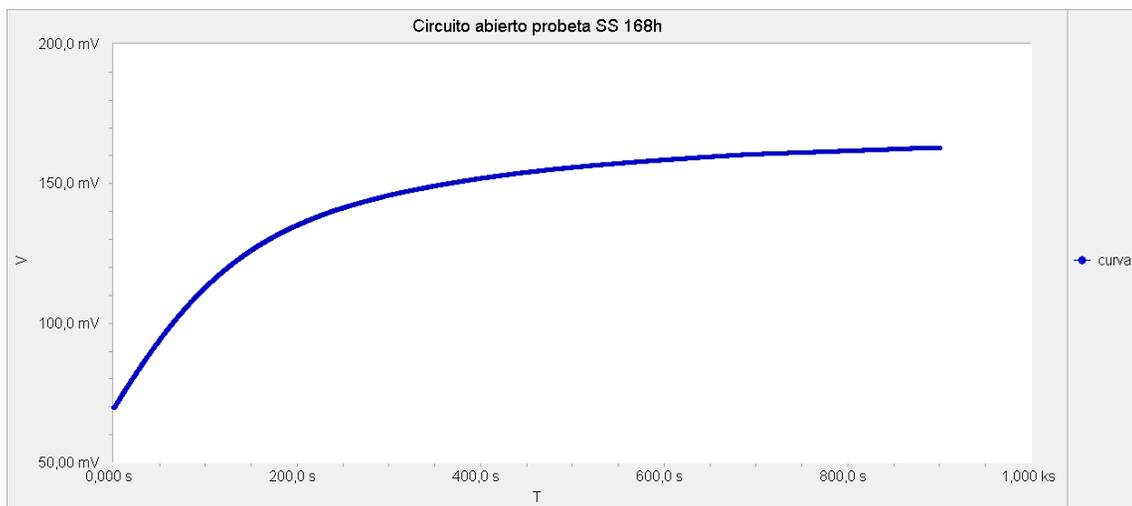


Figura. A1. Potencial a circuito abierto para la probeta SS a 168h de inmersión.

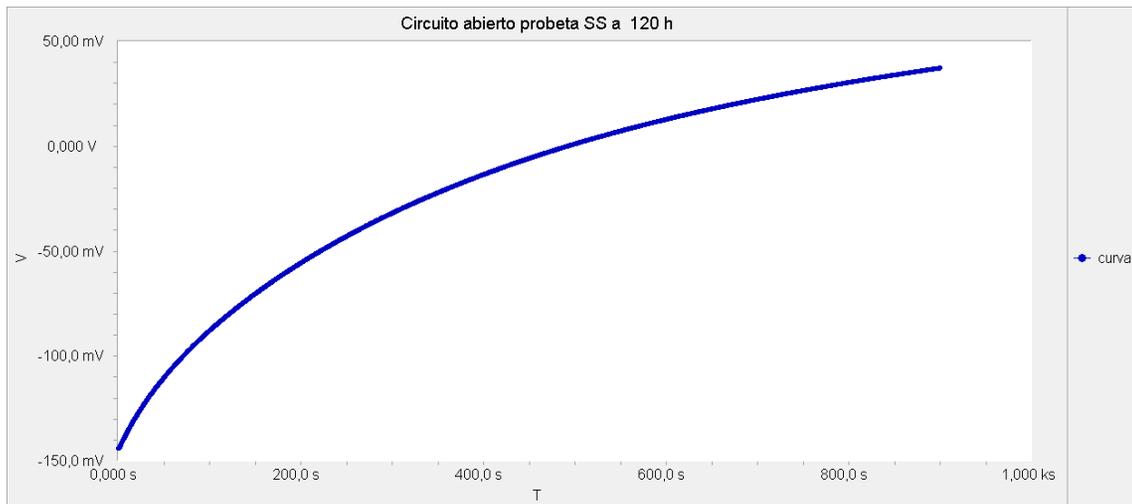


Figura. A2. Potencial a circuito abierto para la probeta SS a 120h de inmersión.

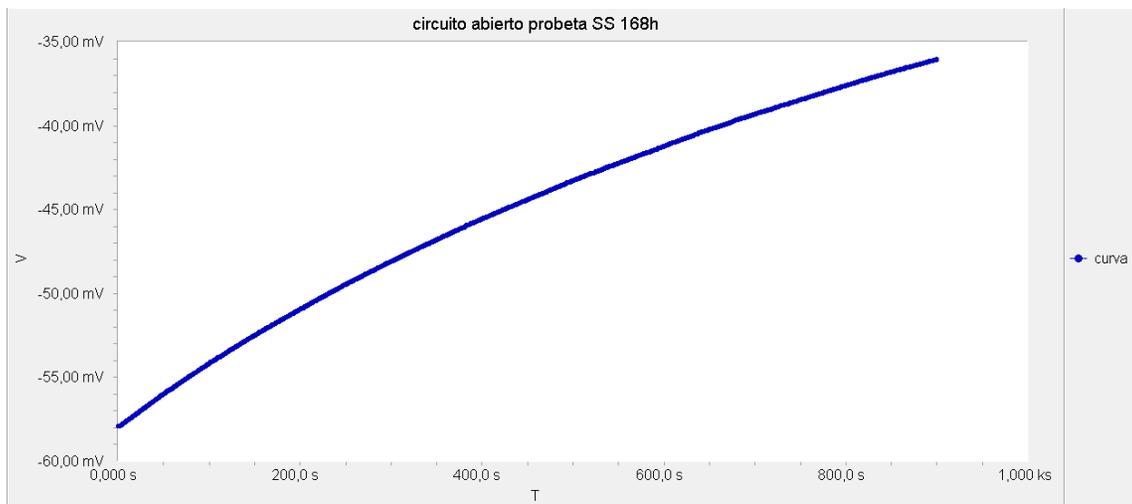


Figura. A3. Potencial a circuito abierto para la probeta SS a 72h de inmersión.

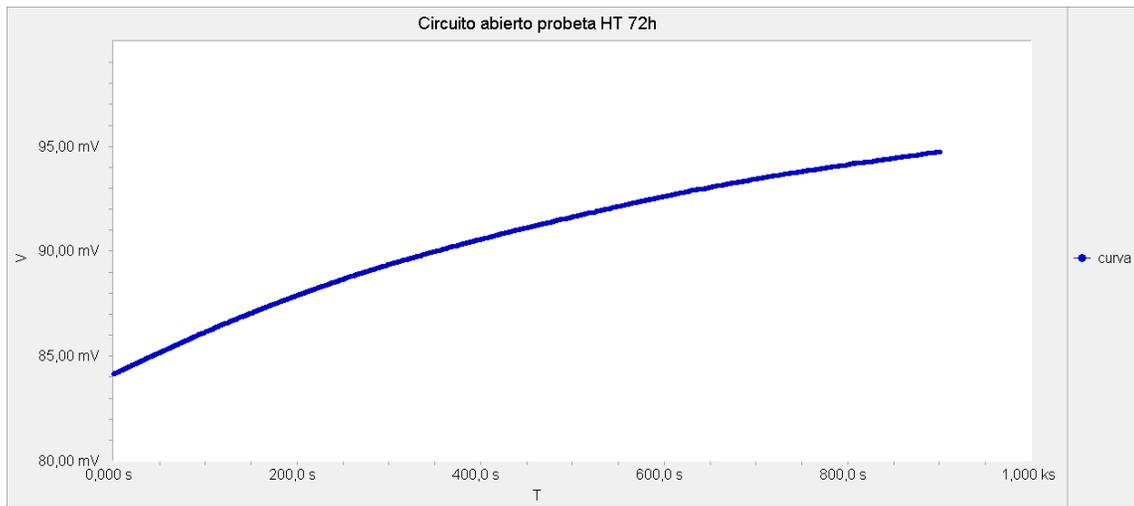


Figura. A4. Potencial a circuito abierto para la probeta HT a 72h de inmersión.

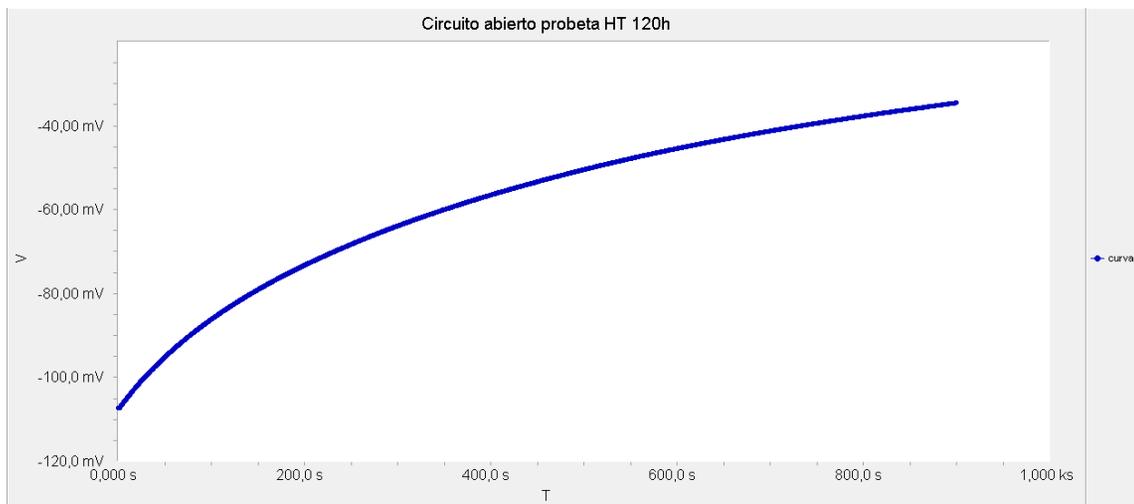


Figura. A5. Potencial a circuito abierto para la probeta HT a 120h de inmersión.

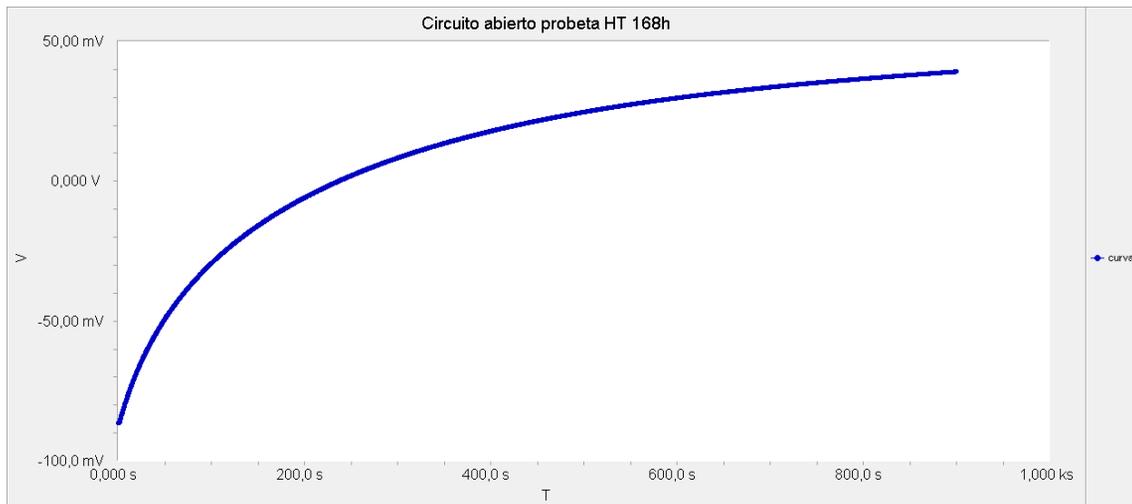


Figura. A6. Potencial a circuito abierto para la probeta HT a 1682h de inmersión.

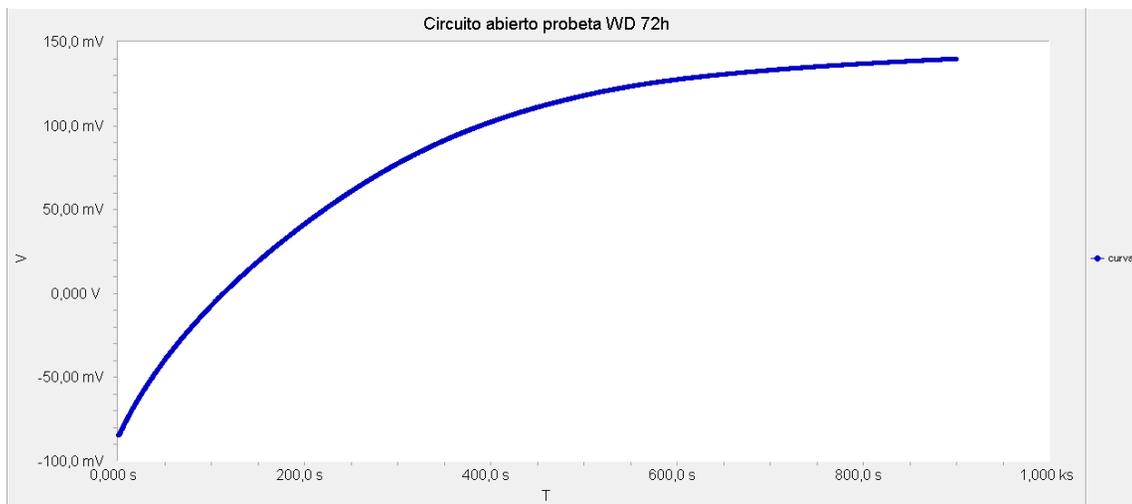


Figura. A7. Potencial a circuito abierto para la probeta WD a 72h de inmersión.

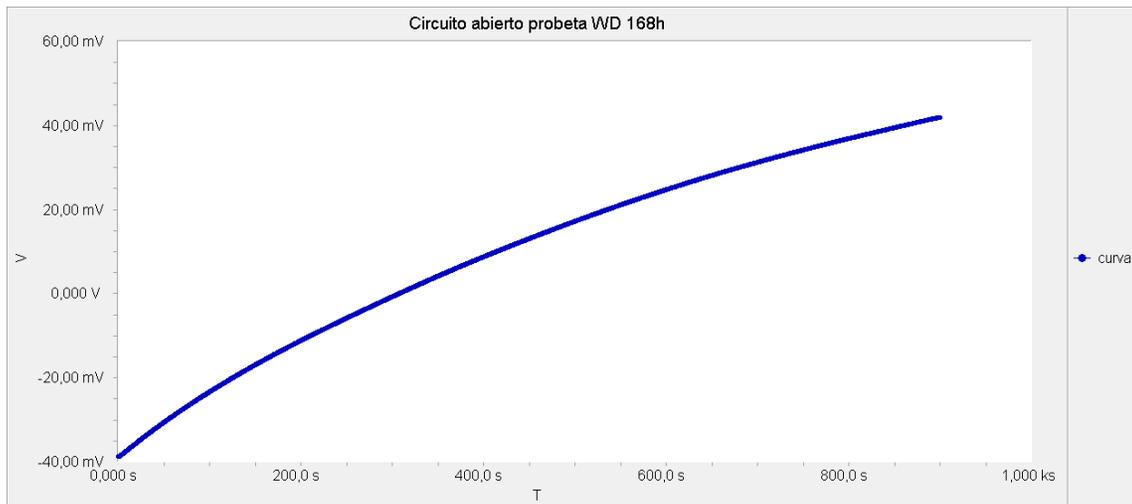


Figura. A8. Potencial a circuito abierto para la probeta WD a 168h de inmersión.

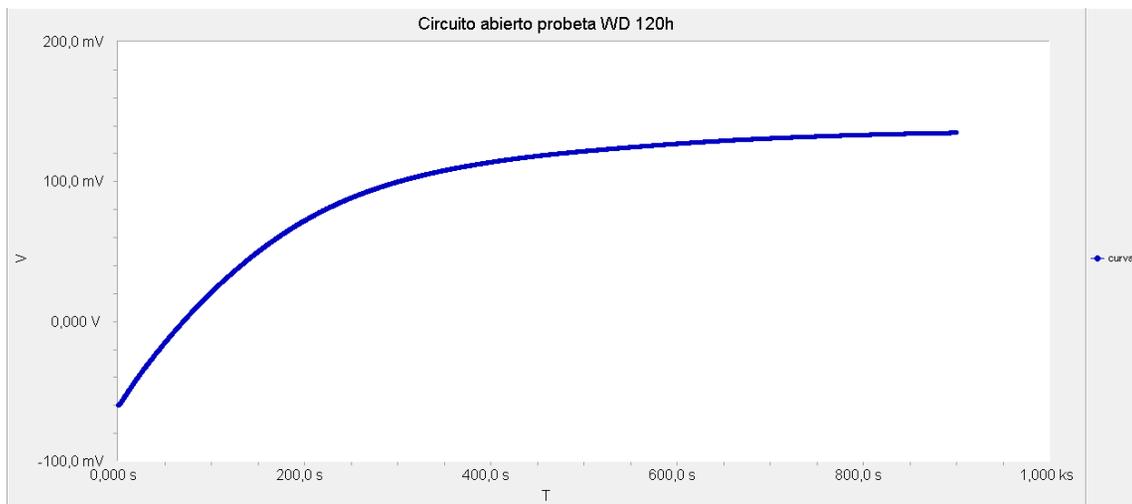


Figura. A9. Potencial a circuito abierto para la probeta WD a 120h de inmersión.

Apéndice B.

El tratamiento cinético de los potenciales de electrodos reversibles

El estudio de la cinética de reacciones de electrodo, implica aplicar conceptos básicos de cinética química. Sin embargo, dado que en este caso se trata de reacciones que ocurren entre dos fases, aparecen algunas diferencias particulares que constituyen la base de la cinética heterogénea.

Cuando un electrodo está en su potencial reversible:



Antes de que se desarrolle cualquier diferencia de potencial entre el electrodo y la solución, las reacciones hacia delante y de regreso no proceden a la misma velocidad. Si la reacción hacia adelante es más rápida inicialmente, el electrodo se carga positivamente con respecto a la solución y esto tiene el efecto de retardar la reacción hacia la derecha y acelerar la reacción hacia la izquierda. En todo caso, el potencial adoptado por el electrodo siempre acelera la reacción más lenta y retarda la reacción más rápida hasta que el equilibrio se alcanza cuando las velocidades de las dos reacciones son iguales. En este punto la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución alcanza el equilibrio[58].

En condiciones de equilibrio cuando no existe una de diferencia de potencial

v_1^0 = Velocidad de la reacción hacia adelante.

v_2^0 = Velocidad de la reacción hacia atrás.

Estas velocidades pueden expresarse en términos de las constantes de velocidad y de actividades. Así,

$$v_1^0 = k_1^0 a_o \quad B-2$$

$$v_2^0 = k_2^0 a_r \quad \text{B-3}$$

k_1^0 y k_2^0 son las constantes de velocidad en ausencia de un potencial

a_o = Actividad de la forma oxidada

a_r = Actividad de la forma reducida

Las constantes de velocidad, y por lo tanto las velocidades de reacción, dependen de la temperatura. Esta relación es de tipo exponencial y está contemplada en la ecuación planteada por Arrhenius.

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{B-4}$$

Donde el término E_A se denomina la energía de activación del proceso. Los términos R y T tienen los significados habituales y A se conoce como factor de frecuencia,

$$A = \frac{kT}{h} \quad \text{B-5}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck

T la temperatura en Kelvin..

Variación de energía con las coordenadas de reacción

Haciendo un análisis en equilibrio dinámico



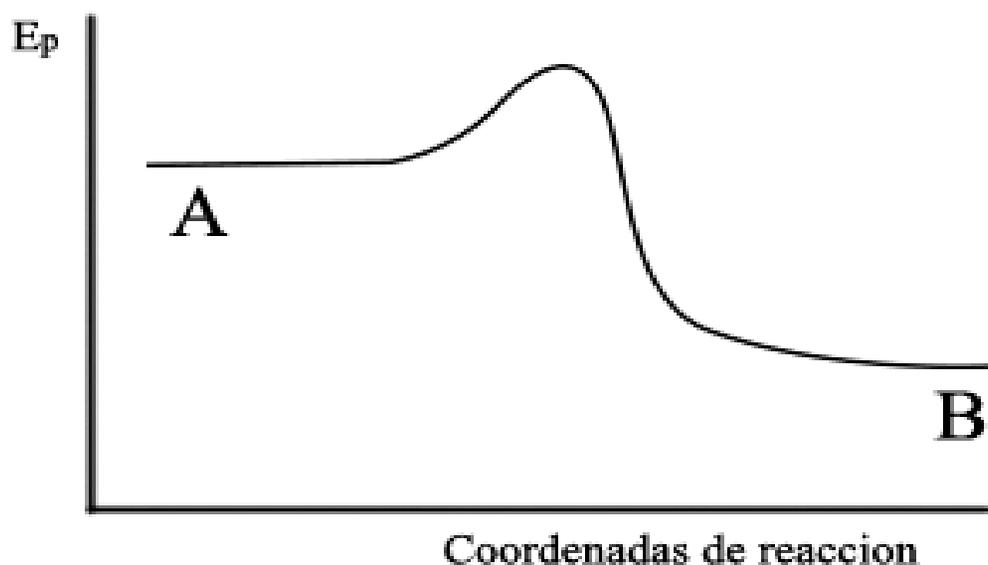


Figura B1-Coordenada de reacción.

Para interpretar el concepto de energía de activación, es importante considerar la variación de energía que tienen lugar cuando la reacción procede, por ejemplo en nuestro caso de la especie A a la B. Podría tenerse una situación como la siguiente:

El máximo observado corresponde al Estado de Transición o Complejo Activado. Para alcanzar este estado es necesario entonces superar la barrera de energía de activación para el proceso.

Recordando la relación termodinámica que contiene a la entalpía de reacción

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad \text{B-7}$$

Y teniendo en cuenta que en el caso de las reacciones en solución, el término $\Delta(PV)$ es despreciable, se puede escribir ahora.

$$k = Ae^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{B-8}$$

Y si se escribe en función de la variación de energía libre de activación, ΔG

$$k = A' e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{B-9}$$

Las constantes de velocidad pueden expresarse en términos de la energía libre estándar de activación de las reacciones:

$$k_1^0 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{RT}\right) \quad \text{B-10}$$

$$k_2^0 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{RT}\right) \quad \text{B-11}$$

Donde $\Delta G_1^\#$ y $\Delta G_2^\#$ son las energías libres estándar de activación de las reacciones hacia delante y hacia atrás respectivamente. Esto puede ilustrarse por un diagrama de coordenadas de reacción (figura B2),

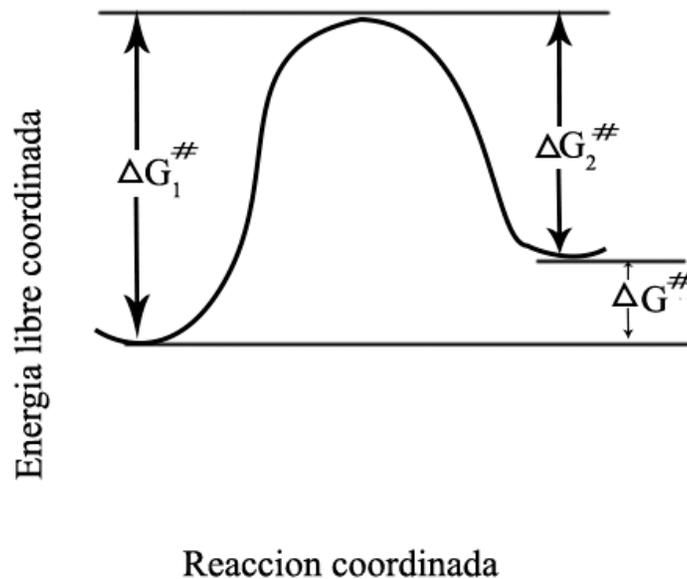


Figura B2.- Diagrama de coordenada de reacción.

Si $v_1^0 \neq v_2^0$, el electrodo adoptará un potencial E que acelerará la reacción más lenta y retardará la reacción más rápida. Debido a que el cambio en las actividades de los reactantes será insignificante, éste efecto debe provenir de un cambio en las constantes de velocidad, éstas, pueden ser afectadas por un cambio en las alturas de las barreras de energía para las reacciones[58].

Inicialmente $v_1^0 < v_2^0$ el potencial acelerará la reacción hacia adelante y retardará la reacción de regreso.



Suponiendo que la energía de activación para la reacción hacia adelante disminuye por una cantidad ΔG_1^E y que la energía de activación de la reacción hacia atrás aumente por una cantidad ΔG_2^E . Esto puede representarse en la figura B3

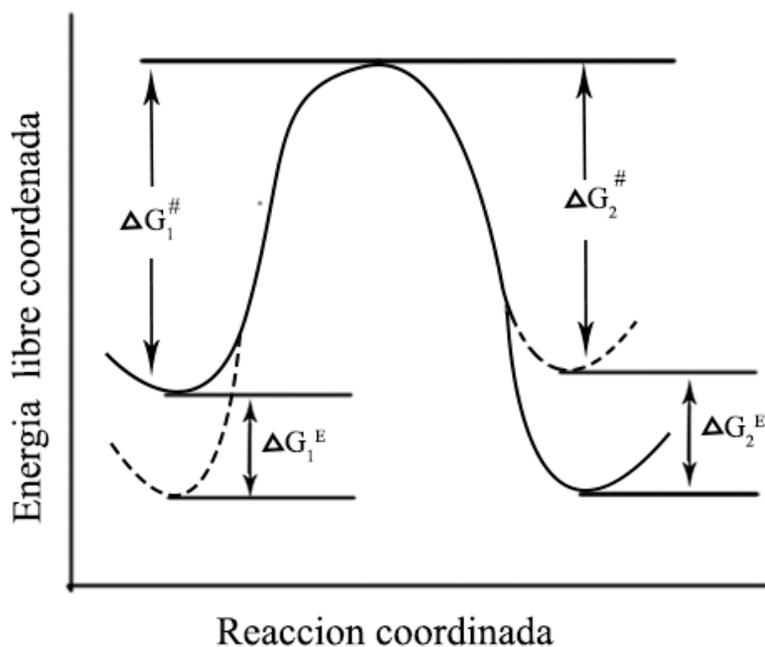


Figura B3.- Diagrama de coordenada de reacción.

Como resultado del cambio en las alturas de las barreras de energía debidas al potencial E, las velocidades hacia delante y hacia atrás cambiarán. Estas pueden ser representadas por v_1 y v_2 , y k_1 y k_2 , son las constantes de velocidad correspondientes. Ahora

$$v_1 = k_1 a_o \quad \text{B-12}$$

$$v_2 = k_2 a_r \quad \text{B-13}$$

Donde

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\# - \Delta G_1^E}{RT}\right) \quad \text{B-14}$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\# + \Delta G_2^E}{RT}\right) \quad \text{B-15}$$

Suponiendo que una fracción α del potencial E fuera hacia delante facilitando la reacción hacia adelante, mientras que la fracción remanente $(1-\alpha)$ retardara la reacción hacia atrás, entonces.

$$\Delta G_1^E = -\alpha zFE \quad \text{B-16}$$

$$\Delta G_2^E = -(1-\alpha)zFE \quad \text{B-17}$$

Sustituyendo en B-15 y B-16

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\# + \alpha zFE}{RT}\right) \quad \text{B-18}$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\# - (1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-19}$$

Ó

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \quad \text{B-20}$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-21}$$

Comparando este resultado con las ecuaciones B-11 y B-12 puede verse qué.

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \quad \text{B-22}$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-23}$$

Estas ecuaciones relacionan la constante de velocidad de una reacción de electrodo en presencia de un potencial E a la constante de velocidad en ausencia de algún potencial.

Las velocidades reales de las reacciones se dan por las ecuaciones B-13 y B-14 como

$$v_1 = a_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \quad \text{B-24}$$

$$v_2 = a_r k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-25}$$

En el equilibrio, E será el potencial del electrodo y $v_1 = v_2$.

$$a_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) = a_r k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-26}$$

Aplicando logaritmos

$$\ln a_o + \ln k_1^0 - \frac{zFE}{RT} = \ln a_r + \ln k_2^0 + \frac{(1-\alpha)zFE}{RT} \quad \text{B-27}$$

Reacomodando

$$\frac{zFE}{RT} = \ln \left[\left(\frac{a_o}{a_r} \right) \left(\frac{k_1^0}{k_2^0} \right) \right] \quad \text{B-28}$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{k_1^0}{k_2^0} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_o}{a_r} \right) \quad \text{B-29}$$

Las ecuaciones B-10 y B-11 se expresan en términos de las energías libres de activación. Usando estas expresiones

$$\ln\left(\frac{k_1^0}{k_2^0}\right) = \ln\left(\exp\left(-\frac{\Delta G_1^\#}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta G_2^\#}{RT}\right)\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_1^0}{k_2^0}\right) = \frac{\Delta G_2^\# - \Delta G_1^\#}{RT} \quad \text{B-30}$$

A partir de la figura B2, puede verse que $\Delta G_2^\# - \Delta G_1^\# = -\Delta G_2^\theta$ por eso

$$\ln\left(\frac{k_1^0}{k_2^0}\right) = -\frac{\Delta G_2^\theta}{RT} \quad \text{B-31}$$

Recordando que

$$\Delta G_1^\theta = -\alpha z F E^\theta \quad \text{B-32}$$

La Ecuación B-29 quedaría.

$$E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_o}{a_R}\right) \quad \text{B-33}$$

$$E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{k_1^0}{k_2^0}\right) \quad \text{B-34}$$

Que es la ecuación para potenciales de electrodo reversibles deducida termodinámicamente. Las reacciones hacia delante y de regreso son reacciones heterogéneas ya que ellas ocurren en la superficie del electrodo. Las velocidades se expresan en unidades de (cantidad de sustancia) (tiempo)⁻¹(área)⁻². Como la carga es transferida a través de la doble capa en el curso de estas reacciones, cada reacción corresponde a una corriente eléctrica y las velocidades de las reacciones pueden expresarse en términos de densidades de corriente al multiplicar la velocidad por zF[58].

La velocidad está en términos de la densidad de corriente. Además la reacción hacia la derecha es una reacción de reducción (reacción catódica), y la reacción hacia la izquierda es una reacción de oxidación (reacción anódica).

La velocidad de la reacción a la derecha puede expresarse en términos de una densidad de corriente catódica j_c y la de la reacción hacia la izquierda puede expresarse como una densidad de corriente anódica j_a .

$$j_c = zFa_o k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \quad \text{B-35}$$

$$j_a = zFa_r k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-36}$$

Como en el equilibrio $v_1 = v_2$ y j_c debe ser igual a j_a bajo esas condiciones. Este valor común de j_c y j_a se denota por j_0 y se llama la densidad de corriente de intercambio.

$$j_0 = zFa_o k_1^0 \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right) = zFa_r k_2^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) \quad \text{B-37}$$

Donde E es el potencial reversible del electrodo.

Un electrodo en el equilibrio se comporta simultáneamente como un ánodo y un cátodo porque la corriente anódica es exactamente igual a la corriente catódica, así que la corriente neta es cero.

La densidad de corriente de intercambio definida por las ecuaciones B-37 puede llamarse más apropiadamente densidad de corriente de intercambio aparente, porque depende en cierto grado de la estructura de la doble capa. Las mismas consideraciones se aplican al parámetro α llamado coeficiente de transferencia [58].

Sobrepotencial de activación

El método cinético puede emplearse en la consideración del sobrepotencial de activación y para propósitos de simplicidad se asumirá que el proceso de electrodo no depende de

los efectos del transporte de masa. Se asumirá también que no hay adsorción específica de reactantes y productos sobre el electrodo.

Suponiendo que un potencial E' diferente de E se aplica al electrodo a partir de una fuente externa:

Si $E' > E$, la reacción anódica será acelerada y la reacción catódica será retardada. Esto significa que $j_a > j_c$ y por el electrodo pasará una corriente neta anódica. Inversamente si $E' < E$, la reacción catódica procederá más rápido que la reacción anódica y el electrodo se comportará como un cátodo.

Suponiendo que en presencia del potencial E' las velocidades de las reacciones catódica y anódica son respectivamente, v_1' y v_2' las constantes de velocidad correspondientes son k_1' y k_2' entonces:

$$v_1' = k_1' a_o \quad \text{B-38}$$

$$v_2' = k_2' a_r \quad \text{B-39}$$

Las constantes de velocidad k_1' y k_2' se relacionan a k_1^0 y k_2^0 por ecuaciones similares a las ecuaciones B-23 y B-24

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E'}{RT}\right) \quad \text{B-40}$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F E'}{RT}\right) \quad \text{B-41}$$

donde α = fracción del potencial E' que favorece la reacción catódica.

$(1 - \alpha)$ = fracción del potencial E' que favorece la reacción anódica.

Conociendo la ecuación para un sobrepotencial

$$\eta = E' - E \quad \text{B-42}$$

Sustituyendo B-42 en B-41 y B-40

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F (E + \eta)}{RT}\right) \quad \text{B-43}$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F (E + \eta)}{RT}\right) \quad \text{B-44}$$

Ó

$$k_1' = k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-45}$$

$$k_2' = k_2^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-46}$$

Las velocidades de reacción se dan por:

$$v_1' = a_0 k_1^0 \exp\left(-\frac{z \alpha F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-45}$$

$$v_2' = a_R k_1^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-46}$$

Expresando estas velocidades en términos de densidades de corriente:

$$j_c = z F a_0 k_1^0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-47}$$

$$j_a = z F a_R k_2^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F E}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-48}$$

La comparación con la ecuación B-35 y B-36 muestra que las ecuaciones B-47 y B-48 pueden escribirse:

$$j_c = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-49}$$

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \quad \text{B-50}$$

A partir de las ecuaciones B-49 y B-50 puede verse que:

- Si α es negativo, $j_a > j_c$ y el electrodo se comporta como cátodo.
- Si α es positivo, $j_a < j_c$ y el comportamiento del electrodo es anódico.

Se observará que por en cualquier electrodo pasan una corriente anódica y una corriente catódica, el comportamiento neto dependerá simplemente de las magnitudes relativas de estas dos corrientes.

Por convención la densidad de corriente neta j , se escribe:

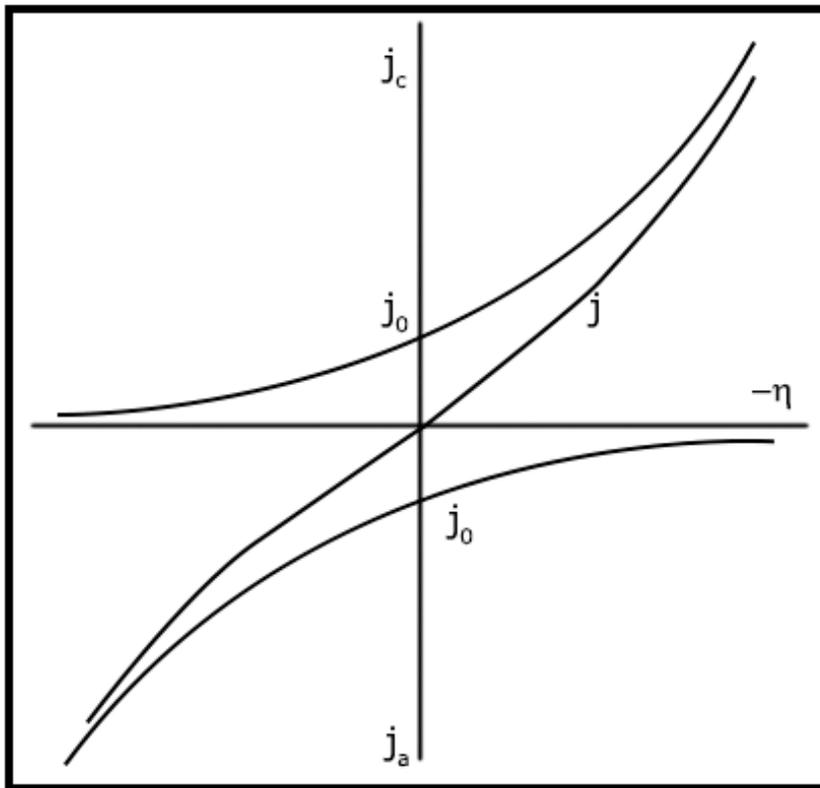
$$j = j_c - j_a \quad \text{B-51}$$

Si $j_a > j_c$, j es positiva, de modo que las corrientes catódicas son positivas.

Si $j_a < j_c$, j será negativa y las corrientes anódicas son negativas.

La variación de las densidades de corriente individuales con el sobrepotencial puede representarse en una gráfica de densidad de corriente vs. sobrepotencial.

j_a se representa como una cantidad negativa y η con valores negativos se grafica hacia la derecha del origen.



Curva Corriente-Sobrepotencial

Figura B4- Curva corriente-sobrepotencial

Considerando j_c en las ecuaciones B-49 y B-50 cuando

$$\eta = 0 ; j_c = j$$

Además cuando

$$\eta \rightarrow +\infty ; j_c \rightarrow 0$$

Y cuando

$$\eta \rightarrow -\infty ; j_c \rightarrow \infty$$

Para j_a en las ecuaciones B-49 y B-50 cuando

$$\eta = 0 ; j_a = j_c = j_0$$

Además cuando

$$\eta \rightarrow +\infty ; j_a \rightarrow \infty$$

Y cuando

$$\eta \rightarrow -\infty ; j_a \rightarrow 0$$

Una gráfica de las ecuaciones B-49 y B-50 se muestra en la figura A4 donde las densidades de corriente anódica se representan negativas.

La densidad de corriente neta j es la suma de j_c y $-j_a$ se observa en la gráfica que pasa a través del origen.

Cuando $\eta = 0 ; j = 0$

También $\eta < 0 ; j > 0$ indicando una corriente catódica neta.

Y cuando $\eta > 0 ; j < 0$ indicando una corriente anódica neta.

La ecuación para la gráfica de la densidad de corriente neta se obtiene sustituyendo las ecuaciones (A-49 y A-50 en la ecuación A-51.

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{B-52}$$

Esta ecuación es llamada la ecuación de Butler-Volmer y relaciona la densidad de corriente en un electrodo al sobrepotencial y puede simplificarse en dos casos extremos

Sobrepotenciales pequeños.

Los términos exponenciales pueden expresarse como una serie de potencias:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Si x es pequeña, $e^x \approx 1 + x$

Para casos de sobrepotenciales pequeños puede hacerse esta aproximación para los términos exponenciales en la ecuación B-52 cuando.

$$j = j_0 \frac{zF\eta}{RT}$$

Reordenando

$$\eta = \frac{RT}{zF} \frac{j}{j_0} \quad \text{B-53}$$

El signo negativo indica que si $\eta > 0$, $j < 0$ indicando que la corriente neta es anódica. Para sobrepotenciales bajos la ecuación B-53 muestra que j es directamente proporcional a η (puede verse en la gráfica que la densidad de corriente neta es lineal alrededor de la región del origen).

Sobrepotenciales altos.

Cuando el valor del sobrepotencial es grande, una de las corrientes, catódica o anódica será insignificante comparada con la otra dependiendo si el sobrepotencial es positivo o negativo, respectivamente. Los dos casos deben estudiarse por separado.

- Comportamiento catódico neto.

Si el sobrepotencial es grande y negativo, el segundo término en el paréntesis en la ecuación B-52 es insignificante comparado con el primero y la ecuación se reduce a:

$$j_c = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)$$

Aplicando logaritmos $\ln j = \ln j_0 - \frac{\alpha zF\eta}{RT}$

Reordenando y convirtiendo a logaritmos comunes:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j \quad \text{B-54}$$

Llamando

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad \text{B-55}$$

Y

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad \text{B-56}$$

Tenemos que

$$\eta = a - b \log j \quad \text{B-57}$$

La ecuación B-57 relaciona el sobrepotencial a la densidad de corriente catódica neta y es conocida como la ecuación de Tafel. Muestra que a valores altos el sobrepotencial es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

- Comportamiento anódico neto

En este caso el primer término en el paréntesis de la ecuación B-52 es insignificante con respecto al segundo término y la ecuación puede escribirse:

$$-j = j_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT}\right)$$

Para aplicar logaritmos en esta ecuación el signo negativo de la densidad de corriente anódica neta se ignora y se considera el módulo de esta cantidad.

$$\ln|j| = \ln j_0 + \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT}$$

Convirtiendo a logaritmos comun y reacomodando términos

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)zF} \log j_0 - \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)zF} \log|j|$$

Renombrando

$$a' = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)zF} \log j_0 \quad \text{B-57}$$

Y

$$b' = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)zF} \quad \text{B-58}$$

Entonces

$$\eta = a' + b' \log |j| \quad \text{B-59}$$

La ecuación B-59 es la forma de la ecuación de Tafel aplicable a un comportamiento anódico neto.

Podemos notar que en la ecuación B-55 y B-56 y también en B-57 y B-58

$$\frac{a}{b} = -\frac{a'}{b'} = \log j_0 \quad \text{B-60}$$

Si el sobrepotencial de un electrodo se determina para varias densidades de corriente neta y si se grafica η contra $\log j_0$, las constantes de la ecuación de Tafel a (ó a') y b (ó b') pueden obtenerse a partir del punto de intercepción y de la pendiente de la gráfica, respectivamente. La densidad de corriente de intercambio de un sistema de electrodo puede calcularse a partir de la ecuación B-60 y el coeficiente de transferencia puede calcularse a partir de la pendiente de la gráfica.

Apéndice C.

Resistencia de polarización lineal

En la década de los 50 los ensayos galvanostáticos realizados por Simmons Skold y Larssen, mostraron que el grado de polarización a una determinada corriente aplicada era mayor para sistemas con menor velocidad de corrosión generalizada. Por otra parte, estos mismos autores demostraron que en un entorno del potencial de corrosión de unos pocos milivoltios la curva de polarización era aproximadamente lineal, siendo su pendiente inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, estas observaciones permitieron definir el parámetro denominado Resistencia de Polarización, R_p , como la pendiente alrededor del origen de la curva de polarización lineal construida en escala E-i [57]

Esta técnica electroquímica es una aproximación de la ecuación de Butler - Volmer (aplicación de bajos potenciales, variando de ± 5 a ± 30 mV), esto implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación, que considera una relación lineal en la vecindad del potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, esto es:

$$\lim_{i \rightarrow 0} \frac{\partial E}{\partial i} = R_p \quad \text{C-1}$$

$$\lim_{E \rightarrow E_{corr}} \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{1}{R_p} \quad \text{C-2}$$

En el artículo publicado en el *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Geary escribieron: “...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los materiales corroyéndose” [58]. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{C-3}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad \text{C-4}$$

Dónde:

b_a : Pendiente de Tafel anódica.

b_c : Pendiente de Tafel catódica

R_p : Resistencia a la polarización

i_{corr} : Densidad corriente de corrosión.

Cuando la corriente circulan por el electrolito encuentran una cierta dificultad al moverse, a esta "dificultad" se le llama Resistencia a la polarización (R_p). La ecuación de Stern y Geary establece una relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Así esta ecuación es una analogía de la ley de Ohm, que establece que la intensidad de la corriente eléctrica i que circula por un elemento resistivo, es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada V , e inversamente proporcional a la resistencia del mismo R , según expresa la ecuación:

$$E = iR$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

La constante B depende exclusivamente de las pendientes de Tafel, que son calculadas a partir de una curva de Tafel o de polarización o su búsqueda en la bibliografía especializada [59]. Por otra parte se reportan en la literatura, pendientes de Tafel que oscilan entre valores de 60 a 120 mV / dec [58].

La cinética electroquímica de un proceso de óxido – reducción, en el caso de que no existan caídas óhmicas de voltaje ni control por transferencia de masa, están descritas por la ecuación de Butler – Volmer.

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{C-5}$$

Reescribimos C-5 en función de las pendientes de Tafel:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(-\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c}\right) \right] \quad \text{C-6}$$

La ecuación C-6 se torna lineal cuando $E - E_{corr} = \Delta E \rightarrow 0$, derivando la corriente con respecto al potencial en el punto $E = E_{corr}$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E_{corr}} = 2.3 i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) = \frac{1}{R_p} \quad \text{C-7}$$

Despejando i_{corr}

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad \text{C-8}$$

La ecuación C-8 corresponde a la de Stern – Geary.

Apéndice D

Validación de la data a través de las relaciones de Kramers-Kronig (k-k)

Al analizar un diagrama de impedancia, siempre aparece la duda acerca de la correcta interpretación mediante modelos lineales y estables, Valorar si los resultados son válidos, o si han sido distorsionados durante la adquisición experimental, es una cuestión imposible de resolver tan solo mediante análisis visual. Para resolver esta cuestión, se utilizan las relaciones de Kramers-Kronig (K-K), las cuales están basadas en las transformadas de Hilbert [62-63].

En la primera mitad del siglo pasado se observó, en el campo de la Óptica, que las partes real e imaginaria (dependientes de la frecuencia), de ciertas cantidades físicas complejas mostraban una relación entre sí mediante lo que, actualmente, se denominan relaciones de Kramers-Kronig. Las ecuaciones de K-K no reflejan ninguna otra propiedad física o condición del sistema al ser relaciones de naturaleza matemática [30].

Existen cuatro condiciones que debe cumplir el objeto de estudio, invariante en el tiempo, para la correcta aplicabilidad de las transformadas de K-K:

- Causalidad: Un sistema es causal si su respuesta no precede a la perturbación
- Linealidad: Un sistema es lineal cuando la relación entre la perturbación introducida y la respuesta obtenida se puede describir a través de ecuaciones diferenciales lineales
- Estabilidad: Un sistema electroquímico es estable si al cesar la perturbación impuesta el sistema retorna al estado original
- Valor finito. La impedancia debe tener un valor finito en todo el rango de frecuencias, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$.

Las integrales de las transformadas de K-K pueden expresarse de la siguiente manera [62]:

La transformación de la parte real de la impedancia, $Z_{re}(\omega)$:

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{imag}(x) - \omega Z_{imag}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad D-1$$

Y la transformada de la parte imaginaria de la impedancia, $Z_{imag}(\omega)$:

$$Z_{imag}(j\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{real}(x) - Z_{real}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad D-2$$

El término ω representa la frecuencia angular de la transformada y el término x la frecuencia de integración.

El procedimiento habitual para utilizar las relaciones de K-K es calcular la parte imaginaria de la impedancia a partir de los valores de la parte real obtenidos experimentalmente utilizando, por ejemplo la Ecuación D-1 y comparar de esta manera los obtenidos con los medidos experimentalmente de la parte imaginaria. Igualmente, es posible calcular la parte real de la impedancia desde los valores de la parte imaginaria obtenidos experimentalmente utilizando, por ejemplo, la Ecuación D-2. [63].

La interface Echem Analyst que ofrece GAMRY, nos permite ajustar la data experimental usando este método. A continuación se presentaran algunos ejemplos meramente ilustrativos, que no representan casos especiales si no una visión general de como el programa presenta gráficamente la data ajustada con el método K-K.

Tal como se observa en las figuras a continuación, los puntos experimentales coincidieron suficientemente con la curva de la transformada, de esto puede inferirse que los sistemas evaluados se mantuvieron, durante el desarrollo de los ensayos, dentro de las restricciones impuestas por la relación de Kramers –Kronig.

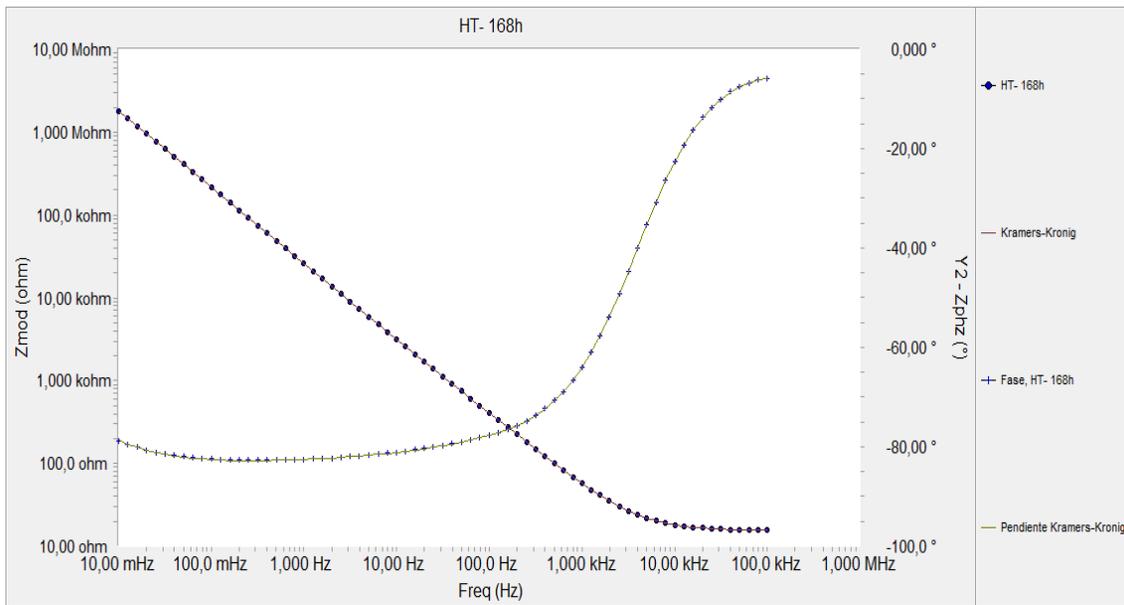


Figura. D1 Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) para la Probeta HT a 168h de inmersión.

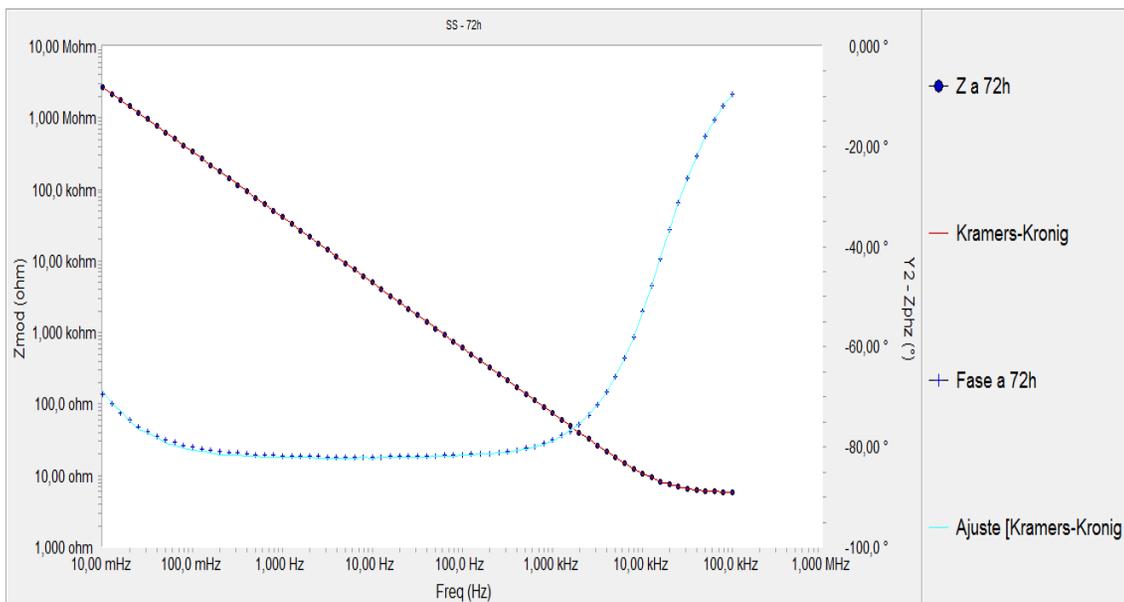


Figura. D2. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) para la Probeta SS a 72h de inmersión.

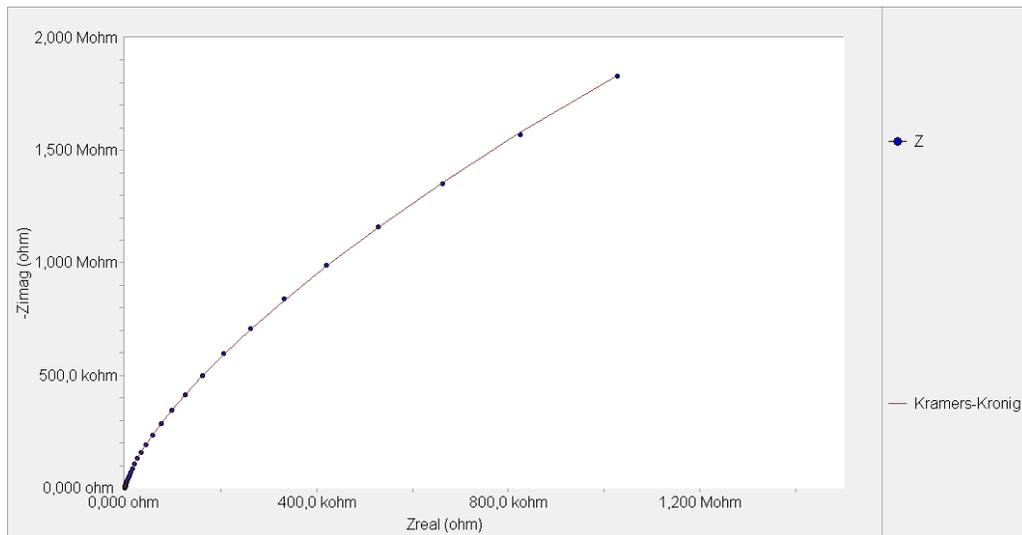


Figura. D3. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) para la Probeta WD a 72h de inmersión.

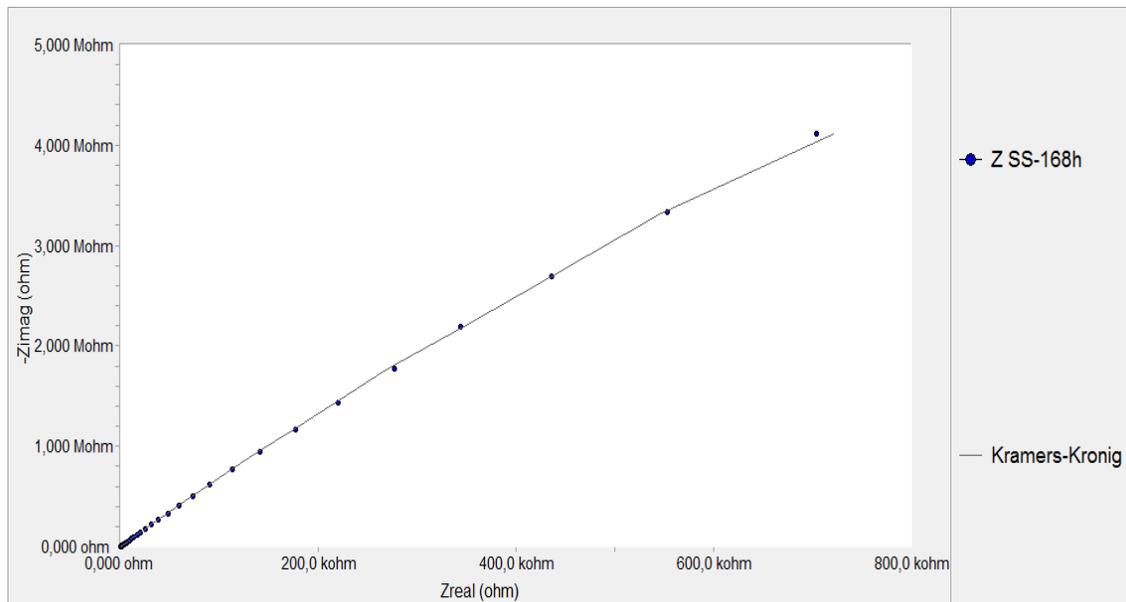


Figura. D4. Comparación entre los datos experimentales de impedancia y los obtenidos mediante las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) para la Probeta SS a 168h de inmersión.

Apéndice E

Deducción de las ecuaciones de impedancia para un circuito tipo Randles

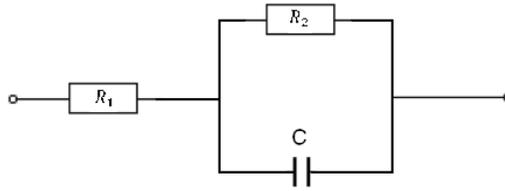


Figura E1. Circuito eléctrico tipo Randles.

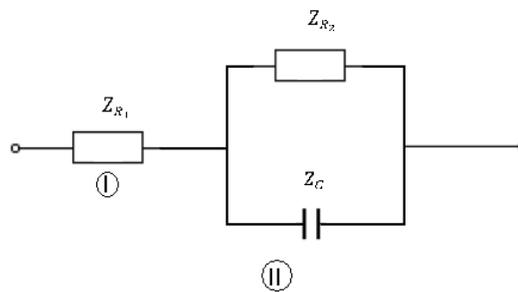


Figura E2. Circuito eléctrico tipo Randles en términos de la impedancia.

El circuito de la figura E-1 puede representarse en términos de la impedancia como se muestra en la figura E-2.:

$$Z_{R_1} = R_1 + j0 \quad \text{E-1}$$

$$Z_{R_2} = R_2 + j0 \quad \text{E-2}$$

$$Z_C = 0 - jX_C \quad \text{E-3}$$

X_c = la reactancia capacitiva.

La impedancia total de la rama II del circuito de la figura E-2 esta dada por la ecuación E-4:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{R_2}} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{E-4}$$

La ecuación E-4 se puede reescribirse como

$$Z = \frac{Z_C Z_{R_2}}{Z_C + Z_{R_2}} \quad \text{E-5}$$

Sustituyendo las ecuaciones E-2 y E-3 en la ecuación E-5, tenemos que:

$$Z = \frac{(0 - jX_C)(R_2 + j0)}{(0 - jX_C) + (R_2 + j0)} \quad \text{E-6}$$

La cual tras efectuar las operaciones indicadas queda:

$$Z = \frac{-jX_C R_2}{R_2 - jX_C} \quad \text{E-7}$$

Aplicando el método de complejos conjugados y simplificando, la ecuación (E-7) puede escribirse así:

$$Z = \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} - j \frac{X_C R_2^2}{R_2^2 + X_C^2} \quad \text{E-8}$$

Tenemos que, la impedancia total del circuito de la figura E-2 es:

$$Z_{total} = Z_{R_1} + Z \quad \text{E-9}$$

Sustituyendo las ecuaciones E-1 y E-8 en la ecuación E-9:

$$Z_{total} = \left(R_1 + \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} \right) - j \left(\frac{X_C R_2^2}{R_2^2 + X_C^2} \right) \quad \text{E-10}$$

De la ecuación E-10 se puede observar que las partes real e imaginaria de la impedancia total están dadas por:

$$Z_{real} = R_1 + \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} \quad \text{E-11}$$

$$Z_{imag} = -\frac{X_C R_2^2}{R_2^2 + X_C^2} \quad \text{E-12}$$

Conociendo la definición de reactancia capacitiva (X_C), resulta:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad \text{E-13}$$

Donde ω es la frecuencia angular, $\omega = 2\pi f$. Sustituyendo la ecuación E-13 en las ecuaciones E-11 y E-12 y simplificando, tenemos que:

$$Z_{real} = R_1 + \frac{R_2}{4R_2^2 \pi^2 f^2 C^2 + 1} \quad \text{E-14}$$

$$Z_{imag} = -\frac{2R_2^2 \pi f C}{4R_2^2 \pi^2 f^2 C^2 + 1} \quad \text{E-15}$$

El diagrama de Nyquist se obtiene de graficar $-Z_{imag}$ vs Z_{real} . El diagrama de Bode es $|Z|$ vs f , donde:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{real})^2 + (Z_{imag})^2} \quad \text{E-16}$$

Por otra parte, el diagrama de Bode para el ángulo de desfasaje (θ) vs f , donde:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z_{imag}}{Z_{real}}\right) \quad \text{E-17}$$

En las ecuaciones (E-14) y (E-15) se puede ver que:

- $Z_{real} \rightarrow (R_1 + R_2)$ cuando $f \rightarrow 0$
- $Z_{real} \rightarrow R_1$ cuando $f \rightarrow \infty$
- $Z_{imag} \rightarrow 0$ cuando $f \rightarrow 0$
- $Z_{imag} \rightarrow 0$ cuando $f \rightarrow \infty$

Lo cual se aprecia en el siguiente diagrama de Nyquist:

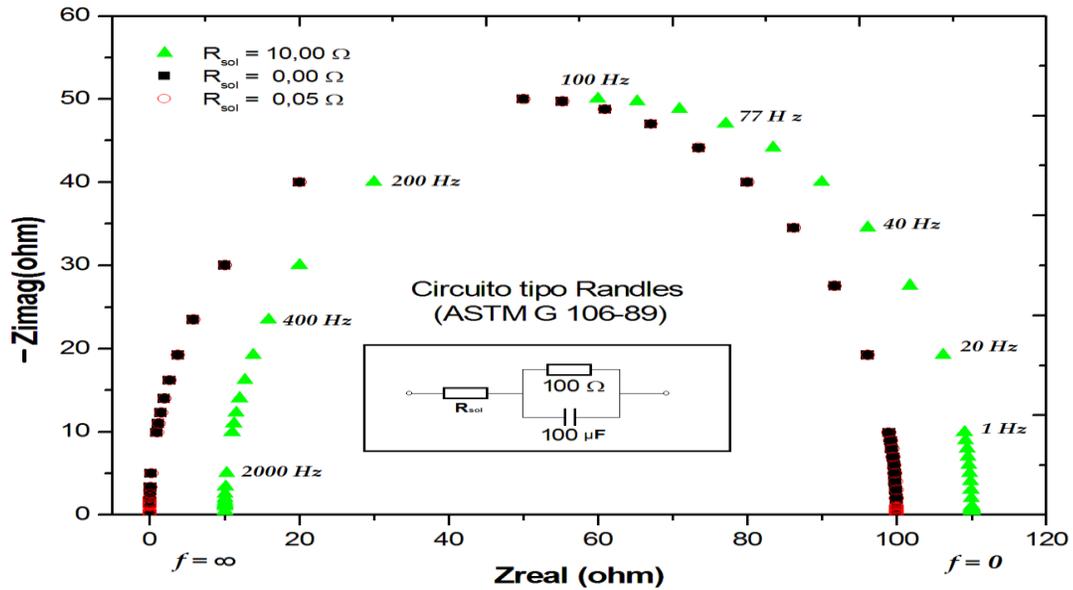


Figura E3. Diagrama de Nyquist.

En el caso del circuito de Randles, R_2 representa la resistencia de transferencia de carga, mientras que R_1 representa la resistencia no compensada, esto es: la resistencia del electrolito, de los cables, etc.[28]

De igual forma, se puede ver de las ecuaciones (E-14), (E-15) y (E-16) que:

$$|Z| \rightarrow R_1 \text{ cuando } f \rightarrow \infty$$

$$|Z| \rightarrow (R_1 + R_2) \text{ cuando } f \rightarrow 0$$

Esto se aprecia en el siguiente diagrama de Bode:

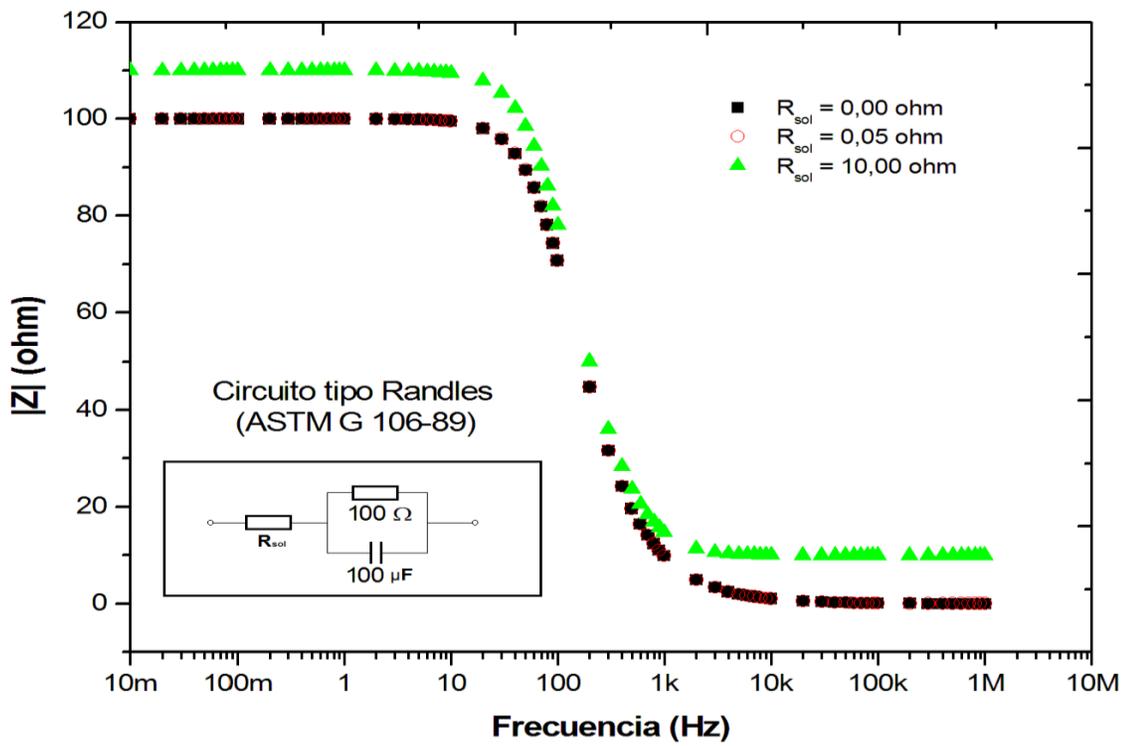


Figura E4. Diagrama de Bode.

Apéndice F.

Medición de la velocidad de corrosión

La conversión de corriente electroquímica a datos de velocidad de corrosión se realiza mediante la ley de Faraday de la electrólisis. Las reacciones electroquímicas producen y consumen electrones, de esta forma la velocidad del flujo de electrones hacia o desde una interface reaccionando es una medida de las velocidades de oxidación y de reducción. El flujo de electrones es convenientemente medido como corriente I , en amperio.

La proporción entre I y la masa reaccionando W , en una reacción electroquímica, está dada por la ley de Faraday de la electrólisis [22]:

$$W = \frac{ItM}{nF} \quad \mathbf{F-1}$$

Donde W es la pérdida de peso del metal; I es la corriente; t es el tiempo; M es el peso atómico del elemento; n es el número de electrones requeridos para oxidar un átomo del elemento en el proceso de corrosión (la valencia del elemento); F es la constante de Faraday. Dividiendo la ecuación F-1 por el tiempo y el área geométrica del electrodo de trabajo, se obtiene la velocidad de corrosión (V_{corr}), la cual está dada por [22]:

$$V_{corr} = \frac{W}{tA} = \frac{i_{corr}M}{nF} \quad \mathbf{F-2}$$

Donde i_{corr} es definida como la densidad de corriente de corrosión igual a I / A . La ecuación F-2, muestra una proporción entre pérdida de masa por unidad de área por unidad de tiempo y densidad de corriente. La constante de proporcionalidad incluye a M / nF y un factor de conversión para las unidades. La ley de Faraday, puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión en términos de velocidad de penetración dividiendo por la densidad del metal o de la aleación:

$$V_{corr} = \frac{K_1 i_{corr} EW}{\rho} \quad \mathbf{F-3}$$

Donde

K_1 es una constante dimensional;

i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

EW es el peso equivalente y es considerado adimensional en estos cálculos

ρ es la densidad del metal o de la aleación en g/cm^3 .

En términos de pérdida de masa, la velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{corr} = K_2 i_{corr} EW \quad \mathbf{F-4}$$

En este caso la velocidad de corrosión está expresada en $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{día}$; K_2 es una constante y es igual a $8.954 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{día}$ [22].

Para la determinación de la velocidad de corrosión se ha establecido un estándar internacional (ASTM G102-89), cuyo objetivo es brindar una guía para la conversión de los resultados de las mediciones electroquímicas [65].

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión en la película magnética de discos duros comerciales.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Jhonattan J. Ramírez Díaz	CVLAC	23 924 249
	e-mail	Jhonattanr12@gmail.com
	e-mail	Jhonattanr@hotmail.com

Palabras o frases claves:

EIS, Corrosión, Tafel, Níquel, Microscopia, Impedancia, Espectroscopia.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

Resumen (abstract):

Este trabajo de investigación tiene como propósito evaluar la velocidad de corrosión de la capa magnética del plato de tres discos duros de distintas marcas comerciales identificadas como SS, HT y WD aplicando técnicas electroquímicas. La observación superficial y la composición química elemental de las muestras fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido y la técnica de difracción de rayos X por dispersión de la energía (EDX). Las probetas fueron sometidas a un proceso de inmersión en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% m/v durante un período de 72, 120 y 168 horas. Cumplido el tiempo de inmersión se realizaron los estudios de potencial a circuito abierto por un tiempo de 30 minutos el cual se tomó como potencial de referencia. Se aplicaron tres técnicas de análisis electroquímico: resistencia de polarización empleando la norma ASMT G59-97, extrapolación de Tafel usando la norma ASTM G3-14 y espectroscopia de impedancia electroquímica usando la norma ASMT G106. Se observó el daño ocasionado por el proceso de corrosión a la película de recubrimiento de las probetas evaluadas empleando un microscopio estereoscópico. Mediante la técnica de resistencia de polarización lineal se determinó que las probetas tienen una resistencia bastante alta del orden de los mega ohm, aumentando su resistencia según el tiempo de inmersión; la probeta SS obtuvo resistencia entre 6,18 MΩ a las 72h, y para las 168h alcanzó el valor de 12,97 MΩ éste el valor más alto de resistencia de polarización. Por la técnica de extrapolación de Tafel se evidenció la característica pasiva que posee el material de estudio, observándose que las probetas evaluadas poseen velocidades de corrosión del orden mmpy disminuyendo con el tiempo de inmersión. Esta tendencia en la disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo se hizo más notable en la probeta SS que tuvo 6,16mmpy, 2,65mmpy y 1,77mmpy a las 72h, 120h y 168h respectivamente. La resistencia de transferencia de carga para cada probeta se determinó usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, observándose que la probeta SS presento una mayor resistencia de transferencia de carga, respecto a las probetas HT y SS. En los tiempos de exposición evaluados no se evidenció corrosión bajo la película, ni bajo la capa que se formó cuando se expone la película a un periodo prolongado de inmersión en un medio agresivo de NaCl al 3,5% encontrándose que la probeta SS es la que mejor comportamiento ofrece al medio salino..

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Yelitza Figueroa de Gil, Ing. M.Sc.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	5 086 078
	e-mail	yelidegil@gmail.com
	e-mail	
Francisco A. Pérez, M.Sc.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	3 845 061
	e-mail	Frperez2@hotmail.com
	e-mail	
Jesús Medina, Dr	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

Colocar fecha de discusión y aprobación:

2018	02	08
-------------	-----------	-----------

Lenguaje: ESPAÑOL

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_JhonattanRamirez.docx	Aplication/word

Alcance:

Espacial: Venezuela

Temporal: X

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Física

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Física

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU Nº 0975

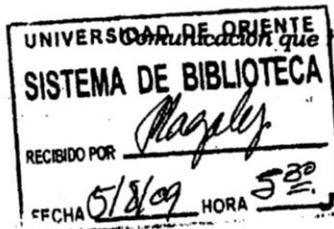
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUMBELE
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

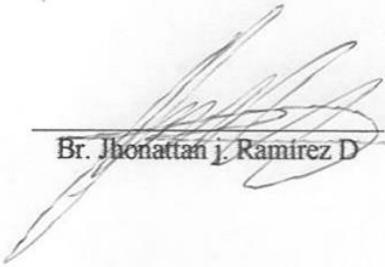
JABC/YGC/marija

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

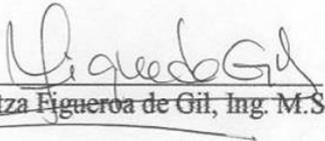
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

Esta hoja tiene que estar personalizada por el autor (e)s



Br. Jhonattan J. Ramirez D



Yelitza Figueroa de Gil, Ing. M.Sc.

Nota: Esta hoja debe ser firmada para ser anexada en el formato Digital. (Scanear)