



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**Desarrollo de un sistema híbrido Zn-polímero
contra la corrosión del aluminio y su
caracterización electroquímica.**

TESIS DE GRADO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Maestro en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

P R E S E N T A:

MARÍA DEL PILAR RODRÍGUEZ ROJAS

Asesor: Dra. Carmina Menchaca Campos

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

CUERNAVACA, MORELOS,

08, 2018

Desarrollo de un sistema híbrido Zn-polímero contra la corrosión del aluminio y su caracterización electroquímica.

Tesis realizada por **(María del Pilar Rodríguez Rojas)** bajo la dirección de la Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos y el Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, aprobada por el comité revisor y aceptado como requisito parcial para obtener el título de:

Maestra en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

COMITÉ REVISOR

Director de tesis: Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Revisor: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

Revisor: Dr. Esteban Martínez Meza

Revisor: Dra. Miriam Flores Domínguez

Revisor: José Gonzalo González Rodríguez

Cuernavaca, Morelos, 28 de agosto de 2018.

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a la Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos y al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, directores de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Especial reconocimiento merece por las sugerencias recibidas del profesor y amigo Dr. Esteban Martínez, con quien me encuentro en deuda por el ánimo infundido y la confianza en mí depositada.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros del Laboratorio de Fenómenos de superficies e Interfases, por su amistad y colaboración.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos.

A todos ellos, muchas gracias.

Dedico...

Este trabajo con mucho cariño a mis padres, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que hoy soy, es un privilegio ser su hija, gracias por todo.

Mis padres.

Humberto Rodríguez Reyes

Dominga Rojas Jiménez

Índice general

Contenido

Justificación	xi
Hipótesis.....	xii
Objetivo general.....	xii
Objetivo específico.....	xii
Resumen.....	xiii
Palabras claves	xiii
Capítulo 1.....	14
Marco teórico.....	14
2.1 Tipos de corrosión	17
2.1.1 Clasificación en base a las condiciones de operación	17
2.1.2 Clasificación en función del tipo de deterioro del metal.	19
2.1.2.1 Corrosión general.....	19
2.1.2.2 Corrosión localizada	20
2.2 Métodos electroquímicos.....	21
2.2.1 Características generales.....	21
2.2.2 Potencial a circuito abierto	23
2.2.3 Curvas de polarización	23
2.2.4 Termodinámica de la corrosión.....	24
2.2.4.1 Diagramas de Pourbaix.....	25
2.2.5 Cinética de la corrosión.....	26
2.2.6 Técnica de ruido electroquímico	27
2.2.6.1 Medición del ruido electroquímico	27
2.2.6.2 Método de análisis: método estadístico.....	28
2.2.7 Índice de localización.....	29
2.2.8 Velocidad de corrosión por ruido electroquímico	29
2.2.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica	30
2.3 Técnicas de caracterización.....	31
2.3.1 Difracción de rayos X.....	31

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	33
2.4 Recubrimientos hidrofóbicos.....	34
Capítulo 3.....	35
Desarrollo Experimental	35
3.1 Materiales y metodología	36
3.1.1 Modificación de la superficie del sustrato.....	37
3.1.2 Reducción de los iones zinc	38
3.1.3 Preparación de las muestras para la caracterización electroquímica.....	40
3.1.5. Preparación de las muestras con polímero para la exposición al medio corrosivo.	42
3.2. Conductividad térmica	42
Capítulo 4.....	44
Resultados y discusión.....	44
4.1. Análisis de las mediciones de polarización	45
4.2. Decorado de zinc.....	48
4.3. Resultados de rayos X.....	55
4.4. Conductividad térmica	56
4.6. Evaluación electroquímica del sistema híbrido.....	58
4.6.1. Ruido electroquímico	58
4.6.2. Análisis estadístico de la resistencia de ruido (Rn)	68
4.6.3. Impedancia.....	74
4.7. Caracterización por SEM después del ataque químico.....	80
Conclusiones	87
Bibliografía	88

Índice de figuras

Figura 1 Diagrama de Pourbaix para el Aluminio a 25°C.	25
Figura 2 Proceso de limpieza de las probetas, antes de las pruebas electroquímicas.	37
Figura 3 Arreglo convencional de tres electrodos en celda electrolítica de vidrio de 4 bocas con chaqueta.....	40
Figura 4 Arreglo de cuatro electrodos en celda electroquímica de acrílico para caracterización electroquímica.....	41
Figura 5 curvas de polarización en ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y cloruro de sodio al 3%.	46
Figura 6 Imágenes que muestran la morfología del sustrato de aluminio después de la inmersión en el medio corrosivo, a) Sin corroer, b) H ₂ SO ₄ a 0.1M con 3% de NaCl, c) H ₂ SO ₄ a 1M y d) 3% NaCl.	47
Figura 7 Curvas de polarización de aluminio en diferentes baños de zinc.	49
Figura 8 Se muestran las pruebas potencioestáticas a 25 °C a -1000 mV durante un tiempo de 25 min.	50
Figura 9 Imágenes (a y b) muestran la morfología general, (c) la morfología a detalle y (d) análisis elemental del recubrimiento sin cloruros.....	51
Figura 10 imágenes (a y b) generales, (c) detalle y (d) análisis elemental de la morfología del recubrimiento a 0.1M ZnO.....	52
Figura 11 imágenes (a y b) generales, (c) detalle y (d) análisis elemental de la morfología del recubrimiento a 0.5M ZnO.....	53
Figura 12 Las imágenes (a, b y c) muestran la morfología y (d) análisis elemental del recubrimiento a 1M de ZnO.....	54
Figura 13 Resultados de rayos-X del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones.	56
Figura 14 Conductividad térmica del aluminio y del sistema aluminio-PTES.....	57
Figura 15 En la gráfica (a) se presentan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y del polímero, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, al de la inmersión.....	59
Figura 16 La imagen (a) muestra el grafico de voltaje Vs tiempo y la imagen (b) muestra la densidad espectral de voltaje, al tiempo de la inmersión.	61
Figura 17 En la gráfica (a) se representan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y del polímero, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, 24 horas después de la inmersión.	63
Figura 18 La imagen (a) muestra el grafico de voltaje Vs tiempo y la imagen (b) muestra la densidad espectral de voltaje, 24 horas después de la inmersión.....	64
Figura 19 En la gráfica (a) se representan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, la imagen (c) el grafico de voltaje Vs tiempo y la imagen (d) el espectro, 960 horas después de la inmersión.	65

Figura 20 En la imagen (a) se muestra la variación de la densidad de corriente y (b) del potencial de los sistemas.	67
Figura 21 En la gráfica (a) se muestra el índice de localización y (b) la resistencia al ruido de los sistemas de aluminio, aluminio-zinc y aluminio-zinc-polimero en el tiempo.	73
Figura 22 Las imágenes (a) muestran los diagramas de Nyquist del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el diagrama de Bode a de los mismos sistemas a 0 horas de inmersión.	75
Figura 23 La imagen (a) muestra los diagramas de impedancia del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el módulo y el ángulo de fase de la impedancia de los mismos sistemas, 24 después de la inmersión.	76
Figura 24 La imagen (a) muestra los diagramas de impedancia del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el módulo y el ángulo de fase de la impedancia de los mismos sistemas, 960 horas después de la inmersión.	77
Figura 25 circuitos equivalentes para describir el comportamiento electroquímico de los sistemas señalados.	78
Figura 26 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del sustrato de aluminio después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.	80
Figura 27 Las imágenes (a y b) muestran la morfología del recubrimiento de zinc a 0.1M de zinc después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.	81
Figura 28 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento de zinc a 0.5M después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.	82
Figura 29 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento y el detalle a 1M de zinc después de la exposición en solución salina al 3%, y (c y d) el análisis elemental de la misma.	83
Figura 30 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento polimérico después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.	84
Figura 31 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento zinc-polímero después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.	85

Índice de tablas

Tabla 1 Composición química del aluminio.....	36
Tabla 2 valores de Conductividad Térmica obtenidos de ambas muestras, comparado con el valor de la literatura.	58
Tabla 3 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del aluminio en solución salina al 3%.....	69
Tabla 4 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 0.1M en solución salina al 3%.	70
Tabla 5 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 0.5M en solución salina al 3%.	70
Tabla 6 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 1M en solución salina al 3%.....	71
Tabla 7 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-PTES en solución salina al 3%.	72
Tabla 8 Valores del indice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc-PTES en solución salina al 3%.....	72
Tabla 9 Parámetros circuito equivalente de metales y recubrimientos en solución salina al 3%, en condiciones estáticas al tiempo de inmersión.	79
Tabla 10 Parámetros circuito equivalente de metales y recubrimientos en solución salina al 3%, en condiciones estáticas a 24 horas después de la inmersión.....	79

Justificación

El aluminio (Al) es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre. Debido a su peso ligero, buena conductividad eléctrica y térmica, el Aluminio se aplica en una amplia gama del área industrial. Sin embargo, con la alta actividad química es fácil de corroer, esto limita a su potencial de aplicación. (Wang, 2015). La causa fundamental de la corrosión por picaduras se atribuye a la ruptura localizada de la película pasiva formada, lo que produce una disolución del material.

Debido a esta situación en el presente trabajo se ha propuesto un recubrimiento híbrido con el fin de incrementar el tiempo de vida útil, tratando de no ocasionar un detrimento en sus propiedades mecánicas (Raicho Raichev, 2007).

El recubrimiento híbrido consiste en formar un par galvánico entre el zinc y el aluminio, debido a que el potencial del zinc que es más electronegativo con respecto al del aluminio en un medio neutro con iones cloruro. Después se colocara sobre el sustrato de aluminio con zinc un recubrimiento polimérico hidrofóbico, para retardar el proceso de corrosión. La producción de películas delgadas es un campo tecnológico con muchas aplicaciones para la elaboración de materiales con nuevas propiedades así como la protección de los metales tradicionales. La combinación de diferentes materiales y revestimientos se combinan para producir materiales híbridos con características específicas.

Hipótesis

El híbrido Zn-polímero aplicado sobre la superficie del aluminio disminuirá el grado de corrosión para prolongar el tiempo útil del metal en condiciones atmosféricas en presencia de iones cloruro.

Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es proporcionar al aluminio una resistencia permanente al desgaste, a la descomposición electrolítica y al contacto con la atmósfera corrosiva.

Objetivo específico

- Obtener un recubrimiento protector en forma de película delgada sobre el aluminio, reduciendo zinc en sitios localizados del metal bajo estudio.
- Evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento híbrido en un medio salino.

Resumen

En este trabajo se estudió un recubrimiento hidrofóbico con nuevas propiedades para ser utilizado como protección contra la corrosión del aluminio.

Se discuten los resultados obtenidos de la resistencia a la corrosión en la simulación de condiciones atmosféricas en presencia de iones Cl^- del polímero hidrofóbico antes y después de ser modificado el sustrato metálico con recubrimiento de zinc; se evaluó la caracterización electroquímica en función del tiempo.

Se estudió la susceptibilidad del aluminio 1100, a la corrosión por picado, así como la del sustrato con recubrimiento de zinc, mediante las técnicas ruido electroquímico e impedancia en ambientes similares a las condiciones de trabajo del aluminio.

Las series de tiempo en ruido electroquímico demostraron que es posible asociar diferentes secuencias a diferentes tipos de corrosión y detectar eventos de picado, apoyado por la micrografía mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras claves

Corrosión, ruido electroquímico, aluminio, zinc, PTES, impedancia, solución salina, polímero hidrófobo, conductividad térmica, sistema híbrido.

Capítulo 1

Marco teórico

Introducción

Hoy en día la conservación de los metales es de suma importancia debido a que representan el insumo más importante en la construcción de maquinaria, infraestructura industrial, equipamiento, medios de transporte, etc.

Sin embargo, los metales sufren cambios y transformaciones debido a su interacción con el medio ambiente natural o de servicio, donde están expuestos a una o varios agentes agresivos, lo que destruyen gradualmente al metal. Las pérdidas por corrosión están calculadas en 50% de las pérdidas económicas de un país, que se aproximan a un total del 4 al 6% del producto interno bruto (PIB). (Muñoz Ledo, 2002)

Un factor que afecta en los metales es la corrosión atmosférica, caracterizada por el complejo de parámetros climáticos dados por la temperatura, agua, suelo, humedad y agentes contaminantes. (Sibaja, Diciembre, 2009).

Los análisis muestran que los daños por corrosión pueden disminuir aplicando métodos apropiados de protección para modificar el sistema de corrosión, preservando la integridad de los metales. Las modificaciones pueden contemplar tratamientos aplicando inhibidores sobre la superficie del metal con recubrimientos metálicos, de pintura, de conversión química o protección electroquímica adecuada (protección anódica o protección catódica).

Algunas tecnologías, pese a tener una serie de ventajas, muestran también algunas limitaciones en cuanto diferentes aspectos. Particularmente, el que muestren porosidad, permite que cuando deben responder ante medios corrosivos, pueda darse un mayor nivel de ataque a través de dicha porosidad. (Palacios Sanguesa, 2006).

Uno de los metales más utilizados en la industria es el aluminio (Al). El aluminio es termodinámicamente muy activo, debido a su potencial estándar negativo, que está relacionado con el gran exceso de energía libre de Gibbs, por lo que inmediatamente se corroe una vez que es producido.

Una vez corroído el aluminio forma productos de corrosión con los cuales se protege de los elementos del medio ambiente, debido a la formación de una delgada capa y transparente de un óxido hidratado de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que se adhiere tenazmente al metal, cuya porosidad es muy baja. Sin embargo esta capa puede ser destruida en presencia de iones cloruro en el medio ambiente, cuya acción desarrollará corrosión localizada (picadura). Por esta razón se han propuesto diversos métodos con el fin de incrementar el tiempo de vida útil del metal, preservando sus propiedades mecánicas. (Raicho Raichev, 2007)

Existe además, la necesidad de mejorar los sistemas de protección de metales contra la corrosión, así como la creación de una nueva generación de materiales que cumplan con las normas y regulaciones ambientales a un bajo costo o al menos altamente competitivos.

Estudios electroquímicos previos han demostrado que un polímero relativamente común, puede disminuir la corrosión (Jones, 1996). Por ello, en el presente trabajo, se pretende generar un sistema híbrido aluminio-zinc-polímero contra la corrosión del aluminio en medio neutro con iones cloruro (Cl^-), los cuales desarrollan corrosión localizada. El sistema se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), Rayos-X y mediante técnicas electroquímicas (impedancia y ruido electroquímico).

A pesar de que los recubrimientos modificados se han empleado en la industria automotriz y aeronáutica con éxito para mejorar la protección anticorrosiva, resultaría de mucho interés tener información acerca del efecto producido por la adición de zinc, especialmente si se trata de materiales que sean menos contaminantes (Groover, 2007).

Los metales experimentan cambios y transformaciones, debido a su interacción con el medio ambiente natural o de servicio, donde están expuestos a una o varias condiciones agresivas, que destruyen el metal gradualmente, convirtiéndolo en producto de la corrosión. La corrosión se define como un proceso espontáneo de degradación de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea, como resultado de la cual ocurren cambios en las propiedades del metal, que puede conllevar a su destrucción y pérdida de funcionalidad. (Raicho Raichev, 2007)

2.1 Tipos de corrosión

La clasificación de los procesos de corrosión se puede hacer considerando las condiciones bajo las cuales se desarrolla según el carácter de la destrucción del metal.

2.1.1 Clasificación en base a las condiciones de operación.

Pueden distinguirse los siguientes tipos de corrosión:

1. Corrosión en gases: cuando el metal está expuesto en ambientes de gases en ausencia completa de humedad, lo que ocurre eventualmente a altas temperaturas.
2. Corrosión en medios no electrolitos: la que ocurre cuando los metales están expuestos a medios líquidos orgánicos no polares.

Estos dos tipos de corrosión obedecen el mecanismo de la corrosión química, mientras los siguientes casos forman parte de los procesos de corrosión de naturaleza electroquímica.

3. Corrosión atmosférica: corrosión que ocurre cuando el metal se encuentra expuesto a la atmósfera terrestre, caracterizada por el complejo de parámetros climáticos dados por la presencia de una capa húmeda de electrolito, formada en la superficie del metal, debido a procesos de condensación, precipitaciones pluviales, rocío, nieblas o nieve. El tiempo durante el cual está cubierta con una capa de electrolito, se denomina tiempo de humectación.

Este es el caso más difundido de corrosión, ya que la mayor parte de las estructuras metálicas e instalaciones están en servicio bajo condiciones atmosféricas. Por ejemplo, la formación de herrumbre en construcciones metálicas como puentes, columnas, edificios de concreto reforzado, medios de transporte terrestres, marinos o aéreos, equipos e instalaciones industriales, monumentos históricos, etcétera.

4. Corrosión en electrolitos: corrosión que sufren los metales al estar expuestos a soluciones acuosas de sustancias que forman electrolitos tales como: ácidos, bases, sales, agua de mar, agua dulce, etcétera. Dependiendo del medio, la corrosión es algunas veces denominada ácida, alcalina marina, en aguas, etcétera.
5. Corrosión de contacto (corrosión galvánica, corrosión bimetálica): proceso electroquímico que resulta del contacto de metales de diferente naturaleza. Por ejemplo, la corrosión de piezas metálicas de acero en contacto directo con las de cobre en condiciones atmosféricas, en suelo húmedo, en agua de mar, o tuberías de acero galvanizado para transporte de agua en contacto directo con llaves de cobre o bronce, o alambres de aluminio en contacto con tornillos de acero galvanizado, etcétera.
6. Corrosión bajo tensión: corrosión de metales, como resultado de la acción conjunta del ambiente corrosivo y de una deformación del metal, resultante de fuerzas/tensiones residuales o aplicadas. La corrosión bajo fuerza/tensión puede conllevar a la formación de fisuras y micro-grietas, en la presencia de tensiones estáticas de estiramiento. Cuando la deformación mecánica aplicada sobre el metal es cíclica, en presencia de tensiones que cambian su dirección, el fenómeno resultante se conoce como corrosión por fatiga.
7. Corrosión por erosión: corrosión de metales, resultante de la acción conjunta de la corrosión y la erosión, en presencia de un efecto de fricción por parte del mismo ambiente corrosivo u otros cuerpos sólidos. Este es el caso más común de corrosión que sufre el cuerpo metálico de las bombas o tuberías que transportan líquidos a alta velocidad, así mismo, líquidos que contienen partículas abrasivas en forma de suspensión. Al dañar la superficie metálica,

está se hace más rugosa, con más defectos, lo que acelera el proceso de corrosión.

Cuando el metal tiene un tipo de protección temporal contra la corrosión, por ejemplo un recubrimiento metálico, este se desgasta por la acción abrasiva y disminuye su vida útil y el metal base sufre corrosión.

8. Corrosión por cavitación: fenómeno resultante de la acción conjunta de corrosión y cavitación, como fuerza actuando en forma de golpes ejercidos por parte del ambiente corrosivo.
9. Corrosión en hendiduras: corrosión que se desarrolla en aberturas muy estrechas, hendiduras o grietas en el metal o entre dos superficies de contacto (metal/metal o metal/no metal), llenas de electrolito, donde preferentemente se desarrolla corrosión localizada.
10. Corrosión bacteriana: corrosión microbiana debida a la acción de bacterias u otros microorganismos. Esta corrosión de metales ocurre en suelos o medios acuosos, principalmente con la participación de sustancias agresivas y la actividad de microorganismos.

2.1.2 Clasificación en función del tipo de deterioro del metal.

Se distinguen los siguientes tipos de corrosión:

2.1.2.1 Corrosión general

Cuando la corrosión procede sobre la superficie metálica expuesta a un ambiente corrosivo. Esta es la corrosión de los aceros al carbón, aceros inoxidable entre otros.

La corrosión generalizada (Mellán, 1976) puede presentar dos tipos de ataque:

- Corrosión uniforme: corrosión general que progresa con una rapidez aproximadamente igual en cada punto de la superficie del metal, que está expuesto en contacto con un ambiente corrosivo.
- Corrosión no uniforme: cuando se desarrolla con rapidez 4de corrosión distinta en diferentes áreas de la superficie metálica.

2.1.2.2 Corrosión localizada

Corrosión que se desarrolla en sitios discretos, ocupa lugares determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo. Este tipo de corrosión se manifiesta con diferentes formas:

- (a) Manchas: la corrosión se extiende en áreas relativamente grandes, pero no desarrolla mucho en la profundidad.
- (b) Grietas: la corrosión ocupa áreas pequeñas, desarrollándose en la profundidad.
- (c) Puntos: la corrosión se presenta en forma de puntos, con diámetro de 0.1 a 2 mm. En puntos muy finos se presentan picaduras, como corrosión que ocurre en pequeñas áreas de la superficie del metal, cavidades o pequeño orificio y los puntos de ataque se desarrollan parcialmente hacia el interior del metal. Este es el caso típico de la corrosión del aluminio en ambientes húmedos, en presencia de iones de cloruro en regiones costeras.
Generalmente este tipo de corrosión es provocada por la presencia de ciertos iones específicos.
- (d) Corrosión intergranular: corrosión localizada que se desarrolla en los bordes de los granos de un metal o en su vecindario inmediato, promoviendo una pérdida significativa de resistencia mecánica y plasticidad del metal (Fontana, 1963).
- (e) Corrosión con agrietamiento: formación de grietas en el metal, bajo la acción conjunta de un ambiente corrosivo, y la presencia de tensiones mecánicas de estiramiento.

Este tipo de destrucción puede ser:

- Intergranular: cuando la grieta formada se extiende por lo largo de las fronteras entre los granos.
 - Transgranular: cuando la grieta se extiende a través de los granos.
- (f) Corrosión bajo depósito: corrosión asociada con la presencia de un depósito de productos de corrosión y otras sustancias, la cual se desarrolla por debajo de éste o en un vecindario inmediato.

(g) Corrosión filiforme: corrosión que ocurre por debajo del recubrimiento, en forma de hilos finos o filamentos ramificados. La corrosión se desarrolla de manera preferencial, iniciando desde la superficie del metal.

(h) Corrosión selectiva: corrosión de aleaciones, cuyos diferentes metales constituyentes reaccionan en proporciones distintas que sus proporciones en el metal. Este tipo de corrosión se puede dividir en dos categorías:

- Corrosión selectiva estructural, durante la cual se corroe preferencialmente una fase de una aleación heterogénea.
- Corrosión selectiva de componente en la cual sufre ataque de corrosión de modo preferencial en uno de los componentes de la aleación.

2.2 Métodos electroquímicos

2.2.1 Características generales

La corrosión electroquímica es un procesos espontaneo de destrucción de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que incluye un electrolito. Como resultado de esto, en dos procesos ocurren los fenómenos de oxidación del metal, generando sus iones y la reducción del agente oxidante, el cual forma parte del ambiente corrosivo y cuyas velocidades dependen principalmente, del potencial del metal el cual representa la energía libre de Gibbs y la concentración de la sustancia oxidante respectivamente. La corrosión electroquímica es la causa de destrucción de metales expuestos a condiciones atmosférica, suelo distintos electrolitos acuosos y no acuosos. (Fernández, 1989)

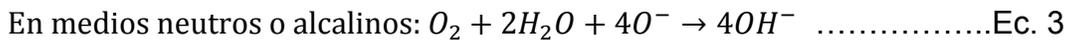
Las particularidades específicas de la corrosión electroquímica son las siguientes:

1. La interacción del metal con el electrolito que lo rodea da como resultado dos reacciones electroquímicas independientes, también llamadas semireacciones:
 - Anódica: reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas positivas (iones cationes), del conductor electrónico o metal hacia el electrolito. Así, el metal al oxidarse se destruye por corrosión mediante un

proceso irreversible formando iones, los cuales al reaccionar con el oxígeno y el agua forman productos de corrosión. La reacción anódica es una reacción de oxidación Ecuación 1:



- Catódica: reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas negativas (iones aniones), del conductor electrónico o metal hacia el electrolito. La reacción catódica es de reducción. En ella pueden participar moléculas neutras (O₂, por ejemplo). A veces estos iones y moléculas son llamadas depolarizadores y al aceptar electrones en la superficie metálica, previamente liberados durante la reacción, se reducen Ecuaciones 2 y 3:



Las reacciones anódica y catódica son reacciones electroquímicas conjugadas, relacionadas con el balance de cargas eléctricas: los electrones liberados durante la oxidación del metal, son aceptados por el depolarizador que se reduce. Es necesario notar que los iones metálicos formados, al pasar por el electrolito no están en forma libre sino solvatados, ya que están rodeados por las moléculas del solvente y otros iones presentes, formándose así una esfera alrededor de los iones metálicos (Feliu, 1984).

La velocidad de la reacción de oxidación depende del potencial electroquímico del metal y por lo tanto, en general el proceso de corrosión depende también de su valor. Esta particularidad es muy importante, ya que posibilita controlar el proceso de corrosión actuando sobre el valor del potencial.

Las semireacciones anódica y catódica ocurren en forma localizada, en diferentes áreas de la superficie del metal, llamados ánodos y cátodos, respectivamente. De tal manera que, la demarcación de los dos tipos de reacciones permite a éstas

localizarse en sitios que son más favorables energéticamente, de las estructuras metálicas.

La pérdida de masa del metal se manifiesta principalmente en las áreas anódicas de la superficie metálica.

2.2.2 Potencial a circuito abierto

Cuando un metal se sumerge en un electrolito, como resultado del intercambio de cargas eléctricas en la interface del metal y la solución electrolítica, como por ejemplo, transporte de cationes desde el metal hacia el electrolito y viceversa, o la adsorción de iones o moléculas polares sobre la superficie, surge un salto de potencial, llamado potencial del electrodo (P.E.). Su valor absoluto no se puede calcular ni medir. Por lo tanto, para determinar el valor P.E. es necesario armar una celda de trabajo de un electrodo y otro electrodo de referencia (E.R.), sumergirlos en el mismo conductor iónico y medir el voltaje del circuito externo así formado.

Este voltaje se reconoce también como fuerza electromotriz (fem). Los valores de los electrodos son medidos habitualmente con respecto del valor del electrodo de hidrógeno saturado. (Raicho Raichev, 2007)

2.2.3 Curvas de polarización

La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio que se da en el potencial de corrosión (E_{corr}) entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. El desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización η , Ecuación (4).

$$\eta = E - E_{corr} \dots \dots \dots \text{Ec.4}$$

Al estudiar en físicoquímica la cinética de las reacciones químicas o electroquímicas, se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por

una barrera de potencial que separa el estado inicial del final. En las reacciones electroquímicas, las de corrosión entre ellas, se pueden modificar tales barreras, la velocidad del proceso, por tanto, mediante variaciones del potencial de electrodo, es decir, polarizándolo (Galvele, 1979).

En los valores de las barreras de potencial intervienen varios componentes individuales, los más significativos, en corrosión son:

- Polarización por activación, η_a .
- Polarización por concentración, η_c .
- Polarización por resistencia, η_r .

Los distintos tipos de polarización condicionan las etapas parciales del proceso de corrosión. En toda reacción de corrosión intervienen un cierto número de etapas en serie, la más lenta es la velocidad del proceso global. Tales etapas, para un proceso simple son:

- 1.- Generación de cationes y electrones en la interface metal–electrolito, en las áreas anódicas de las pilas locales.
- 2.- Absorción y disociación de las moléculas de oxígeno, seguida de una ionización por medio de los electrones liberados en la reacción.
- 3.- Transporte de los productos de reacción, Me^{++} y OH^- , hacia el seno de la solución y de los reactantes, moléculas de oxígeno, en sentido contrario, a través de la capa de tránsito o difusión que rodea el electrodo. (Fernández, 1989)

2.2.4 Termodinámica de la corrosión.

Para que un metal experimente corrosión, un requisito indispensable es que la termodinámica muestre que dicha reacción es favorable, es decir $\Delta G = -nFE$. Por tanto el potencial de equilibrio de la celda de corrosión debe ser positivo. Habrá que ver si los procesos en las condiciones de trabajo, tienen el potencial adecuado para que la reacción global se produzca. Se debe conocer la concentración de iones metálicos si es que se liberan en disolución, la del oxígeno disuelto (si es que es este el gas que se reduce), el pH (pues los potenciales de

todas las posibles reducciones están relacionadas con el pH). Además si hay posibilidad de que el metal forme complejos en el medio, hay que tener en cuenta que conocerlo, pues la corrosión habitualmente aumenta. La mejor manera de estudiar los aspectos termodinámicos de la corrosión es a través de los diagramas de Pourbaix. En la figura tenemos el correspondiente al Al. (corrosion-doctors.org, 2017).

2.2.4.1 Diagramas de Pourbaix

El diagrama de Pourbaix (figura 1), se utiliza para determinar los límites de estabilidad de un metal. Un proceso que está por debajo de la del oxígeno línea (b) supone que éste puede provocar la oxidación correspondiente. Igualmente con la línea (a) del hidrogeno.

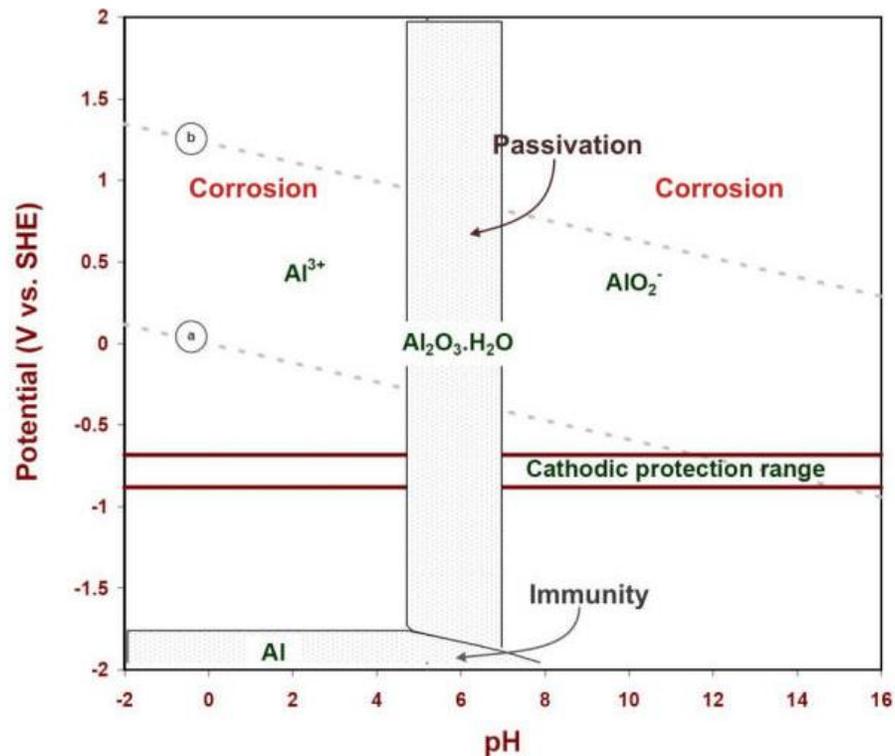


Figura 1 Diagrama de Pourbaix para el Aluminio a 25°C.

Por tanto, la termodinámica muestra que la corrosión es favorable es prescindible, pero no suficiente. De hecho, desde un punto de vista termodinámico, no podríamos explicar, por ejemplo, que quedara algo de cobre en el mundo. Estos

diagramas pueden ser utilizados para el cálculo de la intensidad de corriente. (Fernández, 1989), (Pourbaix M. , 1987).

2.2.5 Cinética de la corrosión.

El aspecto importante que queda por considerar es la cinética del proceso. (corrosion-doctors.org, 2017). Como en cualquier proceso electroquímico, la rapidez de corrosión está dada por la corriente. Sin embargo, muchas veces nos referimos a la rapidez de corrosión en unidades de masa por unidad de área por unidad de tiempo.

En cuanto a la corriente de corrosión, estará limitada por el paso más lento de toda la secuencia de etapas que tiene lugar. Las posibles son:

- La transferencia electrónica en el ánodo.
- El transporte de especies a través de la capa difusiva..
- La transferencia electrónica en el cátodo.

En el caso de la corrosión, el área disponible es fundamental. Hay que entender que la corriente neta es cero. Pero se define la corriente de corrosión como la corriente cuando se alcanza un estado estacionario.

Cuando se rompe dicho equilibrio, la ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer. Ecuación.5, cuya forma matemática es:

$$i_t = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)} \right] \dots\dots\dots \text{Ec.5}$$

Dónde:

i_0 = densidad de corriente de intercambio.

R = constante de los gases.

T = temperatura.

n= número de electrones en el proceso.

F= constante de Faraday.

α y β = coeficientes de transferencia.

η = sobre potencial.

El término $e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)}$ corresponde a la corriente catódica y el término $e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)}$ para la corriente anódica.

Esta ecuación se puede representar como voltaje en función de corriente. Cuando se rompe dicho equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo se aprecia instrumentalmente una corriente externa, resultante de la suma algebraica de las correspondientes a los procesos parciales.

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límite, que se corresponden con las rectas de Tafel y el llamado método de resistencia de polarización una estimación de i_{corr} (M.G. Fontana, 1978), .

2.2.6 Técnica de ruido electroquímico

El estudio del ruido electroquímico se trata de oscilaciones en el potencial y corriente electroquímica. El en potencial se define como oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención y análisis de la información. (Llongueras, 2001).

2.2.6.1 Medición del ruido electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente idéntico. El ruido en corriente se obtiene

midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos y de un solo electrodo bajo control potencioestático (Uruchurtu-Chavarín, 1997).

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia del ruido electroquímico ecuación [6].

$$Rn = \frac{dv}{dc} \dots\dots\dots Ec.6$$

Donde Rn es la resistencia en ruido, dv es la desviación estándar del potencial y dc es la desviación estándar de la corriente.

Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga cinética electroquímica, o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas (J.M. Sánchez-Amaya, 2009).

2.2.6.2 Método de análisis: método estadístico

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente. La media o promedio es el más común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés de corrosión localizada.

La varianza de una señal depende del intervalo de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia de ruido. Se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. La varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado.

La desviación estándar es la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente la misma. La raíz cuadrática media (rms) es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente, y a través de rms se puede caracterizar el comportamiento del material metálico bajo diferentes condiciones de corrosión (Llongueras, 2001) y (Hellmut Sarmiento Klapper, 2007).

2.2.7 Índice de localización

Una relación utilizada comúnmente como índice o grado de corrosión localizada es el coeficiente de variabilidad, que determina el índice de localización (IL) Ec. 7 dado por

$$IL = \frac{\sigma_i}{i_{rms}} \dots \dots \dots \text{Ec.7}$$

Dónde:

σ_i → Desviación estándar de la corriente.

i_{rms} → Raíz cuadrada o valor medio de la corriente.

Un valor de este índice de localización (IL) entre 0.001 y 0.01 indica corrosión generalizada, 0.01 y 0.1 corrosión mixta y 0.1 y 1 corrosión localizada.

2.2.8 Velocidad de corrosión por ruido electroquímico

La densidad de corriente de corrosión se puede medir por cualquier técnica electroquímica, por lo cual a partir de la resistencia de ruido, R_n , es posibles determinar la densidad de corriente de corrosión, mediante la siguiente ecuación 8:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_n} \dots \dots \dots \text{Ec.8}$$

Y con ello evaluar la velocidad de corrosión de la misma forma que se haría mediante la resistencia de polarización, R_p , obtenida mediante métodos de corriente continua.

La determinación de la velocidad de corrosión (CR), Ecuación 9 se realiza mediante la expresión:

$$CR = K \frac{i_{corr}}{\rho} EW \dots\dots\dots Ec.9$$

Donde:

K→ constante expresada en diferentes sistemas de unidades.

ρ → es la densidad del metal o aleación utilizada.

i_{corr} → es la densidad de corriente.

EW→ es el peso equivalente del metal o aleación utilizado.

Para la determinación de la velocidad de corrosión se ha establecido

2.2.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El método de impedancia permite estudiar el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión más completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. Es el método electroquímico más utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (ca) que se aplica a un electrodo (meta en corrosión), obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión) y también se puede usar para calcular la velocidad de corrosión (Sagués, 1993).

Una importante ventaja de esta técnica de impedancia es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Para llevara a cabo una medición puede emplearse un voltaje ± 10 mV y un intervalo de frecuencia 0.01 Hz a 10 KHz.

Cuando se usa una señal de corriente alterna sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es más compleja que la de un simple resistor. Así este método es capaz de diseñar cada una de las contribuciones resistivas y capacitivas del sistema.

- Hay dos gráficas de Bode de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (θ).

- Componente real de la impedancia total (Z') y componentes imaginaria de la impedancia total (Z'').

Se entiende por respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico al espectro formado por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencia. Las presentaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

- Diagrama de Nyquist.
- Diagrama de Bode.

El diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple, también es conocido como diagrama de impedancia en plano complejo y son curvas semicirculares o funciones de varios semicírculos. En este caso se grafica el componente imaginario de la impedancia (Z'') contra el componente real de la impedancia (Z') para cada frecuencia a la que se aplicó la señal sinusoidal de voltaje, dando como resultado una semicircunferencia sobre el eje de la resistencia.

El diagrama de Bode representa la variación de la impedancia real contra la frecuencia graficada en coordenadas log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales, mientras que los capacitores presentan pendientes negativas y los inductores pendientes positivos. (Uruchurtu-Chavarín J. &.R., 2011)

2.3 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización nos ayudan para caracterizar un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente cómo está constituida químicamente como en la superficie y que transformaciones sufre a consecuencia de una reacción química por ejemplo.

2.3.1 Difracción de rayos X

Históricamente, la cristalografía fue una ciencia natural, auxiliar de la mineralogía. Actualmente, constituye una de las partes fundamentales de la física del estado sólido y es una piedra angular de la química moderna. A principios de siglo, los estudios (morfológicos) trataban de manera exclusiva acerca de las propiedades

de los cuerpos cristalinos y en particular, de una de ellas; la tendencia de estos materiales para adoptar formas poliédricas.

El estudio de los cristales con rayos X (1912) marca un hito en los objetivos de la cristalografía. Así, los químicos y los físicos encontraron en la difracción de rayos X una herramienta de gran importancia para investigar las estructuras moleculares y cristalinas.

La técnica de caracterización por difracción de rayos X, ya sea que se trate de polvos cristalinos o amorfos. Es decir, un fenómeno periódico, interfiere con otro fenómeno periódico o parcialmente periódico.

Para determinar los compuestos presentes en un sólido, primero hay que determinar los elementos que lo constituyen, ya sea por absorción atómica, por activación neutrónica, entre otros. Esta técnica de caracterización depende de la disposición de los átomos en el espacio. Hay que resaltar que la difracción de rayos X, en particular, depende de la cristalografía del material.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. A cada uno de estos electrones se le puede considerar como un oscilador separado; su amplitud es muy débil si se le compara con la onda incidente, pero todas estas fuentes coherentes interfieren entre sí para dar una onda resultante correspondiente al átomo.

El punto esencial es que la onda que se difracta en el primer plano cristalino recorre una distancia menor que la difracta en el segundo plano, y esa diferencia de trayectorias es igual a $AB + BC$. Para que la interferencia sea constructiva, es decir, para que se observe un pico de difracción en el difractograma, la diferencia de recorrido debe de ser igual aun numero entero de veces la longitud de onda de la radiación (Corona, 2010).

Estos requisitos se resumen en la siguiente ecuación 10:

$$2d \sin \theta = n\lambda ; (n = 1,2,3 \dots) \dots\dots\dots \text{Ec.10}$$

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) esta generalmente recubierta con una capa muy fina anódica de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica.

Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas:

- Electrones retrodispersados.
- Electrones secundarios.

Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas.

El microscopio, se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones retrodispersados: con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersa: detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

La aplicación del SEM es múltiple y muy útil donde otros análisis y ensayos comunes en los laboratorios tradicionales de construcción no pueden llegar.

Otra de las ventajas del SEM es la escasa porción de muestra que se necesita para el análisis, lo que lo convierte en un ensayo no destructivo. (FERNÁNDEZ, 2017).

2.4 Recubrimientos hidrofóbicos.

Los materiales hidrofóbicos cuentan con esta peculiar propiedad de auto limpieza, rechazan una disolución acuosa o electrolito, y se basan en el efecto “loto”, en el que se observa que el ángulo de contacto entre sustrato y líquido es mayor a 90° . Sin embargo, gracias al uso de la nanotecnología, se han podido desarrollar nuevos recubrimientos que generan ángulos de contacto mayores a los 150° (en escala nanométrica), en los que se maximiza el efecto de la tensión superficial y convierte al material en una superficie imposible de mojar. Dichos materiales son denominados súper hidrofóbicos.

Las estrategias o metodologías contemplan un cambio superficial a través de sistemas de encapsulación; sin embargo, algunos acontecimientos logran una protección efectiva a la corrosión, puesto que el efecto disminuye en función del tiempo transcurrido en que el electrolito se encuentra en contacto con la superficie.

Para obtener un resultado hidrófobico, la superficie debe de alcanzar un nivel de rugosidad que repele eficazmente cualquier tipo de disolución acuosa. Para simular eficazmente este efecto en las superficies de revestimientos, se encuentran encapsulados e incorporados en los sistemas de recubrimientos varios tipos de especies, tales como hidróxido de calcio, sílice porosa o capsulas de formaldehído de urea sintética, copolímeros, entre otros

La base de la súper hidrofobicidad se encuentra en que las gotas de agua no siguen la orografía de los sustratos. A partir de un polvo súper hidrofóbico que se pulveriza en la superficie, se genera un sin fin de bolsas de aire atrapadas entre las rugosidades, creando una película de aire microscópica que actúa como una interface entre el sustrato y el agua, evitando así el contacto directo entre ambos; a este fenómeno se le denomina estado Fakir.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

Desarrollo experimental

3.1 Materiales y metodología

Con el propósito de evaluar la rapidez con la que se corroe el aluminio expuesto a soluciones neutras simulando una atmósfera marina, se utilizó aluminio 1100, cuya composición química se muestra en la tabla 1. Se empleó una concentración de 3% de cloruro de sodio.

Tabla 1 Composición química del aluminio

Aluminio	Elementos (% en peso)				
	Cu	Mn	Zn	Si+Fe	Al
1100	0.05-0.2%	0.05% max.	0.1% max.	0.95% max.	98%

Para realizar la evaluación se emplearon técnicas electroquímicas como ruido electroquímico e impedancia para determinar la resistencia de la película del recubrimiento.

Esta investigación se centró en el desarrollo de un recubrimiento híbrido, el cual consiste en formar poros sobre el sustrato y así modificar la superficie de aluminio, en los cuales se introducirán iones zinc por medio de técnicas electroquímicas, en este caso potencioestática. Para tal efecto se prepararon probetas con lámina de aluminio (98%) de 2.25 cm² y 1 mm de espesor

Las probetas fueron pulidas manualmente con lija de carburo de silicio grado: 320, 400 y 600; este procedimiento se llevó a cabo en una sola dirección para tener una superficie homogénea. Posteriormente fueron limpiadas en ultrasonido con solución jabonosa, agua corriente, H₂O desionizada y alcohol isopropílico, cada etapa del proceso duro 10 minutos (figura 2).

Una vez limpias las probetas se guardaron en un desecador, para evitar el contacto con el aire y de esta manera se puedan oxidar alterando la morfología de la superficie.

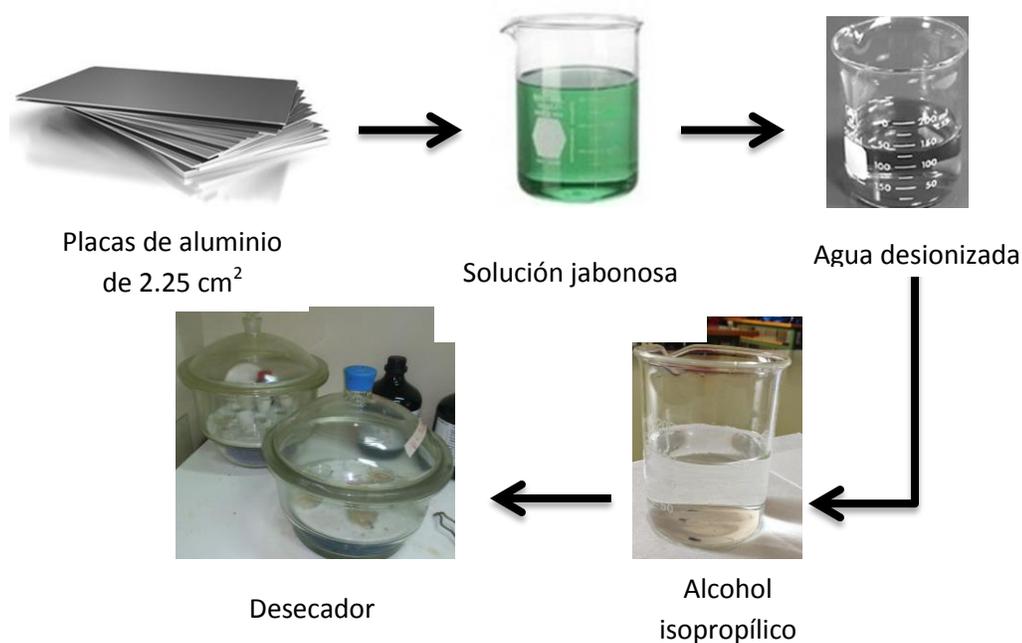


Figura 2 Proceso de limpieza de las probetas, antes de las pruebas electroquímicas.

3.1.1 Modificación de la superficie del sustrato

Para evaluar el efecto de los medios corrosivos sobre el aluminio y modificar la morfología de la superficie, se hicieron pruebas con diferentes medios con el fin de determinar las condiciones adecuadas para la formación de poros. Esto se llevó a cabo a través de las curvas de polarización potenciodinámica, en un rango de potencial (-1.5 V a 1 V) con una velocidad de barrido de 0.125 mV/s. Para esta primera etapa se prepararon las siguientes soluciones:

- Cloruro de sodio (NaCl) al 3%
- Ácido sulfúrico más cloruro de sodio al 3% (1:10)

3.1.2 Reducción de los iones zinc

Una vez determinado el rango de concentraciones adecuado para la modificación de la superficie y la formación de poros, se hicieron pruebas potenciodinámicas en un rango de (-1200 mV a -500 mV) para determinar las condiciones de reducción de zinc, con diferentes sales conductoras cloruro de potasio (KCl) y cloruro de sodio (NaCl) con el fin de analizar si la densidad de corriente del sistema sufre cambios significativos, se realizaron pruebas con y sin ácido bórico (H_3BO_3) para determinar si influía en la formación del complejo de zinc y de esta manera los iones zinc no precipitarán.

Se prepararon 100 ml de cada una de las siguientes soluciones:

- 1) $0.1M H_2SO_4 + 0.1M ZnO + 0.1M KCl$,
- 2) $0.1M H_2SO_4 + 0.1M ZnO + 0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl$,
- 3) $0.1M H_2SO_4 + 0.1M ZnO + 0.1M H_3BO_3 + 0.1M KCl$,

Las pruebas se realizaron en condiciones similares a $25^\circ C$, bajo una atmosfera de nitrógeno.

Una vez obtenidos los parámetros para la reducción del zinc, se procedió a la segunda fase de esta investigación, en la cual las pruebas potencioestáticas se llevaron a cabo a tiempos constantes, las mediciones electroquímicas fueron registradas por medio de un potencioestato/galvanostato GRAMRY (INTERFACE 1000) acoplado a una PC. Los electrolitos utilizados fueron soluciones acuosas con 3 de concentraciones de ZnO:

- 1) $0.1M H_2SO_4 + 0.1M ZnO + 0.1 KCl + 0.1M H_3BO_3$,
- 2) $0.1M H_2SO_4 + 0.5M ZnO + 0.1 KCl + 0.1M H_3BO_3$,
- 3) $0.1M H_2SO_4 + 1M ZnO + 0.1 KCl + 0.1M H_3BO_3$

Todas las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico y agua desionizada, previamente a los procedimientos electroquímicos, se deairear con

una atmosfera de nitrógeno, para retirar el oxígeno disuelto que se encuentre dentro.

Las probetas se sumergen en solución alcalina por 30 segundos (s) y se enjuagan con agua desionizada, con la finalidad de retirar la capa de óxido sobre la superficie del aluminio, posterior se hizo un pre tratamiento electroquímico que consistió en una prueba potencioestática utilizando como electrolito H_2SO_4 , esto con la finalidad de modificar la superficie del sustrato formando poros, sobre la cual se reducirán los iones zinc. El potencial aplicado en este pre tratamiento fue de $-1.75 V_{Ag/AgCl}$.

Las pruebas potencioestáticas fueron llevadas a cabo bajo una atmosfera de nitrógeno a una temperatura de $25^{\circ}C$.

Posteriormente al pre tratamiento potencioestático se llevó a cabo la reducción de del zinc a diferentes concentraciones, para lo cual se efectuó un barrido de corriente de $100 mA/cm^2$ con un potencial de $-1 V_{Ag/AgCl}$, durante 20 min.

De acuerdo con las investigaciones previas reportadas en la literatura (Geduld, 1988), la concentración de iones zinc en la solución constituye un parámetro importante para la reducción de estos sobre la superficie, por cual constituye un parámetro más en este estudio.

Como celda electrolítica se utilizó una celda de vidrio de 4 bocas con chaqueta conectada a un baño con recirculación para proporcionar la temperatura constante de $25^{\circ}C$; este proceso se llevó a cabo con agitación en atmósfera de nitrógeno por 30 minutos. Se empleó un arreglo convencional de tres electrodos (figura 3):

- 1) Las probetas de aluminio como electrodo de trabajo.
- 2) Electrodo de $Ag/AgCl$ (1M KCl) como electrodo de referencia.
- 3) Electro de grafito como contra electrodo.

Al inicio de la pruebas se trabajó a un potencial a $-1.750 V_{Ag/AgCl}$ potencial en el cual el aluminio se encuentra activo durante 300s con la finalidad de eliminar la

capa de óxido que se forma de manera espontánea sobre el sustrato de aluminio, posteriormente la prueba se continuo a -1000 mV una vez transcurridos 300s a este potencial se añade la solución de zinc previamente deaireada con N_2 durante una hora; la prueba se continua hasta 1500s . Una vez terminada la prueba las probetas se secan con acetona y se guardan en el desecador.



Figura 3 Arreglo convencional de tres electrodos en celda electrolítica de vidrio de 4 bocas con chaqueta.

3.1.3 Preparación de las muestras para la caracterización electroquímica.

Para la exposición de las probetas en el medio salino se prepararon soluciones de NaCl al 3% en peso.

Las pruebas de ruido electroquímico e impedancia se llevaron a cabo consecutivamente para lo cual se empleó un arreglo convencional de tres electrodos (figura 4):

- 1) Electrodo de trabajo y electrodo de platino utilizado como segundo electrodo de trabajo, para las pruebas de ruido electroquímico.
- 2) Electrodo de Ag/AgCl (1M KCl) como electrodo de referencia.
- 3) Electrodo de grafito como contra electrodo.

Las probetas se construyeron de aluminio 1100, posteriormente a la reducción del zinc sobre la superficie, se procedió a colocar las probetas en una celda de acrílico, donde se expusieron al medio corrosivo.

Para hacer la medición simultánea de ruido en corriente y en potencial, se utilizó un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo, de referencia y de platino), que en este caso el platino se empleó como un segundo electrodo de trabajo.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, exponiendo las probetas a los electrolitos de cloruro de sodio al 3% en peso, preparados con agua desionizada. Los ensayos se realizaron en 100ml de solución a diferentes tiempos de inmersión (0, 2, 24, 48, 192, 480, 960 horas), con una adquisición de datos de 1 por segundo.

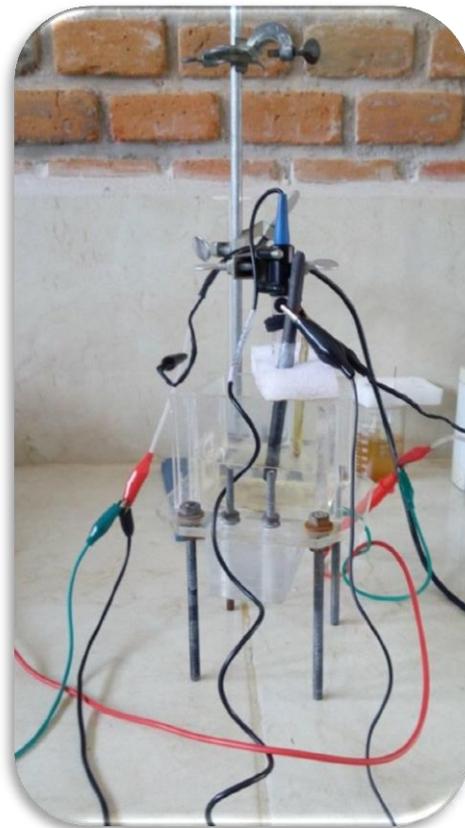


Figura 4 Arreglo de cuatro electrodos en celda electroquímica de acrílico para caracterización electroquímica.

Una vez terminada la prueba de ruido electroquímico se mide el potencial de corrosión y se realizaron las pruebas de impedancia. Para hacer la medición se utilizó un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia de Ag/AgCl (1M KCl) y electrodo de grafito), los ensayos se realizaron en los mismos tiempos que las pruebas de ruido electroquímico, a una frecuencia inicial de 10,000 Hz hasta una frecuencia final de 0.05 Hz con una amplitud de 15 mV.

Posteriormente a las pruebas electroquímicas, se hicieron pruebas de caracterización en SEM para relacionar los datos obtenidos con la morfología de la superficie, y el tipo de corrosión.

3.1.5. Preparación de las muestras con polímero para la exposición al medio corrosivo.

Una vez preparadas las probetas con zinc a 1M se aplicó el recubrimiento polimérico, la superficie con zinc se sumerge dentro de la solución de perfluorooctiltrioxisilano $\{CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2-Si(OCH_2CH_3)_3\}$ (PTES).

El recubrimiento se aplicó por la técnica de inmersión de dos ciclos. La primera inmersión fue durante 1 minuto, se retiró y se dejó secar durante 30 minutos. Posteriormente se aplicó una segunda inmersión de 30 s; esta última se aplicó para sellar los poros presentes en la muestra revestida.

3.2. Conductividad térmica

Debido a que se busca que el material metálico pueda ser utilizado posteriormente en intercambiadores de calor se realizaron pruebas de conductividad térmica con y sin recubrimiento polimérico sobre el sustrato para determinar la influencia del polímero en la transferencia de calor.

Para evaluar la conductividad térmica se utilizó un intercambiador de calor el cual emplea el método de la placa caliente para medir la distribución de temperatura. Esto de acuerdo con el estándar ISO 8302:1991.

Se emplearon probetas de aluminio y aluminio-polímero para medir la conductividad térmica, por lo cual se llevó cabo un programa de medición

experimental para determinar el efecto termodinámico del sistema aluminio-polímero.

Las pruebas se midieron con un aparato de transferencia de calor, el cual consiste en medir la diferencia de temperaturas de la placa fría y caliente, manteniendo un transporte de calor unidireccional en estado estacionario.

El gradiente de temperatura constante se crea empleando dos diferentes temperaturas constantes, la temperatura de la placa fría es mantenida por la recirculación de agua y la temperatura de la placa caliente se mantiene por una resistencia. La temperatura de las placas caliente y fría se regula a 25 °C y 22 °C, respectivamente. Cabe mencionar que el sistema se aisló con una guarda para no tener pérdidas de calor.

El tamaño de las muestras metálicas con y sin recubrimiento fue de 30.2 mm de diámetro, 4.1 mm de espesor y 716.316 mm² de área.

Las probetas recibieron un tratamiento previo antes de la prueba de transferencia de calor, con la finalidad de retirar restos de polvo o grasas que pudieran estar impregnadas en el metal, se colocaron en solución jabonosa, en agua corriente y desionizada, con agitación en un baño con ultrasonido el proceso en cada etapa duró 10 minutos.

Las condiciones de operación son las siguientes:

Voltaje: 1.5V

Flujo de calor, Q: $0.9 \frac{W}{m^2}$

Temperatura ambiente 22.54 °C

Temperatura de la placa fría: 22 °C

Temperatura de la placa caliente: 25°C

Capítulo 4

Resultados y discusión

Resultados y discusión

Los resultados experimentales y su análisis siguen la siguiente secuencia: en primer lugar se presenta el análisis de los resultados obtenidos por la técnica de curvas de polarización, en cada uno de los medios utilizados en este estudio. En segundo lugar, una vez formado el recubrimiento compuesto aluminio-zinc-polímero se hace un análisis de los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico e impedancia, el cual consiste en la discusión de los parámetros estadísticos que se obtuvieron a partir de las series de tiempo, para cada medio empleado en este estudio.

4.1. Análisis de las mediciones de polarización

En este apartado se analizan los parámetros obtenidos en las curvas de polarización del aluminio 1100. El análisis de estos parámetros se realiza a partir de los datos obtenidos en los periodos e intervalos descritos en el capítulo anterior.

Una vez realizados los ensayos a temperatura ambiente en ácido sulfúrico (0.1M, 0.5 M y 1M) y NaCl al 3% se trazaron las curvas de polarización.

La grafica de la figura 5 presenta las curvas de polarización del aluminio en los medios mencionados. Los sistemas con una concentración mayor a 0.5M de ácido sulfúrico y ácido sulfúrico con NaCl establecen un potencial mixto alrededor de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ señalando un comportamiento de disolución del material metálico, en la zona catódica no se aprecian variantes en las pendientes que indiquen cambios en el proceso. En los dos sistemas de ácido sulfúrico se aprecian corrientes limite (i_{lim}), para el sistema 0.5M H_2SO_4 se establece a partir de $-602 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ y para el sistema 1M a partir de $-428 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en cambio para el sistema ácido sulfúrico con 3% NaCl se observa un proceso de disolución.

Las probetas tienen este comportamiento debido a la velocidad de disolución de la capa de óxido. El rango de pH es de 1 a 3 al que se encuentran las soluciones a

0.5M y 1M, como se puede observar son soluciones concentradas que atacan fuertemente al aluminio, dando lugar al desprendimiento de hidrogeno, este fenómeno da paso a una corriente limite, en el sistema a 0.5M el ataque es 2 unidades logarítmicas mayor que la concentración a 1M. La reacción del proceso se representa en la ecuación 11, (Hufnagel, 1992).



En el sistema de H₂SO₄ a 0.1M con 3% NaCl, el H₂SO₄ diluido actúa como un ácido dibásico. Esta característica ácida hace que reaccione con el aluminio provocando la generación de hidrogeno y los correspondientes sulfatos y bisulfatos metálicos, por lo tanto la capa de óxido no es estable. (Ministerio de Ambiente, 2003)

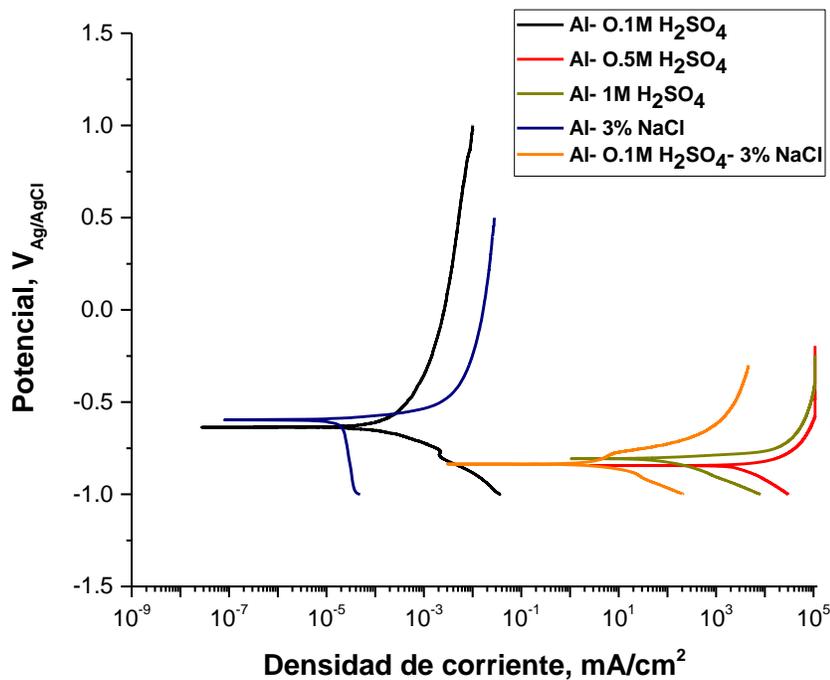


Figura 5 curvas de polarización en ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y cloruro de sodio al 3%.

El sistema a 0.1 M de ácido sulfúrico exhibe un potencial de -603 mV_{Ag/AgCl} con 5 unidades logarítmicas menor que los sistemas con una mayor concentración. En la rama catódica se pueden apreciar variaciones en la pendiente que están

relacionadas con la producción de hidrogeno. El sistema al 3% NaCl muestra un potencial de $-597 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ con un valor de densidad de corriente de intercambio (i_0) de 2.4×10^{-5} , por lo tanto la velocidad de disolución es moderada.

Como se puede observar en los gráficos para la concentración a $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y al 3% de NaCl se tiene un potencial de $+300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ por arriba de los sistemas, con una mayor concentración de H_2SO_4 . Esto se debe a que se encuentran dentro del potencial de picado del óxido de aluminio (Avalos, 2010).

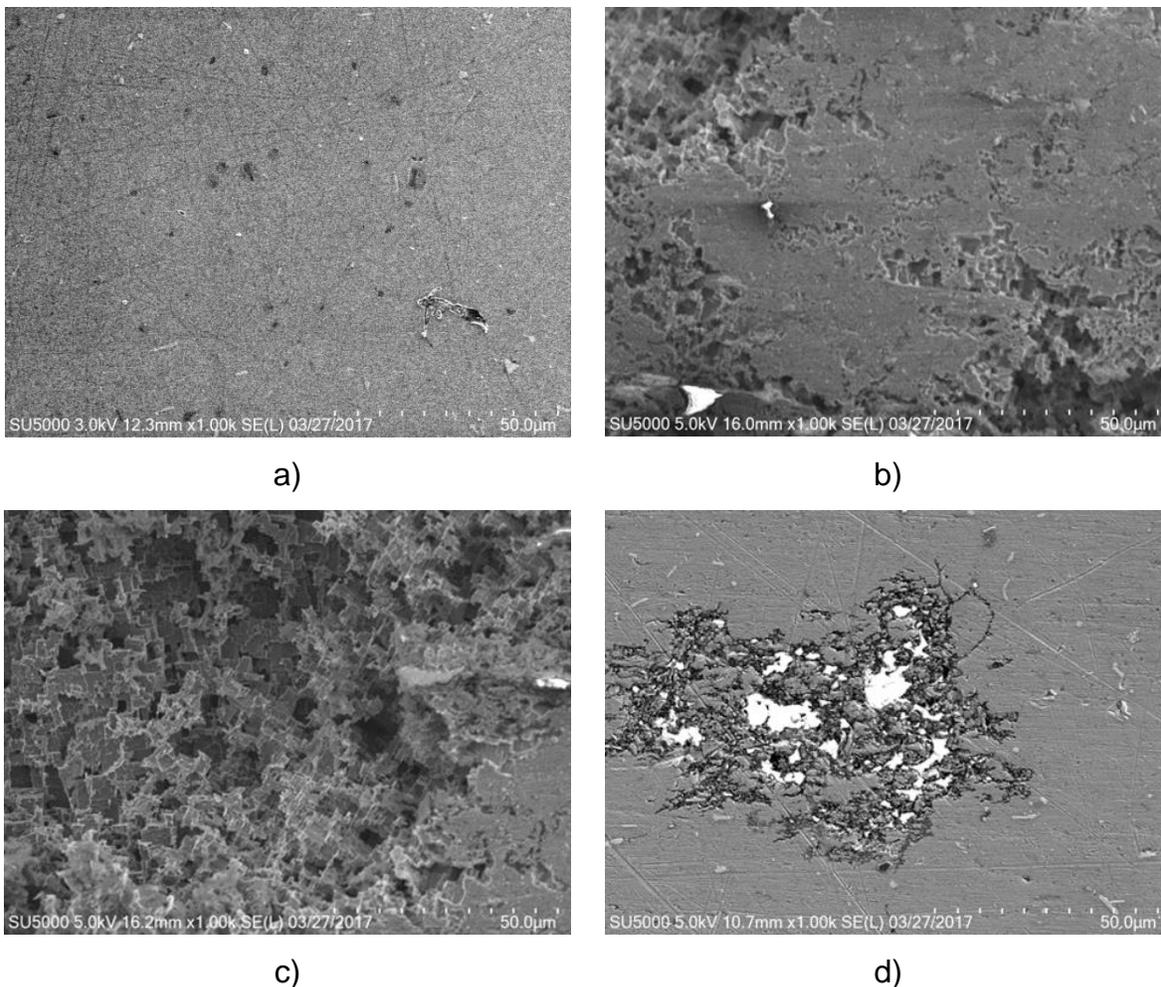


Figura 6 Imágenes que muestran la morfología del sustrato de aluminio después de la inmersión en el medio corrosivo, a) Sin corroer, b) H_2SO_4 a 0.1 M con 3% de NaCl, c) H_2SO_4 a 1 M y d) 3% NaCl.

Posterior a realizar las curvas de polarización, se realizaron pruebas en SEM con la finalidad de analizar la morfología y determinar el tipo de ataque en cada uno de los sistemas, para posteriormente pasar a la segunda fase de la investigación la reducción de los iones zinc.

En la figura 6(a) se muestra la morfología del aluminio antes del ataque electroquímico. La figura 6(b) muestra la morfología del aluminio en una solución acuosa de ácido sulfúrico a 0.1 M con 3% NaCl en la cual se muestra la disolución de la probeta debido a un ataque general, teniendo relación con la densidad de corriente que se determinó en la curva de polarización. En la figura 6(c) se muestran procesos de corrosión general en la mayor parte de la probeta, observando una superficie quebradiza. En la figura 6(d) se muestra el aluminio en cloruro de sodio al 3%, el proceso de corrosión es el mismo que en la figura 8c: sin embargo, en esta grafica se aprecia mayor el ataque lo que corresponde a una corriente mayor de 10^3 vs 10^5 aproximadamente, la rapidez aumenta, debido a la concentración de H^+ (Pourbaix M. , Atlas of Electrochemical Equilibria, 1966).

4.2. Decorado de zinc

En la figura 7, se muestran las curvas de polarización del aluminio en los diferentes baños electroquímicos de zinc, que se utilizaron para determinar las condiciones de reducción de los iones. Como se explicó en el capítulo anterior solo varia la fuente de iones cloruro en cada uno de los baños el cual es adicionado por medio de sales de cloruro. Analizaremos como primer sistema el medio donde no se tiene una fuente de cloruros, éste establece un potencial mixto de $-593 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en la zona catódica se observan variantes en la corriente, a un potencial de -964 y $-1011 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, esto se debe, probablemente, a que el sistema pasa por una zona inestable; un cambio súbito de un estado activo a un pasivo o viceversa, o por la disolución del sustrato metálico (Hernández J. , 2012).

El sistema con sales de cloruro de sodio exhibe un potencial mixto de $-1007 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ con una i_{corr} similar al medio con KCl, presenta cambios en la corriente anódica dando lugar a procesos de pasivación y disolución, sin embargo, mientras

el potencial sea más noble, mayor será el riesgo de ataque, lo cual da una mayor probabilidad de que el sistema sufra de corrosión localizada.

Los cambios en la pendiente anódica se deben a la formación de productos de pasivación del aluminio y posteriormente a su disolución, este proceso se puede apreciar a $-575 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

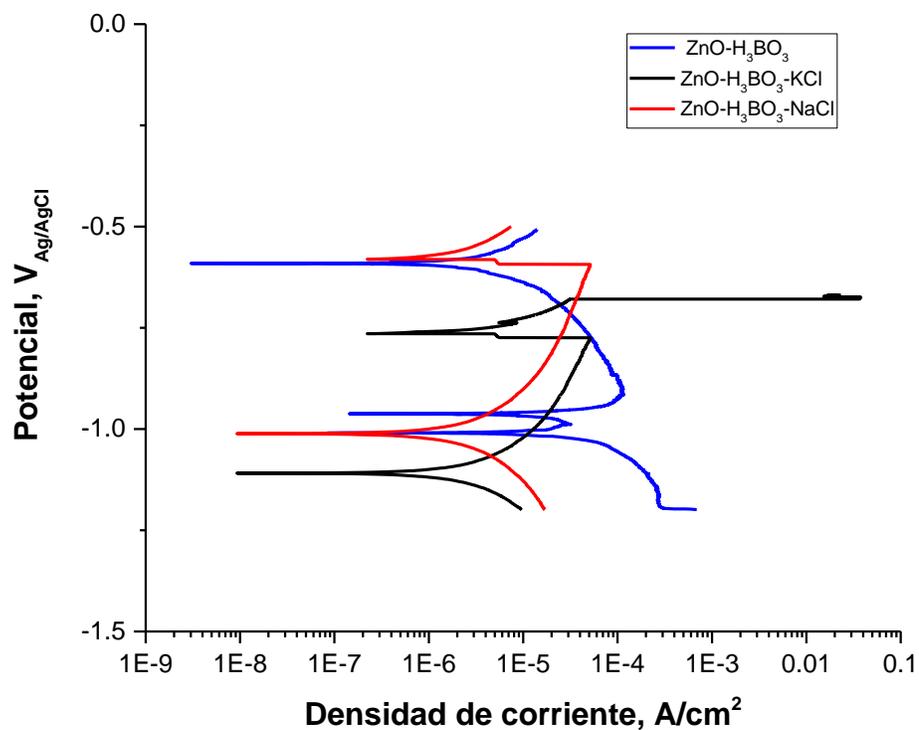


Figura 7 Curvas de polarización de aluminio en diferentes baños de zinc.

En el medio con cloruro de potasio, el sistema establece un potencial mixto de $-1120 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, en la zona catódica se aprecian cambios en la corriente la cual nos indican variantes en el proceso, estos cambios coinciden, $-780 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ con la formación de una capa pasiva sobre el sustrato y posteriormente a su disolución, a $-670 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ la corriente se incrementa, pasando de una zona pasiva a una

activa, este incremento puede ser atribuido a un fenómeno de corrosión localizada.

Una vez analizada la información de las curvas de polarización. Se diseñó la experimentación para generar la capa de zinc sobre el sustrato de aluminio mediante pruebas potencioestáticas, a temperatura ambiente (25°C) con un potencial de $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a diferentes concentraciones de zinc (0.1, 0.5 y 1 M).

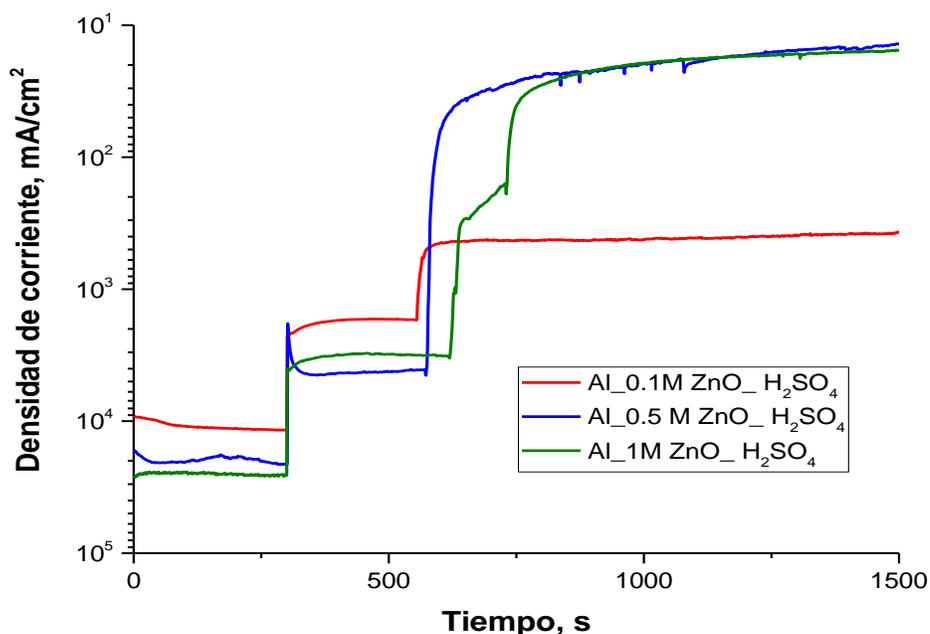
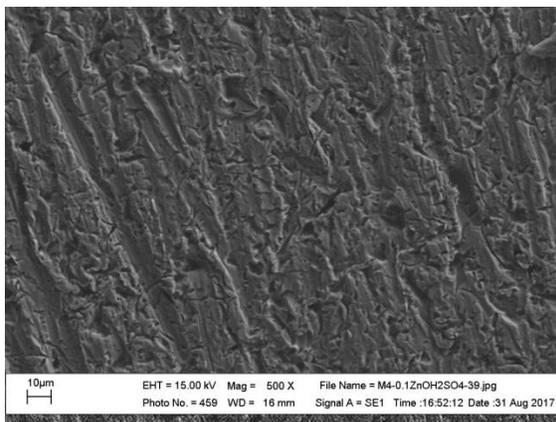


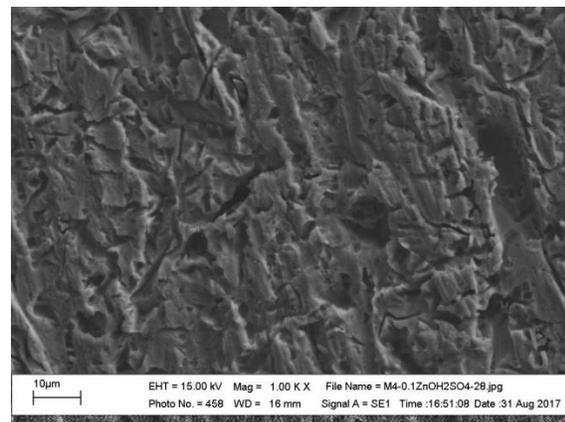
Figura 8 Se muestran las pruebas potencioestáticas a 25 °C a -1000 mV durante un tiempo de 25 min.

Se diseñó el experimento para generar de manera potencioestática figura 8 los recubrimientos de zinc a una temperatura de 25 °C con un potencial catódico de $-1750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 300s con la finalidad de retirar la capa de óxido que se forma de manera espontánea sobre el sustrato, posteriormente la prueba se continuó a $-800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 1200s de reacción; los resultados de esta pruebas se muestran gráficamente en la figura 10. A una concentración de 0.1 M la corriente empieza a valores de $1.11 \times 10^4 \text{ mA/cm}^2$ después de 5 min se agrega la solución de zinc, con lo que la corriente disminuye a $1.71 \times 10^3 \text{ mA/cm}^2$ llegando hasta $4.16 \times 10^2 \text{ mA/cm}^2$, cuando alcanza el equilibrio. A 0.5 M inicia en 1.95×10^4

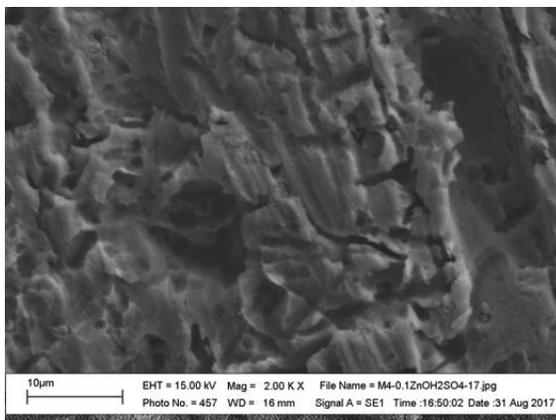
mA/cm² al agregar la solución de zinc disminuye a 4.30 x10³ mA/cm² hasta 1.5 x10¹ mA/cm². En la prueba a una concentración de 1 M, la corriente empieza a 2.6 x10⁴ mA/cm², al agregar la solución de zinc la corriente disminuye a 3.1 x10³ mA/cm² hasta 1.6 x10¹ mA/cm². De acuerdo con los resultados obtenidos las condiciones de corriente necesaria para establecer el equilibrio entre las especies Zn²⁺ y Zn⁰ fueron a una concentración de 0.5 M y 1M de óxido de zinc. Las películas que se formaron con este proceso se muestran en las siguientes figuras 9 a la 12.



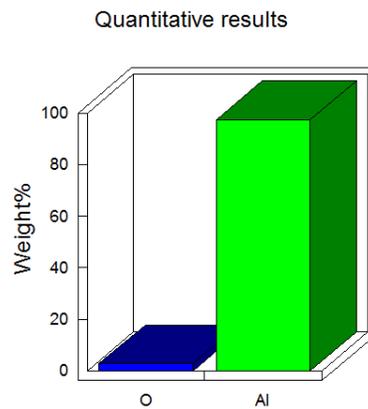
a)



b)



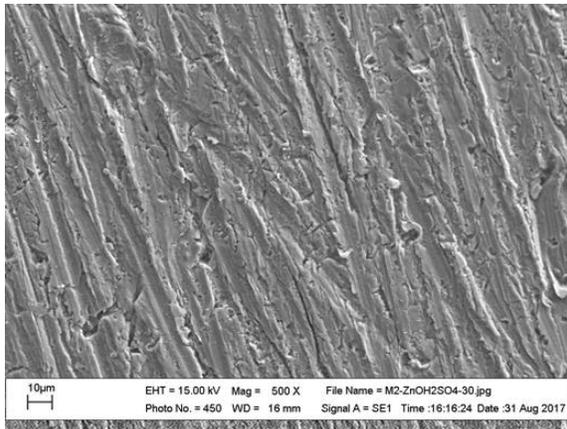
c)



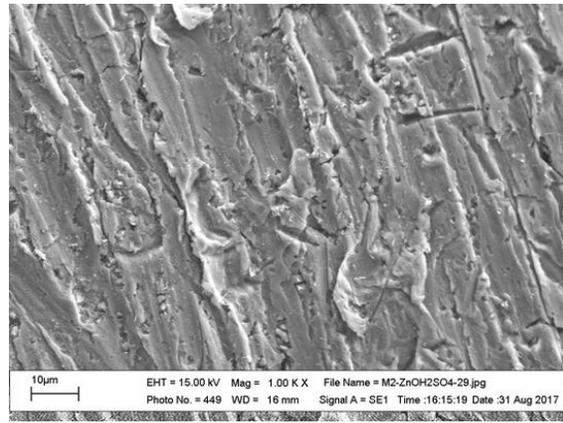
d)

Figura 9 Imágenes (a y b) muestran la morfología general, (c) la morfología a detalle y (d) análisis elemental del recubrimiento sin cloruros.

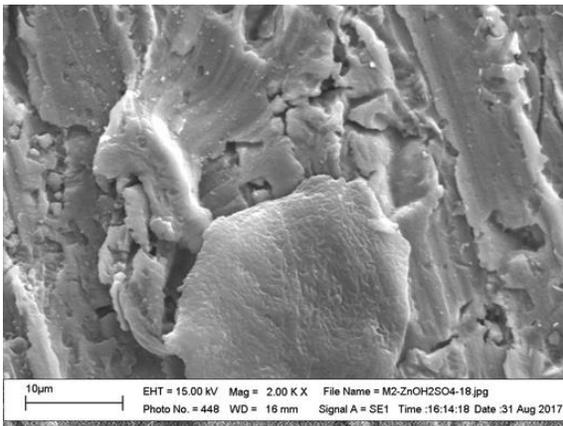
Las imágenes a y b de la figura 9, muestran dos acercamientos de la capa de zinc formada sobre el sustrato de aluminio en una solución sin cloruros; en la figura 9(c) se muestra el detalle y por un lado en la figura 9(d) se muestra el análisis químico donde se observa la presencia, de aluminio y oxígeno. Debido a que estas no son las condiciones óptimas para realizar el recubrimiento de Zn, en el análisis químico no se muestra su contenido.



a)

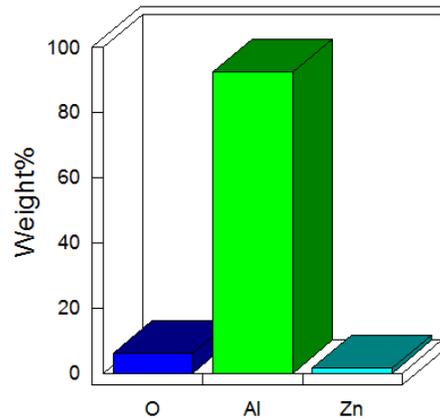


b)



c)

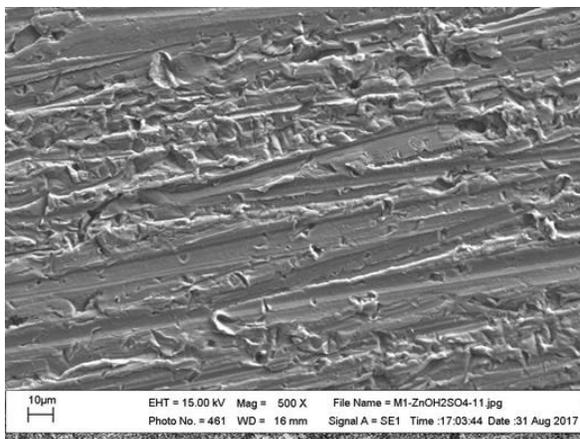
Quantitative results



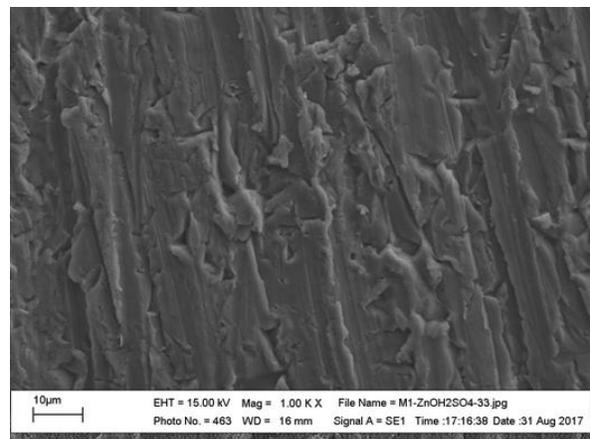
d)

Figura 10 imágenes (a y b) generales, (c) detalle y (d) análisis elemental de la morfología del recubrimiento a 0.1M ZnO.

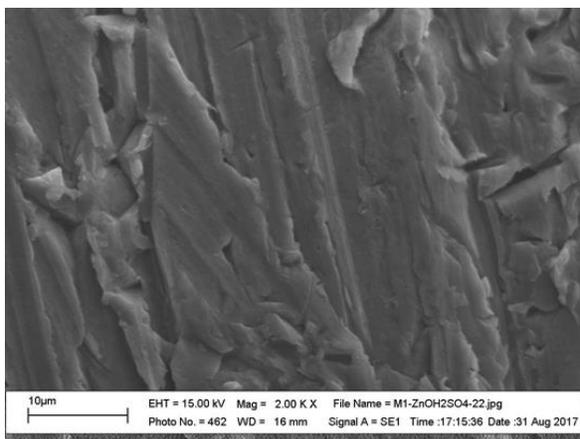
En la figura 10 se muestran las fotografías del aluminio con zinc a una concentración de 0.1 M con iones cloruro, en la figura (a y b), se muestra una vista general y de detalle de las probetas, donde se aprecia un recubrimiento homogéneo; en la imagen 10c), se muestra a detalle la formación de del recubrimiento, las costras que se aprecian son de Al_2O_3 ; y en la figura 10(d), se muestra el análisis químico en donde se aprecia un contenido menor al 2% de zinc sobre la probeta. La presencia del oxígeno se debe a las condiciones de la solución que son más oxidantes y se tiene la energía necesaria para que el oxígeno pueda interactuar con el meta (Hernández, G., & Calderón, XIII).



a)

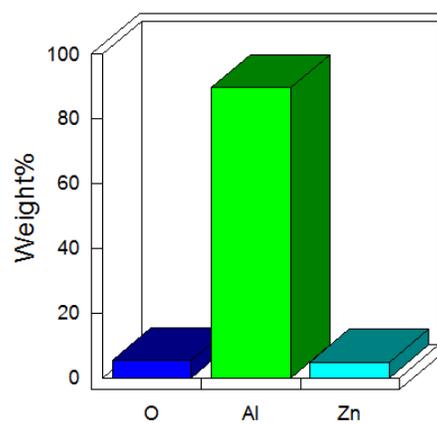


b)



c)

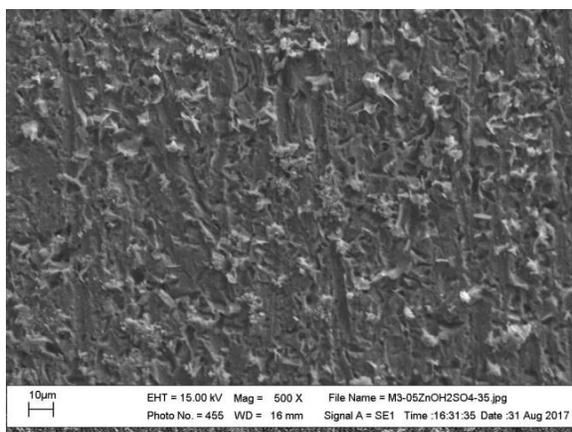
Quantitative results



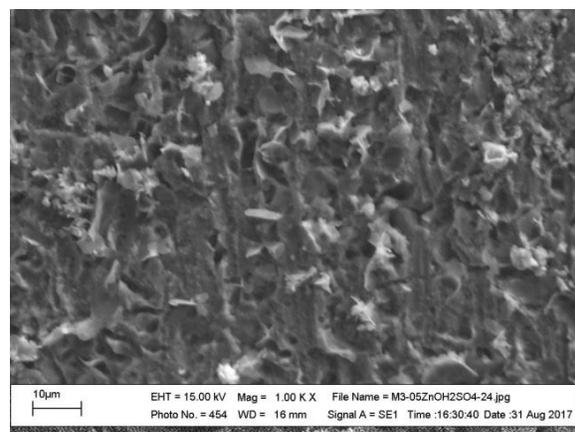
d)

Figura 11 imágenes (a y b) generales, (c) detalle y (d) análisis elemental de la morfología del recubrimiento a 0.5M ZnO.

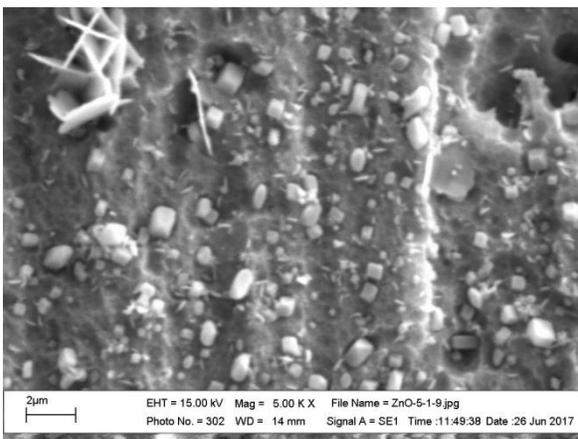
En la figura 11 se muestran las imágenes de SEM de la superficie del metal tratado en una solución de ZnO a una concentración de 0.5M, en la figura 11(a y b) se hacen dos acercamientos en donde se muestra la morfología general del recubrimiento; en la figura 11(c), se muestra el detalle de la formación de la capa de zinc sobre el sustrato; en la figura 11(d) se muestra el análisis químico de la probeta en donde se aprecia de alrededor del 5% de zinc, además del aluminio y oxígeno.



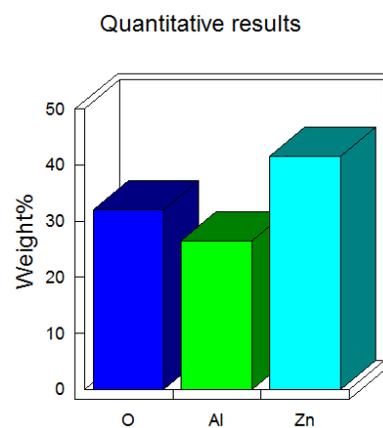
a)



b)



c)



d)

Figura 12 Las imágenes (a, b y c) muestran la morfología y (d) análisis elemental del recubrimiento a 1M de ZnO.

En la figura 12 se muestran las imágenes de la formación de la capa de óxidos con zinc en una solución con una concentración de 1M de óxido de zinc, la imagen de la figura 12(a y b), muestra detalles generales de las probetas, en la cuales se puede apreciar una morfología no homogénea con ciertos puntos blancos, en la figura 12(c), se muestra un acercamiento sobre la morfología de la probeta en el cual se aprecian puntos blancos correspondientes al zinc, en la figura 12(d), se muestra el análisis químico el cual nos indica que hay un contenido mayor de zinc. Correspondiente en todas las muestras analizadas al 41%, cabe resaltar que el contenido de zinc está en relación con el contenido de oxígeno que se encuentra sobre la probeta.

4.3. Resultados de rayos X

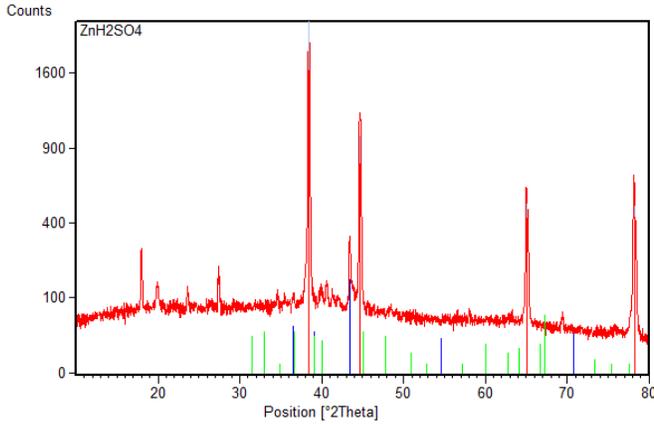
En la figura 13 se muestran los resultados de rayos X de las electrodeposiciones de ZnO en medio ácido en atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos: la figura 13(a) señala la difracción del sustrato de aluminio puro. La figura 13(b) muestra la respuesta del zinc electrodepositado en una solución de 0.1M de óxido de zinc con iones cloruro.

En la gráfica de la figura 13(c) se muestra la respuesta de la probeta con zinc en una solución a 0.5 M de óxido de zinc. Por último el diagrama de la figura 13(d) describe la respuesta del compósito aluminio-zinc generado a una concentración de 1 M de óxido de zinc.

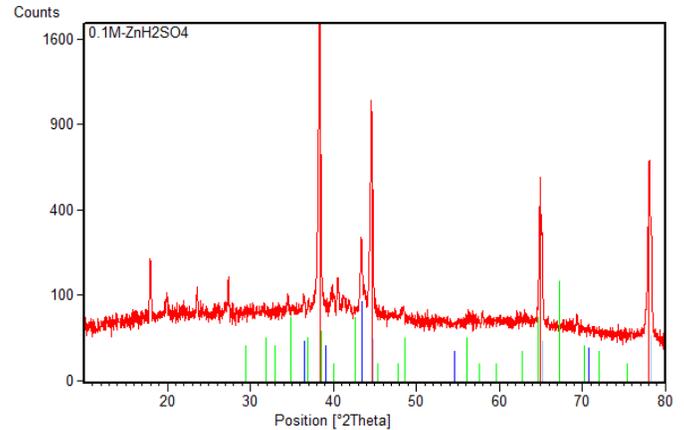
El pico característico del zinc en cada uno de los sistemas se encuentra en una posición (2θ) de 44.5° , a mayor concentración de zinc mayor es la intensidad del pico.

Es importante mencionar que cada una de las electrodeposiciones se hizo en atmósfera de nitrógeno.

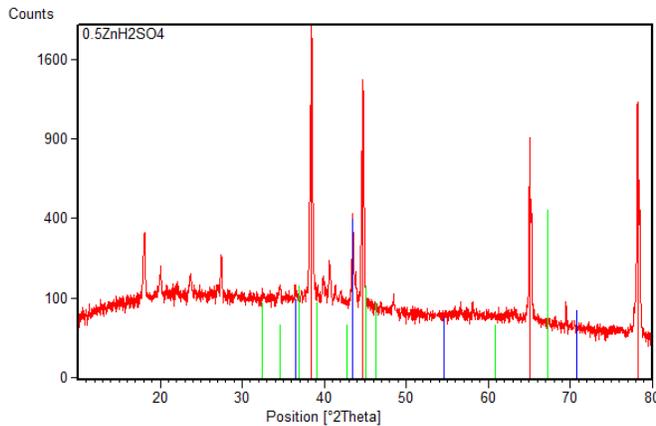
No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...
1	<input checked="" type="checkbox"/>	01-089-2769	Aluminum	Al	51	0.524
2	<input checked="" type="checkbox"/>	00-001-1238	Zinc	Zn	15	0.174
3	<input checked="" type="checkbox"/>	00-034-0493	Aluminum Oxi...	Al ₂ O ₃	0	0.289



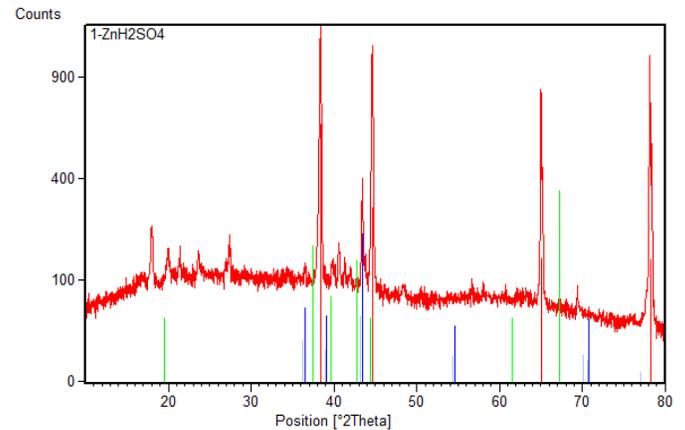
a)



b)



c)



d)

Figura 13 Resultados de rayos-X del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones.

4.4. Conductividad térmica

En la figura 14 se presentan las temperaturas de los sistemas a comparar (aluminio y del sistema aluminio-PTES), como se muestra en las gráficas la temperatura de medición se encuentra intermedia al rango de las temperaturas de la placa fría y caliente.

La temperatura de la placa caliente del aluminio tuvo una disminución considerable en la primera hora en la que se inició la prueba, con respecto a la

placa caliente del sistema, después de 3 horas la temperatura se mantiene constante a 24.6 °C con variaciones de ± 0.2 °C.

La placa caliente del sistema Al-PTES se mantiene a 22 °C con aumentos de 1 °C durante las tres primeras horas de la prueba, posteriormente disminuye a 22 °C manteniéndose constante con variaciones de 0.3 °C.

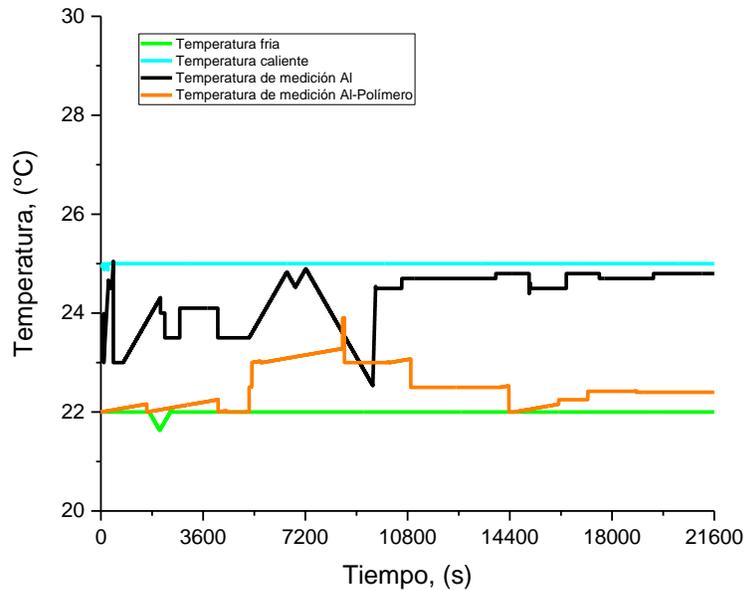


Figura 14 Conductividad térmica del aluminio y del sistema aluminio-PTES

En la tabla 2 se visualizan los valores obtenidos, considerado como el 100% al valor que corresponde al Aluminio reportado en literatura (Holman, Transferecia de Calor, 1999). De acuerdo con ello, se obtuvo el porcentaje correspondiente a la muestra de aluminio con recubrimiento; teniendo una diferencia mínima del valor que se obtuvo en el aluminio 1100 con respecto al reportado en la literatura, el valor de conductividad del Al-PTES es de 195.3 W/m °C; el valor no se encuentra lejos del valor reportado en literatura, lo cual sugiere que el polímero puede ser utilizado como recubrimiento conservando el 86.22% de la conductividad térmica del material metálico.

Tabla 2 valores de Conductividad Térmica obtenidos de ambas muestras, comparado con el valor de la literatura.

Muestras	Temperatura caliente promedio., (°C)	Conductividad térmica, K (W/m °C)	%
Aluminio	25	238	100
Aluminio 1100	24	233.34	98
Al-PTES	22	201.2	87

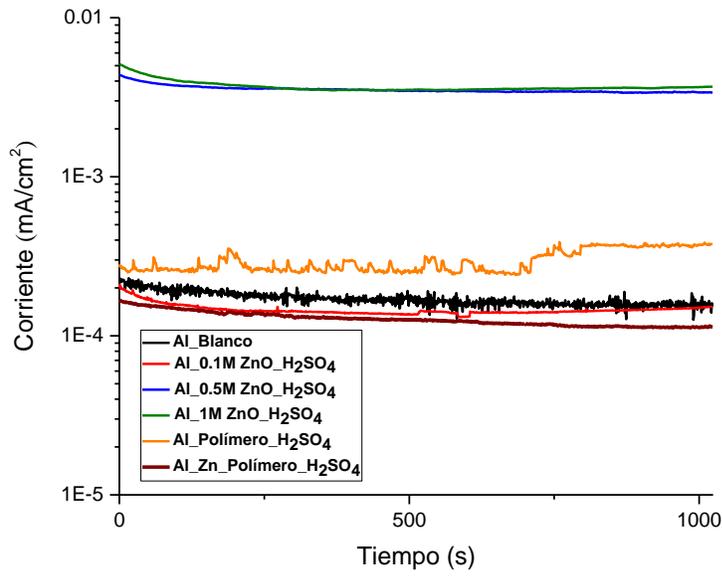
4.6. Evaluación electroquímica del sistema híbrido.

A continuación se analizan los resultados de los ensayos de ruido electroquímico en cloruro de sodio al 3% en peso, a diferentes tiempos de inmersión. Se utilizó una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos: 1) electrodo de trabajo (probeta), 2) electrodo de grafito y 3) electrodo de platino (utilizado como segundo electrodo de trabajo), con una velocidad de muestreo de 1 por segundo. Una vez terminada la prueba de ruido electroquímico se mide el potencial de corrosión y se realizaron las pruebas de impedancia. Para hacer la medición se utilizó un sistema de dos electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl (1M KCl) y contraelectrodo de grafito), los ensayos se realizaron en los mismos tiempos de inmersión que las pruebas de ruido electroquímico, a una frecuencia inicial de 10,000 Hz y a una frecuencia final de 0.05 Hz con una amplitud de 15 mV.

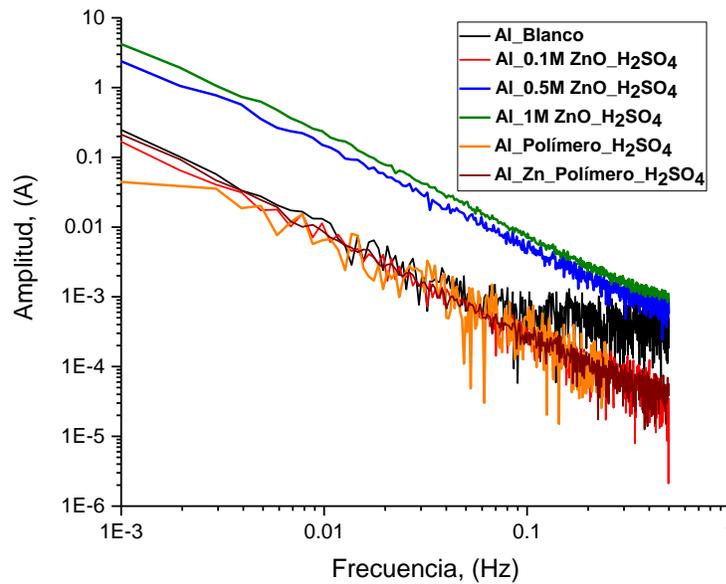
4.6.1. Ruido electroquímico

Debido a la información obtenida por medio de la técnica de ruido electroquímico, este trabajo sea centrado principalmente en el estudio visual de los registros potencial-tiempo y corriente-tiempo, obtención del índice de localización (IL) y resistencia al ruido (Rn).

El interés en estos registros es la existencia o no, de transitorios de corriente en periodos de tiempos cortos, indicativos de comienzo de picadura y si este transitorio conduce a una picadura estable o se disuelve con el tiempo. Pueden no



(a)



(b)

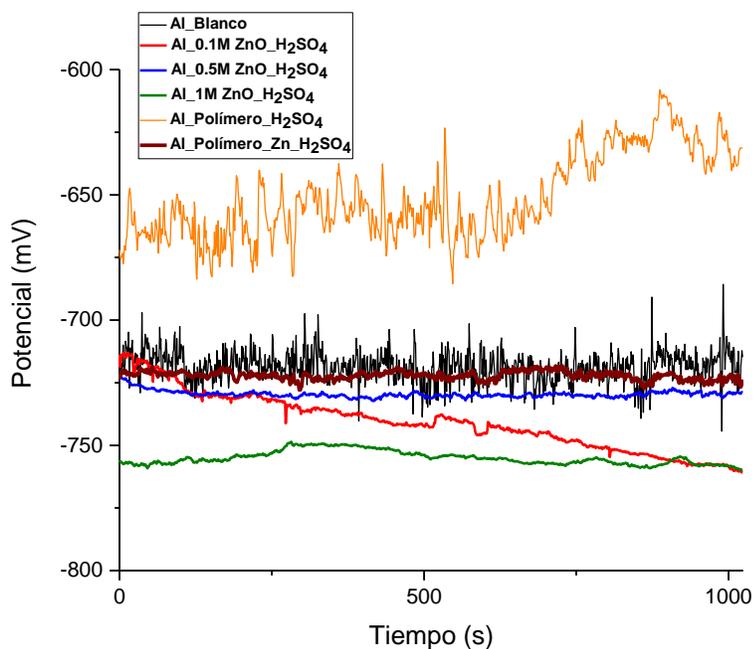
Figura 15 En la gráfica (a) se presentan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y del polímero, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, al de la inmersión.

existir transitorios informando corrosión uniforme o estado pasivo (S. Girija, 2005). De todos los registros obtenidos se mostraran los más representativos.

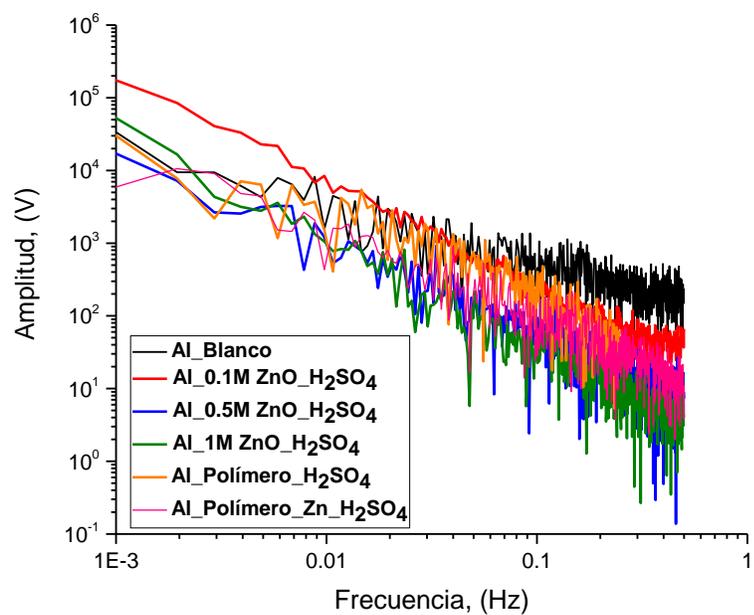
En las figuras de la 15 a la 19 se muestran las series de tiempo en potencial y corriente así como los espectros en potencial y corriente, para los cuatro sistemas estudiados (aluminio, aluminio-zinc, a diferentes concentraciones, aluminio-polímero y aluminio-zinc-polímero), en los cuales se realizaron mediciones en diferentes tiempos de inmersión.

Una vez realizados los ensayos en el tiempo se trazaron los espectros. En la figura 15 se presentan los espectros en corriente, de los cuatro sistemas mencionados anteriormente. La tendencia del comportamiento de los sistemas es distinta. En la figura 15 (a) en el gráfico del aluminio se observan transitorios, que aumentan y disminuyen su intensidad con el paso del tiempo, el cual puede ser atribuido al ataque de la capa de óxido que se forma sobre el sustrato de aluminio. A una concentración de 0.1 M de ZnO se observan cambios en los primeros 300s, disminuyendo la intensidad conforme pasa el tiempo. A una concentración de 0.5 M y 1 M se tiene un comportamiento similar, asociado a la disolución del sustrato, desde el inicio y hasta el final de la prueba, ya que los transitorios no presentan unas variaciones. El sistema aluminio-polímero muestra variaciones en la corriente desde el inicio de la prueba, después de 750s la corriente tiene un pequeño incremento. En la muestra Al-Zn-Polímero no se observan cambios en los transitorios y la corriente se mantiene desde el inicio al final de la prueba constante.

En la figura 15 (b) se presenta el gráfico del espectro en corriente, en el cual se puede observar, que el aluminio a altas frecuencias presenta una meseta que puede ser el efecto producido por la disolución del óxido de aluminio; que se forma espontáneamente sobre el sustrato. El sistema aluminio-zinc sufre pequeños cambios en la pendiente los cuales se pueden atribuir a fracturas del recubrimiento, por otro lado los sistemas restantes no sufren cambios en la pendiente.



(a)



(b)

Figura 16 La imagen (a) muestra el gráfico de voltaje Vs tiempo y la imagen (b) muestra la densidad espectral de voltaje, al tiempo de la inmersión.

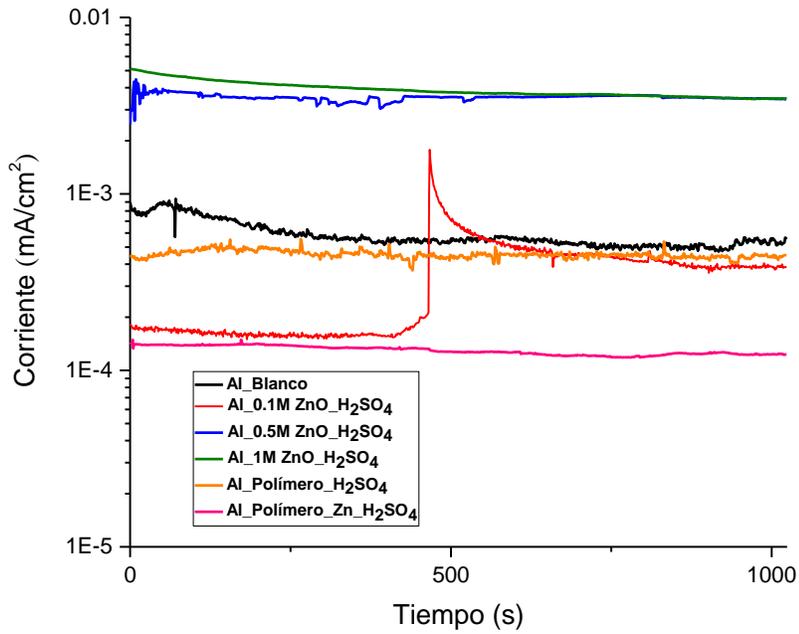
En la figura 16 (a y b) se muestran los gráficos de potencial-tiempo y su espectro, el aluminio y el sistema aluminio-polímero tienen transitorios con fluctuaciones aproximadamente de 30 mV, presentan un potencial de -670 mV y -700 mV respectivamente, el cual se encuentra dentro del potencial de disolución de la capa pasiva del aluminio en presencia de cloruros. La disolución de la capa pasiva es consecuencia de la acción del electrolito sobre el sustrato; Los sistemas restantes mantienen un potencial constante durante la prueba.

En la figura 16(b) se muestran los espectros en potencial; el aluminio se observan cambios en la pendiente, este cambio en la pendiente se puede relacionar con la corrosión del óxido de aluminio, así mismo, los sistemas restantes mantienen su pendiente sin sufrir cambios con una amplitud similar.

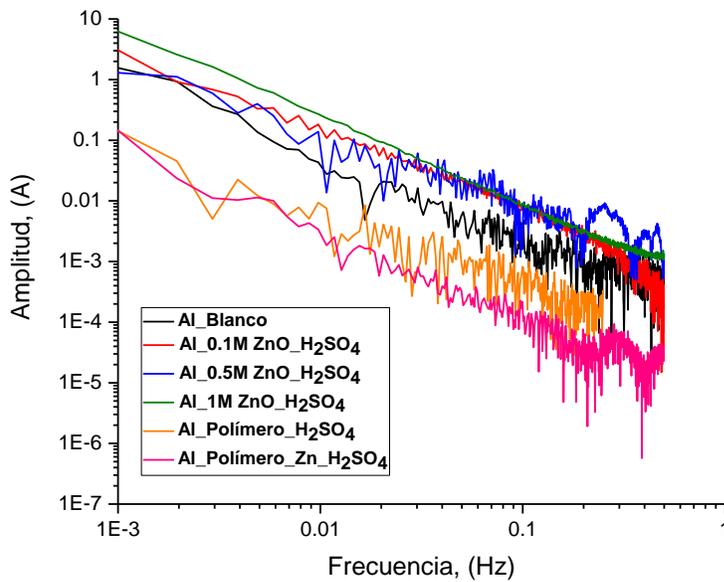
Una de las características importantes del ruido electroquímico es la sensibilidad para caracterizar el tipo de corrosión. De acuerdo a lo explicado y establecido en apartados anteriores podemos ver un proceso de corrosión mixta por la intensidad de los transitorios, que se pueden distinguir con facilidad del resto de la serie de tiempo de ruido electroquímico por su tamaño y duración.

Es importante mencionar que las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo. En la figura 17(a), se muestran los gráficos de corriente-tiempo y espectro después de 24 horas de inmersión; se observa que el aluminio y el sistema aluminio-polímero sufren cambios, los transitorios de corriente tienen tiempos de duración muy cortos y una intensidad baja; la cual representa la forma más común de corrosión del aluminio, particularmente en soluciones que contienen cloruros, este fenómeno ocurre cuando la capa pasiva no es exactamente protectora.

El sistema aluminio-zinc a una concentración de 0.1 M de ZnO, muestra un incremento en la corriente de una unidad logarítmica, debido a que la densidad de corriente se incrementa pero no es posible regresar a su estado de equilibrio nuevamente, se están llevando a cabo fenómenos de corrosión localizada



(a)



(b)

Figura 17 En la gráfica (a) se representan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y del polímero, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, 24 horas después de la inmersión.

(picadura); ya que el transitorio tiene un tiempo de vida muy corto, lo cual indica que existe disolución del material en un solo punto.

El sistema Al-polímero presenta cambios en la corriente, esta se incrementa, debido a la interacción del electrolito y la superficie del sustrato, estos cambios pueden atribuirse a que el recubrimiento no es homogéneo. En los sistemas restantes no se tiene un cambio significativo en la corriente con respecto a la medición anterior.

En la figura 17(b) se muestran los espectros de corriente del sistema aluminio-zinc a 0.1M a altas frecuencias se distingue una meseta con cambios en la pendiente, indicando un proceso de picado, los sistemas restantes no presentan cambios en la pendiente significativos.

En la figura 18(a) se muestran los gráficos de potencial-tiempo, podemos observar que al comienzo del ensayo aparece una caída de potencial seguida de una lenta recuperación indicativa de la existencia de corrosión localizada, para el aluminio, los sistemas de zinc a 0.1M y 0.5M de ZnO y aluminio-polímero.

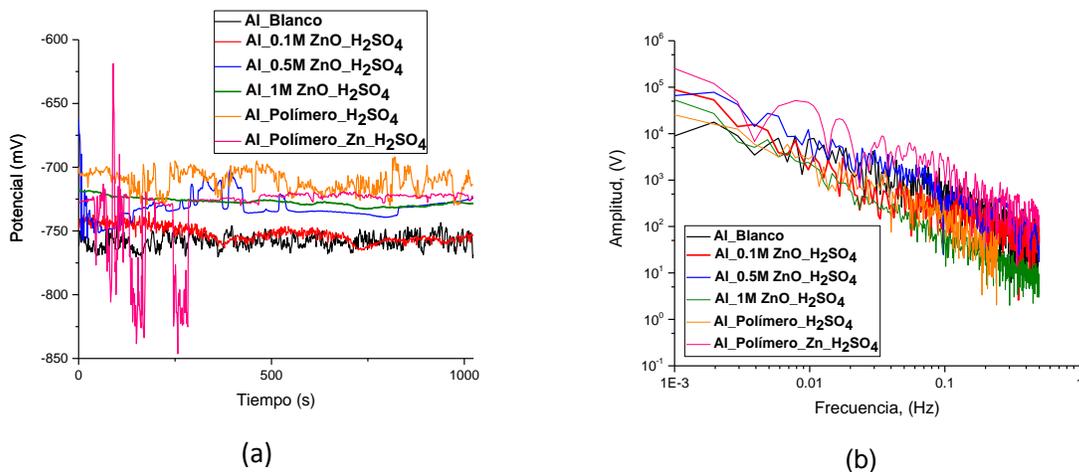


Figura 18 La imagen (a) muestra el grafico de voltaje Vs tiempo y la imagen (b) muestra la densidad espectral de voltaje, 24 horas después de la inmersión.

El sistema aluminio-zinc a 0.1M tiene cambios significativos en el potencial, los cuales pueden ser atribuidos a la disolución del zinc y de la capa de óxido formada sobre el sustrato, debido que el aluminio expuesto a cualquier ambiente se forma, inmediatamente una película de óxido (Al_2O_3) (Pardo-Saavedra D C a, 2013). El sistema aluminio-zinc-polímero presenta variaciones en los primeros 300s, posteriormente se estabiliza. En la figura 18(b) no se ven cambios significativos en las pendientes, ya que el potencial no tiene mayor variación.

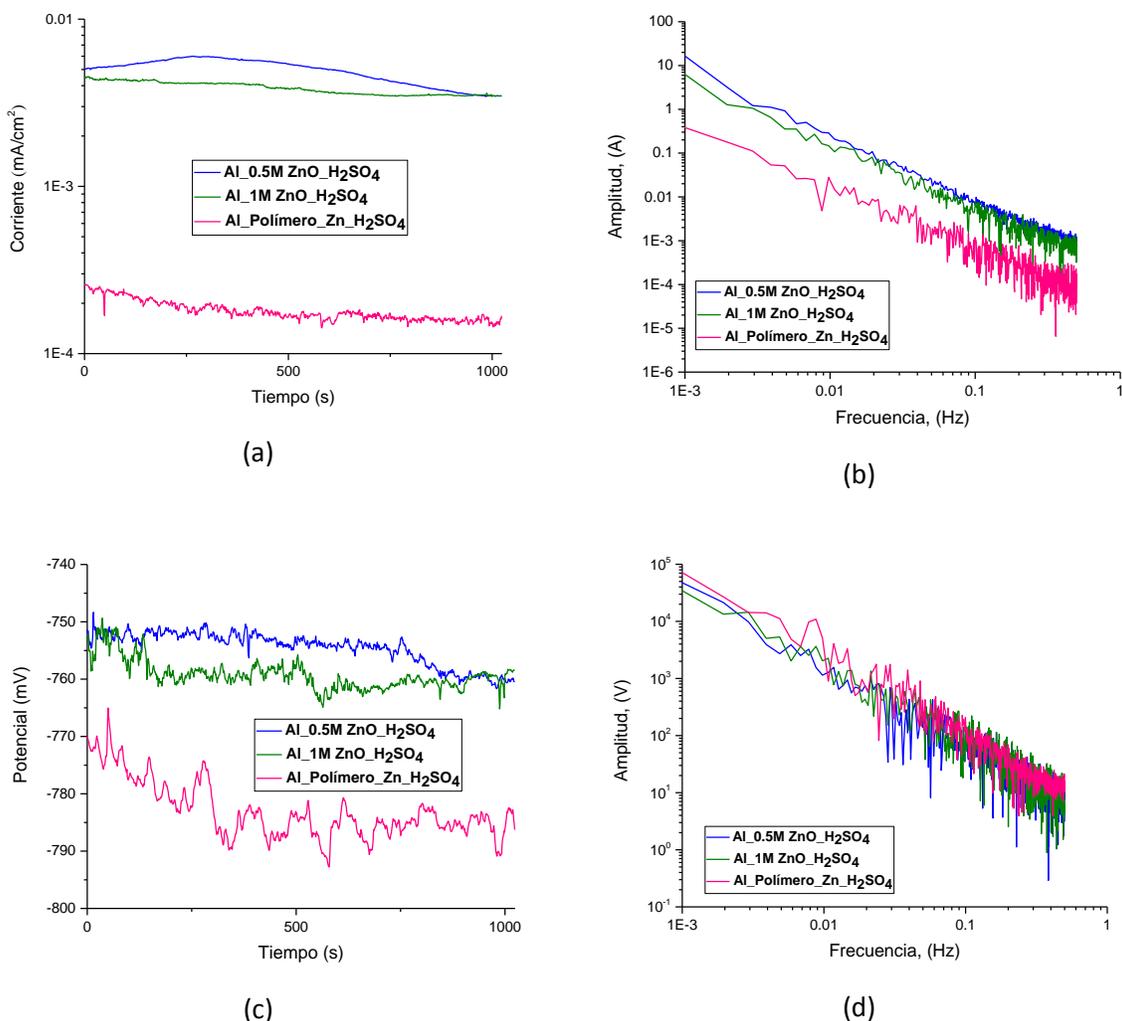


Figura 19 En la gráfica (a) se representan los resultados de corriente de la técnica de ruido electroquímico del recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones, la imagen (b) muestra la densidad espectral de corriente, la imagen (c) el gráfico de voltaje Vs tiempo y la imagen (d) el espectro, 960 horas después de la inmersión.

En la figura 19(a) se muestran los gráficos para la corriente con respecto al tiempo, no se aprecian cambios para los sistemas aluminio-zinc a 0.5M y 1M. El sistema aluminio-zinc-polímero presenta pequeñas fluctuaciones. En la figura 19(b) se muestra el espectro de corriente, a una concentración de 0.5 M y 1M se muestran cambios en la pendiente, la variación que existe en los espectros es atribuida al disolución del recubrimiento de zinc.

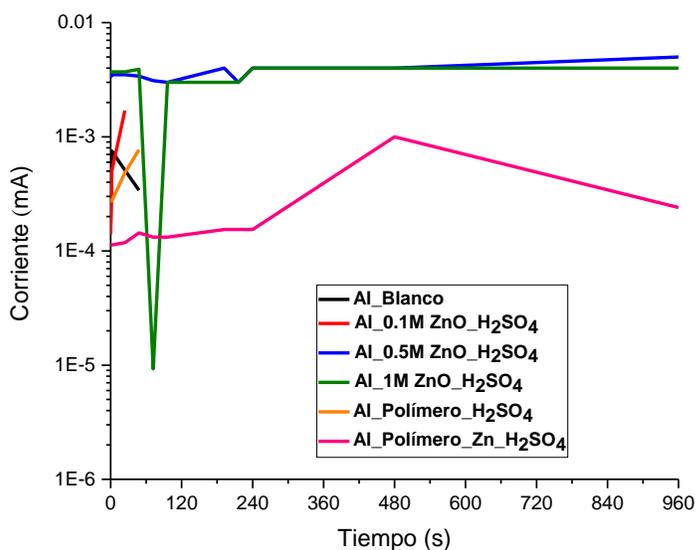
La corriente del sistema aluminio-zinc-polímero es menor en comparación con el sistema aluminio-zinc, en el cual no hay oscilaciones que nos indiquen que el tipo de corrosión ha cambiado,

la figura 19(c) se muestra que el potencial para una concentración de 0.5 M y 1 M de ZnO, se mantiene constante sin presentar cambios significativos. En el sistema aluminio-zinc-polímero se observan oscilaciones, el potencial fluctúa en los sistemas de -760 a -790 característicos del potencial del zinc. En los gráficos del espectro en potencial que se muestran en la figura 19(d) no se ven cambios en la pendiente.

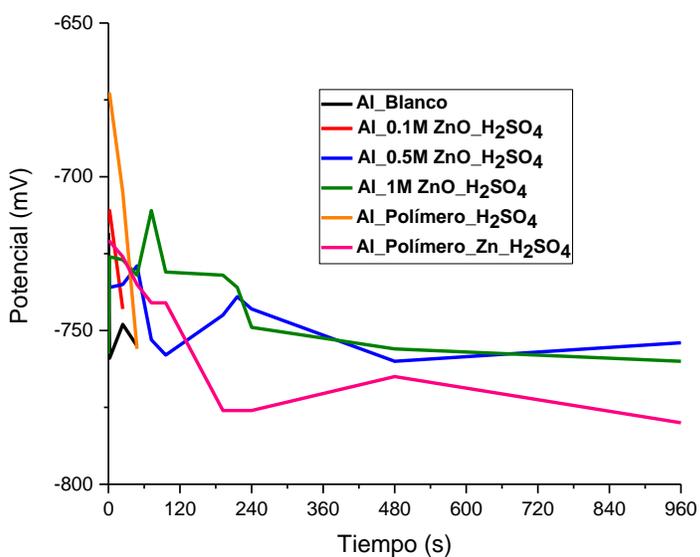
En la figura 20(a y b) se muestra la variación de corriente y potencial con respecto al tiempo, en la cual podemos observar que los sistemas Al-Zinc a 0.5M y 1M, mantienen una corriente similar desde sus inicios hasta el final del monitoreo y el sistema aluminio-zinc-polímero después de 240 horas aumenta su densidad de corriente y posteriormente disminuye. Como se explicó anteriormente los 3 sistemas restantes se monitorearon para tener una referencia comparativa con los sistemas que contienen zinc, debido a que el interés de este trabajo es determinar la influencia del zinc en un recubrimiento que puede ser utilizado en intercambiadores de calor.

Si observamos el potencial de corrosión se desplaza anódicamente hasta alcanzar, en algunos casos, valores característicos del zinc en este medio (Valencia, 2014). Dicho incremento de potencial se puede interpretar considerando dos fenómenos que tienen lugar en paralelo: la humectación progresiva del aluminio, que provoca una disminución del material metálico, desplazando el

potencial hacia valores positivos, y la disolución del zinc sobre el sustrato metálico que conduce a un aumento en el potencial. Este proceso de activación conecta las partículas de zinc con el sustrato comenzándose a desarrollarse la acción galvánica; como lo muestra el siguiente mecanismo.



(a)



(b)

Figura 20 En la imagen (a) se muestra la variación de la densidad de corriente y (b) del potencial de los sistemas.

Cuando el zinc está expuesto a un ambiente reductor se forma, inmediatamente, una película de óxido (ZnO) por reacción directa con el oxígeno disuelto en la solución. Una vez que entra en contacto con el agua se produce la adsorción de radicales OH⁻, Ec.11



Las sales básicas de zinc se forman discontinuamente en la superficie, con apariencia de “islas”. Estas islas crecen progresivamente hasta unirse y formar una capa que cubre completamente el metal y lo protege de ataques posteriores. (E. Almeida, 2001)

4.6.2. Análisis estadístico de la resistencia de ruido (Rn)

Una vez realizados los ensayos y trazado los espectros de potencial y corriente, se procedió a realizar los cálculos de resistencia de ruido (Rn), como la razón de las desviaciones estándar, en analogía con la ley Ohm.

Después de haber realizado una revisión en la literatura especializada respecto a la cálculo de Rn se encontró que la mayoría de los autores proponen o realizan el cálculo efectuando medias cada n número de datos adquiridos, es decir, cada 5, ó 10, 20, 50, etcétera, para obtener un punto. Hasta llegar por lo menos, como se mencionó en apartados anteriores, al mínimo recomendado de 1024 puntos para realizar el cálculo de Rn.

A continuación se presentan las fórmulas para calcular Rn y el índice de localización (IL).

- La fórmula de la desviación estándar Ec. 13, es:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum|x-\bar{x}|^2}{n}} \dots\dots\dots Ec. 13$$

Para los datos experimentales de la corriente y voltaje:

1. Primero se calcula la media de los datos.
2. Se calcula el cuadrado de la distancia a la media de cada dato.
3. Sumar los valores que resultaron del paso 2.
4. Dividir entre el número de datos.
5. Sacar la raíz cuadrada.

- Formula de la resistencia al ruido Ec.14:

$$Rn = \frac{\sigma_v}{\sigma_I} \dots\dots\dots Ec.14$$

- Estimación del índice de localización Ec. 15:

$$IL = \frac{\sigma_I}{i_{rms}} \dots\dots\dots Ec.15$$

σ_I : Desviación estándar de la corriente.

σ_v : Desviación estándar en voltaje.

i_{rms} : raíz cuadrada o valor medio de la corriente.

En las siguientes tablas se muestran los parámetros calculados para el aluminio y los recubrimientos de zinc a diferentes concentraciones:

Tabla 3 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del aluminio en solución salina al 3%.

Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido electroquímico
0	0.100794	3.58E+05
2	0.129191	3.92E+05
6	0.195504	5.58E+04
24	0.173846	5.17E+04
48	0.076165	1.52E+05

Como se puede observar en la tabla 3, el aluminio en sus inicios presenta una resistencia en ruido electroquímico de 3.58E+05; después de 48 horas de exposición en el medio la resistencia disminuye, sin tener una gran variación en el

Tabla 4 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 0.1M en solución salina al 3%.

Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido
		electroquímico
0	0.074124	1.05E+06
2	0.175130	1.32E+05
24	0.581523	3.10E+04

índice de localización, el valor del índice de localización está relacionado con la capa de óxido que se forma sobre el sustrato, debido al estado metaestable que se lleva en el aluminio por el proceso de oxidación.

Tabla 5 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 0.5M en solución salina al 3%.

Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido	Tipo de corrosión
		electroquímico	
0	0.049147	7.70E+03	Mixta
2	0.013856	8.26E+04	Mixta
24	0.042576	6.52E+04	Mixta
48	0.011295	4.51E+04	Mixta
72	0.006711	1.81E+04	Generalizada
96	0.232864	9.39E+03	Localizada
192	0.235742	7.88E+04	Localizada
216	0.108314	1.05E+04	Localizada
240	0.150593	4.18E+03	Localizada
480	0.030804	9.30E+03	Mixta
960	0.164335	3.52E+03	Localizada

En la tabla 4 se muestran los datos obtenidos para las probetas a una concentración de 0.1M de zinc, en la cual se observa que conforme transcurre el tiempo de exposición la resistencia al ruido disminuye. Después de 24 horas de exposición se observa que el índice de localización se incrementa 4 veces; al comparar los datos obtenidos con el gráfico de corriente de la figura 18 (a) se puede observar que hay una relación en el incremento de la corriente y el índice

de localización, esto se debe al proceso de transición del estado pasivo al estado activo del aluminio.

Tabla 6 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc a 1M en solución salina al 3%.

Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido
		electroquímico
0	0.076739	9.65E+03
2	0.022766	6.57E+04
24	0.100923	8.21E+03
48	0.167561	7.06E+03
72	0.302894	3.84E+06
96	0.106148	9.30E+03
192	0.020298	2.01E+04
216	0.023629	3.72E+04
240	0.063186	9.28E+03
480	0.023364	1.66E+04
960	0.085353	7.71E+03

En la tabla 5 se puede observar los datos obtenidos de las probetas a una concentración a 0.5 M de zinc, al tener una recubrimiento de zinc la probeta se encuentra en un estado pasivo, las variaciones que se observan en la corriente se debe al proceso de transición del estado pasivo al estado activo esto debido a la interacción del zinc y el óxido del aluminio en el medio corrosivo. Al igual que se observa que el tipo de corrosión cambia con el transcurso del tiempo de exposición sufriendo una repasivación. En la tabla 6 se muestran los datos obtenidos en las pruebas de ruido electroquímico a una concentración 1M de zinc, al hacer la comparación de la resistencia en las probetas a diferentes concentraciones se observa que la probeta con una mayor concentración de zinc presentan una menor resistencia con un índice de localización menor, conforme transcurre el tiempo de exposición de las probetas el tipo de corrosión varia; estos cambios se producen por la oxidación del zinc y la precipitación de una capa de sal dentro de los poros.

Tabla 7 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-PTES en solución salina al 3%.

Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido	
		electroquímico	Tipo de corrosión
0	0.158394	3.55E+05	Localizada
24	0.048777	3.62E+05	Mixta
48	0.055036	9.36E+04	Mixta

La causa principal de la corrosión es el fallo de la capa de protectora de zinc y la disolución de la capa pasiva del aluminio; por lo cual al comparar los datos con los espectros se deduce que son consistentes con un ataque generalizado o mixto.

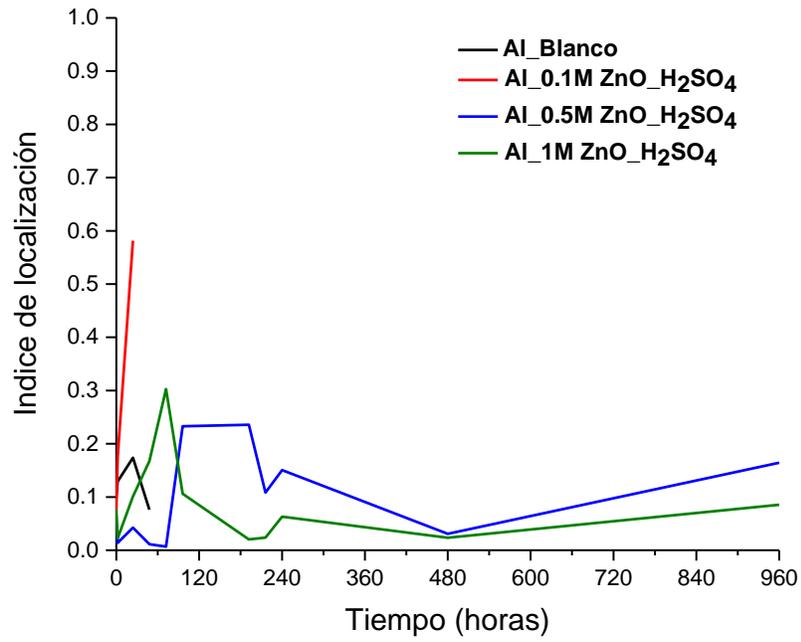
El recubrimiento polimérico no presenta un incremento en la resistencia en ruido electroquímico y el índice de localización aumenta en comparación con los resultados del blanco.

Tabla 8 Valores del índice de localización y de la resistencia en ruido electroquímico del sistema aluminio-zinc-PTES en solución salina al 3%.

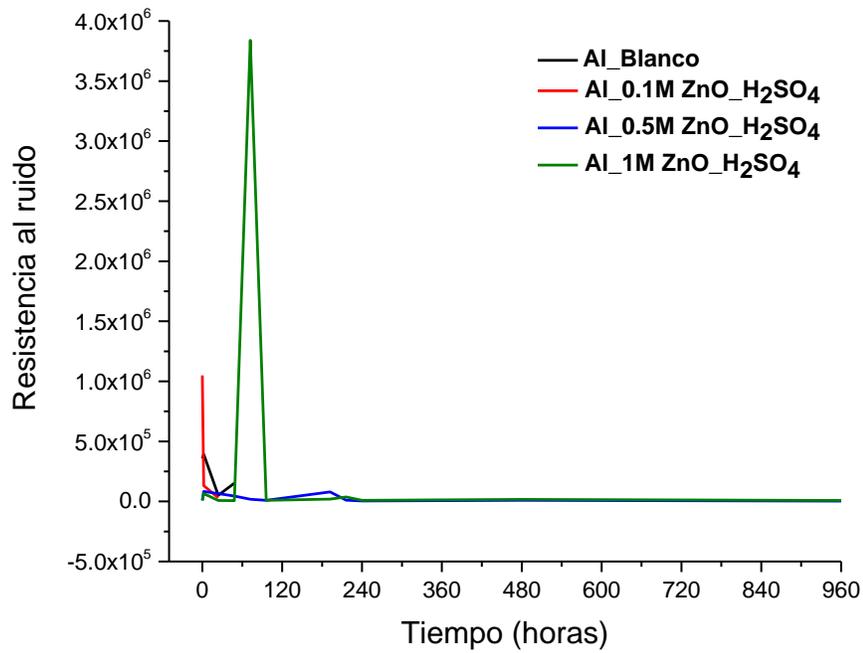
Tiempo	Índice de localización	Resistencia en ruido	
		electroquímico	Tipo de corrosión
0	0.102771	1.27E+05	Mixta
24	0.056299	3.42E+06	Mixta
48	0.289648	9.45+04	Localizada
192	0.102160	1.01+05	Localizada
480	0.029528	7.14+04	Mixta
960	0.141511	1.91E+05	Localizada

En la tabla 7 se muestran los valores del índice de localización y de la resistencia en ruido con los cuales se determinó el tipo de corrosión ocasionada a la probeta.

En la tabla 8 se muestran los valores del sistema aluminio-zinc-polímero, la resistencia en ruido electroquímico aumenta y el índice de localización del sistema se mantiene constante, estos son resultados del efecto barrera del polímero.



(a)



(b)

Figura 21 En la gráfica (a) se muestra el indice de localizacion y (b) la resistencia al ruido de los sistemas de aluminio, aluminio-zinc y aluminio-zinc-polimero en el tiempo.

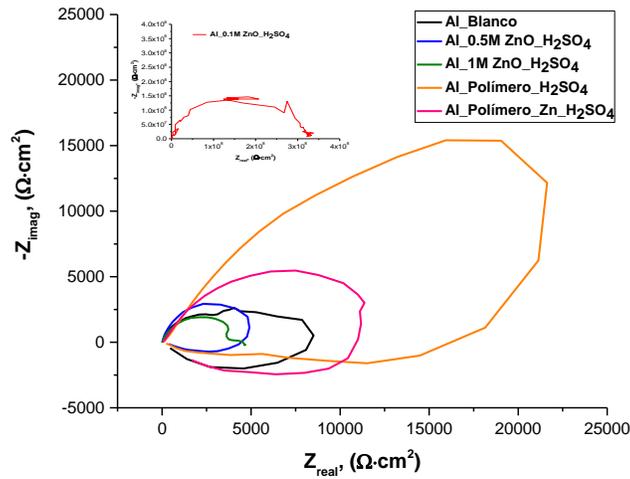
En la figura 21(a) se muestran las gráficas correspondientes al índice de localización, como se observa a una mayor concentración de zinc el índice de localización disminuye conforme transcurre el tiempo de exposición de las probetas; esto indica que el zinc se oxida para mantener una corrosión homogénea sobre la superficie de la probeta.

En el gráfico de la figura 21(b) se muestra la resistencia en ruido electroquímico, entre mayor es la concentración de zinc e la resistencia tiende a ser mas pequeña, en cambio a concentraciones menores la resistencia es poca, provocando una corrosión en un menor tiempo de exposición.

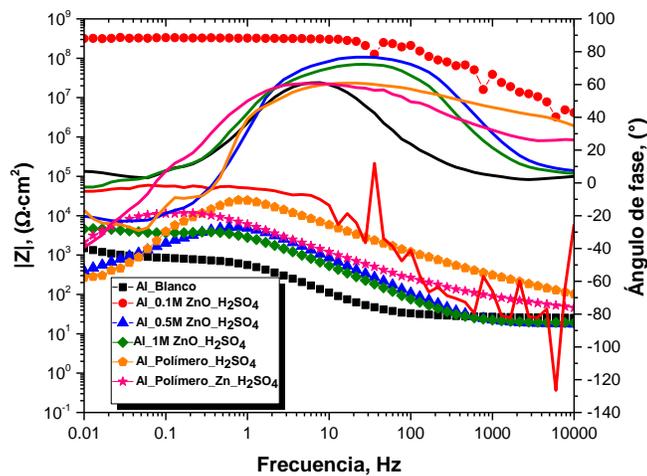
4.6.3. Impedancia

Los resultados de impedancia obtenidos con los sistemas anteriores en las pruebas de tiempo se muestran de manera gráfica en las siguientes figuras. En la figura 22(a) se presenta el diagrama de Nyquist donde se aprecia un rizo inductivo, este hecho está relacionado con el ataque de la probeta por el medio corrosivo.

La figura 22(b) presenta el diagrama de Bode en donde se señala un valor de impedancia total para el sistema aluminio-3% NaCl de 1330 ohms, mientras el recubrimiento en las mismas condiciones arroja un valor de 313 ohms a una concentración de 0.1M de óxido de zinc, 396 y 4705 ohms a una concentración de 0.5M y 1M de óxido de zinc. El sistema aluminio-polímero presentan una mayor impedancia en comparación con los sistemas con zinc, los sistemas muestran ángulos de fase negativos propio de un rizo inductivo, esto se debe a la adsorción de especies del medio corrosivo sobre el sustrato.



(a)

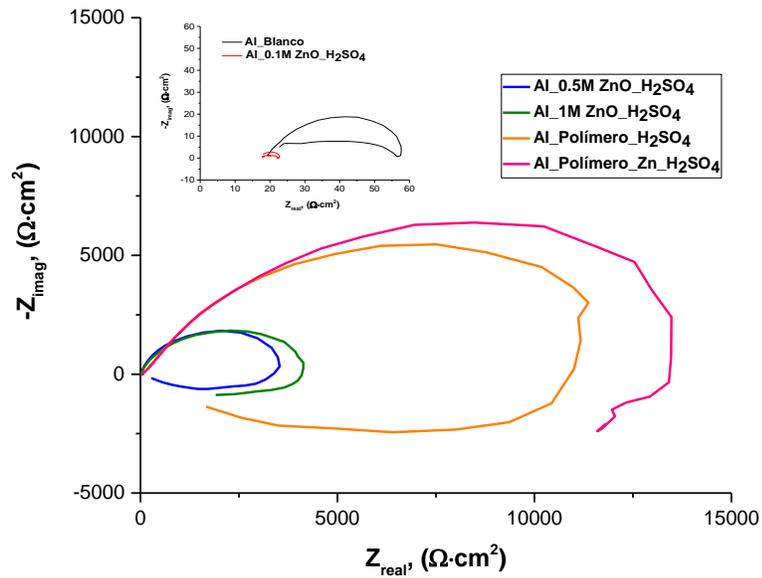


(b)

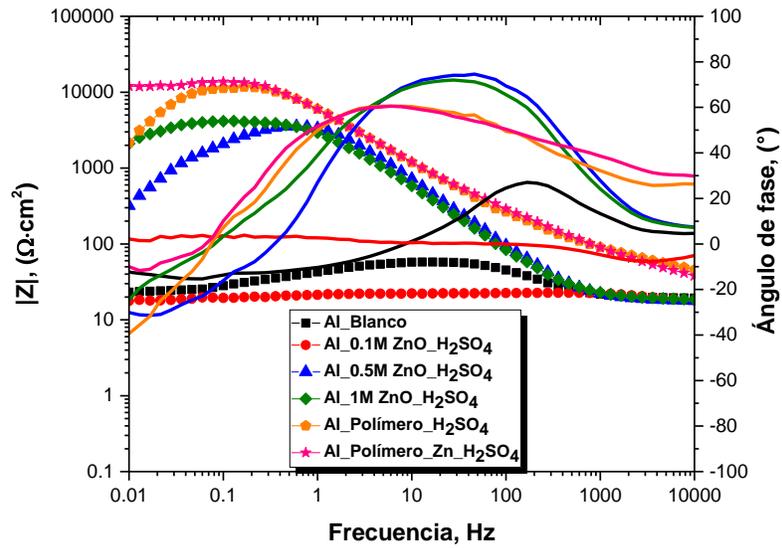
Figura 22 Las imágenes (a) muestran los diagramas de Nyquist del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el diagrama de Bode a de los mismos sistemas a 0 horas de inmersión.

En la figura 23(a), se muestran los gráficos de Nyquist correspondientes a las pruebas de 24 horas de exposición; en la cual se observan procesos inductivos sobre la superficie.

A una concentración de 0.1M de ZnO es posible observar que la resistencia a la solución es muy baja, los resultados obtenidos en la pruebas de impedancia nos indican que hay un proceso inductivo.



(a)



(b)

Figura 23 La imagen (a) muestra los diagramas de impedancia del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el módulo y el ángulo de fase de la impedancia de los mismos sistemas, 24 después de la inmersión.

En la figura 23(b), en el diagrama de Bode se muestran valores positivos para el ángulo de fase de los sistemas. El sistema a 0.1M de zinc la impedancia disminuye y los valores del ángulo son negativos con respecto a la lectura anterior esto se debe al proceso de picado que se lleva sobre el sustrato. El sistema a una concentración de 1M de zinc muestra cambios en el ángulo este cambio está relacionado que la capa de zinc es afectada por el medio. Los sistemas restantes mantienen los valores del ángulo de fase positivos y los valores de impedancia disminuyen.

En la figura 24(a) se muestra el gráfico de Nyquist donde se observa el rizo inductivo para las dos concentraciones de óxido de zinc, en conjunto con las pruebas de ruido electroquímico nos indican un proceso de corrosión. El sistema aluminio-zinc-polímero se aprecian dos semicírculos en uno puede ser atribuido al óxido formado sobre el sustrato, el segundo al sustrato.

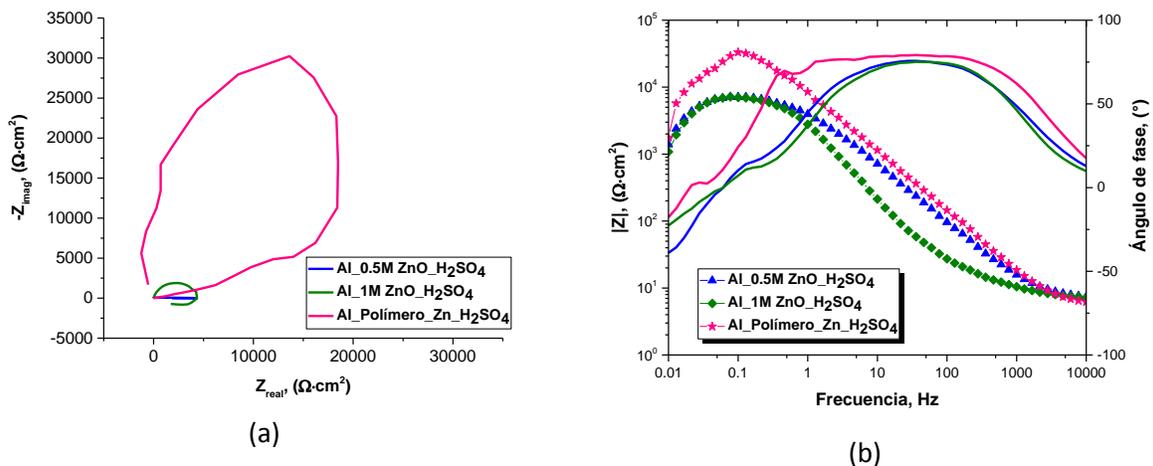
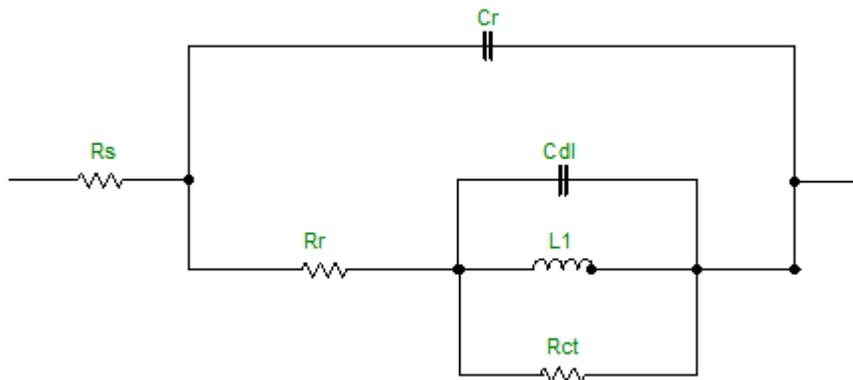


Figura 24 La imagen (a) muestra los diagramas de impedancia del aluminio (sustrato) y del sustrato con recubrimiento de zinc a diferentes concentraciones y polímero en solución salina al 3%. El diagrama (b) representa el módulo y el ángulo de fase de la impedancia de los mismos sistemas, 960 horas después de la inmersión.

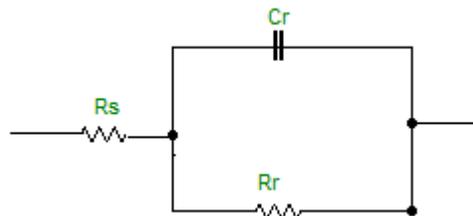
En la figura 24(b) se muestra el gráfico del módulo de impedancia y el ángulo de fase después de 960 horas de exposición, para una concentración de 0.5M de ZnO dónde se tiene una impedancia de 1397 ohms y 1M 1831 ohms; con ángulos negativos característicos de un inductor. Por lo tanto, nos indica que el zinc nos ayuda a controlar la morfología de la corrosión.

Podemos hacer referencia que la impedancia del sistema aluminio-zinc-polímero ha aumentado, aunque el ángulo de fase tenga valores positivos característicos del rizo inductivo este fenómeno se puede atribuir a los productos de corrosión incrustados en la superficie del sustrato.

La figura 30(a) corresponde al circuito equivalente que mejor describe el comportamiento electroquímico del aluminio y del sistema aluminio-zinc 0.1M en solución salina; el circuito señalado en la figura 30(b) describe el desempeño del recubrimiento del zinc y del sistema zinc-polímero en la misma solución.



(a)



(b)

Figura 25 circuitos equivalentes para describir el comportamiento electroquímico de los sistemas señalados.

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos con la técnica de impedancia para los diferentes recubrimientos generados en este trabajo.

En los datos sobresalen los resultados de un proceso inductivo, el cual se manifestó en el aluminio y en los sistemas aluminio-zinc y zinc-polímero, durante el desarrollo de un proceso de picado.

Tabla 9 Parámetros circuito equivalente de metales y recubrimientos en solución salina al 3%, en condiciones estáticas al tiempo de inmersión.

	E_{corr} ($V_{Ag/AgCl}$)	R_{Ω} (Ω)	R_R ($\Omega \cdot cm^2$)	C_R ($(\mu F/cm^2)$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($(\mu F/cm^2)$)	L (μH)
Aluminio	-0.680	19	3070	5.35×10^{-5}	1650	8.4×10^{-5}	1080
Zinc 0.1M	-0.714	9.38	3790	4.73×10^{-5}	1520	4.7×10^{-4}	-
Zinc 0.5M	-0.728	17.9	5300	1.73×10^{-5}	247	1.27×10^{-4}	3970
Zinc 1M	-0.760	18.9	3970	4.01×10^{-5}	-	-	-
Polímero	-0.630	8.81	795	3.31×10^{-5}	-	-	-
Zinc, Polímero	-0.724	38.7	13,100	2.74×10^{-5}	10100	7.5×10^{-5}	804.7

Tabla 10 Parámetros circuito equivalente de metales y recubrimientos en solución salina al 3%, en condiciones estáticas a 24 horas después de la inmersión.

	E_{corr} ($V_{Ag/AgCl}$)	R_{Ω} (Ω)	R_R ($\Omega \cdot cm^2$)	C_R ($(\mu F/cm^2)$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($(\mu F/cm^2)$)	L (μH)
Aluminio	-0.680	19	3070	5.35×10^{-5}	1650	8.4×10^{-5}	1080
Zinc 0.1M	-0.714	9.91	3160	$3 \times 7.41 \times 10^{-5}$	244	9.9×10^{-3}	2189
Zinc 0.5M	-0.728	16.9	4200	1.53×10^{-5}	279	1.7×10^{-4}	1670
Zinc 1M	-0.760	18.2	2570	4.01×10^{-5}	284	1.2×10^{-4}	1967
Polímero	-0.630	8.81	4.2×10^4	6.8×10^{-6}	1.39×10^3	1.7×10^{-4}	2958
Zinc, Polímero	-0.724	26	18100	3.39×10^{-5}	3400	3.8×10^{-5}	1007

Si observamos los datos de las tablas 9 y 10, el valor de E_{corr} muestra valores muy similares en cada uno de los sistemas, el potencial de corrosión del zinc en soluciones salinas es de $-720 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ y para el óxido de aluminio es alrededor de $-660 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, por lo tanto están interactuando en la protección del aluminio el óxido formado sobre el sustrato así como el zinc reducido sobre la superficie del aluminio. Los procesos inductivos que se aprecian en los diagramas de Nyquist, pueden ser atribuidos a la disolución del zinc y del óxido de aluminio.

4.7. Caracterización por SEM después del ataque químico

Una vez expuestas en el medio corrosivo, se analizó la morfología de las probetas por microscopía electrónica de barrido para constatar los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

En la figura 26(a y b) se muestran las imágenes del sistema aluminio-3% NaCl después de 48 horas de exposición, en la imagen general podemos observar productos de corrosión ocasionados por el medio salino. En la imagen a detalle se observan pequeñas fracturas en la superficie de la película, debido al fallo de la restauración de la capa pasiva del sustrato metálico.

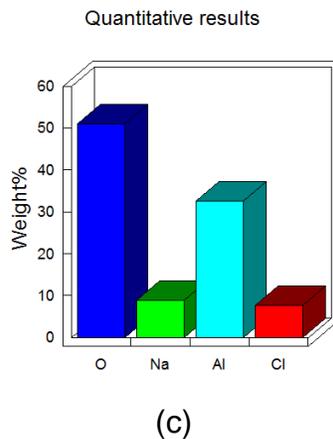
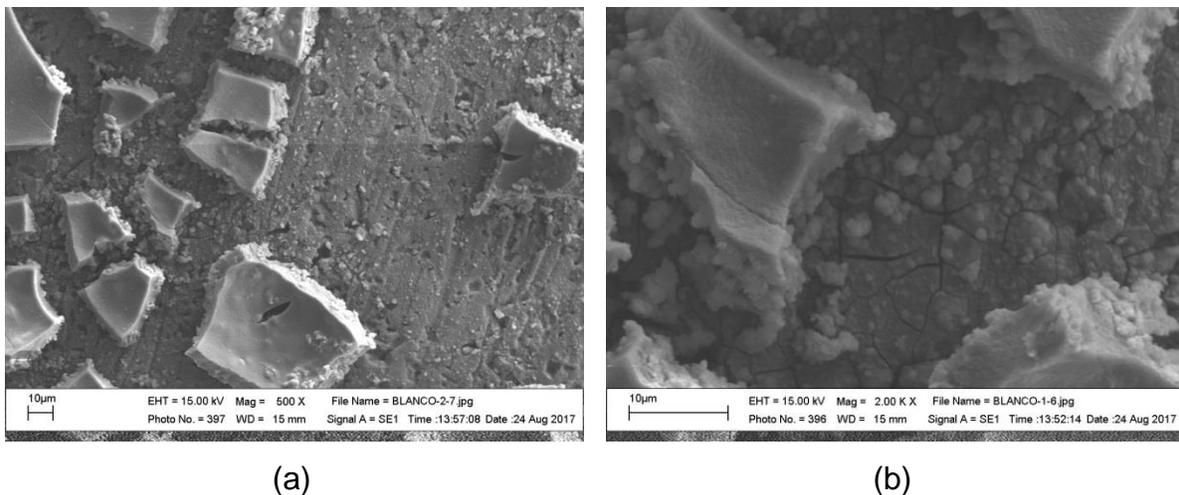
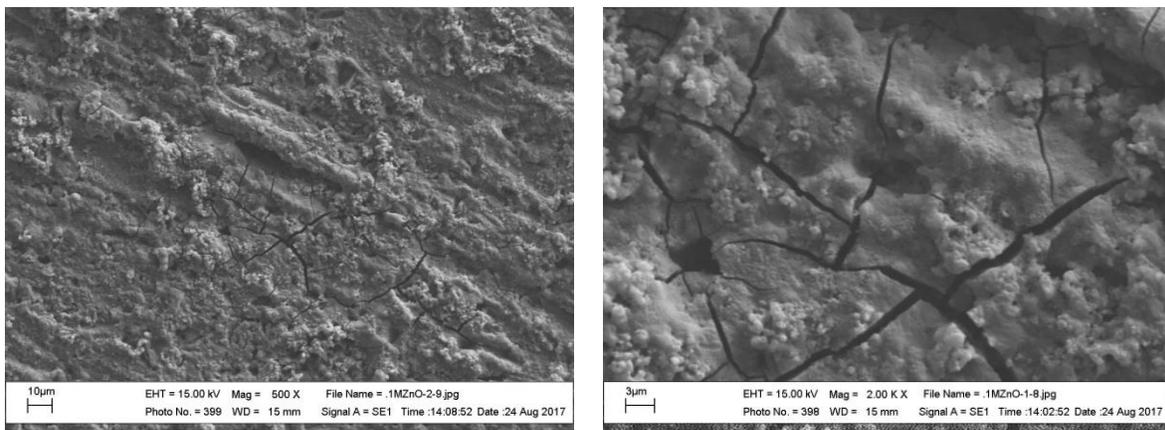


Figura 26 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del sustrato de aluminio después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.

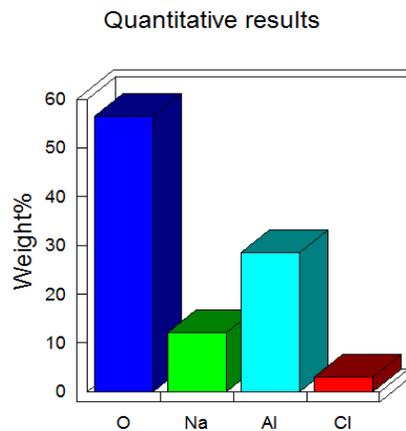
En la figura 26(c) se muestra el análisis elemental sobre la superficie, en el cual se muestra al oxígeno y al aluminio como elementos mayoritarios lo cual indica que hay formación de una película pasiva de óxido sobre la superficie pero una vez que es expuesta en el medio corrosivo esta película es vulnerable a la disolución.

En la figura 27(a) se muestra una vista general de la superficie con recubrimiento de zinc a 0.1M después de la exposición en el medio corrosivo en el cual se muestran grietas; en la figura 27 (b) se muestra una vista a detalle de la muestra en la cual se observa fracturas en la capa pasiva..



(a)

(b)

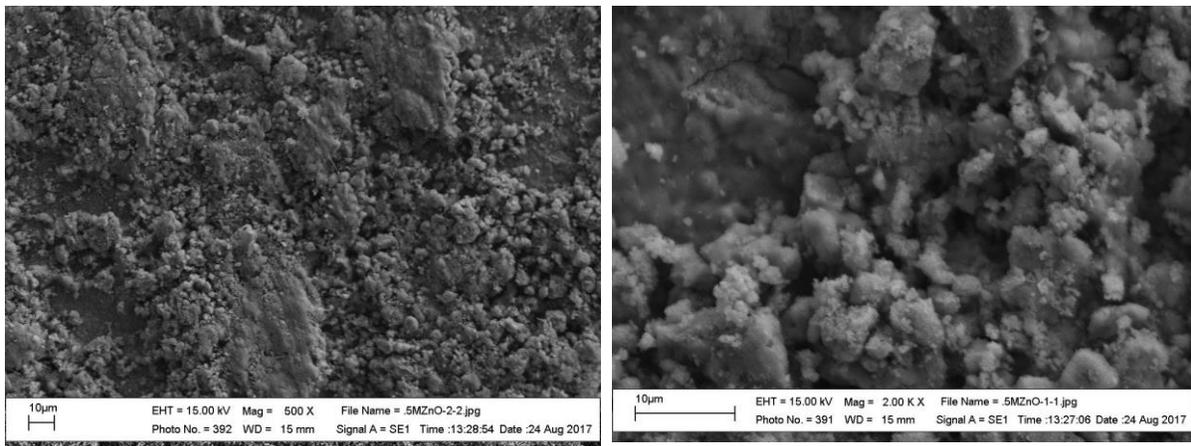


(c)

Figura 27 Las imágenes (a y b) muestran la morfología del recubrimiento de zinc a 0.1M de zinc después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.

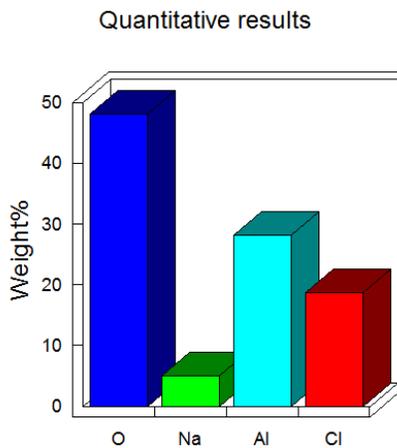
En la figura 27(c) se muestra el análisis elemental en el cual se indica como elemento mayoritario al oxígeno esto se debe a la formación de la película de óxido pero es atacada por los cloruros provocando corrosión localizada.

En la figura 28 (a y b) se muestran dos vistas, general y detallada de la probeta con 0.5M de óxido de zinc después de la exposición en la cual se observa productos de corrosión en la superficie formados por el medio corrosivo.



(a)

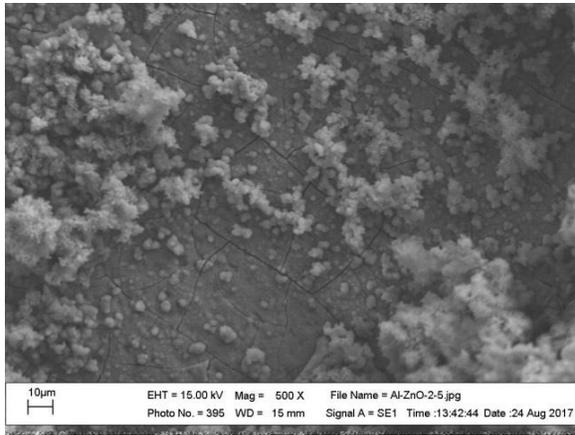
(b)



(c)

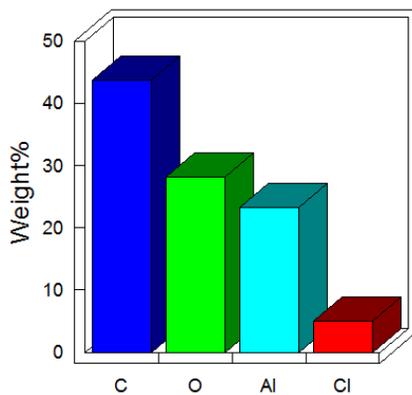
Figura 28 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento de zinc a 0.5M después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.

En la figura 28(c), se muestra el análisis elemental donde predomina el oxígeno y el aluminio, por lo cual el recubrimiento que se observa en la imagen son productos de corrosión del medio corrosivo.

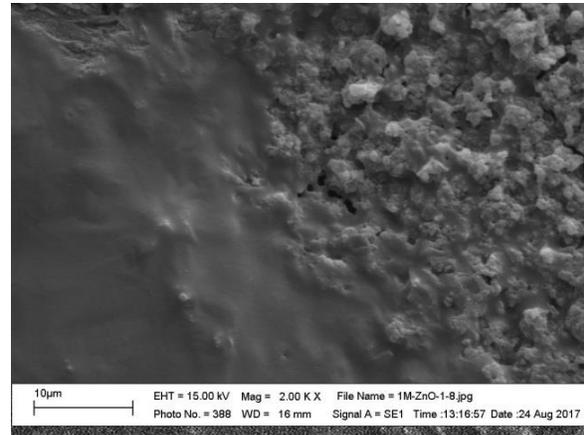


(a)

Quantitative results

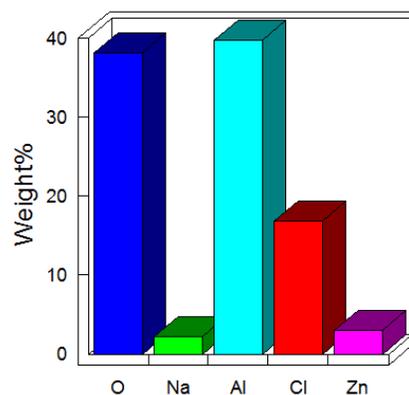


(c)



(b)

Quantitative results



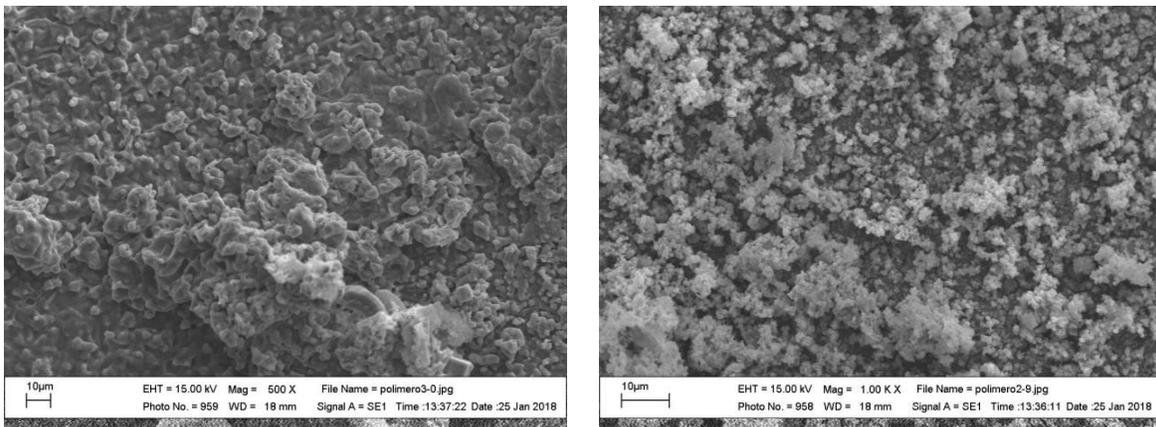
(d)

Figura 29 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento y el detalle a 1M de zinc después de la exposición en solución salina al 3%, y (c y d) el análisis elemental de la misma.

La imagen de la figura 29(a) muestra la morfología de la película, aunque no se muestra homogénea, su estructura muestra productos de corrosión. Un acercamiento sobre esta región (figura 29b) muestran dos detalles de la probeta a 1M de ZnO después de la exposición al medio corrosivo; se aprecian dos detalles de la superficie, en la primera se puede observar una capa homogénea y compacta, y otra porosa; en la cual se observan productos de corrosión.

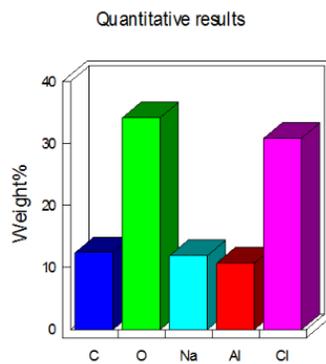
Las figura 29(c y d), corresponden al análisis de estas áreas, en ambos se aprecia un contenido mayor al 30% en oxígeno, se manifiesta el aluminio y solo en la parte más homogénea lo hace el zinc.

Después de hacer la caracterización electroquímica del sistema aluminio-polímero y aluminio-zinc-polímero; se hizo la caracterización por microscopía electrónica de barrido. En la figura 30(a y b), se muestran dos vistas de la probeta, una general y una a detalle, en la general se observan restos del recubrimiento polimérico sobre el sustrato, en la imagen a detalle se ven inicios de productos de corrosión.



(a)

(b)



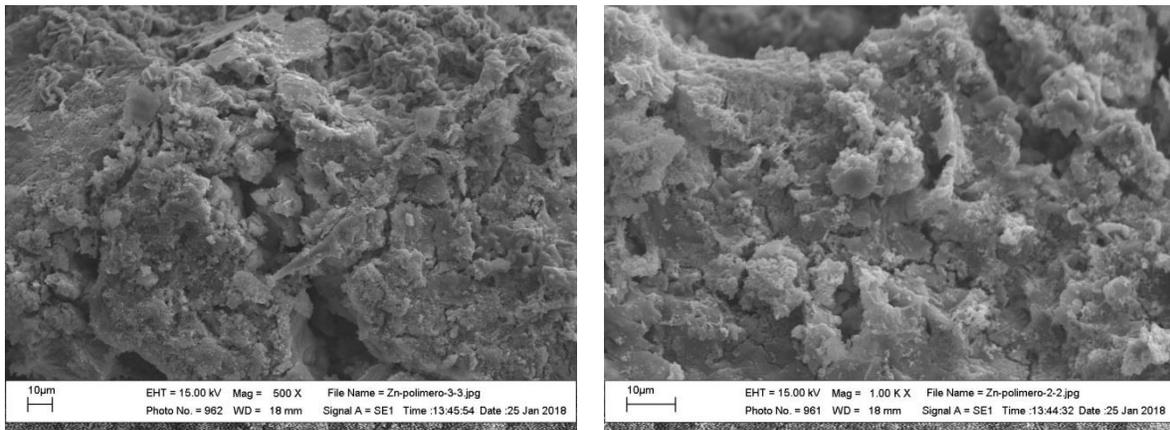
(c)

Figura 30 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento polimérico después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.

En la figura 30(c) se muestra el análisis elemental de la superficie en la cual se muestra oxígeno cloro como elementos mayoritarios, seguidos por el carbono y el aluminio el carbono se debe a la composición del polímero.

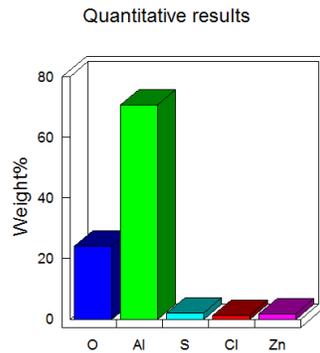
En la figura 31(a) se muestra la morfología general de la probeta del sistema aluminio-zinc-polímero en la cual se observan incrustaciones de productos de

corrosión. En la figura 31(b) se muestra un detalle de la morfología en la cual se ven costras de productos de corrosión.



(a)

(b)



(c)

Figura 31 Las imágenes (a y b) muestra la morfología del recubrimiento zinc-polímero después de la exposición en solución salina al 3%, y (c) el análisis elemental de la misma.

En la figura 31(c), se muestra el análisis elemental de la probeta en la cual se observan como elementos mayoritarios el cloro y el sodio debido a los productos de corrosión formados en la superficie, el oxígeno y el aluminio se reportan en porcentajes bajos debido a la reducción de los iones zinc y la precipitación de una capa de sal sobre el sustrato que actúa como protector.

Capítulo 5

Conclusiones

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones.

- El polímero PTES tiene una eficiencia menor del 14% en conductividad térmica con respecto a la del aluminio.
- A La solución a 0.1M H_2SO_4 con 3% NaCl modifica la superficie del sustrato formando poros, con una densidad de corriente baja.
- El ácido bórico ayuda a mantener una conductividad estable en la solución de zinc.
- La cantidad de zinc reducido sobre la superficie del sustrato depende de la concentración que se encuentre dentro de la solución.
- Se ha demostrado, mediante el empleo de la técnica de ruido electroquímico, la influencia protectora del zinc sobre el sustrato de aluminio, debido al par galvánico formado.
- Mediante el análisis estadístico (IL) se identificó que el tipo que el tipo de corrosión ocasionado al aluminio con recubrimientos de zinc a diferentes concentraciones, ensayados en este trabajo es la corrosión generalizada.
- El aluminio con recubrimiento de zinc a una concentración de 1M es más resistente a este tipo de corrosión, en comparación con las concentraciones a 0.1M y 0.5M.
- Electroquímicamente el recubrimiento polimérico no presento un efecto protector en las pruebas de tiempo.
- El recubrimiento híbrido zinc-polímero presento una mayor resistencia a la solución.
- La técnica de impedancia tiene una mayor sensibilidad para detectar los procesos de picado.

Bibliografía

- Alba Covelo, C. M.-R.-G.-R. (2017). Hydrophobic Coatings for Corrosion Control of Aluminum Heat Exchangers. *INTECH, OPEN SCIENCE*, 2-12.
- Avalos, S. H. (2010). Experiencias sobre corrosión en metales de uso cotidiano. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 8 , 466-475.
- C Alemán^{1*}, C. O. (2006). Polímeros conductores: Influencia sobre las propiedades anticorrosivas de las pinturas marinas Conducting polymers: Influence on the anticorrosive properties of marine paints. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, 361-368.
- C Duquenne, M.-P. B. (2011). Thermal conductivity of aluminium nitride thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, 1-9.
- Corona, P. &. (2010). *Difracción y Fluorescencia de Rayos X*. México : Terracota, S.A.DE C.V.
- corrosion-doctors.org. (09 de Octubre de 2017). Obtenido de <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm>
- D. de la Fuente, J. C. (2006). Long-term atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*, 1420-1435.
- Deng X., M. L. (2011). Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules. *Adv. Mater. vol. 23.*, 2962-2965.
- E. Almeida, M. M. (2001). *Atmospheric corrosion of zinc Part 2. Marine atmospheres*. Argentina : IoMCommunications L td.
- Feliu, S. (1984). Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. En *Capítulo. I*, (págs. p. 9-43). Madrid: Ed. C.S.I.C.
- FERNÁNDEZ, C. S. (07 de OCTUBRE de 2017). *PATOLOGÍA, REHABILITACIÓN Y COSTRUCIÓN*. Obtenido de <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- Fernández, G. (1989). Curvas de polarización reales y aparentes: Diagramas de Evans. En G. F. A., *Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas* (págs. pp. 45-133). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- Fontana, M. G. (1963). *Corrosion Engineering and Corrosion Science*. Corrosion NACE, 19.
- G. Qia, X. C. (2001). Influence of bath chemistry on zincate morphology on aluminum bond pad. *ELSEVIER*, 1-6.

- Galvele, J. R. (1979). *Corrosión*. Washington: Ed. Secretaría General de la Organización de los Estados Unidos O.E.A.
- GEARY, M. S. (1957). I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 56-63.
- Geduld, B. H. (1988). *Zinc Plating*. United State: ASM International.
- Genesca, J. (2001). *TECNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL CONTROL Y ESTUDIO DE LA CORROSIÓN*. QUERETARO.
- Groover, M. P. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna*. México, D. F. : Mc Graw-Hill Interamericana.
- Hellmut Sarmiento Klapper, J. G. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, No 21, 1-10.
- Hernández, C. V., G., F. N., & Calderón, C. A. (XIII). Crecimiento de Películas de Óxido de Aluminio por Métodos Electroquímicos. *Scientia et Technica*, 545-550.
- Hernández, J. (2012). DIAGRAMAS DE POURBAIX: HERRAMIENTA TERMODINÁMICA APLICADA A LOS. *REDIP. UNEXPO. VRB. Venezuela*, 2, 297-306.
- Hernández-Escampa M., R.-A. F.-C.-R. (2013). "Nylon/graphene oxide electrospun composite coating". *J. Polym. Sci. ID 751056*, 1-9.
- Holman, J. P. (1999). *Transferecia de Calor* (1er Edición ed.). Delegación Azcapotzalco, Código Postal 02400, México, DF: CONTINENTAL, S.A. DE C.V.
- Huang Y.F., H. C. (2013). Preparing superhydrophobic surfaces with very low contact angle hysteresis. *Surf. Eng. vol. 29*, 633–636.
- Hufnagel, W. (1992). *Manual del Aluminio, 2da Edición* (Vol. 2). Barcelona: REVERTÉ, S. A.
- J. W. Paek, B. H. (1998). Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials. *Plenum Publishing Corporation*, 453-464.
- J.M. Sánchez-Amaya, M. B.-R. (2009). Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *REVISTA DE METALURGIA*, 45 (2), 143-159.
- Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion (2nd Edition)*. USA: Engineering-Transportation .
- K., N. (1985). Proc. Int. Conf. Thermal Spraying: Current Status and Future Trends. *ITSC'95, Japan*, 687.

- Leonel Lira Cortés, S. G. (2010). Conductividad Térmica de Metales. *Simposio de Metrología* (págs. 1-4). Querétaro, México: Centro Nacional de Metrología.
- Longueras, J. G. (2001). *Técnicas electrpquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Querétaro: UNAM 970-32-0540-2.
- (1978). Corrosión Engineering, Materials Science and Engineering Series. En N. D. M.G. Fontana. Nueva York: McGraw-Hill Book Company, 2nd Ed.
- Mellán, I. (1976). *Corrosion Resistant Materials Handbook 3ra Ed.* Pub. Noyes Data Corporation 3ra Ed.
- Ministerio de Ambiente, V. y. (2003). Acido Sulfúrico. En M. y. Instituto de Hidrología, *Guías para manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas peligrosas y Guías ambientales de almacenamiento y transporte por carretera de sustancias químicas peligrosas y residuos peligrosos* (págs. 79-96). Bogotá, D.C.: Colombia.
- Muñoz Ledo, R. &. (2002). Caracterización de la agresividad atmosférica sobre los materiales metálicos estructurales en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 18 (1), 27-32.
- Nisancioglu, R. G. (1989). Cathodic Protection of Aluminum in Seawater. *Science*, 279-285.
- Palacios Sanguesa, M. M. (2006). *Características y ensayos de corrosion de pinturas modificaas con polímeros conductores*. Barcelona: Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona.
- Pourbaix, M. (1966). Atlas of Electrochemical Equilibria. *Pergamon Press Ltd.*
- Pourbaix, M. (1970). Significance of Protection Potential in Pitting and Ibtgranular Corrosion. *corrosion Nace*, 431-438.
- Pourbaix, M. (1987). *Lecciones de Corrosión Electroquímica*. Madrid: Ed. Instituto Español de la Corrosión.
- Qing Qu, C. Y. (2002). Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*, 1-15.
- R. Vera, R. S. (1997). Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCK. *Revista de Metalurgia*, 268-273.
- Raicho Raichev, &. V. (2007). *Corrosión de metales y degradación de materiales*. Merida, Mexicali: CINVESTAV- UABC.
- S. Girija, U. K. (2005). Materials Science and Engineering . En a. 407.

- Sagués, A. (1993). Corrosion measurement techniques for steel in concrete. *Corrosion*, Nace, Paper No. 353.
- Sibaja, B. (Diciembre, 2009). *Síntesis y caracterización de películas de ZnO-MgO-CeO₂ en diferentes sustratos utilizando la técnica MOCVD*. Altamira, Tamps.: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Altamira.
- Standard, I. 8. (s.f.). "Thermal insulation—determination of steady-state thermal resistance and related properties – Guarded hot plate apparatus".
- Técnica, G. (2012). *Corrosion en la Industria de alimentos, tipos de corrosión*. México: Tecnología de Procesos Industriales S.A.
- Uruchurtu-Chavarín, J. &. (1997). *Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosion Studies* (Vol. 2). Research Trends, Trends in Corrosion Research.
- Uruchurtu-Chavarín, J. &.-R. (2011). *Metódo Experimental de la Corrosión*. USA: Editorial Academica Española.
- Valencia, U. P. (2014). Fundamentos de corrosión y protección. En U. P. Valencia, *Fundamentos de ciencia de los materiales* (pág. 423). Valencia.
- Wang Q., L. J. (2010). "Regenerative super-hydrophobic coating from microcapsules". *J. Mater. Chem.* vol. 20., 3211-3215.
- Wang, D. L. (2015). *STABILITY AND CORROSION RESISTENCE OF SUPERHIDROPHOBIC SURFACE ON OXIDIZED ALUMINIUM IN NaCl AQUEOUS SOLUTION*. CHINA: ELSEVIER.
- Xu L., H. J. (2012). Fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings from hollow silica nanoparticles. *Langmuir*, vol. 28, 7512-7518.