



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIA APLICADAS

**“EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN EN NaCl, DE UNA ALEACIÓN DE
ALUMINIO ENVEJECIDA CON DIVERSOS RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

M.I.C.A ISABEL PEREYRA LAGUNA

DIRECTORES

ASESOR: DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA

CO-ASESORA: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

SINODALES:

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES (ICF-UNAM)

DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ (FCQel-UAEM)

CUERNAVACA MORELOS

NOVIEMBRE 2019



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 02 de septiembre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN EN NaCl, DE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO ENVEJECIDA CON DIVERSOS RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES" que presenta la alumna ISABEL PEREYRA LAGUNA, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	
DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES (ICF-UNAM)	APROBADO	
DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ (FCQel-UAEM)	Aprobado	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	APROBADO	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	6
DEDICATORIAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
RESUMEN	10
ABSTRACT	11
INTRODUCCIÓN	12
HIPÓTESIS.....	14
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS PARTICULARES.....	15
CAPÍTULO I: MARCO TEORICO	16
1.1 Corrosión.....	16
1.2 Tipos de Corrosión	18
1.3 Técnicas electroquímicas	21
1.3.1 Curvas de Polarización	22
1.4 Aluminio.....	25
1.5 Clasificación de las aleaciones de aluminio	28
1.6 Aplicaciones	29
1.7 Corrosión en el aluminio.....	31
1.8 Aleaciones de Aluminio en estructuras aeronáuticas	31
1.9 Características microestructurales generales de las aleaciones de aluminio	33
1.10 Tratamientos térmicos en aleaciones de aluminio.....	34
1.11 Tratamientos térmicos.....	39
1.12 Tratamientos térmicos más usados.....	41
1.13 Temples.....	44
1.13.1 Clasificación de temples	46
1.14 Aleaciones de Aluminio de alta resistencia en estructuras aeronáuticas	47
1.14.1 Características generales	48

1.14.2 Aleación de aluminio 7075-T6	49
1.14.3 Composición y características metalúrgicas	50
1.14.4 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.....	51
1.15 TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ANODIZADO	51
1.15.1 Corrosión del aluminio.....	51
1.15.2 Proceso de Anodizado	53
1.15.3 Riesgos medioambientales en el anodizado.....	57
1.15.4 Estructura y propiedades de los recubrimientos anódicos	58
1.15.5 Mecanismo de formación de las películas anódicas porosas	59
1.16 Interfase metal-recubrimiento	61
1.17 Influencia de las partículas de segunda fase en la capa anódica.....	63
1.18 Defectos en la interfase metal/recubrimiento	64
1.19 Polímeros	64
1.20 Clasificación de los polímeros.....	65
1.21 El uso de los Polímeros por el ser humano.....	65
1.22 Politiofenos	67
1.23 Uso de recubrimientos de polímeros conductores para prevenir la corrosión de metales	68
1.24 Uso de recubrimientos de polímeros	71
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	72
2.1 Síntesis y preparación de las películas de polímero P3OT.....	72
2.2 Preparación de muestras de aluminio 7075.....	72
2.3 Tratamientos térmicos.....	73
2.4 Anodizado	74
2.5 Deposición del polímero P3OT	74
2.6 Pruebas electroquímicas.....	75
2.7 Microscopía electrónica de barrido.....	75
2.8 Matriz experimental	76
CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES	77
3.1 Caracterización microestructural del sustrato tratado térmicamente.....	77
3.2 Caracterización microestructural del anodizado	79
3.3 Caracterización del poli(3-octiltiofeno) (P3OT)	81

3.4 Pruebas electroquímicas.....	82
3.4.1 Resultados de polarización potenciodinámica	84
3.4.2 Comparación de polarización potenciodinámica entre tratamientos térmicos.....	88
3.4.3 Resistencia a la polarización a 24 horas para la condición de anodizado y polímero	96
3.4.4 Resistencia a la polarización a 24 horas para los diferentes tratamientos térmicos	98
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	107
REFERENCIAS	110
ANEXO A:	120
ANEXO B: ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	128

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por las facilidades prestadas para llevar a cabo este proyecto.

A los miembros del comité revisor:

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dr. Bernardo Campillo Illanes

Dr. Jesús Mario Colín de la cruz

Dr. José Gonzalo González Rodríguez

Dr. Arturo Molina Ocampo

Por sus aportaciones y comentarios durante la revisión de este trabajo, en especial a mis asesores; Dra. María Elena Nicho Diaz y al Dr. Sergio Serna Barquera por permitirme trabajar con ellos y compartir conmigo su conocimiento como sus experiencias.

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme concluir una etapa más en mi vida, junto a mi familia y amigos.

A Jan por estar conmigo en las buenas y en las malas y siempre apoyándome.

A Elys, Bella y Janis por su cariño y son la fuerza para seguir adelante.

A mis papás por su apoyo en todo momento, como a mis hermanos que siempre están para apoyarme.

A Yolitzin por su apoyo y demostrar que los verdaderos amigos siempre te apoyan a seguir adelante.

Mami Gracias y te quiero mucho!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de la diferencia de potencial creada cuando un metal entra en contacto con un medio electrolítico.	20.
Figura 2 Formas de corrosión.	21.
Figura 3 Diagrama para la polarización anódica y catódica.	24.
Figura 4 Diferentes regiones de una gráfica de polarización.	25.
Figura 5 Gráfica de retrogresión y reenviejido.	45.
Figura 6 Porcentaje de materiales empleados en el avión Airbus A340.	53.
Figura 7 Esquema general de un proceso electrolítico.	59.
Figura 8 Efectos dimensionales del anodizado.	61.
Figura 9 Estructura de las capas anódicas porosa.	65.
Figura 10 a) Esquema de la migración de iones, de la capa de enriquecimiento y b) del proceso de incorporación del elemento aleante en el recubrimiento.	67.
Figura 11 Unidad de repetición de un monómero de politiofeno no sustituido.	72.
Figura 12 Estructura química de a) poli-3 octiltiofeno y b) poli-3-hexiltiofeno.	73.
Figura 13 Microestructura obtenida después de los tratamientos térmicos.	83.
Figura 14 Anodizado de la aleación 7075.	85.
Figura 15 Curvas de polarización potenciodinámica para a) las condiciones tratadas térmicamente y b) las condiciones tratadas térmicamente y anodizadas.	90.
Figura 16 Curvas de polarización potenciodinámica para c) las condiciones tratadas térmicamente y con aplicación del polímero y d) las condiciones tratadas térmicamente, anodizadas y recubiertas con polímero.	91.
Figura 17 Picaduras en el revestimiento compuesto y posible señal de capacidades de reparación automática.	92.
Figura 18 Comparación del material base, anodizado, polímero y material Compuesto por cada uno de los diferentes tratamientos térmicos.	94.
Figura 19 Resistencia a la polarización a 24 horas para los tratamientos térmicos en función de los recubrimientos.	102.
Figura 20 Resistencia a la polarización a 24 horas para los recubrimientos en función de los tratamientos térmicos.	104.
Figura 21 Resultados de Impedancia de muestras tratadas térmicamente.	105.
Figura 22 Resultados de Impedancia de muestras tratadas térmicamente y anodizadas.	107.
Figura 23 Resultados de Impedancia de muestras tratadas térmicamente y con polímero.	108.
Figura 24 Resultados de Impedancia de muestras tratadas térmicamente anodizadas y con polímero.	110.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tipos de corrosión.	23.
Tabla 2 Principales propiedades del Al.	29.
Tabla 3 Principales aleaciones.	40.
Tabla 4 Designación de estados de tratamientos de aleaciones de aluminio.	51.
Tabla 5 Composición química de la aleación 7075-T6.	78.
Tabla 6 Tratamientos térmicos.	78.
Tabla 7 Matriz experimental.	82.
Tabla 8 Variables de control normalizadas en código binario y la respuesta experimental de densidad de corriente.	99.
Tabla 9 Porcentaje de contribución de las variables de entrada con respecto a la variable de salida.	100.
Tabla 10 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición sin anodizar.	124.
Tabla 11 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición anodizada.	125.
Tabla 12 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición con polímero.	126.
Tabla 13 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición anodizada y polímero.	127.
Tabla 14 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición solubilizada.	128.
Tabla 15 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición T6.	129.
Tabla 16 Resistencia a la polarización a la polarización de 24 horas para condición T-76.	130.
Tabla 17 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición RRA.	131.

RESUMEN

En este trabajo, se propuso el diseño y desarrollo de un recubrimiento compuesto aplicado sobre una aleación de aluminio 7075, cuyo objetivo principal es conferir protección contra la corrosión para aplicaciones de ingeniería, específicamente en la industria aeroespacial y aeronáutica. El rendimiento del revestimiento compuesto se evaluó mediante la técnica de polarización potenciodinámica. Algunos parámetros, como los tratamientos térmicos de la aleación se consideraron antes de la deposición del recubrimiento, para medir el efecto de los tratamientos térmicos previos sobre el rendimiento de la corrosión del recubrimiento compuesto. El efecto de los parámetros se midió mediante el análisis estadístico de los resultados de densidad de corriente de corrosión, utilizando una metodología de regresión lineal múltiple, ajustando esta metodología para obtener una contribución positiva o negativa a la resistencia a la corrosión para cada uno de los parámetros de diseño. Esta metodología ofrece resultados cuantitativos de la mejora en la resistencia a la corrosión. Se encontraron algunos resultados relevantes: a) los recubrimientos compuestos reducen la densidad de la corriente de corrosión por encima del 200% en comparación con la aleación de aluminio 7075-T6 recibida, y b) el recubrimiento compuesto exhibió un comportamiento diferente después de la pasivación. Una vez que se produjeron las picaduras, el recubrimiento protegió a la aleación otra vez y cuando las picaduras ocurrieron nuevamente, el recubrimiento otra vez vuelve a proteger la aleación. Este comportamiento no se observó en las condiciones tratadas térmicamente o anodizadas, solo cuando el anodizado y el polímero se combinaron para obtener el revestimiento compuesto. Tal evidencia puede ser un indicativo de un comportamiento para un revestimiento compuesto inteligente con propiedades de auto reparación.

ABSTRACT

In this work, the design and development of a composite coating applied on an aluminium alloy 7075 was proposed, which main goal is to confer corrosion protection for engineering applications, specifically in the aerospace and aeronautical industries. The performance of the composite coating was assessed by the potentiodynamic polarization technique. Some parameters, as the heat treatments to the alloy were considered before the coating deposition, to measure the effect of the previous heat treatments on the corrosion performance of the composite coating. The effect of the parameters was measured by the statistical analysis performed on the corrosion current density results, using a multiple linear regression methodology, adjusting this methodology to obtain a positive or negative contribution to the corrosion resistance for each of the design parameters. This methodology offers quantitative results of the enhancement on the corrosion resistance. Some relevant results were found: a) the composite coatings reduce the corrosion current density above a 200% when compared to the as received 7075-T6 aluminium alloy, and b) the composite coating exhibited a different behavior after passivation. Once the pitting occurred, the coating protected the alloy again and when the pitting occurred again, the coating again protects the alloy. This behavior was not observed in the thermally treated or anodized conditions, only when the anodized and polymer were combined to obtain the composite coating. Such evidence may be an indicative of a behavior for a smart composite coating with self-healing properties.

INTRODUCCIÓN

La corrosión, actualmente es una de las causas de pérdidas de millones de dólares, tanto en costo directos como indirectos [1], esto afecta en el plano económico, medio ambiental y de seguridad.

Estados Unidos pierde anualmente 3% y 4% del Producto Interno Bruto (PIB) por la corrosión [1,2]. Industrias como la militar, de transporte, industrial y aeronáutica, por mencionar algunas, invierten millones de dólares para la investigación en el área de la corrosión

En el control de la corrosión, la forma más usada es la aplicación de recubrimientos protectores [3–7], esto se debe a que es una técnica simple de aplicar, y en los últimos años se han desarrollado recubrimientos a base de polímeros.

En la industria aeronáutica las aleaciones de aluminio, como la aleación de aluminio 7075, son materiales de referencia por sus excelentes propiedades de resistencia mecánica y química frente a la corrosión.

Ya hace varios años en el campo de estudio de estos materiales se ha enfocado en utilizar recursos que no sean agresivos al medio ambiente y al ser humano pero que también se enfoque en mejorar las propiedades [8–10].

La técnica de protección superficial, el anodizado, es hasta el momento la más empleada [7, 11–13]. El anodizado ofrece un par de ventajas respecto a los otros métodos de recubrimiento, entre las ventajas está la sencillez de su aplicación

y la manera controlada con la que crecen las películas de óxidos (capa protectora de alúmina) sobre la superficie.

El aluminio tiene la capacidad de auto protegerse mediante la formación de una capa de óxido, pero esta capa puede ser muy porosa y desprenderse por medios mecánicos.

Por lo tanto, hay que tomar en cuenta que debido al desprendimiento y/o la porosidad de la capa de óxido, es importante reforzar esta protección natural por lo que se justifica el trabajo en donde se utilizó el factor metalúrgico (envejecido) donde se aplicó la técnica de anodizado para recubrir y sellar la superficie del metal con el polímero P3OT.

Por último, se modificó una metodología de regresión lineal múltiple [14–16], con el fin de obtener una cuantificación en porcentaje de la contribución de cada uno de los parámetros de control, los cuales son el tratamiento térmico, anodizado y P3OT, cada uno con su respectiva variable de salida, la cual en este caso fue la densidad de corriente de corrosión.

HIPÓTESIS

Dependiendo de las condiciones de envejecido [17–19] que favorezcan el crecimiento de precipitados o segundas fases más finas y homogéneas, sobre la aleación bajo estudio se podrán obtener capas de óxidos más protectoras contra la corrosión en medios acuosos salinos [20].

La adición del polímero reforzará la protección de las capas de óxido al actuar como barrera ante el medio acuoso consolidándolas mecánicamente, sellando o tapando los poros inherentes a los óxidos que se forman mediante el anodizado sobre el aluminio.

OBJETIVO GENERAL

Evaluación de películas de óxido inducidas mediante el tratamiento superficial y anodizado en la aleación del aluminio 7075, con diferentes tiempos de envejecido para probar su utilidad como recubrimientos protectores contra la corrosión en NaCl, y evaluar la aplicación de un recubrimiento polimérico tipo P3OT sobre la capa de óxido formada sobre la superficie de la aleación de aluminio con y sin el tratamiento superficial para evaluar si mejora la protección contra la corrosión.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Caracterizar micro-estructuralmente la aleación Al 7075 en las condiciones T6, Solubilizada, T73 y RRA
2. Mediante el uso de pruebas electroquímicas evaluar el comportamiento a la corrosión de la capa de óxido desarrollada, posteriormente con el polímero adherido a la aleación y así poder discernir o elucidar los mecanismos de corrosión-protección superficiales presentes.
3. Determinar el recubrimiento sólo o compuesto (polímero –capa de óxido) más eficiente frente a la corrosión del aluminio

CAPÍTULO I: MARCO TEORICO

1.1 Corrosión

La corrosión es la destrucción o deterioro de un material a causa de la reacción con su ambiente [21–23]. Cuando un metal está en contacto con el ambiente que lo rodea, forma reacciones químicas que ocurren en la superficie del metal o también en su interior. Todo material sufre un proceso de corrosión, ya sean metales, polímeros entre otros compuestos.

En otros materiales no se llama corrosión sino degradación o desgaste. Según sea el caso, sin importar su composición, en contacto con el medio que les rodee, comprometiendo sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas. No obstante, la corrosión se puede clasificar en dos grupos: corrosión química y corrosión electroquímica.

La corrosión química comprende un ataque a medios gaseosos, un ejemplo de esto son los vapores o cámaras a alta temperatura donde toman un papel importante el oxígeno y la oxidación. En estos procesos ejercen su actividad química los líquidos (humedad, ácidos, hidróxidos y soluciones salinas). Si en la oxidación se llega a formar una capa densa y consistente, esa capa actúa como una protección contra el avance de la corrosión, si por el contrario, se llega a formar una porosa y con poca adherencia, por ejemplo, la herrumbre, no se obtiene protección alguna [24].

Se dice que un metal es más noble cuanto menos susceptible sea a la descomposición química. Los metales como el oro, paladio y plata, tienen

potenciales más positivos y son estables en agua y no sufren procesos de oxidación [corrosión], estos son los metales nobles.

Los metales con potenciales más bajos como son el litio, potasio, calcio, sodio, magnesio, aluminio, al ser metales más nobles, son más estables en agua y son menos susceptible a la corrosión [24].

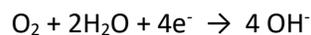
La corrosión se presenta cuando átomos de un metal pierden electrones y estos se convierten en iones. Para que se lleve a cabo la corrosión en un material tiene que existir un líquido conductor de la electricidad, en la cual hay una transferencia de electrones (reacciones anódicas y catódicas), para que se lleve a cabo un proceso electroquímico de corrosión se necesita una zona anódica y una zona catódica, un contacto eléctrico entre ambas zonas y un medio electrolítico, se necesitan estos cuatro elementos para que se lleve a cabo una transferencia de electrones de una zona a otra.

Una vez realizada la transferencia de electrones, se lleva a cabo dos reacciones: oxidación y reducción, las cuales son llamadas reacciones de óxido-reducción.

Reacción de oxidación



Reacción de reducción



Al sumergir un metal en una solución acuosa, los átomos con mayor energía pasan a la solución de cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos, en consecuencia, actúa como ánodo produciendo reacciones de oxidación como se puede apreciar en la figura 1. las partículas que están cargadas crean una diferencia de potencial en la interface metal-solución, que al ir aumentando se opone cada vez mayor fuerza al paso de nuevos iones hasta llegar a su estado de equilibrio [21,25–27].

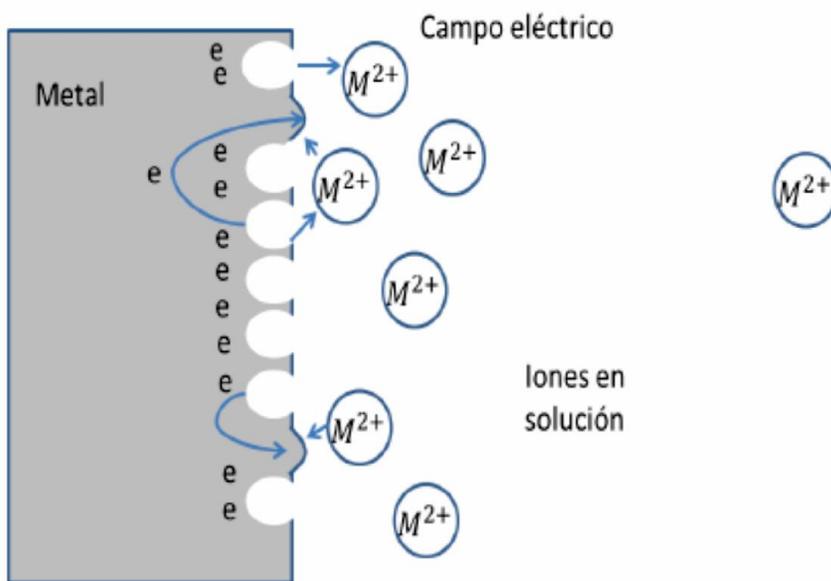


Figura 1. Esquema de la diferencia de potencial creada cuando un metal entra en contacto con un medio electrolítico.

1.2 Tipos de Corrosión

Existen diferentes formas en que se puede presentar la corrosión, y se puede clasificar conforme su apariencia del metal corroído como se observa en la

figura 2. Pueden identificarse muchas formas, pero que de cierta forma están interrelacionadas de alguna manera ver tabla 1.

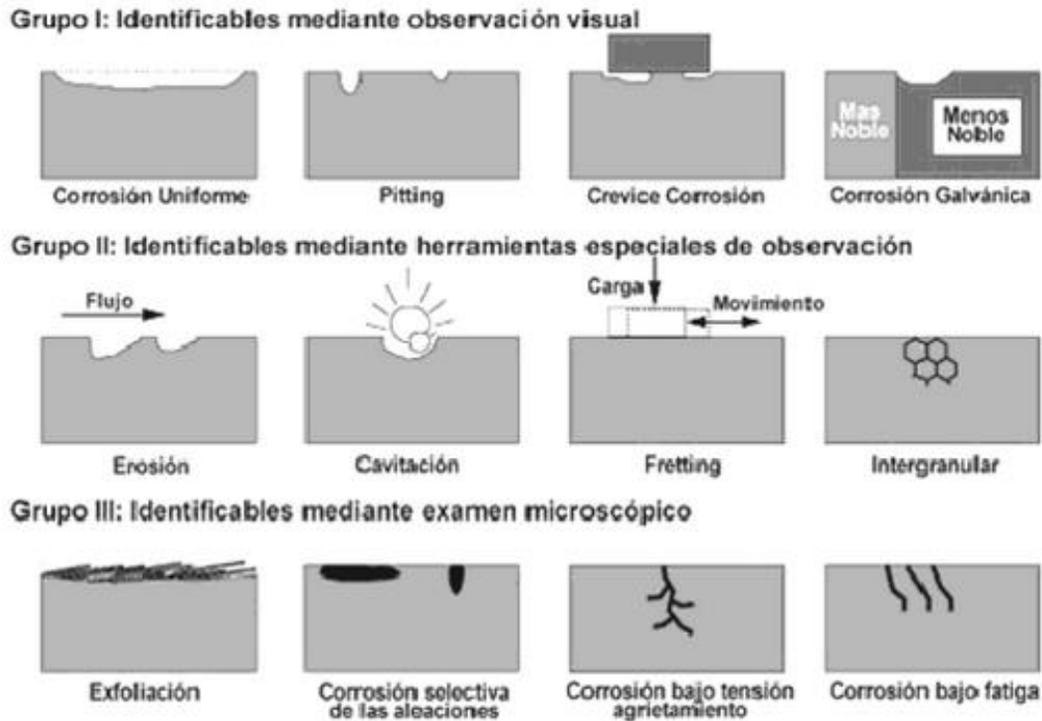


Figura 2. Formas de corrosión

Corrosión uniforme: Ocurre en la superficie del metal, causando una pérdida y desintegración uniforme sobre todo en la superficie.

Corrosión por picadura (pitting): Ocurre en un punto específico, esto se debe a una diferencia en el área anódica con la catódica, siendo la primera más pequeña en comparación con el área catódica.

Corrosión por hendiduras: Es muy similar a la corrosión por picadura, con la diferencia de que se genera un espacio o hueco, donde se deposita el electrolito y continua el proceso de corrosión.

Corrosión intergranular: Ocurre a lo largo de los límites de grano de un material, el material se va desintegrando a lo largo de los límites de grano.

Corrosión bajo tensión: Ocurre con la presencia simultánea de esfuerzos de tensión y un medio corrosivo. En este tipo de corrosión bajo tensión el metal o la aleación es atacada sobre la mayor parte de la superficie, mientras que a través de ella se progresan fisuras delgadas.

Corrosión microbiana: Existen ciertos microorganismos que liberan medios ácidos en su proceso metabólico favorecen la corrosión, ya que estos actúan como electrolito.

Corrosión filiforme: Normalmente se lleva a cabo en ambientes húmedos y ocurre por debajo del recubrimiento en forma de filamento [\[27\]](#).

Corrosión galvánica: Se produce por el contacto de dos materiales con diferentes potenciales y en presencia de un ambiente corrosivo.

Corrosión por esfuerzo: Se presenta en combinación de agentes y medios corrosivos junto con la presencia de esfuerzo estáticos o dinámicos que soporta el material.

Tabla 1. Tipos de Corrosión

Corrosión galvánica o entre dos metales.	Corrosión por erosión.
Corrosión por picadura.	Daño por cavitación.
Corrosión por grieta.	Corrosión por frotamiento
Corrosión intergranular.	Disolución selectiva o desaleante.
Corrosión uniforme	Corrosión por esfuerzo.

1.3 Técnicas electroquímicas

La relevancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos por el cual se lleva a cabo la corrosión, se ha desarrollado e impulsado el estudio de métodos con lo que puedan evaluarse el comportamiento de los materiales y particularmente en un medio agresivo. Las técnicas electroquímicas permiten evaluar los tipos de mecanismos de inhibición de la corrosión a través del análisis de parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia de carga. Las ventajas de emplear técnicas electroquímicas son lo práctico y la rapidez de los resultados de las pruebas de velocidad de corrosión y poder analizar lo cambios que ocurren en el proceso de corrosión [28].

Las técnicas electroquímicas más utilizadas son las curvas de polarización, espectroscopía de impedancia y resistencia a la polarización lineal.

1.3.1 Curvas de Polarización

El uso de técnicas de polarización, es empleada para la evaluación de la velocidad de corrosión y el estudio de fenómenos involucrados que se presentan en la superficie del metal. Las curvas de polarización, generalmente se presentan en gráficas de potencial E contra el logaritmo de la densidad de corriente i. En la figura 3 se puede observar una gráfica simplificada donde se observan las ramas anódica y catódica, así como la densidad de corriente y el potencial de corrosión [29].

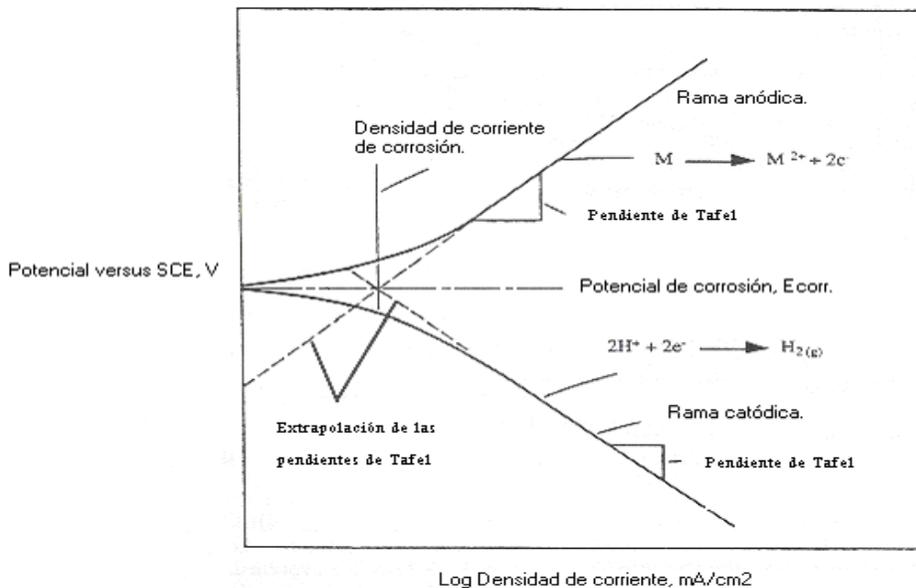


Figura 3. Diagrama para la polarización anódica y catódica

para la establecer la densidad de corriente de corrosión, por medio de trazar dos rectas en la rama anódica y de la rama catódica, donde se cruzan estas dos líneas, se llama potencial de corrosión (E_{corr}), y la densidad de corriente de

corrosión (i_{corr}). Son los valores de potencial y corriente que la muestra tiene en estado de circuito abierto (sin aplicar algún potencial o corriente externa).

En este punto, la celda se encuentra en equilibrio con corrientes anódicas y catódicas, pero de signo opuesto, entonces tenemos una corriente total de cero. Al aplicar un potencial en la celda, se pierde este equilibrio y las corrientes ya no se anulan. La diferencia entre el potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto o potencial de corrosión) y el potencial aplicado se llama sobrepotencial y este puede ser anódico (positivo) o catódico (negativo).

Hay materiales, que su curva de polarización es más complejas, la cual se muestra en la figura 4, donde se observan las diferentes regiones que se pueden presentar en la gráfica de potencial $E(V)$ contra logaritmo de densidad de corriente i (mA/cm^2) [30,31].

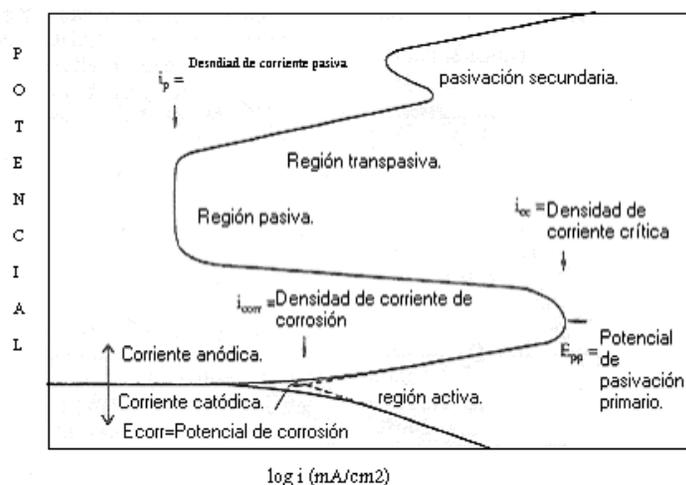


Figura 4. Diferentes regiones de una gráfica de polarización

Al aumentar el sobrepotencial, desde el E_{corr} , pasa a un proceso de disolución anódica, presentando mayor corrosión en el material que alcance una mayor

densidad de corriente de corrosión, posteriormente se observa el potencial de pasivación primario, seguido por la densidad de corriente crítica, el material comienza a pasivarse, por lo que podemos concluir que se está cubriendo de productos de la corrosión hasta llegar a la región pasiva, posteriormente a la región transpasiva y una pasivación secundaria.

En las curvas de polarización ocurren dos reacciones y/o procesos, que se pueden determinar los cuales son anódica y catódica.

-Anódica:

(a) Disolución anódica ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$), oxidación del metal

(b) Oxidación de solución ($4OH^- \rightarrow 2 H_2O + O_2 + 4 e^-$)

(c) Productos de corrosión

- Adherentes, compactos, no porosos (formación de una capa de óxido del metal) → Pasivación

- No adherentes, no compactos, porosos → No protectores

d) Corrosión por picadura. Ocurre cuando la solución ataca de forma localizada al material desde sitios débiles en la superficie o en la capa de óxido.

El potencial donde inicia este proceso se le llama potencial de picado (E_p).

e) Disolución de la capa pasiva. En esta etapa el óxido trata de proteger al material, así evitando que se siga llevando a cabo el proceso de corrosión, pero no puede seguir manteniendo su función y empieza a disolverse.

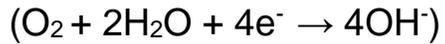
f) Re-pasivación. En esta etapa se forma la capa de óxido después de haber pasado por una fase de oxidación activa.

-Catódica

a) Reducción de iones de hidrógeno (evolución de hidrógeno gas):



b) Reducción de oxígeno:



c) Reducción de iones metálicos

d) Reducción de agentes oxidantes



En el proceso anódico la densidad de corriente se mantiene constante y a valores muy bajo durante un tiempo considerable de sobrepotencial, a este fenómeno se le llama pasivación, el cual se puede definir como la formación de una capa de óxido en la superficie, teniendo como función de proteger al material y así evitar que siga el proceso de corrosión.

1.4 Aluminio

El aluminio es un metal no ferroso, y es el elemento más abundante de la corteza terrestre, constituyendo cerca del 8%. El aluminio siempre se presenta en estado combinado, con otros elementos como oxígeno, hierro y silicio. La alúmina, que es extraída de la bauxita y mezclada con la criolita es la fuente del aluminio y es el mineral comercial más usado para la producción de aluminio [32–35].

El aluminio es el único metal que proporciona dureza con bajo peso, es sumamente fácil de pulir, tenaz, dúctil y maleable, tiene gran resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica [36].

El aluminio tiene gran resistencia a la corrosión, su superficie junto con la combinación del oxígeno forma una película de óxido de aluminio (inerte), a diferencia con otras películas como la de óxido de hierro, la película de óxido de aluminio no se desprende y si se raya o se rompe mecánicamente sella nuevamente para su protección. Esta fina capa de óxido es incolora y transparente-invisible a la vista, apropiadamente aleado y tratado, el aluminio puede resistir la corrosión por agua, sal, medio marino entre otros medios.

El aluminio tiene aplicaciones en diversos campos, los cuales podemos mencionar:

- Transporte (material estructural en aviones y automóviles)
- Estructuras en edificios
- Embalaje
- Transmisión eléctrica
- Recipientes criogénicos

El aluminio podemos encontrarlos de 4 formas: producto extruido, producto plano, producto trefilados y producto fundido.

Como producto la extrusión del aluminio se realiza en una prensa que obliga al material caliente a pasar por una matriz cuya sección es la de perfil deseado.

Entre los productos extruidos del aluminio podemos tener:

- Tubos
- Ángulos
- Canales
- Perfiles arquitectónicos
- Vigas
- Perfiles personalizados

- Barras (redondo, cuadrado y hexágono)

El aluminio como producto plano, se produce por laminación que consiste en reducir un metal a chapa o perfilado.

- Lámina en plancha
- Lámina en bobina
- Lámina perfilada

El trifilado consiste en hacer pasar la barras o hilos de un metal por orificios que reducen su diámetro.

- Alambres
- Barras

En producto fundido se produce vaciando el metal en moldes.

- Accesorios para tuberías

En la tabla 2, se presentan las propiedades físicas y químicas del aluminio. La combinación de sus propiedades hace que este material sea versátil, económico y atractivo para una amplia gama de usos y aplicaciones.

Tabla 2. Principales propiedades del aluminio

Número atómico	13
Masa atómica relativa	26.98
Estructura cristalina	FCC
Punto de fusión	660°C
Punto de ebullición	2520°C
Densidad	2,7 g/cm ³
Módulo de elasticidad	70 GPa
Conductividad térmica (20-100°C)	238 W/Mk
Coefficiente de expansión térmica (0 -100°C)	10 ⁻⁶ 1/k
Resistividad eléctrica a 20°C	2.67 m ohm/cm

1.5 Clasificación de las aleaciones de aluminio

El aluminio presenta una buena respuesta a los mecanismos de endurecimiento. Las aleaciones de aluminio pueden llegar a ser hasta 30 veces más resistentes que el aluminio puro.

Existen dos grupos en que se clasifican los productos obtenidos de aluminio, estos son forja, que son más del 85%, y los directamente vaciados a piezas o lingotes, ambos grupos están registrados por la Aluminum Association dentro del estándar de aluminio y su tratamiento en Estados Unidos [35].

Hay que distinguir dos grupos de aleaciones de aluminio para forja: las aleaciones no tratables térmicamente y las aleaciones tratadas térmicamente.

Posee propiedades extremadamente útiles en ingeniería, tiene una densidad baja (2.70 g/cm³), que le confiere una utilidad particularmente para el transporte

de productos manufacturados. Tiene buena resistencia a la corrosión debido a su película de óxido que se forma en su superficie. A pesar que el aluminio puro tiene poca resistencia, puede ser aleado hasta alcanzar una resistencia de 10 Ksi (690 Mpa). No es tóxico y se emplea para empaquetar y contener alimentos. Las buenas propiedades eléctricas lo hacen adecuado para muchas aplicaciones dentro de la industria eléctrica [37].

El aluminio que se produce en la actualidad el 25% es para la industria del transporte, otro 25% para la manufactura de latas y otros empaques, 15% en la industria de la construcción, 15 % en la eléctrica y 20% en otras aplicaciones.

La resistencia mecánica del aluminio se logra por acritud y por aleación; sin embargo, ambos procesos disminuyen la resistencia a la corrosión.

1.6 Aplicaciones

Las aplicaciones del aluminio son muy extensas, procesado de diferentes formas ya sea laminado, extruido, vaciado y forja.

El aluminio laminado lo podemos encontrar en aleaciones de aluminio hierro-silicio, manganeso y magnesio. El aluminio de alta pureza (99.99%) se utiliza en partes de automóvil y en materiales eléctricos. En conclusión, los productos laminados se utilizan en componentes eléctricos y de ingeniería, intercambiadores de calor, microcomponentes, recipientes para almacenamiento de químicos, empaques de alimentos, latas [37].

Aluminio extruido es usado en aluminio-magnesio-silicio para propósitos generales para alta resistencia, se utiliza en partes ligeras de uso aeroespacial, trenes, carros, barcos, edificios, iglesias y señales de tráfico.

Aluminio vaciado es usado en aleaciones aluminio-cobre-silicio, para producir componentes ligeros de autos, aviones, barcos y naves espaciales, componentes de ingeniería donde se requiera peso ligero y resistencia a la corrosión [32].

En aplicaciones aeroespaciales como los satélites, los requerimientos que debe cumplir el material de la estructura son los siguientes [37–40].

- ligero
- Alta rigidez
- Alta resistencia
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia a la fractura
- Resistencia a la fatiga
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Alta conductividad térmica
- Fácil de manufacturar

Las aleaciones que se emplean en estructuras de satélites son las aleaciones de aluminio (6061 T6 y 7075 T6), el aluminio 7075 se utiliza para la fabricación de piezas mecánicas, industria del plástico, partes estructurales de aeronaves y otras aplicaciones donde se requiere una alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión.

1.7 Corrosión en el aluminio

Los metales extraídos de las cubas de electrólisis contienen entre el 99.5 y 99.8 % de aluminio y el resto es hierro y silicio. Dependiendo el material que contenga el aluminio tiene cierta influencia sobre la resistencia a la corrosión, sobre todo a la corrosión por puntos. En cuanto más elevado sea el contenido de aluminio, mayor será la resistencia a la corrosión [24].

El aluminio por su baja densidad se emplea en la producción de aleaciones con silicio, zinc o manganeso, formando aleaciones binarias o terciarias.

En general, las aleaciones de aluminio presentan características similares a los descritos para el aluminio, aunque, presentan menor resistencia a la corrosión, esto se debe a los factores como: relación superficie/volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales afectan a la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio.

La composición, volumen, localización y potencial de los microconstituyentes tienen, una influencia directa en la cantidad, forma y distribución del ataque por corrosión [21].

1.8 Aleaciones de Aluminio en estructuras aeronáuticas

El uso de las aleaciones de aluminio se dio en la construcción de piezas para el motor en aeronaves de los hermanos Wright [37].

La baja densidad del aluminio no se aprovecharía en la estructura de las aeronaves hasta décadas más tarde en la que se consiguió que las aleaciones

de aluminio tuvieran la suficiente resistencia mecánica y pudieran competir con otros materiales que se utilizaban como tela y madera. Para ello fue necesario el descubrimiento de Wilm (1906) en utilizar tratamientos térmicos para los endurecimientos por precipitación de estas aleaciones.

En los años treinta, las aleaciones de aluminio de forja han ido utilizadas para los componentes de la estructura primaria de las aeronaves [35,41]. Las aleaciones más utilizadas para estructuras aeronáuticas son:

- Aleaciones Al-Cu-Mg (serie 2000)

Si se necesita tolerancia al daño

- Aleaciones Al-Zn-Mg-(Cu) (serie 7000)

Si se busca máxima resistencia mecánica

- Aleaciones Al-Mg-Si (Serie 6000) y Al-Li (series 8000 y 2000)

utilizado en las estructuras secundarias de las aeronaves.

Ya es bien conocido, que el aluminio se oxida con facilidad, formando una capa de óxido que lo protege eficazmente en muchos ambientes.

La utilización de las aleaciones en la industria aeronáutica para obtener mejores propiedades es en un estado térmico, para la mejora de las propiedades mecánicas deseadas.

Para obtener materiales que proporcionen mejores propiedades mecánicas y con un buen comportamiento en corrosión ha sido un objetivo prioritario en el desarrollo de aleaciones y tratamientos térmicos de uso aeronáutico.

1.9 Características microestructurales generales de las aleaciones de aluminio

La microestructura desempeña un papel principal en las aleaciones de aluminio ya que es la responsable de las propiedades mecánicas, existen diferentes tipos de partículas, por ejemplo:

- Partículas de gran tamaño (0.5 – 10 μm)

Están constituidas principalmente por fases de hierro y silicio, que se forman durante la solidificación de la aleación. En este grupo se pueden incluir otros precipitados que prácticamente no se disuelven durante la realización de los tratamientos térmicos y no necesariamente son fases de Fe o Si.

- Dipersoides

son precipitados de cromo, magnesio o circonio, que se forman durante la homogenización de la aleación. Son estables a altas temperaturas y no sufren muchos cambios durante los tratamientos térmicos habituales. Están presentes en las aleaciones para controlar el tamaño de grano y evitar o retrasar la recristalización.

- Precipitados endurecedores (1-100nm)

Son las fases que se forman en el tratamiento térmico, y pueden ser metaestables o estables. Su efecto endurecedor depende el tipo y tamaño de los mismos.

Existen diferencias entre la microestructura del interior del grano y la del borde de grano, lo que puede afectar notablemente las propiedades:

- La estructura de precipitación en el borde de grano es más gruesa que la del interior.
- El mayor tamaño de los precipitados de borde de grano lleva asociada el desarrollo de una “zona de precipitados” en las zonas adyacentes.

1.10 Tratamientos térmicos en aleaciones de aluminio.

Tratamiento térmico es un proceso que comprende el calentamiento de los metales o las aleaciones en estado sólido a temperaturas definidas por un determinado tiempo, seguido de un enfriamiento a ciertas velocidades con el fin de mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, especialmente la dureza, resistencia y la elasticidad.

Examinando los tratamientos térmicos usados en aleaciones no ferrosas hay una variedad de procesos utilizados, por ejemplo, el recocido en frío que es un tratamiento térmico muy importante para aleaciones no ferrosas ya que ayuda al proceso de precipitación. Proceso de difusión acelera el movimiento de las vacancias al incrementar la temperatura [42].

Es de suma importancia las propiedades mecánicas ya que de ellas depende el desempeño estructural, sin embargo, estas propiedades dependen de los componentes que contenga el material.

En los materiales estructurales se encuentran diversas aleaciones como el acero o el aluminio, dependiendo las necesidades del diseñador para determinado propósito de la estructura mediante la variación de los elementos químicos. Por ejemplo, si al hierro se le agrega una cantidad determinada de carbono junto con otros elementos químicos, la aleación que se obtendrá, será el acero A-36, que tiene esfuerzo de fluencia de 2530 kg/cm², el aluminio junto con otros elementos químicos puede formar la aleación 6061-T6, que tiene una resistencia de fluencia de 2446 gk/cm², que es muy parecido a la del acero.

El sistema de clasificación de la Asociación de Aluminio utiliza un número de cuatro dígitos, esta clasificación también es reconocida en México. Para las aleaciones forjadas, el primer dígito indica el elemento primario de la aleación el cual genera un grupo de aleaciones de propiedades similares llamadas series. Los dos últimos dígitos son asignados en forma secuencial. El segundo dígito denota una variación en la aleación original. Por ejemplo, la aleación 3105 es una variación de la aleación 3005.

A continuación, se presentan la clasificación primaria de algunas aleaciones y sus propiedades y en la tabla 3 se observa las principales aleaciones:

Serie 1XXX

Contienen al menos un 99% de aluminio, es la serie con mayor grado de pureza. El uso de estas aleaciones es en conductores eléctricos y almacenamiento o procesos de productos químicos, debido a que tiene propiedades muy buenas de conducción eléctrica, térmica, resistencia a la corrosión y tiene propiedades mecánicas muy bajas, como es el esfuerzo de influencia que puede ser de 90 MPa (917 Kg/cm²). En esta serie los dos últimos dígitos de la clasificación son iguales a los dos últimos dígitos después del punto decimal de la cantidad en porcentaje del aluminio. Por ejemplo, la aleación 1060 es una aleación que es 99.60 aluminio.

Serie 2XXX

El primer elemento de esta aleación es el cobre, el cual le da una gran resistencia al aluminio, disminuye su resistencia a la corrosión, si le proporciona un adecuado tratamiento térmico por solución, su resistencia puede ser comparada con la de algunos aceros dulces. Estas aleaciones son muy difíciles de soldar y son utilizadas en la industria aeronáutica.

Serie 3XXX

El manganeso es el elemento principal de las aleaciones de esta serie, no son tratables térmicamente. La aleación 3003 de esta serie, es ampliamente usada en aplicaciones donde la resistencia es moderada y la maleabilidad es necesaria. Las aleaciones de la serie 3XXX son muy usadas en productos arquitectónicos.

Serie 4XXX

El silicio es el elemento principal de esta serie, el cual si es añadido en cantidades suficientes puede disminuir el punto de fusión sin producir fragilidad, esta aleación es usada en alambres de soldadura.

Serie 5XXX

Esta serie se produce añadiendo magnesio, el cual resulta ser un buen endurecedor, las aleaciones de esta serie poseen buenas características de soldabilidad, alta resistencia a la corrosión en atmósferas marinas. Esta aleación es utilizada en cascos de barco, tanques de almacenamiento y como alambre de soldadura. La resistencia de estas aleaciones es directamente proporcional al contenido de magnesio, que llega a ser de hasta el 6%. Las aleaciones que contienen un alto contenido de magnesio son susceptibles a la oxidación por exfoliación cuando se exponen altas temperaturas.

Serie 6XXX

Las aleaciones de este grupo contienen silicio y magnesio lo cual generan siliciuro de magnesio, que la hacen térmicamente tratable. La serie 6061 es la más importante de esta serie por ser la más versátil de las aleaciones térmicamente tratable, y es menos fuerte que las aleaciones de la serie 2XXX

y 7XXX, pero posee una buena soldabilidad, resistencia a la corrosión. Las aleaciones de la serie 6XXX son fáciles de extruir por lo que constituyen la mayoría de las extrusiones producidas y son ampliamente utilizadas en edificios y otras aplicaciones estructurales.

Serie 7XXX

El zinc es el elemento primario de esta aleación y cuando se acompaña de una pequeña cantidad de magnesio se obtiene una aleación que es térmicamente tratable y de una muy alta resistencia, por ejemplo, la aleación 7178, cuya resistencia es de 580 MPa (5912 kg/cm²) en el temple T6. Algunas aleaciones como la 7008 y la 7072 son usadas como recubrimiento para proteger catódicamente a las aleaciones que son menos resistentes a la corrosión.

Serie 8XXX

Contienen elementos principales que no están contenidos en las series 2XXX a la 7XXX. En esta serie se puede encontrar aleaciones con contenido de acero y níquel que son usadas para aumentar la resistencia sin perder conductividad eléctrica, una aleación con estas características es la 8017. La aleación 8090 de aluminio-litio, fue desarrollada para fines aeroespaciales.

Serie 9XXX

Esta serie en la actualidad no está en uso. Aunque las dos clasificaciones contienen cuatro dígitos separados por un punto decimal, así el primer dígito indica el elemento primario de la aleación, los siguientes dos dígitos de la aleación sirven para identificar las diferentes aleaciones dentro del mismo grupo, en el caso del aluminio comercialmente puro indican el grado de pureza. El último dígito denota la forma del producto; 1 o 2 para barras (depende del

nivel de impurezas) y 0 para piezas de fundición. Para indicar una modificación en la aleación original y se antepone una letra mayúscula A, B, C, etc. omitiendo la I, O, Q y X la cual está reservada para aleaciones experimentales. Las series y sus elementos principales en la aleación son:

- Serie 1XX.X Aluminio comercialmente puro
Estas aleaciones tienen una baja resistencia, y por lo regular son usadas en rotores de motor fundidos.
- Serie 2XX.X Cobre
Estas son aleaciones de fundición más resistentes y son usadas para la aeronáutica y piezas de máquina. La aleación 203.0 tiene la resistencia más alta a elevadas temperaturas y es capaz de trabajar a temperaturas hasta 200°C.
- Serie 3XX.X Silicio con Cobre y/o Magnesio
Estas aleaciones tienen excelente fluidez y resistencia, son aleaciones de aluminio fundido más ampliamente usadas. Las aleaciones de alto contenido de silicio presentan buena resistencia al desgaste y son utilizados para bloques de motores de automóviles y pistones.
- Serie 4XX.X Silicio
El silicio proporciona excelente ductilidad al igual que con las aleaciones forjadas, por lo que son muy adecuadas para la producción de piezas fundidas complicadas y presentan buena resistencia a la corrosión.
- Serie 5XX.X Magnesio
Estas aleaciones tienen buena resistencia a la corrosión, especialmente en ambientes marinos.
- Serie 6XX.X Esta serie no es usada
- Serie 7XX.X Zinc

Esta serie es difícil de fundir y por lo tanto es usada en donde el acabado y la maquinabilidad son importantes. Estas aleaciones tienen mejor resistencia a la corrosión, pero no son adecuadas para elevadas temperaturas.

- Serie 8XX.X Estaño

Esta serie contiene un alrededor de 6% de estaño y es usada para rodamientos, siendo superior a la mayoría de las aleaciones para este uso. Estas aleaciones son usadas en varillas de conexión y cojinetes de cigüeñal para motores diésel.

- Serie 9XX.X Otros

Esta serie está reservada para aleaciones cuyo principal elemento es diferente a los de la serie 1XX.X a la 8XX.X.

Tabla 3. Principales aleaciones

Aleaciones con sus principales elementos	Serie	Aplicaciones típicas.
99.00% min. Aluminio	1XX	Hoja, chapas para litografía, chapas.
Cobre	2XX	Industria aeronáutica.
Manganeso	3XX	Latas, radiadores de edificios.
Silicio	4XX	Intercambiadores de calor e ingeniería
Magnesio	5XX	Latas, automóviles, fachadas, construcción, transporte.
Magnesio y Silicio	6XX	Automóviles, construcción, transporte.
Cinc	7XX	Industria aeronáutica, radiadores.
Otros elementos	8XX	Hoja (Fe), industria aeronáutica (Li).

1.11 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos tienen como función principal mejorar las propiedades y características de los materiales, y consiste en calentar y

mantener las piezas o herramientas a temperaturas adecuadas, durante un cierto tiempo y enfriarlas. De esta forma se modifica la estructura microscópica de los materiales, se verifican transformaciones físicas y a veces hay también cambios en la composición del material [18,34,42].

Los factores principales de los tratamientos térmicos son el tiempo y la temperatura, depende de la composición del material.

Los tratamientos térmicos más usuales en las aleaciones de aluminio se llevan a cabo en dos etapas:

1.- La primera, Etapa o tratamiento de solución (W), consiste en calentar la aleación a cierta temperatura lo bastante elevada para disolver los elementos aleantes, manteniendo esa temperatura hasta la etapa de enfriamiento. El objetivo de esta etapa de solución es obtener una solución sólida sobresaturada a temperatura ambiente.

2.- La segunda, Etapa de maduración, y en ella se produce en un tiempo más o menos largo, la descomposición de la solución sólida sobresaturada, obteniéndose la estructura de precipitación que endurece la aleación. Dependiendo de la temperatura a la que se realice tienen distinta denominación:

- a) "Natural", si se realiza a temperatura ambiente.
- b) "Artificial", si la temperatura es superior al medio ambiente. Inicialmente se usaron los tratamientos térmicos T4 y T6 y posteriormente se desarrollaron los tratamientos sobremadurados T7. Las características generales de estos tratamientos térmicos son:
 - T4, solución y maduración natural hasta alcanzar una situación estable.
 - T6, solución y maduración artificial para conseguir máxima resistencia mecánica.

- T7, solución y sobremaduración artificial, en una o varias etapas, de tal forma que se obtenga una mayor estabilización de la microestructura.

1.12 Tratamientos térmicos más usados

En el aluminio los tratamientos térmicos más utilizados son: solubilizado, endurecimiento por precipitación (envejecido), retrogresión y reenvejecido.

- **Solubilizado**

La solubilización tiene lugar por un proceso de solvatación (que vence la energía reticular) y la dispersión en el seno del disolvente. La solubilización de un compuesto covalente, como el ácido acético, tiene lugar asimismo gracias a un proceso de solvatación y disociación iónica (creación/separación de cargas) [43].

El principal propósito de la solubilización es el de disolver por completo a los elementos de la aleación, esto se puede lograr elevando la temperatura hasta tener una fase simple. Es importante mencionar que la aleación no debe ser calentada por encima de la línea de solidus porque puede generar sobrecalentamiento, es decir fusión de los componentes, preferentemente sobre fronteras de grano, con un resultado no deseado en ductilidad y otras propiedades mecánicas [44].

El tiempo a una temperatura normal para que se lleve a cabo completamente el tratamiento de solubilización, es una función de la microestructura antes del tratamiento y de las dimensiones de la pieza. Esta temperatura puede ser menor a un minuto para láminas delgadas hasta 20 horas para masas más grandes, la disolución depende de: [44]

- El tamaño y distribución de los precipitados existentes.
- La temperatura y el tiempo de permanencia arriba de la temperatura de solubilidad.
- Grado de deformación.

- **Endurecimiento por precipitación**

De toda la gama de aleaciones de aluminio, la serie 6000 y 7000 son endurecibles por precipitación (básicamente pertenecientes a los grupos Al-Cu-Mg-Si y Al-Zn-Mg). Son interesantes desde el punto de vista de su utilización aeroespacial, ya que, debido a las elevadas propiedades mecánicas alcanzadas en ellas, tras los tratamientos endurecedores presentan valores muy interesantes de la resistencia específica (resistencia/peso), lo que las hace aún en la actualidad imprescindible en la construcción de todo tipo de ingenios.

El temple es la segunda etapa del proceso de reforzamiento por precipitación, se procede a enfriar la muestra súbitamente a una temperatura menor, usualmente a temperatura ambiente, y por ello, el medio para enfriamiento es normalmente agua.

- **Tratamiento de retrogresión y renevejecido (RRA)**

El proceso de RRA ha demostrado una mejora en la resistencia a la corrosión a niveles cercanos a los de la condición T73. Sin embargo, un tratamiento térmico como este resultará en una reducción de 5 a 7 % de resistencia a la tracción respecto a la del envejecido T6 (material base) [\[18,45–47\]](#)

Un tratamiento térmico RRA implica dos etapas:

- 1) Etapa de retroceso en el intervalo de temperatura preferido de 180 a 200°C durante 30 a 40 minutos.

2) Etapa de reenvjecimiento a 120°C durante 24 horas. El proceso de RRA fue desarrollado por primera vez por Cina y Gan en 1970 [48].

El proceso de RRA atraviesa una serie de transformaciones metalúrgicas. En el cual a partir de la condición T6, el tratamiento de retrogresión se aplica en el rango de 180 a 200°C, para causar que la dureza y el límite de elasticidad disminuyan rápidamente a través de la etapa 1, así como las zonas Guinier Preston (GP) se disuelven y la solución sólida se enriquece con los elementos de refuerzo, ver figura 5.

La etapa 2, es un periodo transitorio de recuperación de la dureza restante η' , crece cerca de una distribución de tamaño óptima, pero comienza a caer de nuevo ya que esto η' crece excesivamente y se comienza a transformar en η .

La recuperación de la fuerza durante el reenvjecimiento puede ser debido a la forma de las zonas de GP o la formación adicional de η' directamente de la solución sólida sobresaturada o a través de la formación inicial de las zonas de GP.

El resultado neto del proceso RRA es un material con una resistencia ligeramente por debajo de la del envejecido T6, junto con la resistencia a la formación de grietas en el medio asistido equivalente a la de un material de envejecido T73 [19,49–51].

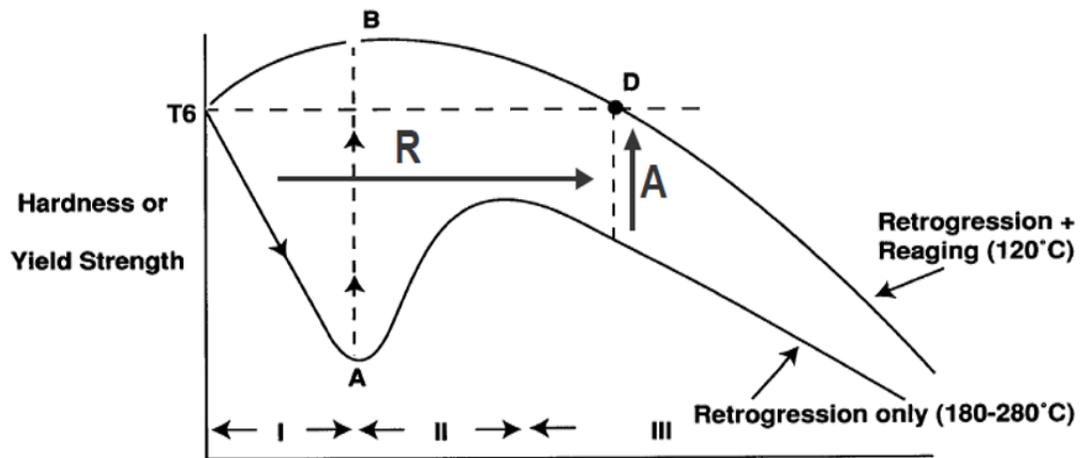


Figura 5. Grafica de retrogresión y reenviejido

1.13 Temples

El temple es la alteración de las propiedades mecánicas de un metal por medio de algún tratamiento mecánico o térmico. El tratamiento mecánico, también conocido como endurecimiento por deformación, proceso mediante el cual el metal sufre una deformación mecánica a temperatura ambiente para aumentar su resistencia. Dentro del tratamiento térmico existen dos tipos; el tratamiento térmico por solución que consiste en calentar el metal tan rápido como sea posible hasta llegar a una elevada temperatura y después enfriarlo tan rápido como sea posible en una solución que puede ser agua o aire, el tratamiento térmico de precipitación es aquel que consiste en elevar de nuevo el metal a cierta temperatura y dejarlo enfriar lentamente. Ambos tratamientos parten del estado llamado recocido el cual tiene como características, poca resistencia y

mucha ductilidad. Cuando se aplican cualquiera de los dos métodos de temple, el material se hace más resistente pero menos dúctil.

Las aleaciones que no son tratables térmicamente, son endurecidas por medio de un tratamiento mecánico, y solo en algunos casos, si es necesario algunas aleaciones son térmicamente tratadas, por otro lado, las aleaciones que son térmicamente tratables son endurecidas tanto por medio de un tratamiento térmico, como por medio de un tratamiento mecánico.

1.13.1 Clasificación de temple

Tabla 4. Designación de estados de tratamiento de aleaciones de aluminio.

ESTADO DE TRATAMIENTO	DEFINICIÓN
F	Bruto de fabricación.
O	Recocido.
H1	Acritud solamente.
H2	Acritud y recocido parcial.
H3	Acritud y estabilizado.
W	Tratamiento térmico de solución.
T1	Enfriamiento desde la conformación en caliente y maduración natural hasta la obtención de un estado de tratamiento prácticamente estable.
T2	Enfriamiento desde el conformado en caliente, acritud y maduración natural hasta la obtención de un estado de tratamiento prácticamente estable.
T3	Tratamiento de solución, acritud y maduración natural para la obtención de un estado prácticamente estable.
T4	Tratamiento de solución y maduración natural hasta la obtención de un estado prácticamente estable.
T5	Tratamiento de temple desde conformación en caliente y maduración artificial.
T6	Solución y maduración artificial.
T7	Solución y sobremaduración/estabilizado.
T79	Sobremaduración muy limitada.
T76	Sobremaduración limitada para obtener una resistencia a la tracción máxima compatible con una buena resistencia a corrosión por exfoliación.

T74	Sobremaduración limitada intermedia entre los estados T73 y T76, de modo que se obtenga un nivel aceptable de resistencia a la tracción, de resistencia a la corrosión bajo tensión, de resistencia a la corrosión por exfoliación y de tenacidad de fractura.
T73	Sobremaduración completa de modo que se obtenga la mayor resistencia a corrosión bajo tensión.
T8	Solución, acritud y maduración artificial.
T9	Solución, maduración artificial y acritud.
TX51	Para planchas y redondos laminados, tracción controlada con deformación permanente entre 1-3 por ciento sin endurecimiento posterior.
TX52	Deformación plástica de 1 a 5 por ciento obtenida por esfuerzo de compresión.
TX54	Eliminación de tensión por cambio de tracción y compresión, en piezas matizadas por confinamiento en frío en la matriz de acabado.

1.14 Aleaciones de Aluminio de alta resistencia en estructuras aeronáuticas

En el sector aeroespacial las aleaciones más utilizadas son de la serie 7XXX de alta resistencia mecánica, la serie 2XXX con una gran mejora a la tenacidad.

Las aplicaciones industriales de estas aleaciones son a partir de la microestructura hasta las propiedades físico-mecánicas, son utilizadas en bastidores y piezas de fuselaje de componentes aeronáuticos, donde la

resistencia específica también es un factor crítico. Un avión comercial esta fabricado entre el 75% y el 80% de estas aleaciones (aleaciones aeroespaciales) [39,41]. En la figura 6 se presenta el porcentaje de diferentes materiales empleado en un avión A340.

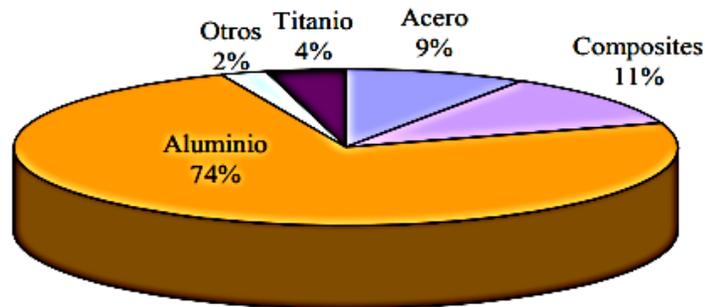


Figura 6. Porcentaje de materiales empleados en el avión Airbus A340.

1.14.1 Características generales

La estructura cristalina de las aleaciones de aluminio son cúbicas centrada en caras (fcc) y no sufren cambios alotrópicos, lo que le proporciona una alta plasticidad, aunque las propiedades mecánicas varían enormemente según los elementos aleantes y los tratamientos termo mecánicos a los que haya sido sometido. En el caso de las aleaciones tratables térmicamente (serie 7XXX), el procesado térmico al que son sometidas genera una fina dispersión de partículas de segunda fase en la matriz. Estos precipitados generados en el tratamiento térmico disminuyen la movilidad de las dislocaciones (deslizamiento) y en consecuencia se reduce significativamente la

conformabilidad de la aleación [53]. Este mismo efecto está acompañado de un aumento considerable de la resistencia, que combinado con los bajos valores de densidad (2.8 g/cm^3), dan lugar a aleaciones con una resistencia similar a la del acero. Respecto a la corrosión, el aluminio tiene una alta reactividad con el oxígeno del aire, formándose de manera natural una delgada capa de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) en la superficie del metal. Esta capa es adherente y protege al material de oxidaciones, dotándole de una buena resistencia a la corrosión frente a soluciones ácidas. Aunque la capa de óxido puede formarse en distintos tipos de ambientes, es posible controlar y mejorar la respuesta de estas capas superficiales haciéndolas crecer artificialmente por anodizado. El aluminio puro y las aleaciones no tratables térmicamente exhiben una alta resistencia a la corrosión generalizada. En cambio, las aleaciones tratables térmicamente, como las series 6000, 2000 y 7000 su resistencia es mejor, y la respuesta frente al fenómeno de la corrosión es menor. Por este motivo, estas aleaciones se emplean en aplicaciones aeronáuticas donde la resistencia a la corrosión es un aspecto secundario frente a la resistencia mecánica.

1.14.2 Aleación de aluminio 7075-T6

La aleación 7075 T6 es una de las aleaciones más sólidas de la ingeniería. Los elevados valores de resistencia y baja densidad son los factores claves que determinan su uso en componentes estructurales que estén sometidos a elevadas tensiones y sea necesaria una buena repuesta frente a la corrosión. Estas aleaciones son sustitutas de los aceros en estructuras que soportan sobrecarga. Los principales usos se encuentran en la industria aeroespacial, militar y nuclear.

1.14.3 Composición y características metalúrgicas

El aluminio 7075 es una aleación de forja de la serie 7000. Es la más importante de este grupo y contiene un 5.1 %-6.1% de Zn, entre 2.1 y 2.9% Mg y entre 1.2 y 2% de Cu. Sus elementos aleantes (Cu, Mg y Zn) es una aleación tratable térmicamente y susceptible de endurecerse por envejecimiento, característica que se denota por la letra T.

Los números que siguen indican el tipo exacto de tratamiento térmico u otros aspectos especiales del proceso de la aleación. Este tratamiento consta de una etapa (solubilizado y templado) donde se genera una solución sólida sobresaturada, y de una segunda fase de envejecimiento, que puede ser natural o artificial. Como resultado la aleación aumenta su resistencia por la precipitación de determinados compuestos. El propósito del endurecimiento por precipitación es el de crear en la aleación una microestructura formada por una dispersión densa y fina de partícula en una matriz de metal deformable. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos que se oponen al movimiento de las dislocaciones durante la deformación, al restringir el movimiento de las dislocaciones la aleación se fortalece, aumentando el límite elástico y la resistencia a tracción [34,37,54,55].

En la aleación de aluminio 7075-T6 el precipitado básico que se forma en el tratamiento es el compuesto intermetálico $MgZn_2$. La elevada solubilidad del zinc y del magnesio en el aluminio hace posible que se cree una alta densidad de precipitados y, por lo tanto, produce incrementos de dureza muy elevados, superiores a la del material de partida.

1.14.4 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión

Las principales características mecánicas de la aleación aluminio 7075-T6 que determinan su uso en aplicaciones de componentes estructurales en la industria aeronáutica son su módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia a tracción y tenacidad de fractura a temperatura ambiente. Las aleaciones basadas en el sistema cuaternario Al-Zn-Mg-Cu presentan valores de resistencia y límite elástico, muy elevados próximos a los 600 MPa y 500 MPa, respectivamente. Al adicionar Zn y Mg aumenta la resistencia y la combinación de estos elementos con las impurezas de Cu permite obtener las aleaciones de aluminio con las mayores resistencias mecánicas. Las aleaciones de aluminio 7XXX son susceptibles a exfoliación y agrietamiento de corrosión bajo tensión en el temple T6, por lo que requieren de una protección superficial frente al fenómeno de la corrosión.

1.15 TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ANODIZADO

1.15.1 Corrosión del aluminio

El aluminio posee una excelente resistencia a la corrosión en la atmósfera debido a su capa de óxido protectora que se forma de manera natural al entrar en contacto con el oxígeno (alúmina o Al_2O_3). La capa que se forma tiene un espesor entre 2-10 μ m y no es muy adherente [13,56,57], lo cual se puede mejorar la adherencia e integridad de esta capa para mejorar la resistencia a la corrosión. El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas. La capa de óxido que se forma en condiciones naturales en las aleaciones tendrá una naturaleza heterogénea e irregular que condicionará sus propiedades protectoras. La presencia de impurezas en las aleaciones de aluminio que dan lugar a la formación de precipitados y que aumentan la resistencia mecánica, altera la pasividad de la

aleación, disminuyendo la resistencia a la corrosión. Estos microconstituyentes pueden ser muy diferentes con respecto a la matriz atendiendo a la serie galvánica, y pueden actuar como ánodos o cátodos en una celda galvánica de dimensiones reducidas [58].

En particular, las aleaciones Al-Cu y Al-Zn-Mg son las que presentan más tendencia para que los precipitados formen sitios catódicos que favorezcan el proceso anódico de pérdida de aluminio en la matriz [59]. En estos casos, aunque la extensión de la corrosión por pérdida del material puede no ser muy extensa, la presencia de las picaduras puede provocar un rápido aumento de pérdida de producto o bien, disminuir la integridad estructural de la aleación favoreciendo la propagación de grietas. La capa de alúmina en las aleaciones AA2024-T3 (Al-Cu) y AA7075-T6 (Al-Zn-Mg) no proporciona la adecuada protección frente a la corrosión debido a las impurezas que contienen en forma de precipitados. Si además se tiene en cuenta que estas aleaciones se utilizan en estructuras aeronáuticas, donde predominan las sollicitaciones de carga cíclica y los ambientes salinos, en estas condiciones de trabajo, el principal motivo de degradación de los materiales se debe a un proceso de corrosión-fatiga [60–62]. Estos motivos justifican la necesidad de realizar tratamientos superficiales que mejoren la resistencia a la corrosión de los componentes [63–65]. En la actualidad, el tratamiento superficial más utilizado para prevenir la corrosión atmosférica en estructuras aeronáuticas es el anodizado, además es inhibidor de la corrosión, es de fácil aplicación, durabilidad y adherencia.

1.15.2 Proceso de Anodizado

El anodizado del aluminio implica básicamente tres etapas:

- a) Preparación previa de la superficie, que consiste en un desengrase, decapado y neutralizado.
- b) Tratamiento electrolítico de anodizado
- c) Otros tratamientos [66].

El desengrase tiene como finalidad eliminar cualquier rastro de grasa que hay sido depositada en la superficie del metal, ya sea producto de la manipulación del material, transporte, presencia de aceites o grasa propios del ambiente de fabricación. Esta limpieza desengrasante es necesaria para que la reacción anódica pueda tener lugar y la capa de óxido de aluminio se disponga de manera homogénea.

El desengrase químico puede realizarse con disolventes orgánicos o en soluciones acuosas alcalinas con poder detergente, que como es sabido son moléculas anfifílicas con efecto tensoactivo [67,68]. La segunda fase que consta el anodizado es el decapado, el cual se utiliza para eliminar el óxido metálico e irregular de la superficie que quiere recubrir. Los decapados más utilizados en el aluminio son en medio alcalinos con sosa caústica (NaOH) concentrado en un 5-10 %, a una temperatura de trabajo de 50-60°C, y con un tiempo de inmersión entre 5-10 minutos. Además del medio básico, se le suele incorporar algún tipo de aditivo comercial para modificar la velocidad de ataque e inhibir la formación de depósitos duros. A consecuencia de los productos químicos que se generan por la acción de las soluciones del decapado y de las impurezas que pueden aparecer por la disolución de las partículas de segunda

fase del material es indispensable un tratamiento posterior de neutralizado, para eliminar esta película superficial de aspecto uniforme. La tercera fase es el neutralizado, se puede llevar a cabo con soluciones que contengan ácido nítrico o fluorhídrico, o mezcla de ambos. En la mayoría de los casos solo es suficiente con la inmersión de unos segundos en una solución de ácido nítrico al 20-30% a temperatura ambiente.

La morfología final de la capa de óxido estará influenciada por el tipo de pretratamiento [69]. En la figura 7 se presenta un esquema del dispositivo que se utiliza, donde se puede observar que está formado por dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua y sumergidos en una celda electroquímica que contiene un electrolito. El aluminio actúa como ánodo produciéndose su oxidación. En el cátodo se utiliza un metal inerte o también aluminio cuya única función será la de cerrar el circuito electrolítico.

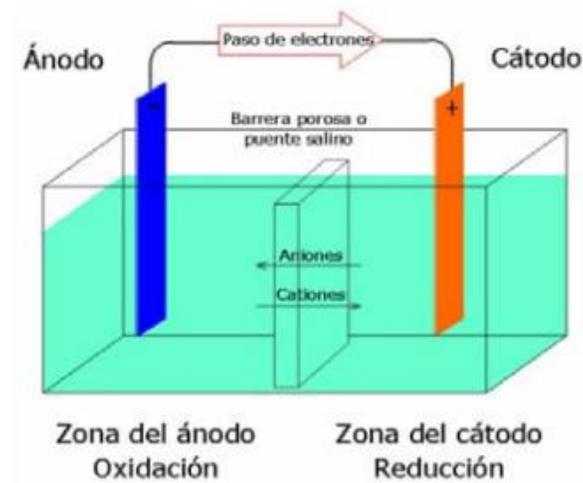
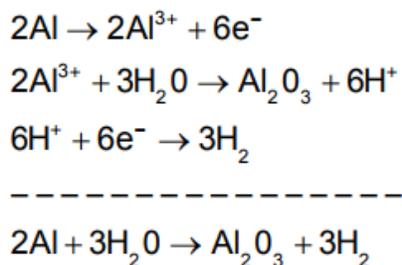


Figura 7. Esquema general de un proceso electrolítico.

Cuando se aplica una corriente o potencial externo los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo dejando cationes de aluminio en la superficie de la aleación. Si el electrolito es un ácido, el oxígeno procedente de la disolución electrolítica del agua no se desprenderá como un gas, sino que reaccionará con los cationes del ánodo para formar una capa de alúmina en la superficie de la aleación, siguiendo el esquema:



En este proceso, el recubrimiento se produce por la reacción del metal con los iones del electrolito dando lugar a una capa de mayor espesor que el sustrato de aluminio. Como resultado, se produce un incremento en las dimensiones de las piezas anodizadas con respecto al material sin tratar, como se muestra la figura 8.

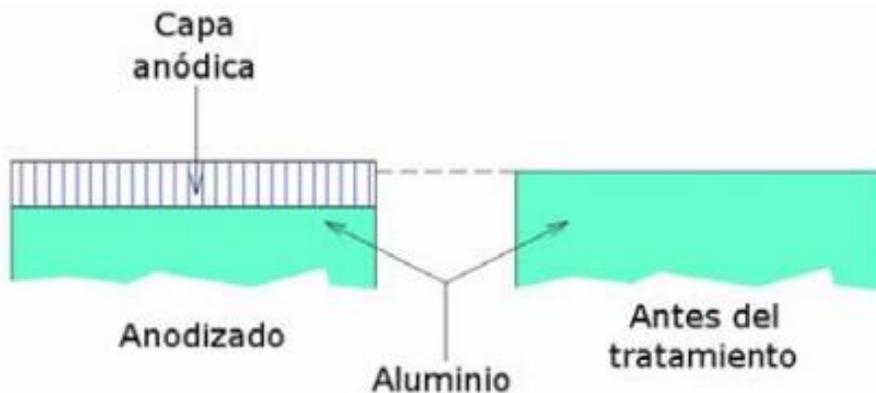


Figura 8. Efectos dimensionales del anodizado.

El proceso de reacción del aluminio está determinado por el tiempo de anodizado y la densidad de corriente, al incrementar estos parámetros aumenta la conversión. De la intensidad de voltaje, la temperatura y de la composición del electrolito dependen de la morfología y espesor de la capa de óxido. El electrolito más utilizado en el anodizado es el ácido sulfúrico al 20%, también se puede utilizar soluciones como el ácido oxálico, fosfórico o crómico. El ácido oxálico fue desarrollado en Japón y posteriormente utilizado en Europa, el proceso de anodizado con este tipo de ácido es muy caro, si lo comparamos con el ácido sulfúrico y además de que genera residuos que presentan una elevada toxicidad. El ácido fosfórico para el anodizado se utiliza en la industria aeroespacial para mejorar las propiedades adherentes del aluminio. Este proceso fue desarrollado por Boeing para mejorar la durabilidad de las uniones, y se basa en un pretratamiento de decapado en una solución en sulfúrico seguido del anodizado en ácido fosfórico [70,71]. El ácido crómico cada vez es

menos utilizado debido a las limitaciones impuestas por las directivas europeas y sólo puede ser utilizado en aplicaciones muy concretas [8].

En la etapa de otros tratamientos: la capa de alúmina formada en este proceso de anodizado puede colorearse con colorantes orgánicos o compuestos inorgánicos metálicos. En la industria aeroespacial es muy común que después del anodizado se utilicen “primers” con inhibidores y pinturas, que proporcionan una protección contra la corrosión se refuerza el material. Para el sellado del aluminio se utiliza una inmersión en agua caliente para conseguir la hidratación de los poros de forma lenta [12].

1.15.3 Riesgos medioambientales en el anodizado

Forma que esto contribuye al ahorro de recursos naturales reduciendo el consumo de los mismos. Todo proceso tiene sus desventajas, y en este proceso se suele utilizar sustancias peligrosas para el medio ambiente y para la salud de las personas que lo manipulan. En 1967 se aprobó la primera Directiva de carácter ambiental, la protección y conservación del medio ambiente, que ha sido una de las principales inquietudes de la Comunidad Europea. La Directiva 96/1/CE [8] es una de las principales directivas y es conocida como “Directiva IPPC” (recientemente sustituida por la Directiva 2008/1/CE), establecen medidas para evitar las emisiones de las industrias a la atmósfera, agua y suelo.

La implantación de normas con el apoyo de las industrias es con el objetivo de no dañar al medio ambiente. Los riesgos pueden ser combatidos en una selección de productos para cada etapa del proceso, también es necesario estimar el tipo de materias primas que se utilizan para poder delimitar los riesgos medioambientales del anodizado. Algunos de estos riesgos son:

- Vertidos de baños procedentes de las etapas de desengrase y decapado.
- Residuos del proceso de anodizado

Actualmente se están tratando de desarrollar productos menos agresivos y en algunos casos los materiales nocivos pueden ser sustituidos total o parcialmente, por ejemplo, algunos solventes utilizados en el desengrase como el percloroetileno pueden sustituirse por solventes orgánicos no halogenado tales como alcoholes, aminas, cetonas y ésteres. El anodizado se lleva a cabo en un medio concreto, uno de ellos, el ácido crómico, es altamente contaminante. Desgraciadamente las mismas propiedades que hacen del cromo hexavalente, Cr^{6+} , un poderoso inhibidor de la corrosión también hacen de él una sustancia ambientalmente insegura, a través de su reducción a Cr^{5+} , este puede interactuar con el ADN humano de forma maligna, una de las alternativas es el uso de compuestos de cerio [8,72]. En la actualidad los anodizados con ácido crómico están siendo sustituidos por otros medios como el ácido sulfúrico y bórico-sulfúrico. El sellado puede utilizarse agua caliente.

1.15.4 Estructura y propiedades de los recubrimientos anódicos

Con el desarrollo de la tecnología en el campo de la microscopía electrónica de alta resolución, ha sido posible la observación de la morfología del óxido, así como la localización de las interfases metal-óxido y óxido-solución. La morfología del óxido de aluminio (Al_2O_3), depende principalmente del electrolito que se utilizó para llevar a cabo el proceso de anodizado, se puede clasificar en dos tipos:

- Películas anódicas tipo barrera

Se forman en electrolitos neutros que no tienen acción disolvente sobre la capa de óxido. Las películas que se forman son muy adherentes y no conductoras. El crecimiento del óxido se realiza hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo, debido a sus propiedades dieléctricas son de gran aplicación en la industria electrónica.

- Películas anódicas porosas

Son formadas en medio ácidos, principalmente sulfúricos, crómicos y fosfóricos. Su morfología es porosa, puede llegar a tener espesores de varias micras, y presenta buena resistencia a la abrasión y a la corrosión. Este tipo de anodizado es el más utilizado en aplicaciones arquitectónicas, en la industria aeroespacial y es el anodizado con el que se trabaja en esta investigación.

1.15.5 Mecanismo de formación de las películas anódicas porosas

Las películas porosas o de tipo dúplex están constituidas por una delgada capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera como se muestra en la figura 9. La formación de estas capas de óxido porosas se aplica mediante un mecanismo combinado de oxidación-disolución. La oxidación está asociada al crecimiento de la capa de óxido desde el exterior al interior, mientras que la disolución corresponde con la disolución de la capa de óxido a medida que se forma.

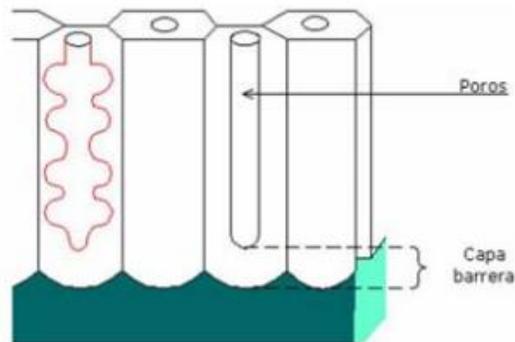


Figura 9. Estructura de las capas anódicas porosas.

Cuando se oxida una pieza de aluminio en una solución que tenga una acción disolvente sobre la capa de alúmina, se observa que la intensidad de la corriente, para una tensión determinada, disminuye muy rápidamente, pero se estabiliza a un nivel más elevado. Después de los primeros segundos del electrólisis, se forma una verdadera capa barrera. Las investigaciones de últimos años han puesto de manifiesto que esta capa está constituida por un apilamiento de células hexagonales yuxtapuestas. Aparecen en la superficie de la capa barrera una multitud de puntos de ataque como consecuencia del efecto de disolución de la película por el electrolito que se produce en el centro de las células de alúmina y que constituye el comienzo de los poros. El proceso de disolución se produce desde el exterior del metal al interior del fondo de los poros. El espesor de ambas capas y el diámetro de los poros dependen fundamentalmente de las condiciones experimentales usadas durante el anodizado (tipo de electrolito, voltaje, densidad de corriente, temperatura, etc.). Por lo general, la concentración de celdas o poros es del orden $10^{10}/\text{cm}^2$, y el diámetro del poro en su base varía entre 25 y 150 μm . El óxido de esta capa pasiva tiene un

volumen molecular 1.5 veces mayor que el aluminio, por este motivo puede soportar cierta deformación del sustrato sin romperse. Debido a que la capa de Óxido superficial es un cerámico (alúmina), u comportamiento mecánico es bien frágil y podrá fracturarse a valores relativamente bajos de carga debido a impactos o bien por esfuerzos que impliquen deformaciones excesivas. Esta fragilidad de la capa de óxido ante impactos y deformaciones plásticas es la que ha motivado, en el ámbito industrial, al uso de tratamientos posteriores al proceso electrolítico del anodizado con el objeto de ofrecer una protección adicional al material.

1.16 Interfase metal-recubrimiento

En el proceso de oxidación anódica lo cationes de aluminio Al^{3+} migran hacia afuera desde la interfase metal/recubrimiento hasta la interfase recubrimiento/electrolito, mientras que los iones O_2/OH^- migran en la dirección opuesta. Aproximadamente el 40 % del espesor del recubrimiento se forma en la interfase recubrimiento/electrolito por la migración de los iones Al^{3+} y el 60% restante en la interfase metal/recubrimiento por migración de los iones O_2^-/OH^- hacia adentro.

Estudios realizados por Habazaki et al. [HAB96] sobre la oxidación de aleaciones binarias aluminio (Al-X) han puesto de manifiesto que en la formación de los recubrimientos anódicos también se forman capas delgadas enriquecidas del elemento aleante “enriched alloy layers” según la figura 10.

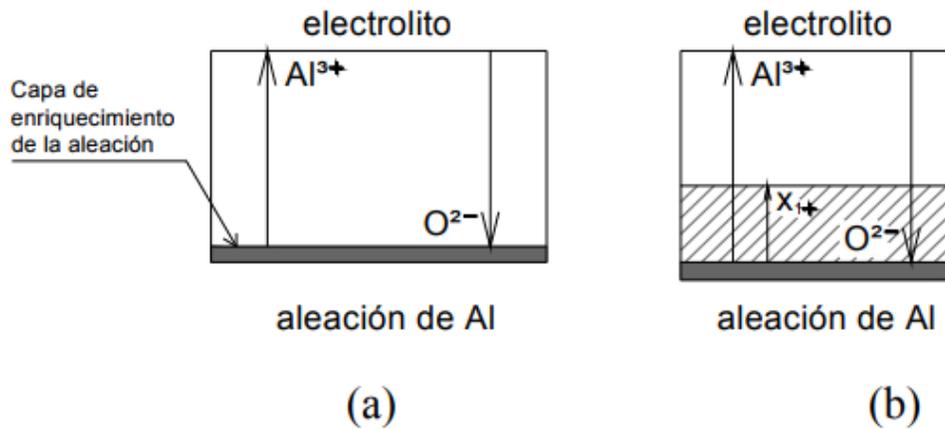


Figura 10. (a) Esquema de la migración de iones, de la capa de enriquecimiento y (b) del proceso de incorporación del elemento aleante en el recubrimiento.

En esta capa enriquecida, se forma en un estado inicial porque al tiempo que se oxida el aluminio se produce la acumulación de átomos aleantes (Cu, Zn, etc). En la interfase metal/recubrimiento, incluso en algunos casos es posible la formación de “cluters” con concentraciones superiores a la media. Las capas tienen espesores entre 1 μm y 5 μm . Para aleaciones que contienen una concentración atómica entre 1-5 % at, del elemento aleante en relación a la masa total de la aleación, la concentración media de la capa enriquecida es en el orden del 20-40% at. Cuando la concentración de la interfase metal-recubrimiento alcanza un determinado valor umbral, se inicia la oxidación del elemento aleante.

1.17 Influencia de las partículas de segunda fase en la capa anódica

La discusión planteada en el punto anterior se sustenta sobre la base de que la aleación es una solución sólida homogénea y por tanto el proceso de anodizado es uniforme a lo largo de la interfase metal/recubrimiento. Sin embargo, la mayoría de las aleaciones utilizadas en ingeniería son endurecidas mediante precipitados y por tanto contienen partículas de segunda fase e impurezas que pueden segregarse en determinadas regiones de la aleación. En esta situación la capa de recubrimiento podría crecer bien por encima de la matriz, o por encima de partículas de segunda fase o de impurezas, lo que daría lugar a que en un mismo material el recubrimiento anódico pueda tener diferentes espesores y composición. Existe una amplia bibliografía sobre el efecto que los elementos aleantes tienen en el proceso de anodizado del aluminio [73], [73].

Según sea el tipo de aleación los compuestos intermetálicos serán diferentes, y su comportamiento dependerá del tipo de solución que se utilice como electrolito. Por lo tanto, es de esperar que diferentes tipos de aleaciones y soluciones en el baño de anodizado generen diferentes tipos de recubrimientos.

La mayoría de las aleaciones utilizadas en ingeniería son endurecidas mediante precipitados y por tanto contienen partículas de segunda fase e impurezas que pueden segregarse en determinadas regiones de la aleación. En esta situación la capa de recubrimiento podría crecer bien por encima de la matriz, o por encima de partículas de segunda fase o de impurezas, lo que daría lugar a que en un mismo material el recubrimiento anódico puede tener diferentes espesores y composición. Existe una amplia bibliografía sobre el efecto que los elementos aleantes tienen en el proceso de anodizado del aluminio [73]. Según sea el tipo de aleación los compuestos intermetálicos serán diferentes, y su

comportamiento dependerá del tipo de solución que se utilice como electrolito. Por lo tanto, es de esperar que diferentes tipos de aleaciones y soluciones en el baño de anodizado generan diferentes tipos de recubrimientos.

1.18 Defectos en la interfase metal/recubrimiento

En el caso de algunas aleaciones de aluminio el crecimiento de la capa de óxido estará asociada a la generación de grietas en la capa anódica, que influyen en la protección contra la corrosión como en la vida a la fatiga. Estas grietas parece que pueden comenzar a desarrollarse una vez que se inicia el enriquecimiento de la aleación en la interfase. Es posible para una misma aleación existan diferentes tipos de interfase metal-óxido a lo largo del sustrato, debido a la aleación pueda contener partículas de segunda fase e impurezas. El crecimiento de los óxidos será distinto según la localización y esto generará elevadas tensiones locales por el confinamiento de las distintas capas de óxidos. La existencia de poros en la interfase es otro motivo que debilitan la capa.

1.19 Polímeros

En la naturaleza podemos encontrar diferentes moléculas, unas de enormes tamaño llamadas macromoléculas. Las macromoléculas están constituidas por cientos de miles de átomos por lo que sus pesos moleculares son muy altos.

El polímero es una macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula [74].

Los polímeros son sustancias compuestas por moléculas que presentan varios tipos de átomo o grupos de átomos ligados unos a otros por enlaces primarios, principalmente covalentes [75].

1.20 Clasificación de los polímeros

Dependiendo la estructura molecular podemos clasificar los polímeros en:

- Termoplásticos

Son polímeros lineales o ramificados que pueden fundirse al ser calentados. No se cristalizan fácilmente al ser enfriados al estado sólido, ya que se requiere el ordenamiento considerable de las macromoléculas presentes en el estado líquido. Los termoplásticos se clasifican: cristalino y amorfo.

- Elastómeros

Son polímeros de caucho entrecruzados con baja densidad de entrecruzamientos, pueden ser estirados fácilmente y se recuperan rápidamente a sus dimensiones originales.

- Termofijos

Son polímeros muy rígidos, debido a que el movimiento de cadenas, es casi restringido, debido al alto grado de entrecruzamientos que presenta. Los termofijos son inmanejables una vez formados y se degradan en lugar de fundir a la hora de aplicarle calor [76].

1.21 El uso de los Polímeros por el ser humano

El hombre ha utilizado los polímeros de origen natural para cubrir sus necesidades, por ejemplo: el asfalto utilizado en el medio oriente en tiempos bíblicos, el algodón era utilizado en México antes de la llegada de Colón, el

látex era utilizado por los Mayas para la elaboración de pelotas para jugar. Colón y otros exploradores quedaron fascinados con este material que fue llevado a Europa. El látex se le descubrieron otras aplicaciones, las más importante el proceso de vulcanización. El proceso de vulcanización fue descubierto de forma accidental por el norteamericano Charles Goodyear en 1839 y dió origen a la industria del caucho.

En 1846 se descubrió accidentalmente la nitrocelulosa por Christian Schönbein. También en ese mismo año se descubrió el colodión, material usado para obtener el celuloide en 1860, lo que permitió la fabricación de peines, películas fotográficas, bolas de billar, en 1875 Alfred Nobel descubre la dinamita.

En el siglo XX, Leo Baekeland en 1907 descubre una resina termoestable debido a la reacción entre un fenol y formaldehído al cual se le nombró bakelita. El concepto de polímero se debe a Staudinger cuando en 1920 introdujo por primera vez el concepto de cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes, debido a su trabajo de Staudinger recibió el premio Nobel en 1953.

En los años 30 el químico de la Du Pont Wallace Hume Carothers obtiene la primera fibra sintética, una poliamida sintética denominada Nylon. El descubrimiento del Nylon generó camino para la síntesis de muchas otras. En Alemania, Bayer genera mucho avance en el estudio de los poliuretanos.

También en estos años se descubre el teflón y el poli metacrilato de metilo. En 1955, surge el concepto de estereorregularidad por los trabajos de Karl Ziegler y Giulio Natta, lo que les valió el premio Nobel en 1955.⁽⁸⁹⁾

1.22 Politiofenos

Los politiofenos son polímeros de una reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo sulfurado figura 11, cuando se le agregan o quitan electrones de los orbitales π conjugados vía dopado pueden ser conductor. El politiofeno debido a su conductividad eléctrica, electrocromismo, electroluminiscencia llama la atención para su uso, sin embargo, es insoluble en solventes orgánicos comunes.

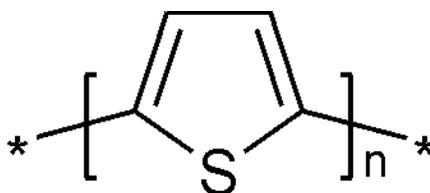


Figura 11. Unidad de repetición de un monómero de politiofeno no sustituido.

Al colocar una cadena alquil de más de tres átomos de carbón en la posición 3 del anillo de tiofeno, se produce una serie de poli(3-alkiltiofenos)(P3ATs) altamente conductores y procesables; por ejemplo, el poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) son solubles en varios solventes orgánicos, por la cadena larga alquil en la posición 3 del anillo del tiofeno Figura 12.

El politiofeno sustituido ha generado mucho interés ya que es soluble, fusible y procesable, teniendo muchas ventajas con respecto al politiofeno sin sustituir.

Para los conductores PT, las aplicaciones que se le ha dado son para: transistores de efecto de campo, compuestos electroluminiscentes, celdas solares, películas fotoquímicas, materiales para la óptica no lineal, baterías y diodos.

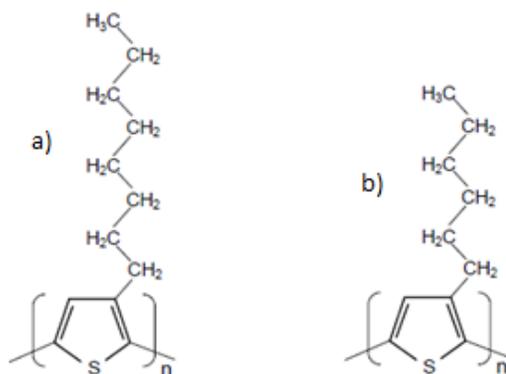


Figura 12. Estructura química de a) poli-3(octiltiofeno) y b) poli(3-hexiltiofeno).

1.23 Uso de recubrimientos de polímeros conductores para prevenir la corrosión de metales

En los últimos años, el desarrollo, la investigación y el uso de nuevos materiales y materiales clásicos de bajo peso han aumentado considerablemente, como consecuencia de los riesgos ambientales y económicos del mundo moderno. [1–3].

Las aleaciones de aluminio se usan ampliamente en las industrias aeroespacial, aeronáutica, automotriz y marina debido a sus diversas propiedades, como alta formabilidad, ligereza, alta conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, entre otras.

Actualmente, existe un creciente interés en producir componentes ligeros y de alta resistencia a la corrosión; Las aleaciones de aluminio son candidatos prometedores para superar esta necesidad, ya que ofrecen la posibilidad de producir materiales con una alta relación peso-relación. Sin embargo, la

producción de materiales de alta resistencia se ha enfrentado a varios problemas de rendimiento de materiales emergentes, como la susceptibilidad a la corrosión derivada del aumento de las propiedades mecánicas [4–6], que se definen durante el procesamiento termomecánico. En este contexto, las investigaciones recientes se centran en el desarrollo de recubrimientos de superficie mejorados contra factores ambientales que producen corrosión de aleaciones de aluminio. [7,8].

La tecnología más utilizada se basa en un sistema de recubrimiento, que consiste en un mínimo de tres depósitos separados. El depósito de un recubrimiento de conversión de cromato (<10-60 nm), que generalmente es cancerígeno [9]. Este revestimiento de conversión proporciona baja protección contra la corrosión y mejora las propiedades de adhesión entre el sustrato y la imprimación.

El segundo depósito (imprimación entre 5 y 200 μm de espesor) actúa de manera similar al revestimiento de conversión, que generalmente es una matriz de resina orgánica pigmentada. Este imprimador ha sido considerado como el principal depósito protector contra la corrosión en el proceso de diseño para recubrimientos de ingeniería. Finalmente, la capa superior es la principal barrera contra los factores ambientales como el clima extremo o la radiación ultravioleta, comúnmente se fabrica con una resina de poliuretano y su espesor es de aproximadamente 50 a 200 μm [10,11].

El revestimiento de conversión y el depósito de imprimación para aplicaciones estructurales generalmente contienen compuestos inhibidores de corrosión que tienen cromo hexavalente, que es altamente tóxico. Por otro lado, los humos producidos durante el proceso de recubrimiento son peligrosos para la salud

humana y se han convertido en un problema ambiental grave, por lo que están estrictamente regulados por varias organizaciones [12,13]. En este trabajo de investigación, se desarrolló un sistema de recubrimiento compuesto por un recubrimiento de conversión de alúmina obtenido por anodización sulfúrica en caliente y deposición de película de imprimación de material compuesto electroforético de quitosano / alginato de sodio. Además, el rendimiento de corrosión del nuevo sistema de recubrimiento se probó en un entorno marino simulado mediante la técnica de resistencia a la polarización potenciodinámica.

El objetivo principal del revestimiento de conversión es producir una unión fuerte y estable entre el sustrato y la película de imprimación. Es bien sabido que el óxido formado naturalmente en las aleaciones de aluminio debe eliminarse y reemplazarse por una nueva capa de óxido continua, sólida y resistente a la corrosión. Aunque el cromo hexavalente es el tratamiento más exitoso y ampliamente utilizado en la industria aeroespacial, existen numerosos datos documentados en la literatura de una tecnología de anodización conocida como anodización con ácido sulfúrico caliente, con una naturaleza menos tóxica y un bajo riesgo Ambiental [15–18].

El uso de una película compuesta de el poloi(3-octiltiofeno) (P3OT), en este trabajo de investigación se basa en la evidencia sólida que se encuentra en la literatura, que se relaciona con varias propiedades ecológicas, junto con propiedades físicas y químicas que tienen aplicaciones de ingeniería como recubrimientos protectores. Los poli(3-octiltiofeno) (P3OT) son polímeros naturales biodegradables, biocompatibles, no tóxicos y de bajo costo, que se han utilizado en varias aplicaciones biomédicas, como la modificación de la superficie de implantes biomédicos y la encapsulación de medicamentos, células y enzimas y para la inhibición de la corrosión.

1.24 Uso de recubrimientos de polímeros

El uso del polímero P3OT como recubrimientos en aceros y tratamiento térmicos, mejoraron el comportamiento a la corrosión posiblemente esto se deba a la superficie fue más densa, a través de la cual el electrolito tenía más dificultad para difundirse. (99) Al utilizar en este trabajo aluminio se pretende mejorar la capa de alúmina que por naturaleza protege al aluminio y posteriormente colocando el polímero P3OT, sellará al aluminio para mejorar el material en el comportamiento a la corrosión.

Trabajos en donde utilizan el polímero P3HT, mencionan que los resultados de este polímero en el comportamiento a la corrosión mejoran, cuando la superficie fue tratada para la colocación del polímero (100).

En dichos trabajos el efecto de la temperatura, afecta en la protección contra la corrosión en medios acuosos. Los recubrimientos con polímeros actúan como una barrera física en el medio corrosivo para dificultar el acceso del electrolito a la superficie del metal.

Al incremento de temperatura en los diferentes tratamientos térmicos, la propiedad de la barrera puede favorecer o perjudicar al material ante medios corrosivos.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y preparación de las películas de polímero P3OT

La síntesis química del Poli(3-octiltiofeno), P3OT, fue realizada por polimerización oxidativa del 3-octiltiofeno, 3OT, con FeCl_3 como el oxidante [77,78]. Se prepararon dos mezclas: (a) una mezcla con FeCl_3 anhidro (6.22g) y CHCl_3 (207.33 ml) y una mezcla (b) con 3OT (5.43 ml) y CHCl_3 (62.17 ml). Ambas mezclas fueron preparadas en una atmósfera de gas inerte. La reacción de las mezclas (a+b) fue agitada a temperatura ambiente durante 25 horas. El producto fue precipitado en metanol (800 mL), filtrado con un embudo Buchner y cuidadosamente lavado con metanol, ácido hidrociorhídrico (10%vol.), acetona, NH_4OH (10 vol.%), ácido etilen diamino tetra acético (EDTA), 1 vol.% y agua destilada. El producto final P3OT fue secado a 55 °C durante 12 horas, Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

2.2 Preparación de muestras de aluminio 7075

El sustrato utilizado en el presente trabajo de investigación fue una solera de 1x10x12 cm, de la aleación de aluminio comercial 7075-T6. Se cortaron muestras de 1cm² de área expuesta, posteriormente fueron soldadas a un alambre de Ni-20Cr. La composición química de la aleación se muestra en la Tabla 5. El aluminio fue también solubilizado para disolver partículas de segunda fase y tratado térmicamente para estudiar el efecto de la combinación de los tratamientos térmicos, el anodizado y el recubrimiento polimérico.

Tabla 5. Composición química de la aleación 7075-T6.

%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	Otros
Min.			1.2		2.1	0.18	5.1		87.1	
Max.	0.4	0.5	2.0	0.3	2.9	0.28	6.1	0.2	91.4	0.15

2.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos realizados de la aleación de aluminio 7075-T6, se detallan en la Tabla 6. Se estudiaron los tratamientos térmicos T6 (condición de llegada), solubilizado, T73 y RRA [79]

Tabla 6. Tratamientos térmicos.

	T6	Solubilizada	RRA	T73
Solubilizado	----	470 °C x 1 hora	470 °C x 1 hora	470 °C x 1 hora
Envejecido	----	----	120 °C x 24 horas	120 °C x 24 horas
Retrogresión	----	----	203 °C x 10 horas	----
Reenvejecido	----	----	120 °C x 24 horas	160 °C x 30 horas

2.4 Anodizado

Las muestras de aluminio fueron encapsuladas en resina cristal. Posteriormente desengrasadas usando una solución de NaOH a 40 °C durante 3 minutos y neutralizadas en HNO₃ por 30 segundos. Después, las muestras de aluminio fueron anodizadas en una celda electroquímica con H₂SO₄ al 30% en volumen, usando 10V en un lapso de 30 minutos. Acero inoxidable 304L fue usado como como contra electrodo para cerrar el circuito, las muestras de aluminio actuaron como el ánodo. Finalmente, las superficies de las muestras de aluminio fueron selladas por inmersión en agua destilada por 30 segundos, únicamente reactivos de grado analítico fueron usados para preparar las soluciones utilizadas [71].

2.5 Deposición del polímero P3OT

Las películas de P3OT fueron depositadas en las muestras del aluminio 7075 por la técnica de drop casting. Esta técnica consiste en la deposición de 12 gotas como una medida estandarizada de una solución polimérica (P3OT en tolueno, en una concentración de 6.6 a 10.2 g/L) sobre el sustrato y una vez que se evapora el solvente se obtiene la película [78].

La solución polimérica fue secada en una cámara en una atmósfera saturada de tolueno. Antes del proceso de deposición, la superficie del sustrato de la aleación de aluminio fue enjuagada con agua destilada y desengrasada con alcohol etílico.

2.6 Pruebas electroquímicas

Una solución saturada de NaCl fue preparada con reactivos de grado analítico con la finalidad de simular un medio marino para evaluar la resistencia a la polarización del recubrimiento propuesto por la técnica de polarización potenciodinámica y resistencia lineal a la polarización en un período de 24 horas. Para el caso de la polarización potenciodinámica se utilizó un potenciostato Gill AC controlado por una computadora a una velocidad de escaneo de 1mV/s en una celda electroquímica de 3 electrodos: a) un electrodo saturado de Ag/AgCl como referencia, b) un electrodo de grafito como auxiliar y c) la muestra de aluminio como electrodo de trabajo.

2.7 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización microestructural de los tratamientos térmicos, anodizados y P3OT se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de barrido JSM 5900-LV (SEM) equipado con un espectrofotómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS). El análisis de EDS se inició con la eliminación de vapor de agua de la cámara ambiental para eliminar la posible formación de escarcha en las muestras. La cámara estaba configurada para mantener una atmósfera de ambiente seco de nitrógeno. El crióstato adjunto se enfrió con nitrógeno líquido. Las condiciones de operación para el haz de energía fueron 20 kV, y 6 nA para la corriente del haz. Además, se realizaron tres mediciones para cada muestra en la superficie con el fin de minimizar el "efecto de falda".

2.8 Matriz experimental

A continuación, se presenta la matriz experimental en la tabla 7 para los tratamientos térmicos, anodizado y el polímero P3OT.

Tabla 7. Matriz experimental

	S/ Anodizar		Anodizado		Polímero P3OT		Anodizado/Polímero	
	LPR	CP	LPR	CP	LPR	CP	LPR	CP
T6	X	X	X	X	X	X	X	X
solubilizada	X	X	X	X	X	X	X	X
T73	X	X	X	X	X	X	X	X
RRA	X	X	X	X	X	X	X	X

LPR Resistencia de Polarización lineal

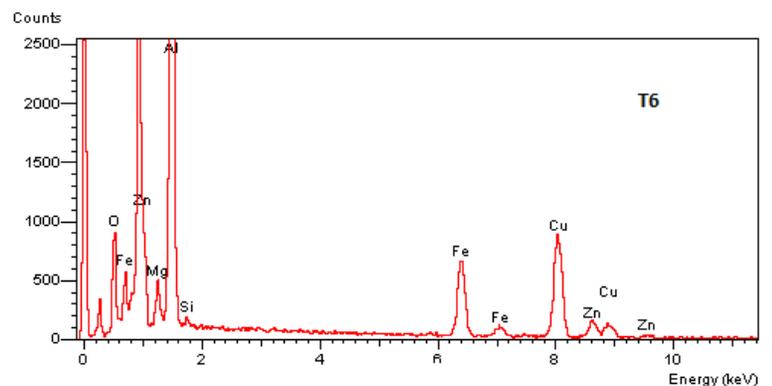
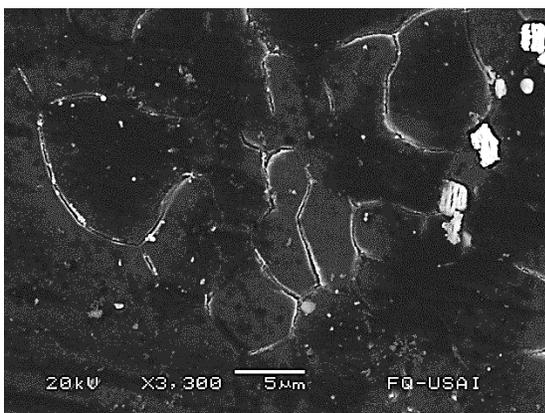
CP Curvas de Polarización

No. De pruebas: 32

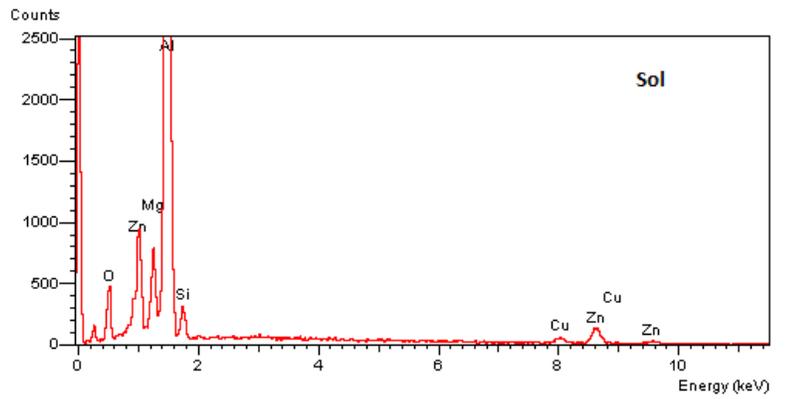
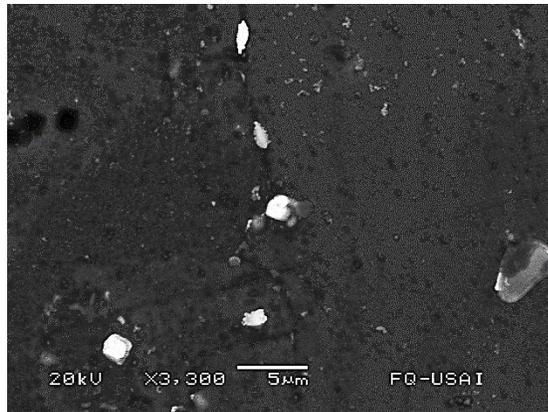
CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Caracterización microestructural del sustrato tratado térmicamente

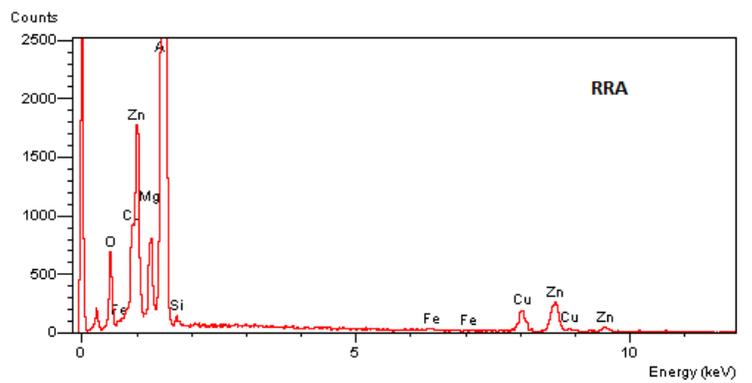
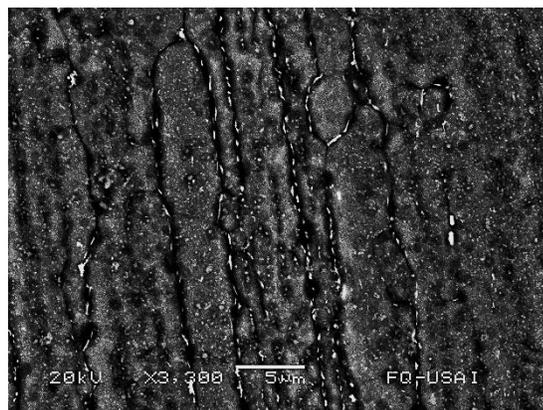
Después de concluir los tratamientos térmicos realizados en las muestras de aluminio, se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido y la determinación de la composición química de los precipitados encontrados en la aleación 7075, cuyo sistema es Al-Zn-Mg-Cu. De acuerdo a los resultados obtenidos por EDS, se encontró que los precipitados son ricos en Cu y Zn, lo cual corresponde a lo reportado previamente por algunos investigadores [80–82]. De acuerdo, a la secuencia de precipitación para la aleación 7075, se pueden encontrar las siguientes fases ricas en Cu y Zn [80–82]: las fases $Mg(Zn_2, AlCu)$ η de estructura hexagonal, Al_2CuMg ortorrómbica y $Al_{32}(Mg, Zn)_{49}$ cúbica, las cuales se precipitan después de la etapa de solubilizado y del enfriamiento súbito.



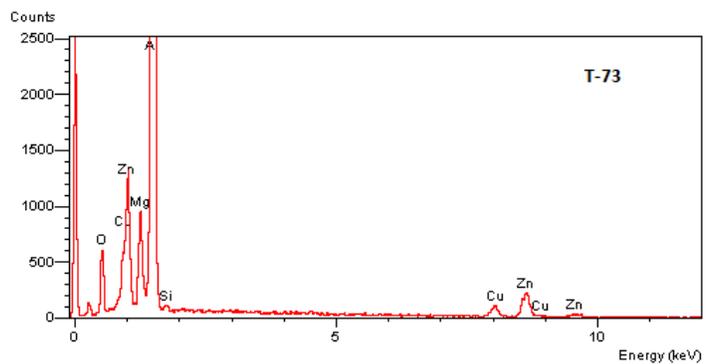
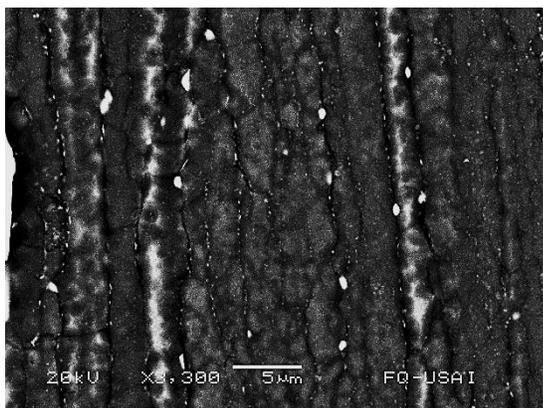
a) Condición T6 de llegada sem y EDS



b) Condición Solubilizada sem y EDS



c) Condición RRA sem y EDS



d) Condición T-73 sem y EDS

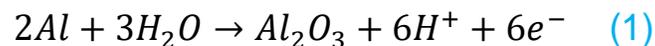
Figura 13. Microestructura obtenida después de los tratamientos térmicos.

En la Figura 13 (a) y (b), se muestra una micrografía por SEM de la condición de llegada y la condición de solubilizado donde se observa parte de las fronteras de grano, y partículas de color blanco, las cuales corresponden a las fases previamente reportadas. En la Figura 13 (c) y (d) se muestran nuevamente los precipitados reportados y las fronteras de grano, la morfología del grano corresponde a granos de menores dimensiones con respecto a la condición de llegada y solubilizado.

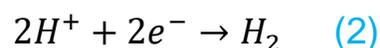
3.2 Caracterización microestructural del anodizado

El procedimiento de anodizado seleccionado en este trabajo de investigación se centra en la importancia del proceso de recubrimiento sostenible, que implica un bajo riesgo toxicológico y menos desechos contaminantes después del proceso de anodizado [64], [7,13,83].

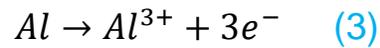
La reacción de oxidación general propuesta es la siguiente:



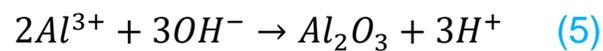
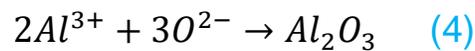
Durante el proceso de anodización, la corriente fluye en la celda electroquímica, y se ha propuesto la siguiente secuencia de reacciones. El ácido sulfúrico se descompone, y los iones de hidrógeno son atraídos por el cátodo y se reducen Eq. (2):



Al mismo tiempo, los iones cargados negativamente como hidróxidos y sulfatos son atraídos por el ánodo. Entonces, la carga eléctrica produce iones de aluminio Eq. (3):



que se generan en el ánodo y son atraídos por el cátodo. En consecuencia, los iones reaccionan con los óxidos y / o hidróxidos y el producto resultante es óxido de aluminio Eq. (4) y (5):



En la Figura 14, se muestra la película de Al_2O_3 depositada sobre la superficie de aluminio, se presenta una morfología tipo epitaxial la cual ha sido reportada previamente por algunos investigadores [83].

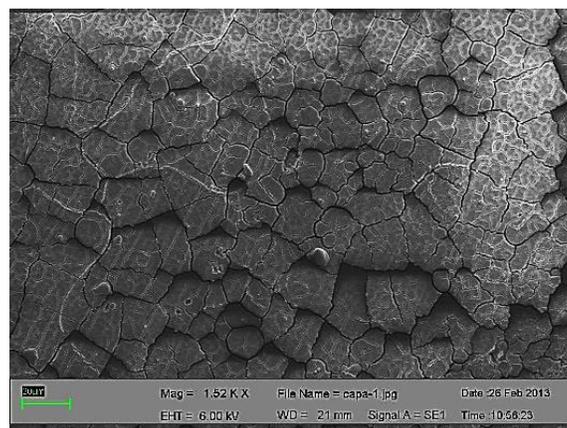


Figura 14. Anodizado de la aleación 7075

3.3 Caracterización del poli(3-octiltiofeno) (P3OT)

Para determinar el peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) de los pesos moleculares y la polidispersidad (PDI), fue mediante un cromatógrafo de exclusión por tamaño (SEC, Hewlett Packard HPLC 1100) equipado con desgasificador de vacío en línea y detector de UV.

El equipo SEC se compuso de tres columnas PL gel de 5-10 mm (tamaño de poro 106,105, 103; 300 mm x 7.5 mm) y una columna protectora de gel PL de 10 mm (50 mm x 7.5 mm) (Polymer Laboratories), como eluyente se utilizó tetrahidrofurano a 1.0 ml/min a 40°C. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno (estándares 1x10⁶-400 Da).

El instrumento fue calibrado con patrones de poliestireno. La configuración de diadas se determinó por ¹H NMR (instrumento Varian Inova 400), usando CHCl₃ como disolvente. Los contenidos de diadas (HH y HT) en el polímero P3OT se estimaron a partir de las áreas de pico alrededor de $\delta = 2.55$ (HH), 2.8 (HT).

La estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de los polímeros se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA TA Q500), las muestras se calentaron a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de muestras se registraron FT-IR-GX, Perkin Elmer.

3.4 Pruebas electroquímicas

Después de los tratamientos térmicos, anodizado y deposición del polímero, las muestras se sometieron a una prueba electroquímica dentro de una celda convencional, usando tres electrodos: electrodo auxiliar de grafito, electrodo Ag / AgCl como referencia y muestras como electrodos de trabajo. Además, se unió un potenciostato / galvanostato Gill AC de ACM Instruments a la celda electroquímica para la prueba de polarización potenciodinámica. La solución de prueba corrosiva fue 3% NaCl para simular agua de mar sin condiciones especiales, una muestra por condición se probó a temperatura ambiente y no se seleccionó ninguna atmósfera controlada especial.

La ecuación presentada a continuación Eq. (9) [84], corresponde a los principios básicos para la técnica de polarización electroquímica, cuando se aplica a un electrodo corroído en su potencial de corrosión.

$$i_{app} = i_{corr} \left(\exp \left[\frac{2.3(E-E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{-2.3(E-E_{corr})}{\beta_c} \right] \right) \quad (9)$$

Donde β_a y β_c corresponden a los parámetros de Tafel anódico y catódico dados por la determinación de las pendientes de las curvas de polarización. E_{corr} representa el potencial de corrosión y E es el potencial aplicado; luego, $E-E_{corr}$ es ΔE , y i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión.

La resistencia a la polarización se calculó de acuerdo con Stern y Geary [29] Eq. (9), donde se utilizó una expresión cinética simplificada para proporcionar una aproximación a la transferencia de carga, que se da en la Eq. (10) [84].

$$R_p = (ohm - cm^2) = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} \right]_{(E-E_{corr}) \rightarrow 0} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (10)$$

Rearreglando la [Eq. \(10\)](#), se obtiene la siguiente expresión.

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3 R_p)} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

Donde R_p estima la Resistencia a la polarización, y B es una constante de proporcionalidad. Como puede observarse en la [Eq. \(11\)](#) [84] la densidad de corriente de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización; luego entonces, cuando el logaritmo de i_{corr} se gráfica contra el logaritmo de R_p se observa una relación lineal teniendo una pendiente de -1 y un intercepto igual a $\log B^3$.

3.4.1 Resultados de polarización potenciodinámica

En la Figura 15 (a) y (b), las curvas de polarización se representan para las condiciones de las muestras tratadas térmicamente y las muestras tratadas térmicamente y anodizadas, respectivamente. Se puede observar que cuando la polarización aumenta, la densidad de corriente aumenta en la región activa. Sin embargo, se puede observar que, en algún punto, la densidad de corriente se vuelve independiente de la polarización aplicada, lo que indica un comportamiento de pasivación.

En la región activa, se puede observar una disolución continua normal ($M = M^{++} + e$). Además, se puede alcanzar un potencial de pasivación aproximadamente al mismo valor para todas las condiciones. Esto significa que a potenciales más positivos que el E_{corr} (~ -1250 mV), las tasas de corrosión aumentan, y alcanza un valor máximo en el E_{pp} de potencial de pasivación (~ -1100 mV). La transición de la disolución continua normal ocurre cuando la especie sólida se vuelve más estable termodinámicamente que el ion metálico. Por lo tanto, una película protectora comienza a formarse y causa una caída repentina en la densidad de la corriente de corrosión como se puede ver en la figura 15 (a) y (b). En la zona pasiva, la densidad de corriente se mantiene en un nivel estable y bajo, hasta que la película protectora se rompe. En este punto, la posibilidad de picaduras de E_c (~ -750 mV) aumenta, y en consecuencia a potenciales más positivos a partir de este punto, la densidad de corriente comienza a aumentar a medida que más y más fosas se propagan como se representa en la Fig. 15 (a) y (b). Además, se observa claramente que el tratamiento térmico con T73 (Figura 15 a) muestra una reducción de la densidad de corriente en comparación con las otras condiciones. Además, los resultados informados en este trabajo de investigación de las condiciones anodizadas están de acuerdo con varios investigadores [18,49,50].

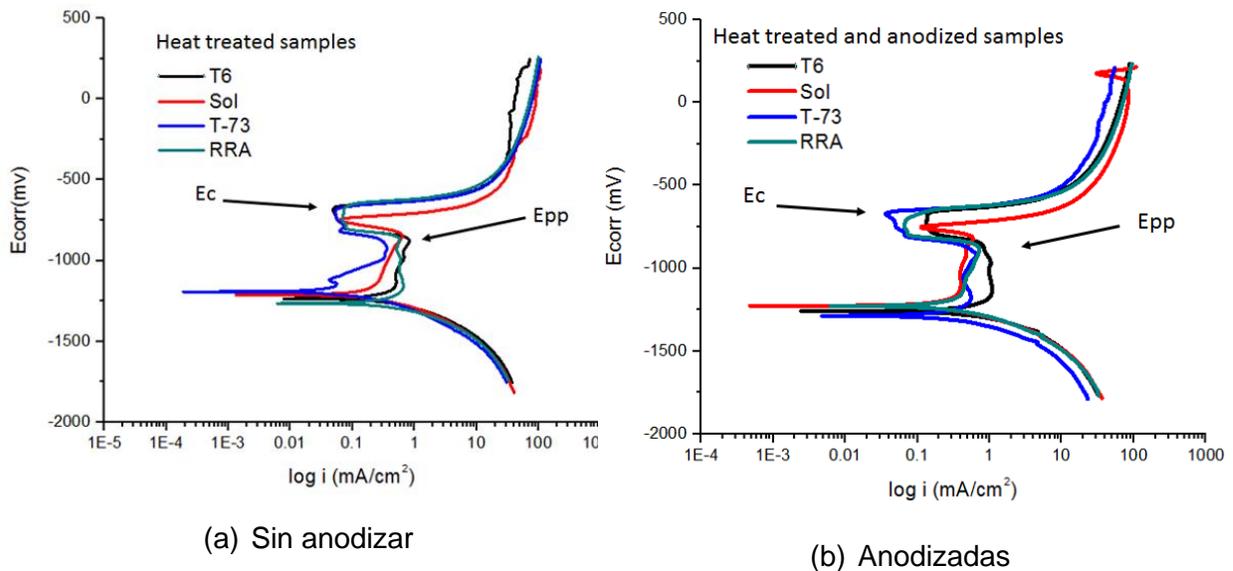
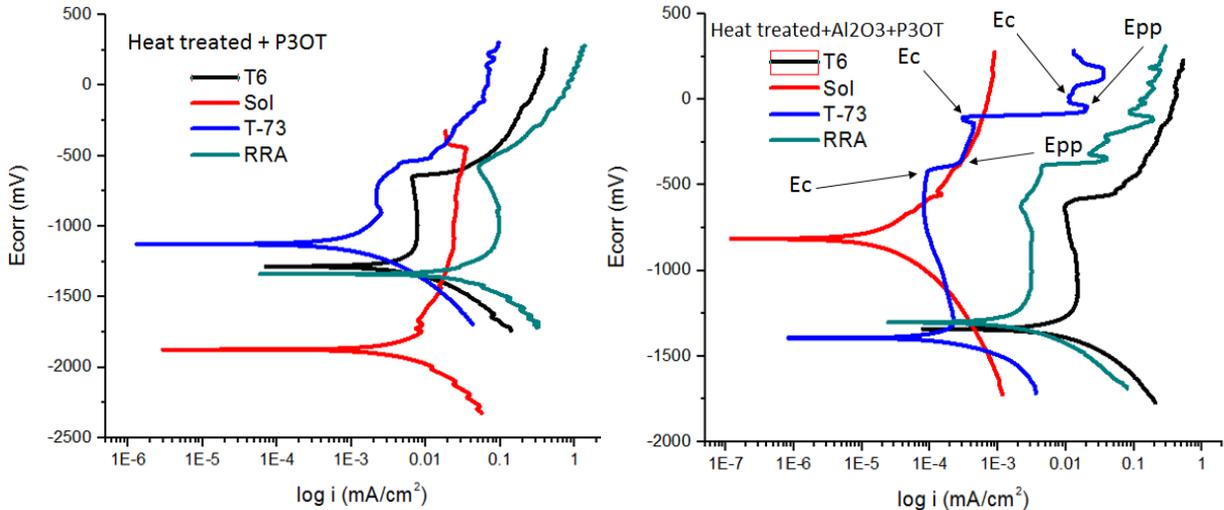


Figura 15. Curvas de polarización potenciodinámica para (a) las condiciones tratadas térmicamente y (b) las condiciones tratadas térmicamente y anodizadas.

En la Figura 16 (a) y (b), se puede observar un comportamiento diferente, en comparación con las curvas de polarización representadas en la Figura 15. El potencial de pasivación para los revestimientos P3OT y anodizado + P3OT para la condición T6 está cerca de E_{pp} (~ -1100 mV), y su potencial de picadura E_c tiene un valor aproximado de -750 mV. Estos valores son como los de las condiciones de la Figura 15; sin embargo, después de la pasivación no hay una caída repentina en la densidad de la corriente de corrosión, y después de alcanzar el potencial de picadura, la película se rompe, y una disolución continua puede ser observada con un aumento exponencial en la tasa de corrosión. Por el contrario, se ha logrado una disminución significativa en la i_{corr} de la densidad de corriente de corrosión, en comparación con las muestras tratadas térmicamente y anodizadas.



(a) Sin anodizar y con polímero

(b) Anodizadas y con polímero

Figura 16. Curvas de polarización potenciodinámica para (c) las condiciones tratadas térmicamente y con aplicación del polímero y (d) las condiciones tratadas térmicamente, anodizadas y recubiertas con polímero.

En la Figura 16 (a) y (b), las muestras tratadas térmicamente mediante tratamientos térmicos T73 y RRA, ofrecieron una protección superior contra la corrosión, cuando se aplicó el recubrimiento compuesto (anodización + P3OT). Su reducción en la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , es superior al 100%, lo que implica una mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión. En la Figura 16 (b), las muestras T73 exhiben un E_{pp} potencial de pasivación de ~ -1300 mV y después del potencial de picadura E_c (~ -400 mV), la capa pasiva se rompe y se produce una disolución continua hasta que se forma una capa pasiva una vez más, seguido de picaduras y, el ciclo se repite hasta el final de la prueba. Esta información es crítica, debido a que el polímero está afectando la pasivación de la película después de la picadura, lo que puede indicar una interacción entre la película anodizada y el P3OT, que confiere un mecanismo de reparación automática. Basándose en la explicación anterior, la combinación de la película anodizada y el polímero P3OT puede estar formando

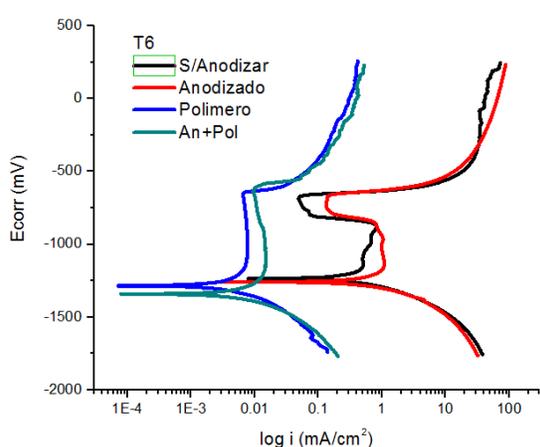
un revestimiento compuesto inteligente (Figura 16 (b)) y se requiere más investigación para estudiar [73]: el efecto del espesor en la evolución de la microestructura del recubrimiento, la textura, la morfología de la superficie, el espaciado Interplanar, los micro esfuerzos, la caracterización de compuestos químicos y las fases en el recubrimiento. En la Figura 17, se puede observar un pozo de corrosión en el recubrimiento compuesto, y alrededor del pozo de corrosión se puede observar la formación de estructuras de tipo aguja, lo que requiere una mayor investigación para dilucidar si existe un mecanismo de reparación automática, como un óxido formación de capa pasiva debido a la interacción del polímero.



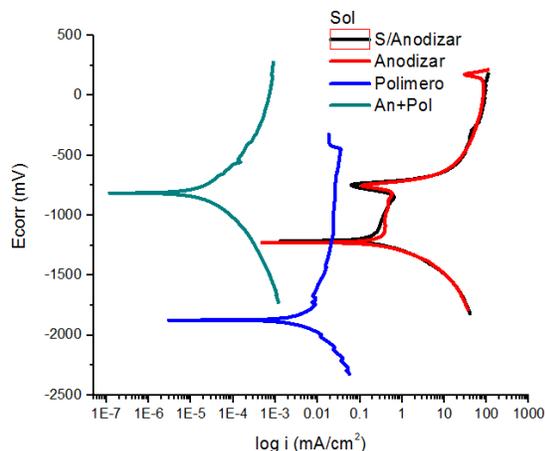
Figura 17. Picaduras en el revestimiento compuesto y posible señal de capacidades de reparación automática

3.4.2 Comparación de polarización potenciodinámica entre tratamientos térmicos

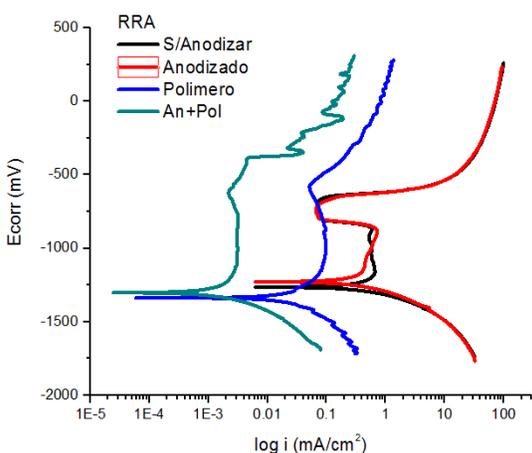
En la Figura 18, se muestran las diferentes curvas de polarización comparando para cada uno de los tratamientos térmicos, el material base, anodizado, material base con polímero y material anodizado con polímero en (a) se puede observar que para la condición de llegada T6, las condiciones con recubrimiento polimérico y la combinación de anodizado y polímero muestran una mejor resistencia a la corrosión. Sin embargo, se propone para trabajos futuros repetir los experimentos en esta condición T6, ya que se observa que tanto la condición de polímero como anodizado + polímero exhiben un comportamiento similar; posiblemente, mostrando evidencia de que la etapa de anodizado pudiera no ser requerida para protección de la condición T6. Para el caso de la Figura 18 (b), correspondiente a la solubilizada, observamos nuevamente que las condiciones que mejor exhiben una resistencia a la polarización corresponden a la condición polímero y anodizado + polímero. En esta condición de solubilizado, sí es posible observar que la aportación del anodizado al recubrimiento polimérico es significativa. En la Figura 18 (d), la condición que mejor desempeño ofrece en la protección a la corrosión es el recubrimiento compuesto a base de anodizado y polímero. Por último, se analizó la comparación para el caso del tratamiento térmico T73, donde se repite el mismo comportamiento observado que en el solubilizado y RRA; lo anterior demuestra que la combinación entre el anodizado y el recubrimiento polimérico, ofrecen el diseño de un material compuesto que mejora considerablemente la resistencia a la polarización.



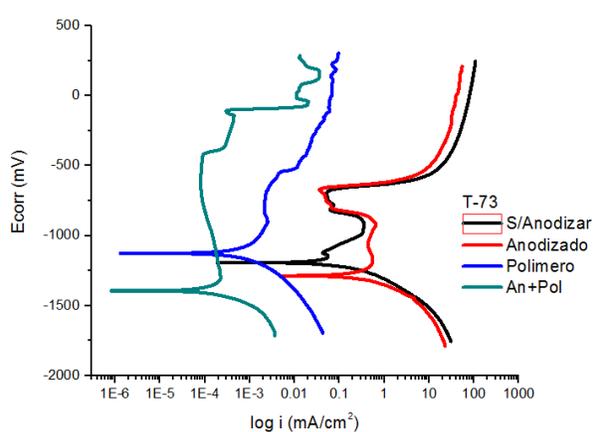
(a) T6



(b) Solubilizada



(c) RRA



(d) T73

Figura 18. Comparación del material base, anodizado, polímero y material compuesto para cada uno de los diferentes tratamientos térmicos

Para determinar de manera cuantitativa el peso de cada variable de control en la respuesta a la resistencia a la polarización, se realizó un análisis por regresión múltiple robusta, que se describe a continuación, esto permite identificar la aportación positiva o negativa y el peso de cada una de las variables del proceso de diseño de recubrimientos, de esta forma, se puede determinar cuáles variables son significativas para aumentar la resistencia a la polarización de una forma cuantitativa y no sujeta a la percepción cualitativa.

Los datos obtenidos de la polarización potenciodinámica de los especímenes tratados térmicamente, anodizados y recubiertos se analizaron mediante una metodología robusta de regresión lineal múltiple, que es una herramienta alternativa con suposiciones menos restrictivas en comparación con la técnica de regresión de mínimos cuadrados comúnmente utilizada [14], proporcionando un mucho mejores estimaciones de los coeficientes de regresión, lo que reduce la influencia de los valores atípicos encontrados en los datos experimentales [85]. Es habitual encontrar que estos valores atípicos violan algunas suposiciones de los residuos normalmente distribuidos en la regresión de mínimos cuadrados, como consecuencia, esto afecta los coeficientes de mínimos cuadrados al otorgarles más peso en el ajuste de datos a estos valores atípicos, lo que finalmente conduce a errores en las estimaciones obtenidas. La expectativa es que el peso asignado a cada observación sea aproximadamente $1 / N$ en un conjunto de datos con N observaciones. Sin embargo, las observaciones distantes pueden recibir un peso de 10, 20 o incluso 50% [14]. Sin embargo, cuando se agregan variables independientes adicionales al proceso, la complejidad aumenta y, a menudo, oculta los valores atípicos de la vista en los gráficos de dispersión. La regresión robusta es un procedimiento iterativo que busca identificar los valores atípicos y minimizar su impacto en las estimaciones de coeficientes [86].

El método robusto utilizado en este trabajo pertenece a la familia de los M-estimadores. Este estimador funciona minimizando la suma de una función ρ , relacionada con la función de probabilidad para una selección apropiada de la distribución de residuos. Específicamente, estos estimadores se definen como los β que minimizan Eq. (13) [86].

$$\min_{\beta} \sum_{j=1}^N \rho(y_j - x_j' \beta) = \min_{\beta} \sum_{j=1}^N \rho(e_j) \quad (13)$$

Los M en los estimadores M se expresan con la máxima probabilidad ya que la función ρ se relaciona con la función de probabilidad para una selección apropiada de la distribución de residuos. Al establecer $\rho(u) = 1/2u^2$, los residuos rastrean la distribución normal y, como consecuencia, conduce al método habitual de mínimos cuadrados. Desafortunadamente, los estimadores M no son necesariamente invariantes de escala, lo que significa que estos estimadores pueden estar influenciados por la escala residual. Se encuentra un estimador de escala invariante resolviendo [Eq. \(14\) \[86\]](#) para β .

$$\min_{\beta} \sum_{j=1}^N \rho\left(\frac{y_j - x_j' \beta}{s}\right) = \min_{\beta} \sum_{j=1}^N \rho\left(\frac{e_j}{s}\right) = \min_{\beta} \sum_{j=1}^N \rho(u_j) \quad (14)$$

Donde s es una estimación robusta de la escala. La estimación de s se usa en este trabajo como:

$$s = \frac{\text{median}|e_j - \text{median}(e_j)|}{0.6745} \quad (15)$$

La solución de la [Eq. \(15\) \[86\]](#) produce un estimador aproximadamente insesgado de la desviación estándar de los residuos cuando N es lo suficientemente grande y la distribución del error es normal.

La función:

$$\sum_{j=1}^N \rho\left(\frac{y_j - x_j' \beta}{s}\right) \quad (16)$$

Se minimiza cuando el conjunto es la primera derivada parcial de p con respecto a cada β_i a cero, que forma un conjunto de $p+1$ ecuaciones no lineales.

$$\sum_{j=1}^N x_{ij} \varphi \left(\frac{y_j - x_j' \beta}{s} \right) = 0, \quad i = 0, 1, \dots, \rho \quad (17)$$

Donde $\varphi(u) = \rho'(u)$ es la función de influencia

Estas ecuaciones se resuelven iterativamente mediante una técnica aproximada, que se denomina mínimos cuadrados reutilizados iterativamente (IRLS). En cada paso, se encuentran nuevas estimaciones de los coeficientes de regresión usando la ecuación matricial Eq. (18) [86].

$$\beta_{t+1} = (X'W_tX)^{-1}X'W_tY \quad (18)$$

Donde W_t es una matriz diagonal N-por-N de pesos $W_{1t}, W_{2t}, \dots, W_{Nt}$ definida como

$$W_{jt} = \begin{cases} \frac{\varphi[(y_j - x_j' \beta_{jt})/s_t]}{(y_j - x_j' \beta_{jt})/s_t} & \text{if } y_j \neq x_j' \beta_{jt} \\ 1 & \text{if } y_j = x_j' \beta_{jt} \end{cases} \quad (19)$$

En este trabajo se usó la suposición de Huber's [87]:

$$\rho(u) = \begin{cases} u^2 & \text{if } |u| < c \\ |2u|c - c^2 & \text{if } |u| \geq c \end{cases} \quad (20)$$

$$w(u) = \text{down - weights} \begin{cases} 1 & \text{if } |u| < c \\ \frac{c}{|u|} & \text{if } |u| \geq c \end{cases} \quad (21)$$

Donde la Eq. (20) [87] es la función objetivo y la Eq. (21) [87] es la función de ponderación, el estimador M disminuye el peso de las observaciones a medida que la distancia de los valores atípicos de la media aumenta hasta que su peso se vuelve cero, lo que proporciona la mayor protección contra la distribución de error de cola pesada.

A continuación, en la Tabla 8 se presentan los resultados de densidad de corriente en función de las variables de control: a) Tratamiento térmico, b) anodizado y c) polímero.

Con la finalidad de simplificar el proceso de regresión lineal múltiple, se usó un código binario (01) para interpretar la aplicación o no aplicación de un tratamiento térmico, anodizado y recubrimiento polimérico.

Tabla 8 Variables de control normalizadas en código binario y la respuesta experimental de densidad de corriente.

	T6	Sol	RRA	T73	Al ₂ O ₃	P3OT	i_{corr} (mA/cm ²)
T6	1	0	0	0	0	0	0.567
	1	0	0	0	1	0	1.176
	1	0	0	0	0	1	0.005
	1	0	0	0	1	1	0.012
Sol	0	1	0	0	0	0	0.422
	0	1	0	0	1	0	0.659
	0	1	0	0	0	1	0.003
	0	1	0	0	1	1	0.0003
RRA	0	0	1	0	0	0	0.549
	0	0	1	0	1	0	0.809
	0	0	1	0	0	1	0.023
	0	0	1	0	1	1	0.002
T73	0	0	0	1	0	0	0.204
	0	0	0	1	1	0	0.852
	0	0	0	1	0	1	0.001
	0	0	0	1	1	1	0.0000232

En la Tabla 8, se muestran los porcentajes de la contribución a la disminución de la densidad de corriente de corrosión i_{corr} de los tratamientos térmicos, anodizado y P3OT. La condición T6 se ha considerado como el 100%. De acuerdo con los resultados obtenidos por la metodología de regresión lineal múltiple, es posible determinar de manera numérica, lo que se observó en las

curvas de polarización potenciodinámica. Mediante este método, se elimina cualquier juicio subjetivo respecto a cuál tratamiento térmico, recubrimiento y combinación entre ambos presenta mejoras con respecto a T6 y cuales incluso reducen la resistencia a la corrosión. Se puede observar en la Tabla 9, que todas las condiciones de:

tratamiento térmico+anodizado+polímero > 200%

Reducen al menos en un **200%** la densidad de corriente de corrosión, con respecto a la condición T6. Se observa que para las condiciones de **tratamiento térmico+anodizado**, aumenta la densidad de corriente en un máximo de **33.02%**, esto corresponde a la condición T73+anodizado. Por último, se observa que la combinación entre **tratamiento térmico+polímero**, hay una mejora sustancial de al menos **52.74%**.

Tabla 9 Porcentaje de contribución de las variables de entrada con respecto a la variable de salida.

Variables	Contribución	Porcentaje
T6	Positiva	100
Sol	Positiva	151.92
RRA	Positiva	138.17
T73	Positiva	163.71
T6+Al₂O₃	Negativa	99.65
T6+P3OT	Positiva	185.08
T6+Al₂O₃+P3OT	Positiva	>200
Sol+Al₂O₃	Negativa	84.21
Sol+P3OT	Positiva	153.87
Sol+Al₂O₃+P3OT	Positiva	>200

RRA+Al₂O₃	Negativa	84.41
RRA+P3OT	Positiva	166.57
RRA+Al₂O₃+P3OT	Positiva	>200
T73+Al₂O₃	Negativa	66.98
T73+P3OT	Positiva	152.74
T73+Al₂O₃+P3OT	Positiva	>200

Por último, se puede decir que se le ha dado una aplicación nueva a la metodología de regresión lineal múltiple, haciendo ciertas modificaciones al método, de tal forma que se obtengan pesos específicos para cada una de las variables de entrada con relación a la contribución que tienen con respecto a la variable de salida.

3.4.3 Resistencia a la polarización a 24 horas para la condición de anodizado y polímero

En las siguientes imágenes se muestran las curvas de resistencia a la polarización contra el tiempo. En la Figura 19 (a), se muestra un comportamiento muy similar transcurridas las 24 horas para las condiciones sin anodizar. Sin embargo, la condición de solubilizado muestra un comportamiento más inestable conforme pasa el tiempo. En la Figura 19 (b), se muestran las curvas de resistencia a la polarización para un tiempo de 24 horas, es evidente que las muestras tratadas térmicamente por las metodologías de RRA y T73, muestran una mayor resistencia a la polarización en el tiempo, en comparación con la condición T6, esto está de acuerdo con diversos autores [82,49,50,88]. Los valores de resistencia a la polarización a 24 horas, se encuentran reportados en el ANEXO A, para cada una de las curvas de resistencia a la polarización.

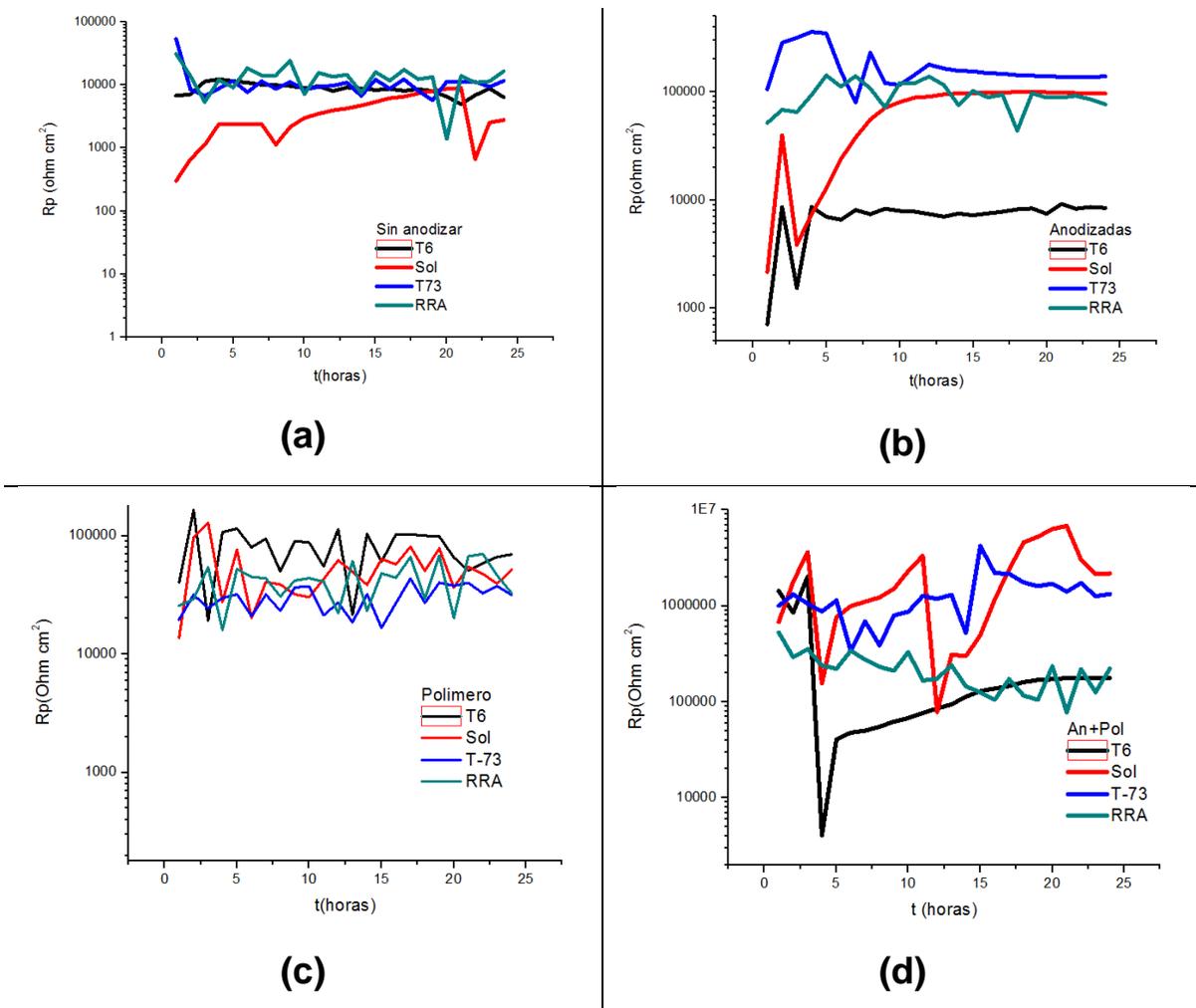


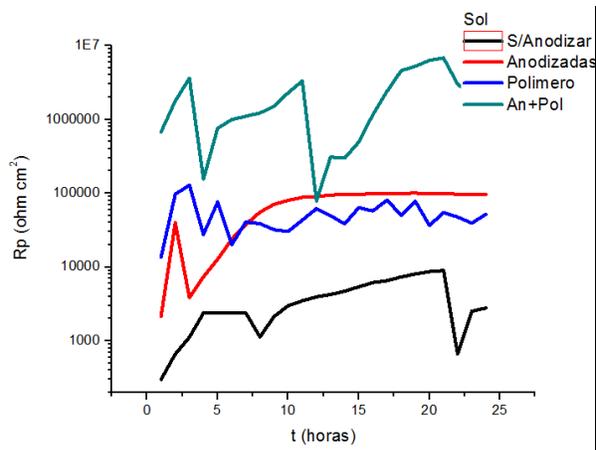
Figura 19. Resistencia a la polarización a 24 horas para los tratamientos térmicos en función de los recubrimientos.

En la Figura 19(c), se observa que el polímero mantiene una resistencia a la polarización entre 10,000 y 100,000 Ohm-cm^2 para todas las condiciones, sin embargo, este comportamiento es inestable, lo que posiblemente indicaría la presencia de corrosión localizada, como se muestra en la imagen de SEM en la Figura 17. Por último, en la Fig. 19 (d), se muestra la contribución del anodizado y el polímero, es evidente que la resistencia a la polarización se incrementa a valores cercanos a los 10,000,000 Ohm-cm^2 para la condición

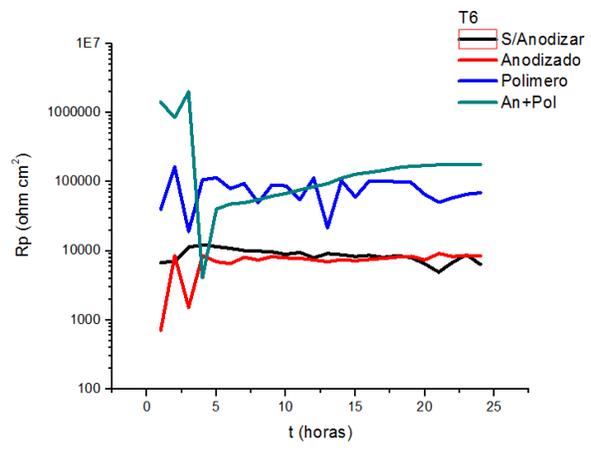
Solubilizada y T73. Esto último representa una mejora significativa en la resistencia a la polarización del recubrimiento compuesto de alúmina y P3OT.

3.4.4 Resistencia a la polarización a 24 horas para los diferentes tratamientos térmicos

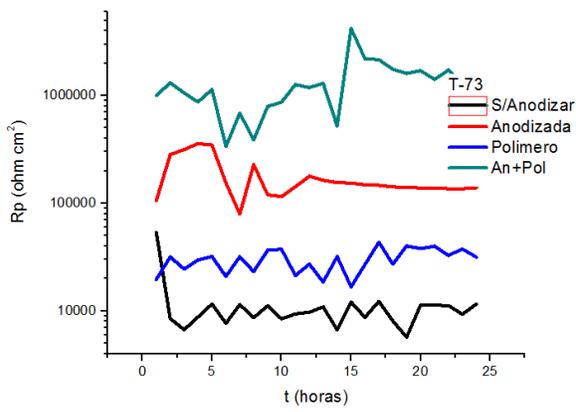
En estas últimas curvas de resistencia a la polarización contra el tiempo, se estudia el efecto de los recubrimientos en los distintos tratamientos térmicos. En la Figura 20 (a) a la Figura 20 (d), se observa que la condición de anodizado más el polímero ofrece la mayor protección a la corrosión, como ya se había demostrado previamente con el análisis estadístico de los resultados usando la metodología de regresión lineal múltiple.



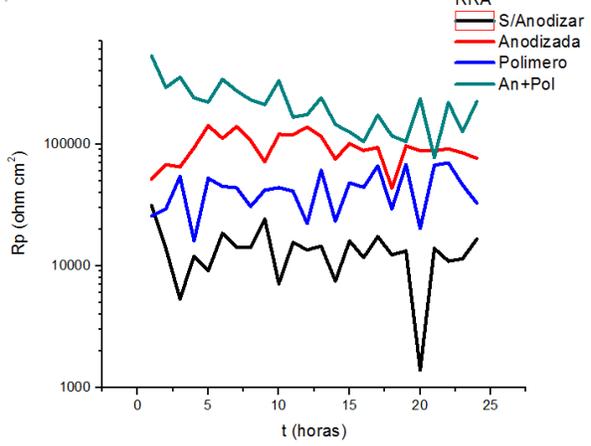
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20. Resistencia a la polarización a 24 horas para los recubrimientos en función de los tratamientos térmicos

Resultados de impedancia electroquímica para las muestras tratadas térmicamente.

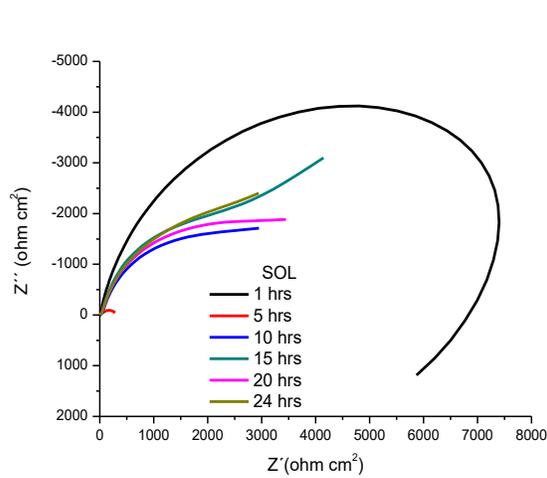


Figura 21 a) Solubilizada

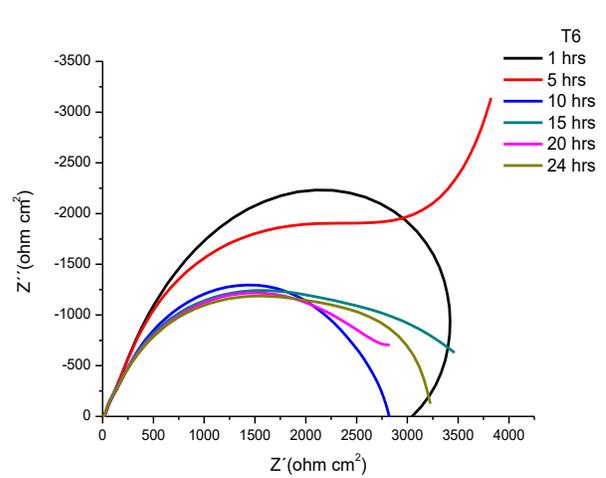


Figura 21 b) T6

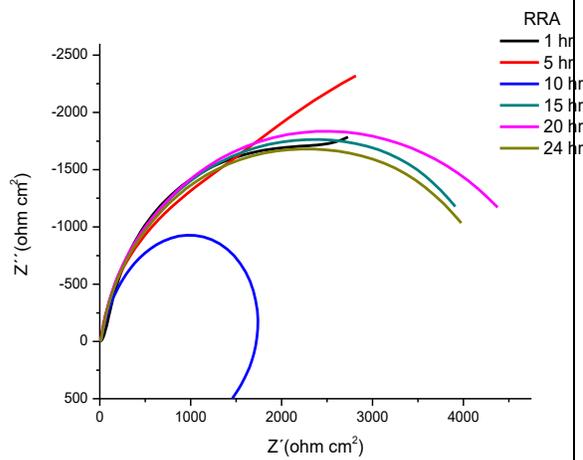


Figura 21 c) RRA

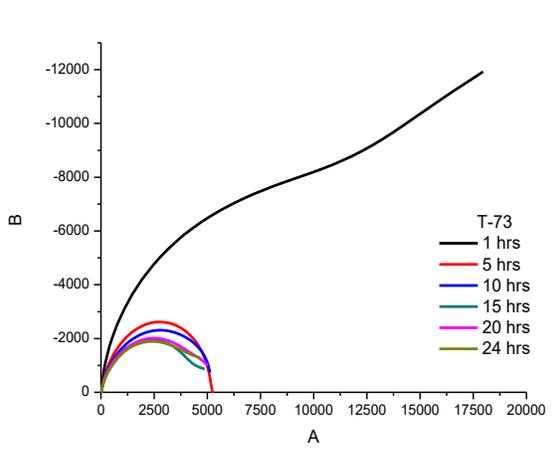


Figura 21 d) T73

Figura 21. Resultados de impedancia de muestras tratadas térmicamente

En la figura 21, se observan los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) realizadas a las muestras tratadas térmicamente, las cuales fueron monitoreadas durante 24 horas. En la Figura 21: (a), se muestran los resultados de EIS del tratamiento térmico de solubilizado, alcanzando un valor del módulo de impedancia $|Z| = 2960 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (b), $|Z| = 3250 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (c), $|Z| = 4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$; y (d), $|Z| = 4800 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de acuerdo a los resultados de impedancia mostrados, el tratamiento térmico T73 es el que mayor resistencia a la corrosión ofrece, este resultado coincide con lo resultado de las prueba de polarización potenciodinámica descrito anteriormente.

Resultados de impedancia electroquímica para las muestras tratadas térmicamente y anodizadas.

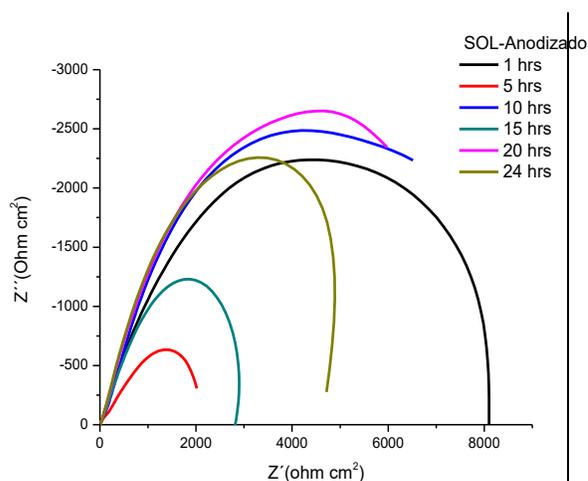


Figura 22 a) Solubilizada

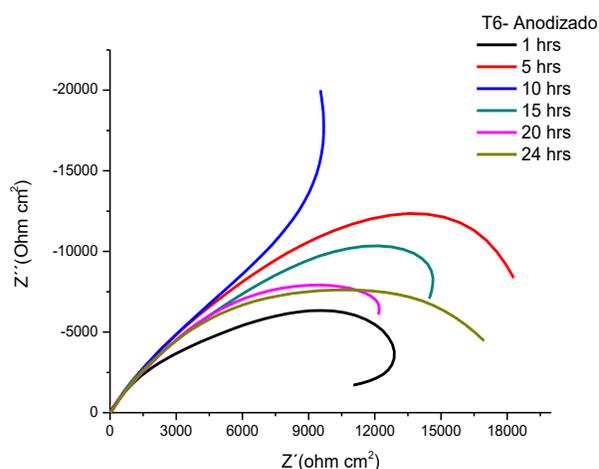


Figura 22 b) T6

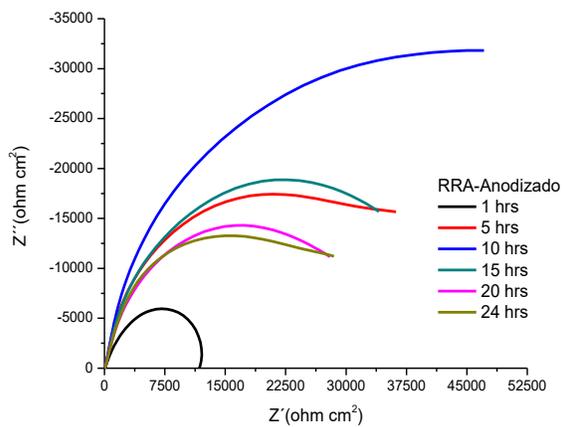


Figura 22 c) RRA

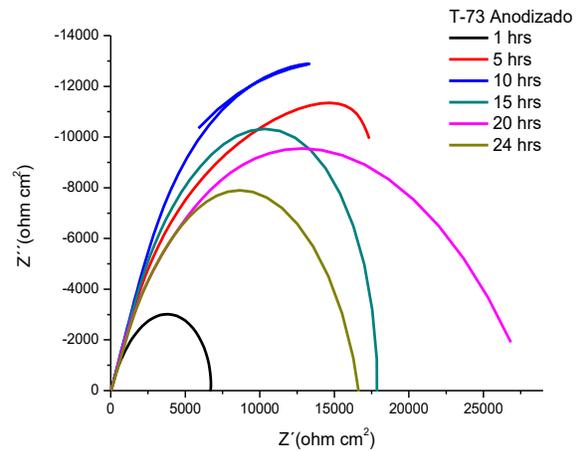


Figura 22 d) T73

Figura 22. Resultados de impedancia de muestras tratadas térmicamente y anodizadas

En la figura 22, se observan los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) realizadas a las muestras tratadas térmicamente y anodizadas, las cuales fueron monitoreadas durante 24 horas. En la Figura 22: (a), se muestran los resultados de EIS del tratamiento térmico y anodizado de solubilizado, alcanzando un valor del módulo de impedancia $|Z| = 4800 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (b), $|Z| = 16700 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (c), $|Z| = 26250 \Omega \cdot \text{cm}^2$; y (d), $|Z| = 17500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de acuerdo a los resultados de impedancia mostrados, el tratamiento térmico con anodizado RRA es el que mayor resistencia a la corrosión ofrece, este resultado coincide con lo resultado de las pruebas de polarización potenciodinámica descrito anteriormente.

Resultados de impedancia electroquímica para las muestras tratadas térmicamente y con polímero.

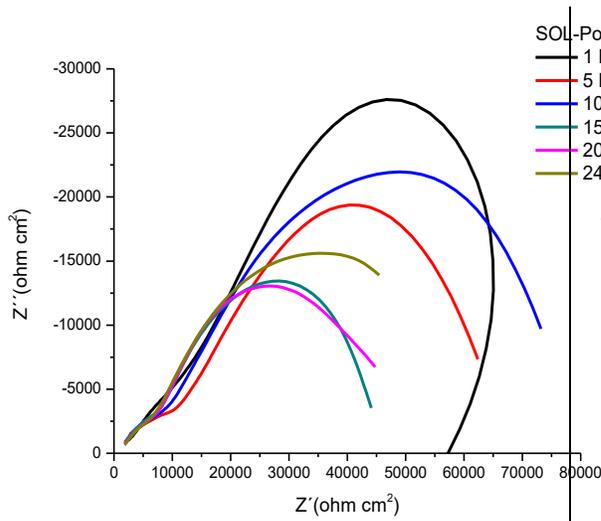


Figura 23 a) Solubilizada

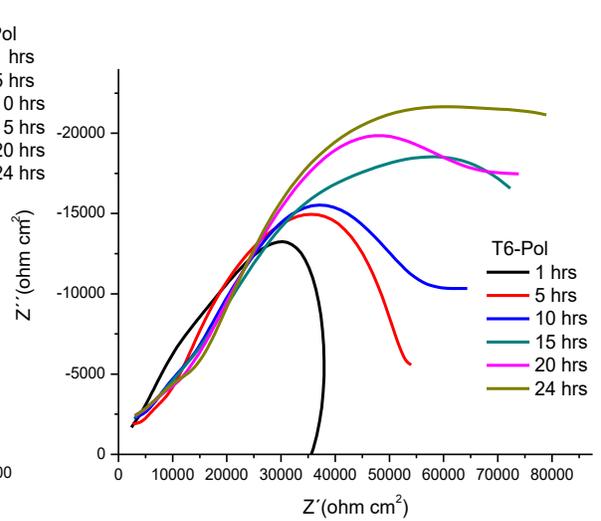


Figura 23 b) T6

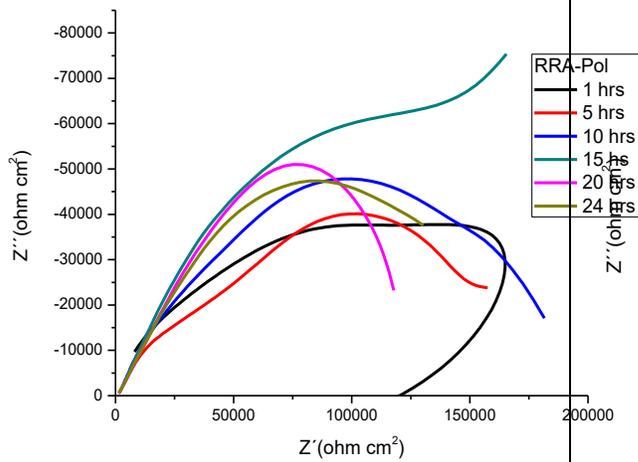


Figura 23 c) RRA

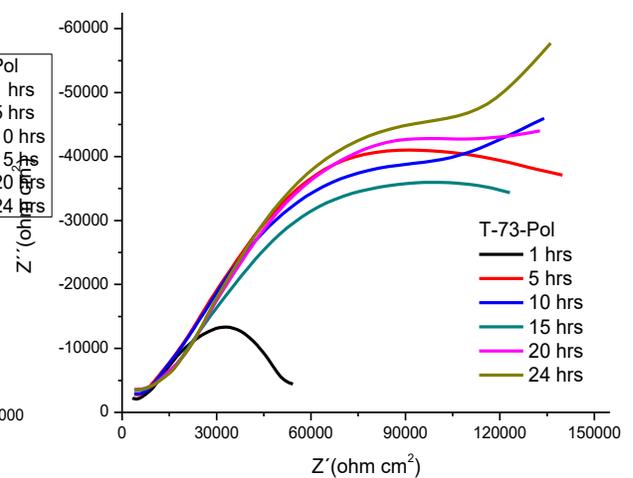


Figura 23 d) T73

Figura 23. Resultados de impedancia de muestras tratadas térmicamente y con polímero.

En la figura 23, se observan los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) realizadas a las muestras tratadas térmicamente y con polímero, las cuales fueron monitoreadas durante 24 horas. En la Figura 23: (a), se muestran los resultados de EIS del tratamiento térmico y con polímero de solubilizado, alcanzando un valor del módulo de impedancia $|Z| = 44690 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (b), $|Z| = 80200 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (c), $|Z| = 126250 \Omega \cdot \text{cm}^2$; y (d), $|Z| = 100500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de acuerdo a los resultado de impedancia mostrados, el tratamiento térmico con polímero RRA y T73 son las que mayor resistencia a la corrosión ofrece, este resultado coincide con lo resultado de las prueba de polarización potenciodinámica descrito anteriormente.

Resultados de impedancia electroquímica para las muestras tratadas térmicamente, anodizada y con polímero.

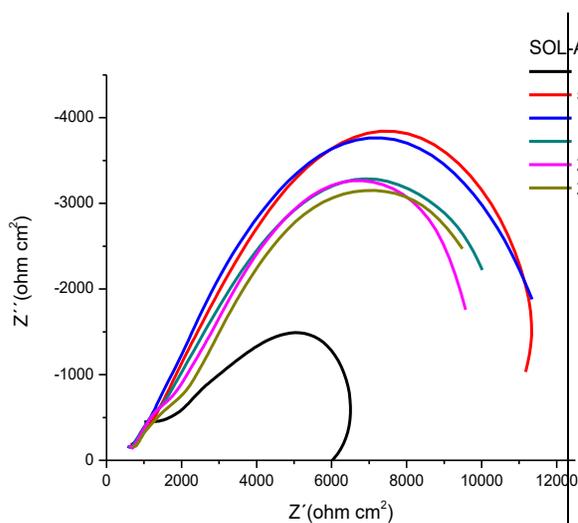


Figura 24 a) Solubilizada

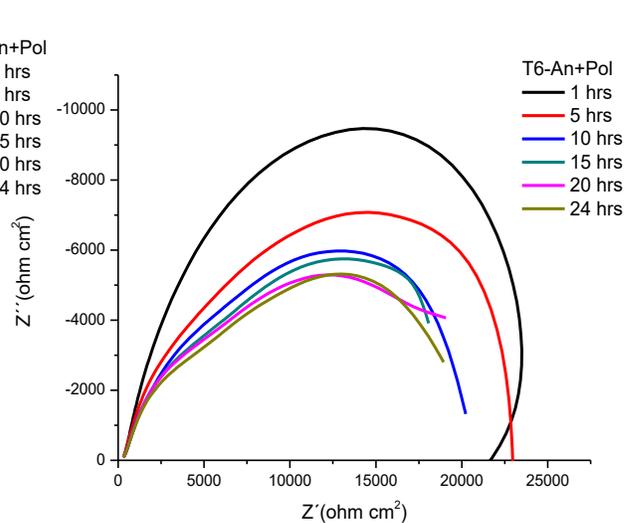


Figura 24 b) T6

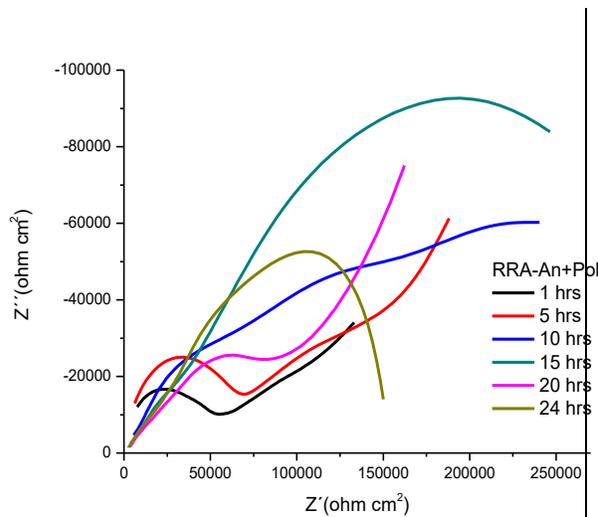


Figura 24 c) RRA

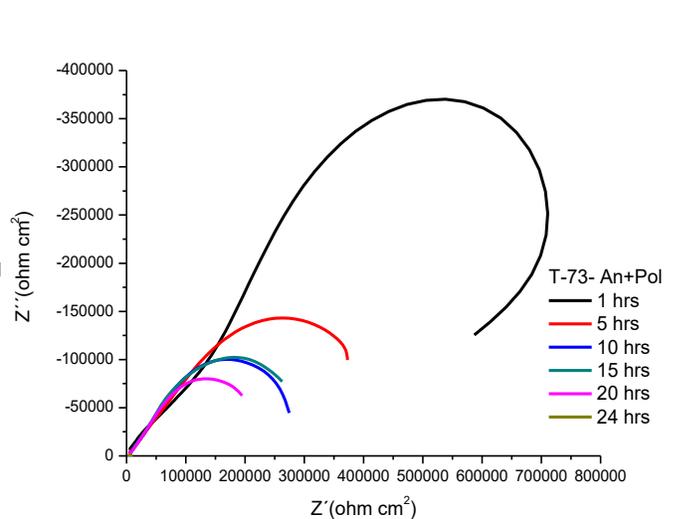


Figura 24 d) T73

Figura 24. Resultados de impedancia de muestras tratadas térmicamente + anodizadas y con polímero.

En la figura 24, se observan los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) realizadas a las muestras tratadas térmicamente, anodizadas y con polímero, las cuales fueron monitoreadas durante 24 horas. En la Figura 24: (a), se muestran los resultados de EIS del tratamiento térmico, anodizado y con polímero de solubilizado, alcanzando un valor del módulo de impedancia $|Z| = 9800 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (b), $|Z| = 19860 \Omega \cdot \text{cm}^2$; (c), $|Z| = 150000 \Omega \cdot \text{cm}^2$; y (d), $|Z| = 20500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de acuerdo a los resultados de impedancia mostrados, el tratamiento térmico con anodizado RRA es el que mayor resistencia a la corrosión ofrece, este resultado coincide con el resultado de la prueba de polarización potenciodinámica descrito anteriormente.

De los resultados de impedancia mostrados anteriormente la condición de tratamiento térmico T73 mostró una impedancia de $|Z| = 29600 \Omega \cdot \text{cm}^2$; sin

embargo, cuando se combina tratamiento térmico, anodizado y polímero se obtiene una impedancia de $|Z| = 150000 \Omega \cdot \text{cm}^2$; lo que significa un incremento de la resistencia a la corrosión de 5 veces con respecto a la corrosión.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

Se sabe que un Sistema de recubrimiento, consiste en un mínimo de tres depósitos separados; un primer depósito que generalmente es un recubrimiento de conversión (anodizado) que es el resultado del pre tratamiento del sustrato, el cual provee una mínima protección contra la corrosión y mejora las propiedades de adhesión entre el sustrato y el polímero (P3OT). El segundo depósito actúa de forma similar que el recubrimiento de conversión, sin embargo, es considerado como el depósito que brinda mayor protección contra la corrosión. Por último, hay un recubrimiento superior que es la barrera principal entre el ambiente y el sustrato. En función de la explicación anterior se puede concluir la razón porque el comportamiento a la corrosión del sustrato y el sustrato + anodizado no representan una diferencia significativa, ya que el sistema de protección de la corrosión está incompleto. Lo anterior se demuestra tanto en las curvas de polarización potenciodinámicas, como en la de RPL ya que se observa una protección superior cuando el polímero es agregado al sistema de protección.

Por último, es entendible que al analizar y comparar las curvas de polarización potenciodinámicas es difícil establecer con precisión cual es la condición óptima. Sin embargo, mediante un análisis estadístico robusto utilizando la estadística diferencial podemos establecer modelos empíricos que describen la relación de parámetros de procesamiento y el desempeño a la corrosión o bien; el lugar de determinar un modelo empírico se puede determinar el peso de cada una las condiciones estudiadas en el efecto del comportamiento a la corrosión y determinar el porcentaje de influencia de cada condición en el desempeño de la corrosión además de establecer si la condición contribuye de manera positiva o negativa al desempeño de la corrosión.

De lo anterior se obtuvo de forma cuantitativa y objetiva la contribución de cada condición al desempeño a la corrosión:

Tratamiento térmico + anodizado + polímero aumentó la resistencia a la corrosión al menos un 200%.

El tratamiento térmico T6 corresponde al punto de control conforme al desempeño a la corrosión (100%)

De lo anterior el tratamiento solubilizado tiene un efecto positivo del 52% en aumento al desempeño de la corrosión.

Para el tratamiento térmico RRA la contribución al desempeño de la corrosión fue positiva con un aumento del 38%

El tratamiento térmico T73 también presentó una contribución del 64%.

Sin embargo, las condiciones de tratamiento térmico + anodizado presenta una contribución negativa al desempeño de la corrosión.

Para el caso de T6 una reducción de 1%, para el caso de solubilizado, RRA ambas presentan una pérdida del 16%.

Para el caso de T73 se presenta una pérdida del desempeño a la corrosión de 33%.

Todas las condiciones de tratamiento térmico + polímero presentan un efecto positivo aproximado a un 50% de incremento al desempeño a la corrosión.

Sin embargo, aunque presentan un incremento a la resistencia a la corrosión, muestran problemas de adhesión por falta de una capa de conversión (anodizado).

Por último, el análisis estadístico arroja claramente que las condiciones de tratamiento + anodizado + polímero ofrecen un incremento a la resistencia a la polarización más del 100% respecto al punto de control (T6).

REFERENCIAS

- [1] Koch GH, Brongers MPH, Thompson NG, Virmani YP, Payer JH. Cost of Corrosion in the United States. *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, 2005, p. 3–24. doi:10.1016/B978-081551500-5.50003-3.
- [2] Roberge PR. *Handbook of Corrosion Engineering*. vol. 9. 2000. doi:10.1016/S0026-0576(00)83445-5.
- [3] Chou TP, Chandrasekaran C, Limmer SJ, Seraji S, Wu Y, Forbess MJ, et al. Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *J Non Cryst Solids* 2001;290:153–62. doi:10.1016/S0022-3093(01)00818-3.
- [4] Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A, Ruiz-Luna H, Aguilar-Escobar JD, Espinosa-Arbelaez DG, et al. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation. *Int J Refract Met Hard Mater* 2015;48:167–78. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016.
- [5] Paul R, Dalui S, Das SN, Bhar R, Pal AK. Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique. *Appl Surf Sci* 2008;255:1705–11. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.015.
- [6] Aljawish A, Muniglia L, Klouj A, Jasniewski J, Scher J, Desobry S. Characterization of films based on enzymatically modified chitosan derivatives with phenol compounds. *Food Hydrocoll* 2016. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.04.032.
- [7] Mubarok MZ, Wahab, Sutarno, Wahyudi S. Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy. *J Miner Mater Charact Eng* 2015;3:154–63. doi:10.4236/jmmce.2015.33018.
- [8] Assem L, Zhu H. Chromium Toxicological Overview. *Heal Prot Agency* 2007:1–14.

- [9] Chen MY, Ike M, Fujita M. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols. *Environ Toxicol* 2002;17:80–6. doi:10.1002/tox.10035.
- [10] Jenck JF, Agterberg F, Droescher MJ. Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects. *Green Chem* 2004;6:544. doi:10.1039/b406854h.
- [11] Deshpande PP, Jadhav NG, Gelling VJ, Sazou D. Conducting polymers for corrosion protection: A review. *J Coatings Technol Res* 2014. doi:10.1007/s11998-014-9586-7.
- [12] Wapner K, Stratmann M, Grundmeier G. Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interfaces. *Int J Adhes Adhes* 2008;28:59–70. doi:10.1016/j.ijadhadh.2007.05.001.
- [13] Garcia-Vergara SJ, Skeldon P, Thompson GE, Habakaki H. Pore development in anodic alumina in sulphuric acid and borax electrolytes. *Corros Sci* 2007;49:3696–704. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.033.
- [14] Andrews DF. A Robust Method for Multiple Linear Regression. *Technometrics* 1974;16:523–31. doi:10.1080/00401706.1974.10489233.
- [15] Aiken LS, West SG. Multiple regression. *Mult Regres Test Interpret Interact* 1991:1–46. doi:10.1080/00031305.1972.10478934.
- [16] Liao H-C. A data envelopment analysis method for optimizing multi-response problem with censored data in the Taguchi method. *Comput Ind Eng* 2004;46:817–35. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cie.2004.05.012.
- [17] Angappan M, Sampath V, Ashok B, Deepkumar VP. Retrogression and re-aging treatment on short transverse tensile properties of 7010 aluminium alloy extrusions. *Mater Des* 2011;32:4050–3. doi:10.1016/j.matdes.2011.03.034.
- [18] Wu XJ, Raizenne MD, Holt RT, Poon C, Wallace W. Thirty years of

- Retrogression and Re-Aging (RRA). *Can Aeronaut Sp J* 2001;47:131–8.
- [19] Onoro J. The stress corrosion cracking behaviour of heat-treated Al-Zn-Mg-Cu alloy in modified salt spray fog testing. *Mater Corros* 2010;61:125–9. doi:10.1002/maco.200905255.
- [20] Casales M, Salinas-Bravo VM, Martinez-Villafaña A, Gonzalez-Rodriguez JG. Effect of heat treatment on the stress corrosion cracking of alloy 690. *Mater Sci Eng* 2002;A332:223–30. doi:10.1016/S0921-5093(01)01747-6.
- [21] Davis J. *Corrosion: understanding the basics*. 2000. doi:10.1361/cutb2000p001.
- [22] Baydoğan M, Çimenoğlu H, Kayali ES. A study on sliding wear of a 7075 aluminum alloy. *Wear* 2004;257:852–61. doi:10.1016/j.wear.2004.05.006.
- [23] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960. *CORROSION* 1971;27:223–33. doi:10.5006/0010-9312-27.6.223.
- [24] Draley JE, Ruther WE. *Corrosion Resistant Aluminum Above 200 C*. vol. 53. 1955. doi:10.2172/4382622.
- [25] Jones DA. *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan; 1992.
- [26] Ahmad Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 2006. doi:10.1016/B978-0-7506-5924-6.X5000-4.
- [27] Roberge PR. *Corrosion Electrochemistry*. *Corros Eng Princ Pract* 2008:35–47.
- [28] Popov BN. *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. 2015. doi:10.1016/C2012-0-03070-0.
- [29] Stern M, Geary AL. Electrochemical Polarization. *J Electrochem Soc* 1957;104:559. doi:10.1149/1.2428653.
- [30] Melchers RE. *Principles of marine corrosion*. Springer Handb. Ocean

- Eng., 2016, p. 111–25. doi:10.1007/978-3-319-16649-0_5.
- [31] Pedferri P. Cathodic protection and cathodic prevention. *Constr Build Mater* 1996;10:391–402. doi:10.1016/0950-0618(95)00017-8.
- [32] Davis JR. Aluminum and Aluminum Alloys. *Light Met Alloy* 2001:66. doi:10.1361/autb2001p351.
- [33] Polmear IJ. Light Alloys. *Light Alloy.*, 2005, p. 299–365. doi:10.1016/B978-075066371-7/50010-4.
- [34] Starke EA, Staley JT. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Prog Aersp Sci* 1996;32:131–72. doi:10.1016/0376-0421(95)00004-6.
- [35] Davis JR. *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*. 1993.
- [36] Zhang J, Klasky M, Letellier BC. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J Nucl Mater* 2009;384:175–89. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.009.
- [37] Immarigeon JP, Holt RT, Koul AK, Zhao L, Wallace W, Beddoes JC. Lightweight materials for aircraft applications. *Mater Charact* 1995;35:41–67. doi:10.1016/1044-5803(95)00066-6.
- [38] Hart WG. *Scanning Electron Microscopy of Fracture Surfaces of Carbon Composite Materials*. No. NLR-TR-76035 U). NATIONAL AEROSPACE LAB AMSTERDAM (NETHERLANDS). 1976.
- [39] Giummarra C, Thomas B, Rioja R. New Aluminum alloys for aerospace applications. *Proc Light Met Technol Conf 2007* 2007. doi:4B13A37E48BB17CE0CC5FD14DA676F42.
- [40] Huang P, Peng D, Jones R. The USAF characteristic K approach for cracks growing from small material discontinuities under combat aircraft and civil aircraft load spectra. *Eng Fail Anal* 2017. doi:10.1016/j.engfailanal.2017.03.008.
- [41] Campbell FC. *Aluminum. Manuf. Technol. Aersp. Struct. Mater.*, 2006,

- p. 15–92. doi:10.1016/B978-185617495-4/50002-0.
- [42] Davis JR, Committee ASMIH. ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials. ASM Spec. Handb. Heat-Resistant Mater., 1997, p. 36.
- [43] Özbek I. A study on the re-solution heat treatment of AA 2618 aluminum alloy. *Mater Charact* 2007;58:312–7. doi:10.1016/j.matchar.2006.07.002.
- [44] Kaufman JG. Aluminum Alloys. *Handb Mater Sel* 2007:89–134. doi:10.1002/9780470172551.ch4.
- [45] Wang G, Zhao Z, Cui J, Guo Q. Microstructure and RRA treatment of LFEC 7075 aluminum alloy extruded bars. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2013;28:184–91. doi:10.1007/s11595-013-0662-0.
- [46] Park JK, Ardell AJ. Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T651. *Metall Trans A* 1984;15:1531–43. doi:10.1007/BF02657792.
- [47] Baldantoni A. On the microstructural changes during the retrogression and re-aging of 7075 type aluminium alloys. *Mater Sci Eng* 1985;72. doi:10.1016/0025-5416(85)90075-8.
- [48] Talianker M, Cina B. Retrogression and reaging and the role of dislocations in the stress corrosion of 7000-type aluminum alloys. *Metall Trans A* 1989;20:2087–92. doi:10.1007/BF02650294.
- [49] Savas TP, Earthman JC. Surface characterization of 7075-T73 aluminum exposed to anodizing pretreatment solutions. *J Mater Eng Perform* 2008;17:674–81. doi:10.1007/s11665-008-9219-3.
- [50] LI J feng, PENG Z wei, LI C xing, JIA Z qiang, CHEN W jing, ZHENG Z qiao. Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* 2008;18:755–62. doi:10.1016/S1003-6326(08)60130-2.
- [51] Lin JC, Liao HL, Jehng WD, Chang CH, Lee SL. Effect of heat

- treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution. *Corros Sci* 2006;48:3139–56.
doi:10.1016/j.corsci.2005.11.009.
- [52] Khoshnaw FM, Gardi RH. Effect of aging time and temperature on exfoliation corrosion of aluminum alloys 2024-T3 and 7075-T6. *Mater Corros* 2007;58:345–7. doi:10.1002/maco.200604008.
- [53] ASM International. *ASM Handbook Volume 04 - Heat Treating*. 1991.
- [54] Rana RS, Purohit R, Das S. Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites. *Int J Sci Res Publ* 2012;2:1–7. doi:10.1023/A:1004674822751.
- [55] Fickett FR. Aluminum-1. A review of resistive mechanisms in aluminum. *Cryogenics (Guildf)* 1971;11:349–67. doi:10.1016/0011-2275(71)90036-1.
- [56] Thompson G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 1997;297:192–201. doi:10.1016/S0040-6090(96)09440-0.
- [57] Vedder W, Vermilyea DA. Aluminum + water reaction. *Trans Faraday Soc* 1969;65:561. doi:10.1039/tf9696500561.
- [58] Huang Y, Shih H, Huang H, Daugherty J, Wu S, Ramanathan S, et al. Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Corros Sci* 2008;50:3569–75. doi:10.1016/j.corsci.2008.09.008.
- [59] RAO ACU, VASU V, GOVINDARAJU M, SRINADH KVS. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* 2016;26:1447–71. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [60] Jones K, Hoepfner DW. The interaction between pitting corrosion, grain

- boundaries, and constituent particles during corrosion fatigue of 7075-T6 aluminum alloy. *Int J Fatigue* 2009;31:686–92.
doi:10.1016/j.ijfatigue.2008.03.016.
- [61] Sindelar RL, Lam PS, Louthan Jr. MR, Iyer NC. Corrosion of Metals and Alloys in High Radiation Fields. *Mater Charact* 1999;43:147–57.
doi:10.1016/S1044-5803(99)00042-X.
- [62] Dursun T, Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Mater Des* 2014;56:862–71.
doi:10.1016/j.matdes.2013.12.002.
- [63] El-Amoush AS. Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7075-T6 aluminum alloy. *J Alloys Compd* 2007;443:171–7.
doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.045.
- [64] Kendig MW, Buchheit RG. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion* 2003;59:379–400.
doi:10.5006/1.3277570.
- [65] Liang WJ, Rometsch PA, Cao LF, Birbilis N. General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu. *Corros Sci* 2013;76:119–28.
doi:10.1016/j.corsci.2013.06.035.
- [66] Li F, Zhang L, Metzger R. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chem Mater* 1998;10:2470–80.
doi:10.1021/cm980163a.
- [67] Mansfeld F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Electrochem Soc* 1988;135:828. doi:10.1149/1.2095786.
- [68] Alwitt RS. The Growth of Hydrrous Oxide Films on Aluminum. *J Electrochem Soc* 1974;121:1322–8. doi:10.1149/1.2401679.

- [69] Zuo Y, Zhao PH, Mao JM. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surf Coatings Technol* 2003;166:237–42. doi:10.1016/S0257-8972(02)00779-X.
- [70] Wanhill RJH. 1.04 - Milestone Case Histories in Aircraft Structural Integrity. *Compr. Struct. Integr.*, vol. 1, 2007, p. 61–72. doi:10.1016/B0-08-043749-4/01002-8.
- [71] Mansfeld F, Zhang G, Chen C. Evaluation of sealing methods for anodized aluminum alloys with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Plat Surf Finish* 1997;84:72–81.
- [72] Umehara H, Takaya M, Terauchi S. Chrome-free surface treatments for magnesium alloy. *Surf Coatings Technol* 2003;169–170:666–9. doi:10.1016/S0257-8972(03)00052-5.
- [73] Asgari H, Toroghinejad MR, Golozar MA. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. *Curr Appl Phys* 2009;9:59–66. doi:10.1016/j.cap.2007.10.090.
- [74] Billmeyer FW. *Ciencia de los Polímeros. Cienc Los Polim* 2004:493–514.
- [75] Canevarolo Jr. SV. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ciência Dos Polímeros Um Texto Básico Para Tecnólogos E Eng* 2006:139–68.
- [76] QUANTUM. POLIMEROS TERMOPLASTICOS. *QUANTUM* 2013;I:11.
- [77] Nicho ME, García-Escobar CH, Arenas MC, Altuzar-Coello P, Cruz-Silva R, Güizado-Rodríguez M. Influence of P3HT concentration on morphological, optical and electrical properties of P3HT/PS and P3HT/PMMA binary blends. *Mater Sci Eng B* 2011;176:1393–400. doi:10.1016/J.MSEB.2011.05.008.
- [78] Pereyra I, Nicho M, Ramirez-Arteaga AM, Diaz EF, Valenzuela E, Serna S. *Journal of Advanced Electrochemistry. J Adv Electrochem*

2016;2:136–40.

- [79] Park JK, Ardell AJ. Microchemical analysis of precipitate free zones in 7075-A1 in the T6, T7 and RRA tempers. *Acta Metall Mater* 1991;39:591–8. doi:10.1016/0956-7151(91)90127-M.
- [80] Precipitation sequences during quenching of the AA 7010 alloy. *Acta Mater* 2002;50:2319–29. doi:10.1016/S1359-6454(02)00063-0.
- [81] El-Menshawy K, El-Sayed A-WA, El-Bedawy ME, Ahmed HA, El-Raghy SM. Effect of aging time at low aging temperatures on the corrosion of aluminum alloy 6061. *Corros Sci* 2012;54:167–73. doi:10.1016/j.corsci.2011.09.011.
- [82] Park JK, Ardell AJ. Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075. *Acta Metall* 1986;34:2399–409. doi:10.1016/0001-6160(86)90143-4.
- [83] Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE. Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corros Sci* 2008;50:3410–5. doi:10.1016/j.corsci.2008.09.019.
- [84] Kelly RG, Scully JR, Shoesmith DW, Buchheit RG. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. vol. 18. 2003. doi:10.1201/9780203909133.
- [85] Alma ÖG. Comparison of Robust Regression Methods in Linear Regression. *Int J Contemp Math Sci* 2011;6:409–21.
- [86] Motulsky HJ, Brown RE. Detecting outliers when fitting data with nonlinear regression - a new method based on robust nonlinear regression and the false discovery rate. *BMC Bioinformatics* 2006;7:123. doi:10.1186/1471-2105-7-123.
- [87] Hubert M, Vandervieren E. An adjusted boxplot for skewed distributions. *Comput Stat Data Anal* 2008;52:5186–201.

doi:10.1016/j.cstda.2007.11.008.

- [88] Koch GH, Kolijn DT. The heat treatment of the commercial aluminum alloy 7075. *J Heat Treat* 1979;1:3–14. doi:10.1007/BF02833233.

ANEXO A:

Tabla 10 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición sin anodizar.

t (horas)	T6	Sol	T73	RRA
1	6763.37	299.95	53849.9	31270.28
2	7096	661.08	8496.7	13908.2
3	11366	1116.83	6709.81	5347.42
4	12267.88	2384.57	8778.8	11996.31
5	11504.57	2384.57	11601.54	9124.45
6	10898.32	2384.57	7677.07	18478.99
7	10120.98	2384.57	11461.06	14228.38
8	9953.72	1132.17	8671.84	14203.62
9	9652.48	2140.75	11162.7	24188.18
10	8915.57	2989.23	8430.42	7138.99
11	9521.79	3484.28	9389.81	15527.37
12	7986.99	3949.33	9745.21	13532.19
13	9149.38	4230.03	10902.05	14476.84
14	8804.47	4716.2	6671.35	7494.89
15	8299.73	5394.2	12126.71	16013.21
16	8652.8	6159.42	8722.32	11687.67
17	8067.92	6533.61	12268.73	17385.12
18	8558.08	7356.38	8057.8	12327.33
19	8023.13	8025.65	5721.01	13257.28
20	6501.93	8680.57	11385.39	1389.57
21	4942.57	8983.21	11281.28	13886.78
22	6848.85	665.8	11252.89	10932.14
23	8766.35	2514.4	9312.12	11419.84
24	6384.38	2787.32	11605.64	16529.33

Tabla 11 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición anodizada.

t (horas)	T6	Sol	T73	RRA
1	707.99	2159.72	105609.49	51585.72
2	8564.27	39675	283891.88	68069.82
3	1530.51	3854	315047.5	64889.6
4	8597.12	7369	358566.74	93395.22
5	6978.26	12715.13	346677.04	141642.56
6	6568.22	23812.61	154670.29	111452.44
7	8080.87	37668.49	79585.34	139196.9
8	7377.81	55470.82	228493.82	107107.82
9	8279.54	70848.82	120077.98	71507.43
10	7908.76	80155.29	115503.23	120173.19
11	7804.35	87949.82	142848.67	119564.62
12	7393.31	90214.47	178300.36	138457.45
13	6995.15	94517.04	163782.61	115566.54
14	7481.05	96584.92	156072.12	75378.84
15	7204	96963.38	154377.05	101419.56
16	7512.86	98352.44	148619.61	88522.31
17	7781.89	97813.71	147137.92	93809.42
18	8173	99749.78	142226.21	43624.63
19	8357.5	100331.94	140519.29	96671.17
20	7440.62	99007.66	138886.94	88220.2
21	9166.86	98449.34	137578.13	88220.2
22	8301.91	97246.95	136676.49	91512.92
23	8614.33	96279.27	136497.64	84746.88
24	8443.4	96172.39	139037.63	76385.05

Tabla 12 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición con polímero.

t (horas)	T6	Sol	T73	RRA
1	40339	13697	19601	25671
2	165490	97047	31797	29239
3	19192	129010	24456	54237
4	107080	27651	29828	16059
5	115330	76243	32014	52469
6	79959	20183	20966	44984
7	94475	40749	31904	43745
8	49991	38800	23205	30727
9	90311	32025	36669	41897
10	87715	30339	37466	43848
11	55239	43207	21339	41021
12	113660	62056	27241	22253
13	21569	49638	18577	61005
14	103950	38524	32053	23282
15	60445	63506	16735	48111
16	102950	57559	27036	44217
17	102920	80718	43542	66188
18	100280	50509	27183	29378
19	98531	78068	40209	67928
20	65782	36666	37912	20256
21	50793	54533	40044	67072
22	58704	47726	32848	70229
23	66269	39374	37551	46213
24	69570	51794	31699	32787

Tabla 13. Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición anodizada y polímero.

t (horas)	T6	Sol	T73	RRA
1	1.4276E6	678710	1.0011E6	528340
2	852770	1.7777E6	1.3168E6	292000
3	2.0149E6	3.6336E6	1.0555E6	353930
4	4079.1	155840	873020	239560
5	40622	761580	1.1388E6	221340
6	47817	995390	336000	340310
7	49986	1.1045E6	688360	274550
8	55125	1.2244E6	387790	231160
9	62294	1.5078E6	793950	211410
10	67846	2.3005E6	868370	330430
11	76502	3.3273E6	1.2678E6	166580
12	85373	78672	1.185E6	174780
13	94083	309290	1.3042E6	240160
14	113340	299630	520530	144900
15	129410	494710	4.2098E6	125660
16	137540	1.1649E6	2.1933E6	105020
17	146410	2.4034E6	2.1575E6	172700
18	160260	4.5762E6	1.7569E6	116480
19	168740	5.2457E6	1.6028E6	105030
20	172480	6.313E6	1.7027E6	234700
21	176740	6.8128E6	1.4121E6	77707
22	176170	3.0228E6	1.7285E6	218790
23	178180	2.1504E6	1.2617E6	126130
24	177160	2.1769E6	1.326E6	222810

Tabla 14 Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición solubilizada.

t (horas)	S/anodizar	Anodizadas	Polímero	An+Pol
1	299.95	2159.72	13697	678710
2	661.08	39675	97047	1.7777E6
3	1116.83	3854	129010	3.6336E6
4	2384.57	7369	27651	155840
5	2384.57	12715.13	76243	761580
6	2384.57	23812.61	20183	995390
7	2384.57	37668.49	40749	1.1045E6
8	1132.17	55470.82	38800	1.2244E6
9	2140.75	70848.82	32025	1.5078E6
10	2989.23	80155.29	30339	2.3005E6
11	3484.28	87949.82	43207	3.3273E6
12	3949.33	90214.47	62056	78672
13	4230.03	94517.04	49638	309290
14	4716.2	96584.92	38524	299630
15	5394.2	96963.38	63506	494710
16	6159.42	98352.44	57559	1.1649E6
17	6533.61	97813.71	80718	2.4034E6
18	7356.38	99749.78	50509	4.5762E6
19	8025.65	100331.94	78068	5.2457E6
20	8680.57	99007.66	36666	6.313E6
21	8983.21	98449.34	54533	6.8128E6
22	665.8	97246.95	47726	3.0228E6
23	2514.4	96279.27	39374	2.1504E6
24	2787.32	96172.39	51794	2.1769E6

Tabla 15. Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición T6.

t (horas)	S/anodizar	Anodizadas	Polímero	An+Pol
1	6763.37	707.99	40339	1.4276E6
2	7096	8564.27	165490	852770
3	11366	1530.51	19192	2.0149E6
4	12267.88	8597.12	107080	4079.1
5	11504.57	6978.26	115330	40622
6	10898.32	6568.22	79959	47817
7	10120.98	8080.87	94475	49986
8	9953.72	7377.81	49991	55125
9	9652.48	8279.54	90311	62294
10	8915.57	7908.76	87715	67846
11	9521.79	7804.35	55239	76502
12	7986.99	7393.31	113660	85373
13	9149.38	6995.15	21569	94083
14	8804.47	7481.05	103950	113340
15	8299.73	7204	60445	129410
16	8652.8	7512.86	102950	137540
17	8067.92	7781.89	102920	146410
18	8558.08	8173	100280	160260
19	8023.13	8357.5	98531	168740
20	6501.93	7440.62	65782	172480
21	4942.57	9166.86	50793	176740
22	6848.85	8301.91	58704	176170
23	8766.35	8614.33	66269	178180
24	6384.38	8443.4	69570	177160

Tabla 16. Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición T-73.

t (horas)	S/anodizar	Anodizadas	Polímero	An+Pol
1	53849.9	105609.49	19601	1.0011E6
2	8496.7	283891.88	31797	1.3168E6
3	6709.81	315047.5	24456	1.0555E6
4	8778.8	358566.74	29828	873020
5	11601.54	346677.04	32014	1.1388E6
6	7677.07	154670.29	20966	336000
7	11461.06	79585.34	31904	688360
8	8671.84	228493.82	23205	387790
9	11162.7	120077.98	36669	793950
10	8430.42	115503.23	37466	868370
11	9389.81	142848.67	21339	1.2678E6
12	9745.21	178300.36	27241	1.185E6
13	10902.05	163782.61	18577	1.3042E6
14	6671.35	156072.12	32053	520530
15	12126.71	154377.05	16735	4.2098E6
16	8722.32	148619.61	27036	2.1933E6
17	12268.73	147137.92	43542	2.1575E6
18	8057.8	142226.21	27183	1.7569E6
19	5721.01	140519.29	40209	1.6028E6
20	11385.39	138886.94	37912	1.7027E6
21	11281.28	137578.13	40044	1.4121E6
22	11252.89	136676.49	32848	1.7285E6
23	9312.12	136497.64	37551	1.2617E6
24	11605.64	139037.63	31699	1.326E6

Tabla 17. Resistencia a la polarización de 24 horas para la condición RRA.

t (horas)	S/anodizar	Anodizadas	Polímero	An+Pol
1	31270.28	51585.72	25671	528340
2	13908.2	68069.82	29239	292000
3	5347.42	64889.6	54237	353930
4	11996.31	93395.22	16059	239560
5	9124.45	141642.56	52469	221340
6	18478.99	111452.44	44984	340310
7	14228.38	139196.9	43745	274550
8	14203.62	107107.82	30727	231160
9	24188.18	71507.43	41897	211410
10	7138.99	120173.19	43848	330430
11	15527.37	119564.62	41021	166580
12	13532.19	138457.45	22253	174780
13	14476.84	115566.54	61005	240160
14	7494.89	75378.84	23282	144900
15	16013.21	101419.56	48111	125660
16	11687.67	88522.31	44217	105020
17	17385.12	93809.42	66188	172700
18	12327.33	43624.63	29378	116480
19	13257.28	96671.17	67928	105030
20	1389.57	88220.2	20256	234700
21	13886.78	88220.2	67072	77707
22	10932.14	91512.92	70229	218790
23	11419.84	84746.88	46213	126130
24	16529.33	76385.05	32787	222810

ANEXO B: ARTÍCULOS PUBLICADOS



A Study of the Corrosion Performance of Aluminum Alloy 7075T6 in Various Superficial and Conducting Polymer Coating Conditions for Aerospace Applications

I. Pereyra¹, M. Nicho¹, A.M. Ramirez-Arteaga^{1,2}, E.F. Diaz^{1,2}, E. Valenzuela³, S. Serna^{1,*}

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas - UAEM, Av. Universidad 1001, Chamilpa 62209, Cuernavaca Morelos, México.

²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Programa Educativo de Ingeniería Mecánica-UAEM, Chamilpa 62209, Cuernavaca Morelos, México.

³Facultad de Ingeniería, UA Mexicali, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal Ol. Insurgentes Este, 2280, México.

ARTICLE DETAILS

Article history:

Received 22 October 2016

Accepted 12 November 2016

Available online 27 December 2016

Keywords:

Semiconductor Polymer Coatings

Superficial Treatments

Aluminum Alloy

ABSTRACT

In this work several superficial conditions of aluminum alloy T6 were studied in NaCl solution with and without conductor polymer (CP) coating P30T (poly (3-octyl thiophene) for corrosion resistant in aerospace applications. The results show that the aluminum the anodized condition and aluminum alloy T6 deprived of any coating and superficial treatment shows the worst corrosion performance. On the other hand aluminum samples anodized plus P30T coating gives the better corrosion rates but aluminum alloys and P30T are also a good option for preventing corrosion in NaCl environment.

1. Introduction

The corrosion of aluminum alloys is multifaceted, includes many issues, and differs rendering to metal and precise operating conditions. So far all remain difficult to regulate, and signify a very dangerous risk to most factories. Once recognized, most corrosion difficulties will produce years of operating trouble and expenses.

To generate wanted, useful and decorative features and stuff, anodizing aluminum alloys is an extensive technique used for corrosion protection, adhesion promotion and wear resistance [1]. A vast number of methods are known used in various branches of industry. Classified mainly by their electrolyte composition, the temperature, the voltage and the type of current used to produce these features. The most usual techniques employ electrolytes based on sulphuric acid.

High strength aluminum alloys such as Al–Zn–Mg alloys are highly important materials in aircraft industries, these alloys are formed by a very heterogeneous microstructure, which is of Al solid solutions matrix with various intermetallic phases. The importance of this microstructure and the influence of the intermetallic on the corrosion behavior were intensively discussed in the literature [2–12]. The intermetallic enhanced the different local corrosion processes such as pitting corrosion, crevice corrosion or intergranular corrosion, because a galvanic coupling between the intermetallic and the aluminum matrix exists. Thus, intermetallic could be more or less nobles than the matrix, these also play a significant role, understanding the protection mechanism of inhibitors and conversion coatings.

On the other hand, conducting polymer (CP) coatings has been used for corrosion protection during past years on carbon and stainless steel, due to the presence of heteroatoms and/or pi-electrons in their molecules in addition to availability, cost effectiveness, and eco-friendliness. Leading improved corrosion performance by the formation of a steady passive oxide film between the polymer and steel, a barrier effected by corrosive ions and electro active interactions of adhesive polymer layer with corrosive ions [13–22]. The potentials of several CPs are positive relative to iron and aluminum, so, they should deliver anodic protection effects comparable to those provided by the passivating oxides of iron and similar inorganic systems. CPs placed on metals surfaces have been established to stabilize a fixed potential inside passive range and to block the access of

aggressive anions (e.g. chlorides to substrate) [23]. Furthermore, CPs protect the metal too by producing anodic shift in the corrosion potential as they are galvanic ally couple to the metal [24, 25].

There are numerous means frequently used to fight aluminum alloy corrosion. These include passive film formation, chromatin, cathodic protection, organic coatings and inhibitors. The aim of this work is to study the corrosion protection of aluminum alloy 7075-T6 with and without anodizing conditions and the addition of conducting polymer P30T (synthesized by the chemical polymerization technique) and deposited by the drop-casting technique a very cheap technique for industrial application evaluated in NaCl solution.

2. Experimental Methods

2.1 Materials

Material used as substrate was commercial aluminum alloy 7075-T6 in coupons with 1.0 cm² of exposed area spot welded to a Ni–20Cr wire. The alloy chemical composition was shown in Table 1. The aluminum alloy also was solution heat treated to remove the precipitation originated by the T6 condition.

Table 1 Chemical composition of alloy AA7075-T6

%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	Others
Min.			1.2		2.1	0.18	5.1		87.1	
Max.	0.4	0.5	2.0	0.3	2.9	0.28	6.1	0.2	91.4	0.15

Distilled 3-octylthiophene (3OT) monomer (Aldrich) was used for the synthesis of the polymer.

2.2 Anodizing Process

Aluminum couples were degreased using 0.5 M NaOH solution at 40 °C for 3 minutes and neutralized in HNO₃ for 30 seconds. Then aluminum alloy coupons were anodized in an electrochemical cell with H₂SO₄ at 30 % in volume, using 10 V for 30 minutes. Stainless steel 304 was used as counter electrode to close the circuit, the aluminum coupon act as the anode. Finally, the aluminum coupon surface was sealed by immersion in distilled water for 30 seconds, only analytic grade reagents were used for preparing the solutions.

*Corresponding Author

Email Address: aserna@uaem.mx (S. Serna)

2.3 P3OT Chemical Synthesis

Poly(3-octyl thiophene), P3OT, was obtained by the oxidative polymerization of 3-octyl thiophene, 3OT, with FeCl_3 as oxidant [26]. Three mixtures were prepared: (a) A mixture with anhydrous FeCl_3 (6.22 g) and CHCl_3 (207.33 mL) and (b) a mixture with 3OT (5.43 mL) and CHCl_3 (62.17 mL). Both mixtures were prepared in an inert atmosphere. (c) The reaction mixture (a+b) was stirred at room temperature during 25 h. The product was precipitated in methanol (800 mL), filtered with a Buchner funnel and carefully washed with methanol, hydrochloric acid (10% vol.), acetone, NH_4OH (10 vol.%), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 1 vol.%) and distilled water. The final black P3OT product was then dried at 55 °C during 12 hrs. Analytic grade reagents were used for preparing the solutions.

2.4 Deposition Process

P3OT coatings were deposited onto aluminum 7075 samples by the drop casting technique. This technique consists in the deposition of 12 drops as standard measurement of polymeric solution (P3OT in toluene, in a concentration of 6.6 to 10.2 g/L) on the substrate and once the solvent has been evaporated, the film is obtained [20].

The polymeric solution was dried within a chamber in a saturated atmosphere of toluene. Before the deposition process, aluminum alloy substrates were abraded with 1200 grade emery paper and polished with 1.0-micron alumina particles and finally washed with water and degreased with ethyl alcohol.

2.5 Characterization of P3OT

The number average (M_n) and weight average (M_w) molecular weights and polydispersity (PD) were determined by a size exclusion chromatograph (SEC, Hewlett Packard HPLC 1100) equipped with in line vacuum degasser, auto sampler and UV detector. The SEC equipment was fitted with three PLgel 5-10 mm columns (pore size 106, 105, 103; 300 mm x 7.5 mm) and one PL gel 10 mm guard column (50 mm x 7.5 mm) (Polymer Laboratories) and operated using tetrahydrofuran as eluent at 1.0 mL/min at 40 °C. Molecular weights are expressed as polystyrene equivalents (standards 1x10⁶-400 Da).

The instrument was calibrated with polystyrene standards. Dyads configuration was determined by ^1H NMR (Varian Inova 400 instrument) using CHCl_3 as solvent. The dyads (HH and HT) contents in P3OT polymer were estimated from the peak areas that appeared around $\delta = 2.55$ (HH), 2.8 (HT) [27]. The thermal stability and decomposition temperature of the polymers were determined by Thermogravimetric analysis (TGA TA Q500), the samples were heated at 10 °C/min rate under nitrogen atmosphere. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of samples were recorded in a FT-IR Spectrometer GX, Perkin Elmer.

2.6 Corrosion Tests

NaCl saturated solution was prepared with analytical grade chemical reagents. Potentiodynamic polarization curves were carried out by using a potentiostat controlled by a computer at a scan rate of 1 mV/s in a three-electrode electrochemical cell with a saturated silver/silver chloride (Ag/AgCl) electrode as reference electrode and a graphite rod as auxiliary electrode.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were carried out at E_{corr} by using a signal with amplitude of 10 mV vs Ag/AgCl and a frequency interval of 0.1 Hz-30 kHz. A model PC4 300 Gamry potentiostat was used for this. Finally, surface morphology of the polymer covered aluminum samples, before and after corrosion tests were analyzed in a scanning electron microscope (SEM, Karl Seizz DSM100).

3. Results and Discussion

3.1 Microstructure

The as received commercial alloy 7075-T6 contains various other elements and impurities (Table 1), all these take part on microstructure formation. This alloy not be could described as ternary phase system. Due to the partial solubility of these elements in aluminum, a number of intermetallic will develop resulting in a heterogeneous microstructure. The intermetallic phases could be evolved by two different ways: 1) during solidification from the melt and 2) by a successive heat treatment, solution annealing or age hardening. The different kind of intermetallic will control the anodizing process. The straight oxidation of aluminum to alumina, is accompanied by the creation of oxide films affording to $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ especially in the early stage of anodizing.

Fig. 1 shows light microscopic images of the T6 sample in the normal rolling direction, many precipitations were observed within the aluminum granular matrix pancake microstructure, the types of intermetallic can be found in the literature. The process of phase formation is not only determined by thermodynamic aspects but also by kinetics during production and treatments. According to Tallman [24] the dark particles in Fig. 1 were interpreted as η' fine size precipitates (Fig. 1b) highly density observed. Fig. 1c show a EDX taken at the yellow arrow showing that this precipitates contain Al-Mg-Zn. Fig. 2 shows the aluminum alloy in solubilized condition as seen almost any precipitate was removed and only is revealed a very few precipitates in the granular pancake matrix microstructure.

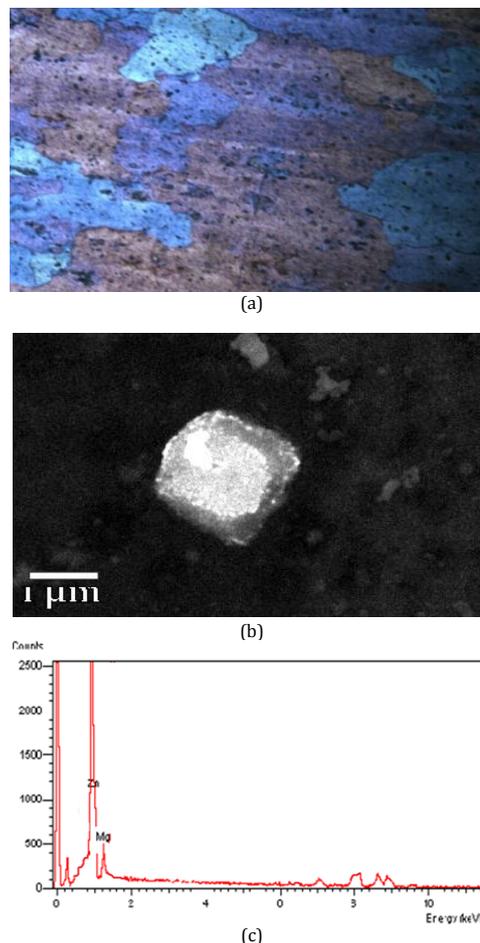


Fig. 1 Aluminum 7075 (20X) (a) Aluminum pancake microstructure with dense precipitation (b) η' fine size precipitate (c) EDX of precipitate chemical composition (Al-Mg-Zn)



Fig. 2 Aluminum 7075 (20X) with almost any precipitation

3.2 P3OT Characterization

The P3OT product showed $M_n = 42,359$ g/mol, $M_w = 141,258$ g/mol, $\text{PDI} = 3.3$ estimated by GPC in THF using polystyrene as standard. The structural regularity of the P3OT polymer was examined by ^1H NMR spectroscopy (not shown spectrum). The spectra showed two peaks in the 2.4-2.9 ppm region (2.54 ppm and 2.78 ppm), due to the $\alpha\text{-CH}_2$ protons that is directly connected to the thiophene ring. The signal at 2.78 ppm corresponds to head-to-tail (HT) and that of 2.54 ppm to head-to-head (HH) configuration of dyads. The dyads contents of P3OT polymers were 76% of HT and 24% of HH.

Fig. 3 shows the FTIR spectrum of P3OT. The characteristic bands of P3OT polymer were observed: three bands at 2956, 2921 and 2849 cm^{-1} (stretching C-H aliphatic, which have been assigned respectively to the asymmetric C-H stretching vibrations of $-\text{CH}_3$ moieties, $-\text{CH}_2-$ moieties, and symmetric C-H stretching vibration in $-\text{CH}_2-$ moieties). The two bands at 1456 and 1506 cm^{-1} (aromatic C=C stretching, symmetric and asymmetric) are characteristic of the 2,3,5-trisubstituted thiophene ring. The band at 1379 cm^{-1} corresponds to the methyl bending. The band at 826 cm^{-1} to the aromatic C-H out-of plane vibration of a 2,3,5-trisubstituted ring and the band at 718 cm^{-1} at rocking vibration of hexyl substituent methylene groups $-(\text{CH}_2)_5-$ [28].

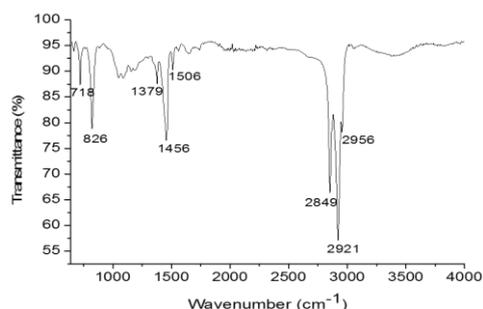


Fig. 3 FTIR spectra in the frequency rangen (640–4000 cm^{-1}) of P3OT polymer

TGA spectrum of P3OT polymer is shown in Fig. 4. The results showed the P3OT decomposition temperature at 480 $^{\circ}\text{C}$ and stability until approximately 200 $^{\circ}\text{C}$.

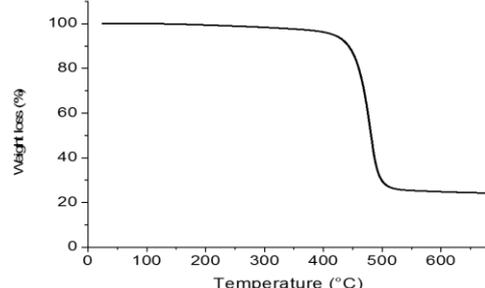


Fig. 4 TGA spectrum of P3OT polymer

3.3 Adhesion Test

According to the ASTM 3359 norm, the adherence is measured as 0B, 1B, 2B, 3B, and 4B, where 0B describes coatings with weak adherence and 4B describes those with high adherence. The polymeric coatings showed good adherence, between 2B and 3B.

3.4 Polarization Curves

In Fig. 5 we can see the Polarization curves of all the samples studied, T6 (S) condition and solubilized plus anodized (SA) samples show very similar behaviors, illustrated by their polarization curves. These curves show active passivating and trans passive zones in the anodic part and limit current (i_{lim}) in the cathodic part (Table 2). When the substrate was coated, the E_{corr} values were shifted in the noble direction.

The solubilized plus anodized plus polymer (SAP) and the solubilized plus polymer (SP) (polarization curves respectively, present continuous anodic dissolution at any potential but also show much more less corrosion rates (i_{corr}) until three or four order of magnitude. The E_{corr} and I_{corr} values were calculated by Tafel extrapolation. The results are summarized in Table 2.

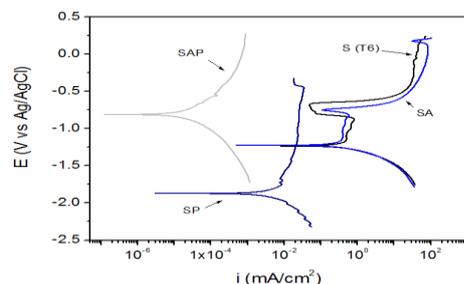


Fig. 5 Polarization curves for the AA7075 alloy, referred to as T6, with and without anodizing conditions and the addition of conducting polymer P3OT in 0.5 M NaCl solution

Table 2 Corrosion parameters from PC obtained from Fig. 3

Treatment	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA/cm^2)
T6 Solubilized (S)	-1.180	0.262
Solubilized + Anodized (SA)	-1.205	0.322
Solubilized + Polymer (SP)	-1.886	0.001
Solubilized + Anodized + P (SAP)	-0.812	1.452×10^{-5}

The solution plus anodized plus polymer as the solution plus polymer condition surface are capable to protect in a more efficient way their surfaces than aluminum alloy 7075-T6 surface and aluminum alloy plus solution treated plus anodized surfaces, besides they can suffer pitting as seen on their respective curves. To analyze well their corrosion mechanisms, EIS test has been carried out.

3.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Intermetallic particles which play a cathodic role in aluminum alloys cause depolarizing behaviors, initiating pitting in aluminum- alloys, the polarization curve of the T6 condition as the solubilized plus anodized surface shows pitting. This is being reported in the literature [29, 30], where oxygen reduction occurs as cathodic reaction on intermetallic particles. Anodic reaction is needed for the development of passive layer on the matrix. Then, intermetallic oxygen reduction, movement of Al^{3+} ions over the passive layer and consequent passive layer thickening are the foremost processes, which occur to T6 and solubilized plus anodized samples [31]. Accordingly, exist three elements that play for pitting corrosion of these samples: substrate-passive layer interface, sole passive layer and intermetallic particle.

These scenarios could be described by the equivalent circuit shown in Fig. 4,

where,

R_s : uncompensated resistance among working and reference electrode.

R_{int} : resistance from intermetallic particles.

C_{int} : capacitance from intermetallic particles.

R_{np} : passive layer resistance.

CPE_{np} : constant phase element in passive layer.

R_{ct} : charge transfer resistance at substrate-passive layer interface.

CPE_{dl} : double layer constant phase element in substrate-passive layer interface.

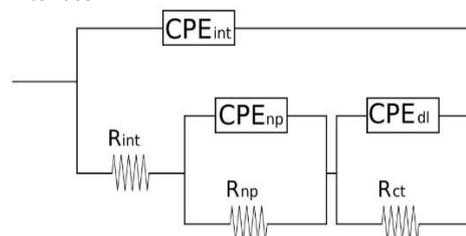


Fig. 6 Equivalent circuit obtained for the T6 sample at the 5 h nyquist plot

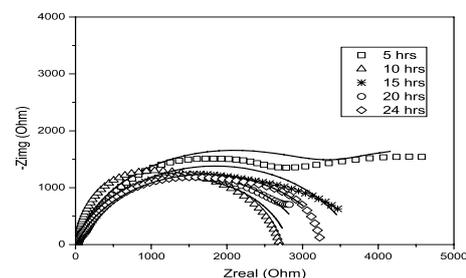


Fig. 7 Impedance diagrams obtained for the T6 samples

Table 3 Electrical parameter values for the T6 electrode

Time (h)	R_1	CPE_{int} ($\times 10^{-5}$)	N_{int}	R_{int}	CPE_{np}	N_{np}	R_{np}	CPE_{dl} ($\times 10^{-5}$)	N_{dl}	R_{ct}
5	1	5.21	0.88	4000	5.00×10^{-6}	0.60	2300	100	1.00	6301
10	90	5.00	0.85	2600	1.00×10^{-5}	1.00	120	1	1.00	2810
15	90	5.00	0.85	400	1.00×10^{-5}	0.70	3200	1	0.70	3690
20	50	10.0	0.85	2950	1.00×10^{-6}	0.80	50	1	1.00	3050
24	50	10.0	0.80	3000	1.00×10^{-5}	0.80	350	10	0.80	3400

Fig. 7 and Table 3 shows EIS results showing Nyquist plots of aluminum samples, for the T6 condition surface. The T6 sample is not solution treated, so a variety of particles could be seen on its surface (Fig. 1).

Among aluminum alloy matrix and intermetallic particles, a galvanic cell form, leading to a local increase in the pH, permitting, the dissolution of the oxide layer in the area neighboring the intermetallic particle. When the layer has been dissolved, the local alkalinity makes possible a penetrating attack on the matrix particle interface, and particle detachment made the pit (plot at 10 h) plot. Then, at high frequencies can be observed the response of passive layer on intermetallic particles perturbation (15 h plot). At somewhat stumpy frequencies the reply related with passive layer -substrate interface will be detected than the localized alkaline corrosion process. At last in the low frequency series, the Al^{+3} transport through the passive layer, one of the slow system process, is finally showed (plots at 20 and 24 h) [31, 32].

For Nyquist plots the equivalent circuit in Fig. 6 can serve to simulate models for their corresponding plots. aluminum alloys pitting generates uniformities and roughness in its surface, leading unideal capacitor performance and Nyquist plot depression [33, 34]. So, constant phase element (CPE), replace capacitance in equivalent circuits. It is seen that there is a good agreement between the experimental and simulated data.

On the other hand, all the other samples exhibited a behavior typical for a coated material, were a two semicircles response is clearly observed. Consequently, the equivalent circuit in Fig. 8 was substituted with the circuit shown in Fig. 6. We can explain this change because at contact initial times in intermetallic particles suffer strong cathodic activity, and two activities take place with elapsed time. Electric contact debilitation among solution and particles since corrosion sub products growth inside pits and crevice corrosion between intermetallic particles and the matrix. In both conditions, cathodic reactions on intermetallic particles become suppressed. Therefore, removal of C_{int} and R_{int} from the equivalent circuit, shown in Fig. 8.

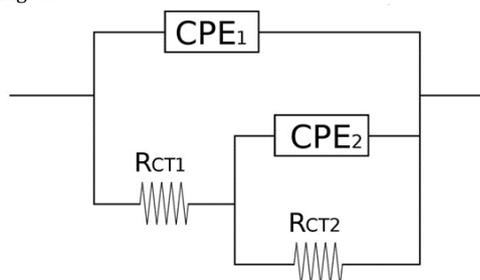


Fig. 8 The Electrical equivalent circuit used to simulate the impedance results from the SAP, SP and SA samples

It can be seen that there is good compatibility between the experimental and simulated data in Nyquist plots. (Figs. 9-11) Therefore, it is possible to interpret all variations on the sample by equivalent circuit in Fig. 8, where R_{CT1} is uncompensated resistance between working and reference electrode; CPE_1 is constant phase element through passive layer; R_{CT2} is passive layer resistance; CPE_2 is constant phase element at substrate/passive layer interface and R_{CT1} is charge transfer resistance at substrate/passive layer interface.

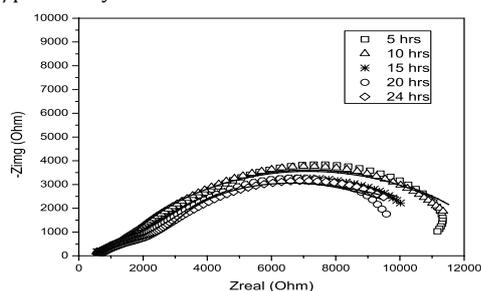


Fig. 9 Nyquist plot at different immersion times for the SAP sample

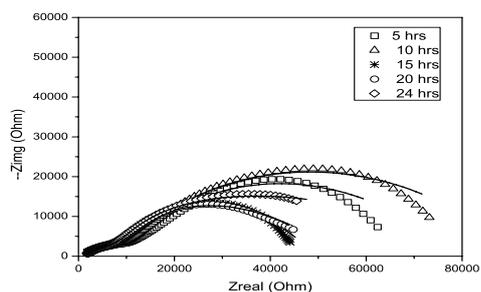


Fig. 10 EIS diagram for the SP sample

Table 4 Values for the electrical parameters obtained in the simulation for the SAP sample

Time (h)	R_1	$CPE_1 (x 10^{-5})$	N_1	R_2	$CPE_2 (x 10^{-5})$	N_2	R_{CT}
5	1000	1	0.6	12000	2	0.7	13000
10	980	1.1	0.57	12000	2.5	0.7	12980
15	2833	3.2	0.48	10000	2	0.85	12833
20	4415	4	0.46	8000	2.3	1	12415
24	4492	4.7	0.43	9000	2.21	1	13492

Table 5 Electrical parameters values for the SP Electrode

Time (h)	R_1	$CPE_1 (x 10^{-6})$	N_1	R_2	$CPE_2 (x 10^{-6})$	N_2	R_{CT}
5	16219	3.54	0.40	63672	5.50	0.74	79891
10	13610	2.45	0.46	77233	3.72	0.67	90843
15	10940	2.27	0.52	37288	2.87	0.77	48228
20	13568	5.67	0.45	39812	3.11	0.84	53380
24	19618	1.05	0.39	62086	2.30	0.88	81704

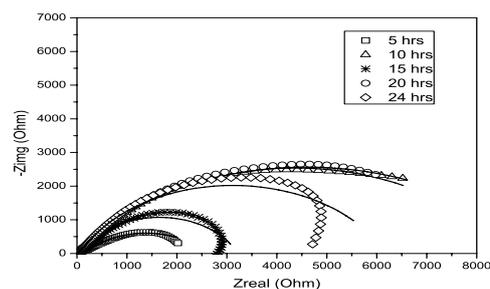


Fig. 11 Nyquist plot a different immersion times for SA electrode

Table 6 Electrical parameters value of SA electrode

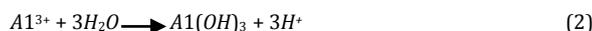
Time (h)	R_1	$CPE_1 (x 10^{-5})$	N_1	R_2	$CPE_2 (x 10^{-5})$	N_2	R_{CT}
5	348.70	6.67	0.55	2228	16.68	0.60	2576.7
10	349.80	3.23	0.67	8236	3.87	0.69	8585.8
15	362.10	2.79	0.72	2839	2.27	0.82	3201.1
20	1629	7.17	0.63	7630	19.6	1.00	9259
24	290.90	2.85	0.73	5867	2.13	0.75	6157.9

Under these conditions, the high frequencies circle is attributed to the inner materials interphase, while the low frequency, larger semicircle, corresponds to the interaction between the outer passive layer and the electrolyte. Nevertheless, there are significant differences between the SAP and T6 samples compared with the SP and SA electrode. When observing the SAP and T6 diagrams, it is possible to identify a stable behavior during the 24 hrs evaluation, as can be validated in the R_{CT} values of Tables 3 and 5. This fact, suggests the formation of a steady passive layer, with no significant variations during the test. In the other hand, the SP and SA electrode, displayed important changes in the R_{CT} values, as can be seen in Tables 4 and 6. In this case, the materials surface interacts with the solution during the evaluation, and decreases its value in the first 15 hours to experiment a strengthening in the end of the test.

From the characterization Fig. 1 we can see that aluminum alloy 7075 in its T6 condition show a granular microstructure with several precipitates in grain boundaries and within the grains. The precipitates are identified as η' $Alx-Mgy-Znz$ complex phases distribution in α -Al solid solution where corrosion mainly started. In the fully solubilized condition 7075 aluminum alloy all precipitates practically disappear. The T6 condition shows the worst corrosion mode between all superficial conditions studied. This is clearly seen from the polarization curves (Fig. 2). In which the T6 condition show passive and trans passive behaviors. Similar performance was presented by the SA surface condition, both present the highest and similar corrosion rates values. This suggest that the purely anodized layer cannot protect by itself the aluminum alloy surface, even though its surface is almost free of precipitates, leading the corrosion start in some other superficial complex phase that was not affected by the solution heat treatment. The SAP condition as well as SP surface conditions, do not present passive zones but both surface conditions shows much lower corrosion rates, being the SAP surface the most protective surface condition. It seems that the union of the anodize layer with the polymer layer is more efficient to retard the corrosion beginning, isolating the aluminum alloy surface from the NaCl solution.

On the other hand, EIS results according with polarization Curves shows that the T6 surface condition present the worst scenario for the aluminum alloy corrosion. Furthermore, The EIS results permit to distinguish corrosion mechanism among the different samples conditions studied.

Indeed, corrosion mechanism of sample T6 is completely different from the rest samples condition surfaces. Its surface is completely exposed to NaCl solution that in combination with intermetallic precipitates dense distributed leads to pitting propagation by the following reactions, where oxygen oxidation plus hydrogen evolution are the important processes at the intermetallic cathodes:



As a pit propagates the environment inside the pit (anode) changes. Reaction 2 indicates that the pH will decrease. To balance the positive charge produced by reaction 1 and 2, chloride ions will migrate into the pit. The resulting HCl formation inside the pit causes accelerated pit propagation. The reduction reaction will cause local alkalisation around cathodic particles. As previously mentioned aluminum oxide is not stable in such environment, and aluminum around the particles will dissolve (alkaline pits). Etching of the aluminum matrix around the particles may detach the particles from the surface, which may repassivate the alkaline pits.

EIS results from P3OT coated samples indicate that the hybrid films (sol plus anodized plus polymer samples) provided exceptional barrier and corrosion protection in comparison with uncoated polymer aluminum alloy substrate T6 (an SA samples) apparently, the order is from the worst to the best protection based on their R_{ct} values: T6, SA, SP and SAP.

4. Conclusion

The Polarization curves and EIS show agreement results that the aluminum the T6 deprived of any coating and the SA condition and aluminum alloy shows the worst corrosion performance. Nevertheless, aluminum samples anodized plus P3OT coating gives the better corrosion rates but aluminum alloys and P3OT are also a good option for preventing corrosion in NaCl environment. The T6 and solubilized conditions show passivation and repassivation behaviors but the fastest corrosion rates. Nyquist analysis show different corrosion mechanism between T6 condition and the other surface conditions, basically compared with specially with the polymer coated samples, in which different equivalent circuits were used to model EIS data related with differences in precipitation surfaces. The adhesion test show good integrity and adhesion conditions for the aluminum alloy substrate.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Rene Guardian and I. Puente Lee for their support, also to CONACyT for the financial support given to I. Pereyra for the conclusion of its Doctoral Thesis.

References

- [1] T.W. Jelinek, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Eugen G. Leuze Verlag, D. 88348 Saulgau/Würt, Neuauflage, 1997.
- [2] G.S. Frankel, R.L. McCreery, Inhibition of Al alloy corrosion by chromates, *Interf. Electrochem. Soc.* 10 (2001) 34-39.
- [3] C. Blanc, B. Lavallo, G. Mankowski, The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 495-510.
- [4] G.O. Ilevbar, J.R. Scully, J. Yuan, R.G. Kelly, Inhibition of pitting corrosion on aluminum alloy 2024-T3: effect of soluble chromate additions vs chromate conversion coating, *Corros.* 56 (2000) 227-242.
- [5] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, H.W. Van Rooijen, J.H.W. De Wit, Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behavior investigated using AFM scanning potential technique, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1853-1861.
- [6] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, J. Waldrop, Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 58-66.

- [7] Z. Szlarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743-1767.
- [8] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, *Corros. Sci.* 41 (1999) 421-438.
- [9] J. Vander Kloet, W. Schmidt, A.W. Hassel, M. Stratmann, The role of chromate in filiform corrosion inhibition, *Electrochem. Acta.* 48 (2003) 1211-1222.
- [10] Ch. Blanc, G. Mankowski, Pit propagation rate on the 2024 and 6065 aluminium alloys, *Corros. Sci.* 40 (1998) 411-429.
- [11] G.S. Chen, M. Gao, R.P. Wei, Micro constituent-Induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3, *Corros.* 52 (1996) 8-15.
- [12] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. De Wit, Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 365-381.
- [13] R. Vera, R. Schreiber, P. Cury, R. Del Rio, H. Homero, Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly (ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium, *Electrochemical and morphological study*, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 457-463.
- [14] S.A.M. Refaey, F. Taha, H.S. Shehata, Corrosion protection of mild steel by formation of iron oxide polybithiophene composite films, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 891-897.
- [15] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1635-1644.
- [16] D. Kowalski, T. Ohtsuka, The effect of counter anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3442-3452.
- [17] D. Kowalski, T. Ohtsuka, The effect of ultrasonic irradiation during electropolymerization of polypyrrole on corrosion prevention of the coated steel, *Corros. Sci.* 50 (2008) 286-291.
- [18] E. Armelina, R. Pla, F. Lies, X. Ramis, J.I. Iribaren, C. Aleman, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Corros. Sci.* 50 (2008) 721-728.
- [19] D.P. Lea, Y.H. Yoo, J.G. Kim, S.M. Cho, Y.K. Sno, Corrosion characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride, *Corros. Sci.* 51 (2009) 330-338.
- [20] V. Shinde, S.R. Sainkar, P.P. Patil, Corrosion protective poly (o-toluidine) coatings on copper, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1352-1369.
- [21] J.I. Martins, T.C. Reis, M. Bazzouai, E.A. Bazzouai, L. Martins, Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2361-2381.
- [22] N.D. Nam, J.G. Kim, Y.J. Lee, Y.K. Son, Effect of thermal treatment on the corrosion resistance of polyaniline in H_2SO_4 -HF acid mixture solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 3007-3013.
- [23] M.A. Malik, R. Włodarczyk, P.J. Kulesza, H. Bala, K. Miecznikowski, Protective properties of hexacyanoferrate containing polypyrrole films on stainless steel, *Corros. Sci.* 47 (2005) 771-783.
- [24] D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 73-100.
- [25] Jin-feng Li, Zhuo-wei PENG, Chao-xing LI, Zi-qiao ZHENG, Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments, *Transactions of No Ferrous Metals Society of China* 18 (2008) 775-762.
- [26] M.E. Nicho, C.H. García-Escobar, M.C. Arenas, P. Altuzar-Coello, R. Cruz-Silva, et al, Influence of P3HT concentration on morphological, optical and electrical properties of P3HT/PS and P3HT/PMMA binary blends, *Mater. Sci. Engg. B* 176 (2011) 1393-1400.
- [27] M. Sato, H. Morii, Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly (3-dodecylthiophene), *Macromolecules*, 24 (1991) 1196-1200.
- [28] S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger, F. Wudl, Spectroscopic studies of soluble poly (3-alkylthienylenes), *Macromolecules* 20 (1987) 212-215.
- [29] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion, *J. Electrochem. Soc.* 152(4) (2005) B140-B151.
- [30] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1657-1674.
- [31] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola, Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution, *Intermetallics* 8 (2000) 305-312.
- [32] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, Electrochemical impedance spectroscopy analysis on the electrochemical dissolution of aluminum in an alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 145-150.
- [33] J.B. Jorcín, M.E. Orazem, P. Nadine, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochem. Acta* 51 (2006) 1473-1479.
- [34] K. Jafarzadeh, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, EIS study on pitting corrosion of AA5083-H321 aluminum-magnesium alloy in stagnant 3.5% NaCl solution, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 215-219.