



*Universidad Nacional Autónoma de México*

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

“Interpretación y correlación entre mediciones de ruido e impedancia electroquímica en recubrimientos híbridos Sol Gel en aleaciones de aluminio AA2024-T3”

**TESIS**

Que para obtener el título de

Ingeniera Mecánica

Presenta:

Daniela Ruiz Delgado

Director de Tesis:

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

México, D.F. 2013



*En agradecimiento a:*

**Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación  
e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IB100112**

**Protección Metálica mediante Recubrimientos  
nanotecnológicos obtenidos mediante técnicas Sol-Gel**

*Por el financiamiento brindado, que hizo posible llevar a cabo  
este trabajo de Tesis.*

## *Agradecimientos*

A mi **mamá**, la mujer que más amo y la más valiente que he conocido. Nunca terminaré de agradecerte todo el trabajo que has hecho para sacarme adelante, tu inmenso amor y ternura solo me hacen agradecerle a Dios por haberte escogido para darme la vida. Tu ejemplo de trabajo y responsabilidad, me hace seguir día a día y nunca rendirme. La culminación de este trabajo es un sueño cumplido, pero no solo mío, es nuestro mamá, porque sin ti apoyándome, sé que probablemente no hubiera llegado este momento. A partir de ahora, es mi turno, de cuidarte y protegerte, eres lo más importante en mi vida y por ti luchare siempre. Tu y yo solamente mamá, compañeras por siempre.

Al hombre que más he amado en la vida, mi **abuelito Eutimio**. Las historias de tu caballo y el llanero solitario, las horas interminables que pasamos armando rompecabezas, nuestras escapadas a comprar dulces, todas las mañanas que pasamos armando y desarmando máquinas y lavando los carros, pero sobretodo el escondite secreto, el sótano, nuestro sótano con aquel entrañable olor a gasolina y tiner que siempre me acompañará en el ejercicio de mi profesión. Gracias abuelito por la maravillosa infancia que me diste, tu ejemplo de trabajo, humildad, amor y en especial de humanidad, me hizo la persona que ahora soy. Sé que no estudié medicina, como tanto querías, pero también sé que te debes sentir muy orgulloso, que el amor por tu oficio, es el mismo amor que ahora siento por esta hermosa profesión, la ingeniería mecánica. Gracias por ser mi padre, mi guía y ahora mi ángel, siempre te llevaré en el corazón.

A mi **abuelita Carmen**, mis tíos **Sol** y **Mario**, mis padrinos **Carmen** y **Oscar**, les doy gracias por su infinito amor y cuidados durante todo este tiempo, por el gran apoyo que nos brindaron a mi mamá y a mí en los momentos difíciles, pero también por todos los momentos felices que hemos compartido, sin ustedes no hubiera sido posible la culminación de este sueño.

A mis primos, **Oscar**, **Ale**, **Giovana**, **Cinthy** y **Roger**, que a pesar de la diferencia de edad, siempre he sentido que he crecido con ustedes, gracias por todos los momentos tan divertidos que me han dado, en especial a Giovana y Cinthy, gracias por cuidarme, aconsejarme y guiarme. Los llevo siempre en el corazón.

A mis sobrinitos **Emilio** y **Ana Paula**, que desde su llegada a esta familia, nos han llenado de felicidad. El amor que les tengo, me motiva a trabajar día a día, esperando ser un buen ejemplo para ustedes. Son mis angelitos y siempre estaré ahí para apoyarlos y cuidarlos, los amo inmensamente.

A mis amigos **Anita** y **Fer**, por todas las aventuras que compartimos en la infancia, por todos los buenos momentos y sobre todo, por aquellas etapas difíciles en las que siempre nos acompañamos, gracias por permitirme compartir la vida con ustedes. Los llevo siempre en el corazón.

A mi amiga **Diane**, por hacer de mi mundo un lugar menos solitario. Recordar todos los juegos, risas, cumpleaños y demás anécdotas de cuando éramos niñas, siempre me ponen una sonrisa en el rostro. Sé que a pesar de la distancia, nuestra amistad siempre estará presente. Te llevo en el corazón amiga.

A mis amigos, que hicieron de mi etapa universitaria, una de las más felices de mi vida, **Richie, Fabi, Toño y Johnny**. Gracias por recorrer este camino conmigo, ustedes más que nadie, saben lo difícil que fue cumplir nuestro sueño. Me siento muy feliz, al vernos a los cinco, llegando a la meta. Le deseo lo mejor a cada uno de ustedes y sobre todo, espero que esta bella profesión, les permita realizarse como personas y encontrar la felicidad y que jamás sea la causa de tristeza, frustración y estancamiento en sus vidas. Siempre los llevaré en el corazón.

A mi amiga **Sofy**, por acompañarme en la última etapa de mi carrera, pero sobre todo, por construir la bonita amistad que ahora tenemos. Siento que no solo he encontrado a mi mejor amiga, sino a la hermana que nunca tuve. Gracias por escucharme en los malos momentos y ayudarme a salir de una etapa difícil. Siempre estaré para apoyarte y también para seguir sumando buenos momentos, como hasta ahora. Te quiero inmensamente amiga.

A mi maestro, **Miguel Ángel Hernández Gallegos**, que con su amplio conocimiento del tema y compromiso de trabajo, hizo posible la culminación de esta tesis. Gracias maestro por su ayuda, asesoría y paciencia a lo largo de este proceso. Le estoy sumamente agradecida, por el tiempo dedicado a este trabajo.

A mi Alma mater, a la que no considero mi escuela, sino mi hogar, mi universidad. Gracias a la gran **Universidad Nacional Autónoma de México**, por darme la educación, el conocimiento y la dicha de tener una carrera universitaria, que de otro modo me hubiera sido imposible conseguir. También le agradezco, la libertad de pensar, de ser crítica y de expresar mi opinión, pero sobretodo, de darme humanidad y conciencia social para ayudar a los menos favorecidos. Mi trabajo, es solo una pequeña aportación a la preservación del prestigio y el orgullo que todos le debemos a está, nuestra Máxima Casa de Estudios.

Por último, pero no menos importante, doy gracias a **Dios**, por ser mi fe y mi esperanza para hacer de lo imposible, algo posible. Gracias por ser ese silencio, que me da todas las respuestas cuando las he necesitado. Gracias por darme fuerza, en los momentos que he caído. Aunque pase por el más oscuro de los valles, no temeré peligro alguno, porque tú, Señor, estás conmigo; tu vara y tu bastón me inspiran confianza.

# ÍNDICE

<b>OBJETIVOS</b>	<b>I</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>I</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN</b>	<b>1</b>
1.1.1 <i>DEFINICIÓN</i>	1
1.1.2 <i>IMPORTANCIA</i>	1
<b>1.2 MECANISMOS ELECTROQUÍMICOS</b>	<b>1</b>
<b>1.3 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS: POTENCIALES ELECTROQUÍMICOS.</b>	<b>2</b>
1.3.1 <i>ENERGÍA LIBRE DE GIBBS</i>	2
1.3.2 <i>ECUACIÓN DE NERNST</i>	3
<b>1.4 POLARIZACIÓN</b>	<b>4</b>
1.4.1 <i>DEFINICIÓN</i>	4
1.4.2 <i>TIPOS DE POLARIZACIÓN</i>	4
<b>1.5 VELOCIDAD DE CORROSIÓN</b>	<b>5</b>
<b>1.6 CELDA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>6</b>
<b>1.7 RECUBRIMIENTOS POR LA RUTA SOL GEL</b>	<b>7</b>
<b>1.8. HIDROTALCITA</b>	<b>11</b>
<b>1.9. ALUMINIO AA2024-T3</b>	<b>12</b>
<b>1.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)</b>	<b>13</b>
1.10.1 <i>DEFINICIÓN</i>	13
1.10.2 <i>DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE</i>	14
<b>1.11. RUIDO ELECTROQUÍMICO (EN)</b>	<b>16</b>
1.11.1 <i>DEFINICIÓN</i>	16
1.11.2 <i>TERMINOLOGÍA</i>	16
1.11.3 <i>MEDICIÓN DE RUIDO ELECTROQUÍMICO</i>	17
1.11.4 <i>INTERPRETACIÓN DE LA RESPUESTA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO [14]</i>	18
1.11.5 <i>ANÁLISIS ESPECTRAL</i>	19
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>21</b>
<b>2.1. PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTO HÍBRIDO SOL GEL</b>	<b>21</b>
<b>2.2 PREPARACIÓN DE LAS PLACAS DE ALUMINIO AA2024-T3 PARA LA DEPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO HÍBRIDO SOL GEL</b>	<b>23</b>
<b>2.3 EXPOSICIÓN EN MEDIO CORROSIVO, DE LAS PLACAS DE ALUMINIO AA2024-T3 CON RECUBRIMIENTO HÍBRIDO SOL GEL</b>	<b>24</b>

<b>2.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO.</b>	<b>25</b>
<b>2.5 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>26</b>
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>29</b>
<b>3.1 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b>	<b>29</b>
<b>3.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO</b>	<b>42</b>
<b>3.3 ANÁLISIS CON MICROSCOPIO LÁSER.</b>	<b>61</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>66</b>

## OBJETIVOS

### ***Objetivo General***

Este proyecto tiene como principal objetivo interpretar, correlacionar y analizar las respuestas electroquímicas de las técnicas de impedancia y ruido electroquímico en la evaluación de las propiedades protectoras de recubrimientos Sol Gel depositados en aleaciones de aluminio AA2024-T3 en medio salino (NaCl 0.1 M).

### ***Objetivos Particulares***

Para lograr el objetivo general es necesario tomar en cuenta los siguientes aspectos.

1. Reproducir y caracterizar las respuestas de los recubrimientos híbridos mediante ruido e impedancia electroquímica.
2. A partir de ruido electroquímico construir los modelos de circuitos eléctricos equivalentes de los recubrimientos Sol Gel, los cuales serán validados por simulación y a su vez, comparados con los obtenidos directamente por la técnica de impedancia.
3. Estudiar los dos puntos anteriores cuando los recubrimientos Sol Gel son dopados con hidrotalcita y partículas de circonia (proveniente del TPOZ calcinado).

## HIPÓTESIS

Se espera encontrar una correlación más precisa en los modelos de circuitos eléctricos equivalentes propuestos a partir de la técnica de ruido electroquímico que los propuestos por la técnica de impedancia debido a la sensibilidad y a la no perturbación de la primera técnica.

# *CAPÍTULO 1*

# 1. Introducción

## 1. 1. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN



### **1.1.1 Definición**

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.).

El término corrosión suele referirse normalmente al ataque de los metales, aunque otros materiales no metálicos, como los cerámicos y los polímeros, también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término degradación.

El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de material.

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra [1].

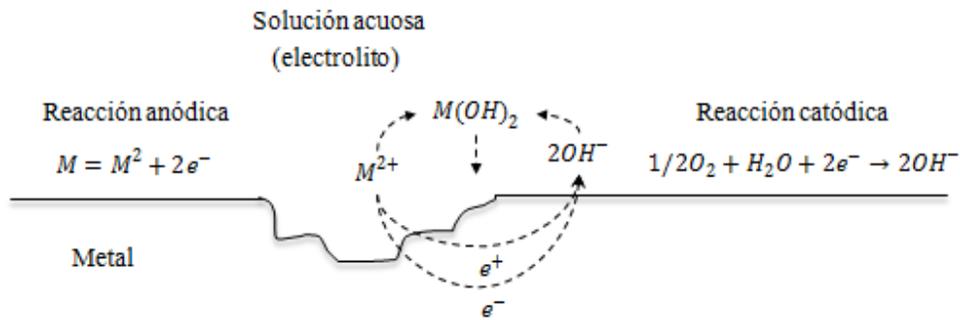
### **1.1.2 Importancia**

El costo de la corrosión en países industrializados ha sido estimado en el rango del 3 al 4% del producto interno bruto. Existe un estimado adicional acerca de que el 20 % de esta pérdida pudo ser evitada con un mejor uso del conocimiento existente en protección contra la corrosión, diseño, etc. En otras palabras, hay una demanda de investigación aplicada, educación, información, intercambio de conocimiento y tecnología y desarrollo tecnológico.

Aparte del costo financiero, se debe poner especial atención en seguridad contra riesgos y la contaminación del ambiente debida a la corrosión. Daños humanos pueden ocurrir debido a fracturas en estructuras, falla en tanques de presión y fugas en contenedores de sustancia tóxicas, líquidos inflamables o agresivos, por poner algunos ejemplos [2].

## 1. 2 MECANISMOS ELECTROQUÍMICOS

Las características principales de corrosión de un metal divalente **M** en una solución acuosa que contiene oxígeno se presenta esquemáticamente en la figura 1.1



**Figura 1.1** Corrosión húmeda de un metal divalente M en un electrolito con oxígeno.

El proceso de corrosión consiste en una reacción anódica y catódica. En la reacción anódica (oxidación) el metal es disuelto y transferido a la solución como iones  $M^{2+}$ . La reacción catódica en el ejemplo es reducción de oxígeno. Se observa que en el proceso se forma un circuito eléctrico sin ninguna acumulación de carga. Los electrones liberados por la reacción anódica son conducidos a través del metal a la zona catódica donde son consumidos en la reacción catódica.

Una condición necesaria para el proceso de corrosión es que el ambiente sea un líquido conductor (electrolito) que está en contacto con el metal. El circuito eléctrico es cerrado por la conducción de iones a través del electrolito.

De acuerdo con las condiciones, este proceso de disolución es llamado corrosión húmeda, y el mecanismo es típicamente electroquímico.

La figura 1.1 ilustra una celda electroquímica, y la fuerza conductora para el proceso electroquímico (la corrosión) es la celda de voltaje, o en otras palabras, la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo [2].

### 1.3 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS: POTENCIALES ELECTROQUÍMICOS.

#### 1.3.1 Energía libre de Gibbs

Una reacción química se origina espontáneamente cuando su energía libre de Gibbs (G) disminuye en valor absoluto.

$$\Delta G = -R T \ln K \quad 1.1$$

Donde K es la constante de equilibrio de las sustancias reaccionantes y R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. En el caso de una reacción redox, como la que se contempla en un proceso de corrosión metálica, esta ecuación puede expresarse de la forma:

$$\Delta G = -n E_O F \quad 1.2$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $E_0$  es el potencial electroquímico de equilibrio y  $F$  es el Faraday. El potencial  $E_0$  representa la fuerza electromotriz generadora de la reacción correspondiente que debe ser menor a cero para que ésta ocurra de una forma espontánea.

Este potencial se mide en voltios, y se considera negativo cuando la tendencia a oxidarse es mayor (reacción de disolución espontánea) y positiva al contrario.

La llamada “serie electroquímica de los metales”, que se reproduce parcialmente en la tabla 1.1, los ordena por su mayor o menor tendencia a oxidarse, puede observarse en la tabla que se ha adjudicado un potencial 0,0 al semielemento  $2H^+/H_2$  (conocido también como electrodo de hidrógeno), ya que resulta imposible medir el potencial electroquímico de un metal en valor absoluto. Por lo tanto, se ha tomado un cero arbitrario y todos los restantes potenciales se miden con respecto a esta referencia [3].

**Tabla 1.1** Serie Electroquímica o tabla de potencial redox.

Potenciales normales de electrodo			
Activo ↑	$Ca^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$		-2,76 V
	$Mg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$		-2,34 V
	$Al^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al$		-1,67 V
	$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$		-0,76 V
	$Fe^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$		-0,44 V
	$Sn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$		-0,14 V
	$Pb^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$		-0,13 V
↓ Noble	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$		0,00 V
	$Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$		+0,34 V
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$		+0,80 V
	$Hg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$		+0,85 V
	$Au^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Au$		+1,50 V

### 1.3.2 Ecuación de Nernst

La serie representada en la tabla contiene los llamados “potenciales normales de electrodo” en los que se considera que los iones metálicos en solución tienen una actividad igual a la unidad a 25°C. Pero esta situación no es la habitual. Cuando la actividad es diferente de la unidad, el potencial electroquímico puede ser calculado a través de la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me+n} \quad 1.3$$

Donde  $E$  es el potencial del metal cuando la actividad de los iones  $a_{Me+n}$ ,  $E_0$  es el potencial normal del metal,  $F= 96.493$  coulomb y  $n$  es la valencia de los iones del metal.

La ecuación de Nernst se aplica igualmente a una reacción redox, tomando entonces la forma de:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{especie oxidada}}}{a_{\text{especie reducida}}} \quad 1.4$$

En el caso de corrosión metálica, lo común, en sus comienzos, es que la solución esté exenta de los iones metálicos y luego, a medida que avanza el proceso, que aumente su concentración con el tiempo, por lo que raramente coinciden los potenciales calculados con los reales, en los que, además, intervienen: la posibilidad de reacciones secundarias, la temperatura y la precipitación de productos de corrosión [3].

## 1.4 POLARIZACIÓN

### 1.4.1 Definición

Aunque el equilibrio energético entre un metal y su medio determinan su tendencia a la corrosión, para algunos metales, como el aluminio y el manganeso, la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción puede ser tan lenta que el ataque corrosivo adquiere mucha menos importancia que en otros metales con una tendencia menor.

La razón de esto se encuentra en la alteración de los estados de equilibrio iniciales. Un electrodo deja de estar en equilibrio cuando existe alguna corriente eléctrica que entre o salga por su superficie. El potencial de electrodo varía en el tiempo en función de la magnitud de la corriente y de su dirección. El sentido del cambio producido en el potencial siempre tiende a oponerse al paso de corriente eléctrica, tanto si se aplica desde una fuente exterior como si es de origen galvánico.

Se denomina entonces *polarización* a la variación del potencial de un electrodo, causado por la corriente aplicada o extraída de un electrodo. A la magnitud de dicha variación se le suele denominar sobrevoltaje (o también sobrepotencial), y se representa por el símbolo  $\eta$ .

El sobrevoltaje, medido en volts, expresa la diferencia que existe entre el potencial de electrodo a una intensidad de corriente determinada,  $E$ , y el potencial de electrodo en condiciones de equilibrio,  $E^0$  [1].

$$\eta = E - E^0 \quad 1.5$$

### 1.4.2 Tipos de polarización

#### **Polarización de activación**

Las reacciones electroquímicas que intervienen en la corrosión se suceden en una serie de etapas que tienen lugar en la intercara electrodo/electrolito.

La polarización de activación está asociada a la etapa más lenta de reacción, en la que se produce la transferencia de carga electroquímica. Es el resultado de la barrera de energía de activación que aparece en la intercara electrodo/electrolito [1].

### ***Polarización de concentración***

Existe polarización de concentración cuando, como consecuencia del flujo de corriente, se producen cambios en concentración del electrolito en las inmediaciones de la superficie del electrodo.

Este tipo de polarización disminuye con la agitación o mediante cualquier otra medida que vuelva a restablecer las concentraciones.

Cuanto mayor es la intensidad de corriente en el electrodo, menos es la concentración de iones en su superficie y mayor resulta la polarización por concentración [1].

### ***Polarización de resistencia***

También llamada polarización óhmica. Se origina en cualquier caída óhmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo. Puede ser causada por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica, que se opongan en cierta medida al paso de corriente.

Muchos electrodos se recubren de películas delgadas de relativamente elevada resistencia, por ejemplo: películas de óxido. En casos extremos, de formación de películas dieléctricas de óxido, esta polarización puede elevarse en varios centenares de voltios. También la capa de solución en la inmediata vecindad del electrodo puede presentar una considerable resistencia al flujo de corriente. La polarización óhmica se incrementa linealmente con la densidad de corriente [4].

## **1.5 VELOCIDAD DE CORROSIÓN**

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de la acción química, constituye un importante parámetro de la corrosión. Se puede expresar como la *velocidad de penetración de la corrosión (VPC)* o la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. La fórmula para este cálculo es:

$$VPC = \frac{KW}{\rho At} \quad 1.6$$

Donde  $W$  es la masa perdida después del tiempo de exposición  $t$ ;  $\rho$  y  $A$  representan la densidad y el área de la muestra, respectivamente, y  $K$  es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La  $VPC$  se expresa en milímetros por año (mm/a) o milésimas de pulgada por año (mpa).

Puesto que existe una corriente eléctrica asociada con las reacciones de corrosión electroquímicas, se puede expresar la velocidad de corrosión en función de esta corriente o, más específicamente, de la densidad de corriente; es decir, de la corriente por unidad de superficie de

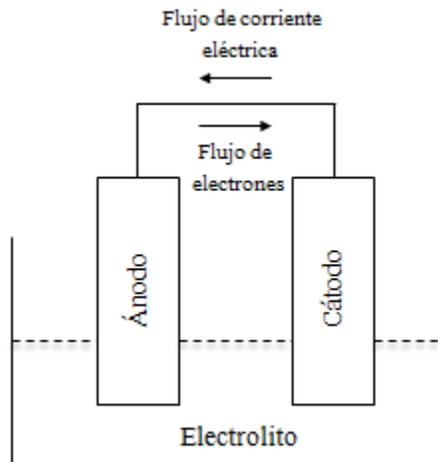
material corroído. La densidad de corriente se designa con la letra  $i$ . La velocidad  $r$  en mol/m<sup>2</sup> s se determina utilizando la expresión:

$$r = \frac{i}{n\delta} \quad 1.7$$

Donde  $n$  es el número de electrones asociado con la ionización de cada átomo metálico y  $\delta$  es 96500 C/mol [5].

## 1.6 CELDA ELECTROQUÍMICA

En una celda electroquímica, la corriente eléctrica de acuerdo con la convención circulará del cátodo hacia el ánodo a través de un conductor metálico (Fig.1.2). En el electrolito el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar del ánodo al cátodo. Los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional.



**Figura 1.2** Dirección del flujo de electrones y del flujo convencional de la corriente en una celda de corrosión.

La migración de electrones entre el ánodo y el cátodo a través de un conductor metálico externo es provocada por una diferencia de potencia entre ambos electrodos (Fig.1.2).

La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado (Joules) cuando un coulomb de electricidad se mueve de un punto a otro. A la unidad con que se mide la diferencia de potencial se le llama volt y se define como sigue: dos puntos tienen una diferencia de potencial de 1 volt cuando se realiza un trabajo de 1 joule por cada coulomb de electricidad que transita de un punto a otro; por lo tanto:

$$\text{Volt} = \text{joule/coulomb} \quad 1.8$$

$$V = \frac{J}{c} \quad 1.9$$

La fuerza electromotriz (FEM) de una celda se mide en volts y se define como la suma de las diferencias de potencial que se pueden producir a través de todos los componentes de un circuito al cual está conectado, incluyendo la diferencia de potencial requerida para impulsar la corriente a través del mismo circuito.

En una celda donde existe un acoplamiento de dos sistemas metal, ión- metálico, denominados electrodos o medias celdas, uno actúa como reductor en tanto que el otro actúa como oxidante. La FEM en tal caso puede expresarse por convención, como la diferencia entre los potenciales de cada electrodo:

$$E_C = E_{red} - E_{ox} \quad 1.10$$

donde:

$E_{red}$  = Potencial del electrodo en que se realiza la reducción.

$E_{ox}$  = Potencial del electrodo en el que se realiza la oxidación.

Por lo tanto, de acuerdo con lo que se ha explicado para que un proceso de corrosión exista deben presentarse las siguientes condiciones:

1. Debe existir un ánodo y un cátodo.
2. Debe haber una diferencia de potencial entre los dos electrodos.
3. Debe haber un electrolito, en el cual los electrodos deben estar sumergidos.
4. Deben tener un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.

## 1.7 RECUBRIMIENTOS POR LA RUTA SOL GEL

El importante desarrollo sobre recubrimientos, fibras y nuevos materiales vítreos experimentado en las últimas dos décadas, cobró mayor intensidad a partir de la investigación sistemática sobre obtención de vidrios a partir de suspensiones coloidales de sílice, o bien mediante hidrólisis y polimerización de compuestos metalorgánicos, conocidos genéricamente como procedimiento sol-gel.

La primera síntesis Sol Gel apareció publicada en 1846 y presenta la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua, y la regeneración de alcohol y ácido silícico para producir un gel.

Las ventajas del procedimiento Sol Gel se encuentran generalmente en la química básica, en el proceso práctico y la posibilidad de obtener vidrios y sólidos amorfos singulares. Donde singular significa materiales con propiedades muy superiores a las que se pueden obtener por métodos convencionales, con composiciones químicas fuera del intervalo normal de formación de vidrio o con estructuras o microestructuras muy diferentes de las encontradas normalmente.

El proceso puede llevarse a cabo por dos vías diferentes (Figura 1.3 [a]). En la primera se parte de sílice coloidal, que sola o mezclada con iones  $Al^{3+}$ , alcalinos y/o alcalinotérreos, forma un sol. Seguidamente éste se desestabiliza por adición de un electrolito y forma un gel que se deseca lentamente, calentándose después a temperaturas próximas a  $1000^{\circ}C$  hasta la formación de vidrio.

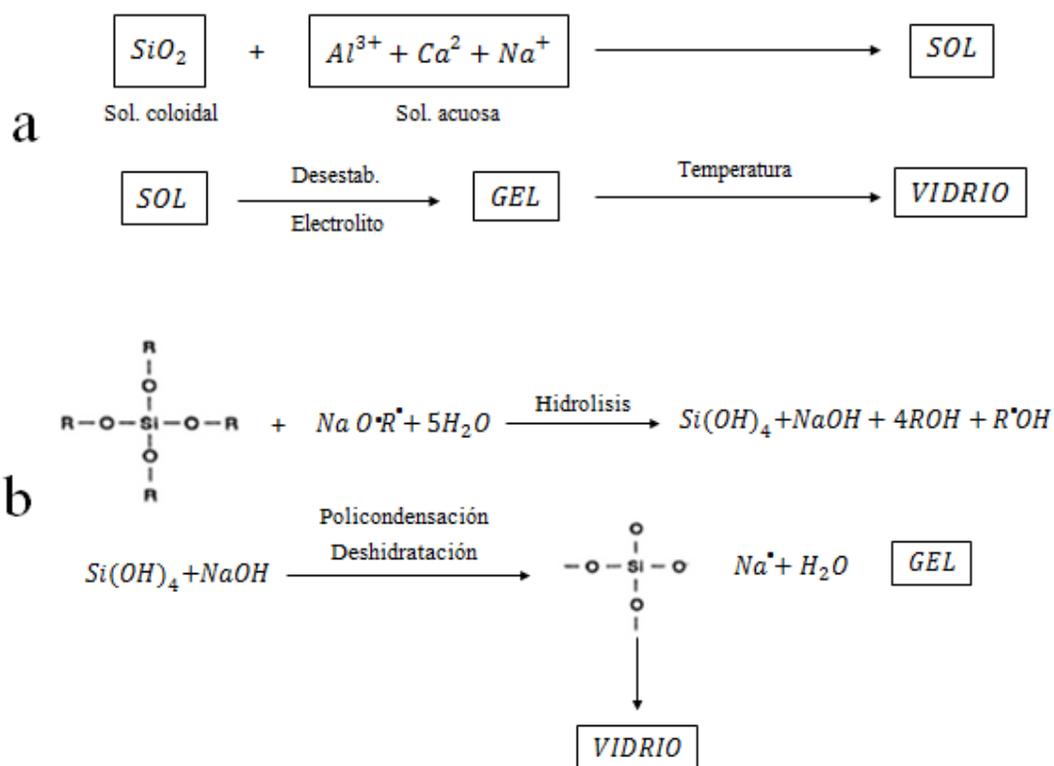


Figura 1.3 Proceso Sol Gel.

El segundo método (Figura 1.3 [b]) es el más generalmente utilizado. Se parte de derivados metalorgánicos en solución alcohólica que, después de mezclados, se someten a una hidrólisis seguida de una polimerización por condensación que conduce a la formación de un gel. En la reacción entre alcóxidos, en la primera etapa de síntesis, se forman complejos homopolares o heteropolares; en la mayoría de los casos los enlaces requeridos existen ya en la solución. Las etapas de hidrólisis y policondensación completan la composición química y la red hasta que se forma el óxido.

Los pasos esenciales se ejemplifican en la síntesis de una espinela (Figura 1.4):

- Reacción de varios alcóxidos metálicos o no metálicos. Los grupos OR aseguran la solubilidad.
- Hidrólisis. Sustitución parcial de grupos OR por grupos OH, que induce la reacción de condensación en cadenas e incluso polímeros con enlaces cruzados tridimensionales.
- Policondensación. Eliminación de los grupos OR y OH y transición al estado de óxido.

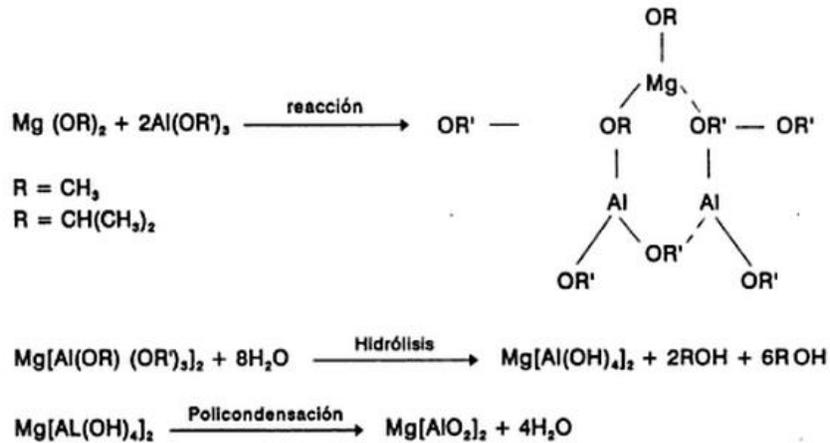


Figura 1.4 Síntesis de una espinela.

Los pasos cambian de uno en otro y proceden simultáneamente; la extensión de las reacciones y el proceso de gelificación, que influyen sobre la estructura, diámetro y volumen de los poros del gel (de 1 a 100 nm y mayores) son función de muchos factores como el pH y la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido, que determinan las formas intermedias durante la hidrólisis; la naturaleza química de los alcóxidos (complejidad molecular, tamaño del grupo OR, polaridad de los enlaces C-O) que influye en los pasos de hidrólisis y condensación, el tipo de catalizador, el tipo de solvente, la temperatura, tiempo y atmósfera en que se realice el proceso y otros.

En la Figura 1.5 se resumen las posibilidades de una síntesis por el método Sol Gel. Diferentes variantes son posibles en función de la elección de reactivos, del método, de la cinética de la hidrólisis y finalmente del método de procesamiento y de las condiciones de sinterización. La cantidad de agua utilizada en la hidrólisis (1-50 moles/mol alcóxido) juega un papel muy importante en la estructura final del producto y en el tamaño de partícula obtenido: con relaciones H<sub>2</sub>O/alcóxidos menores que la estequiométrica se preparan fibras, con exceso de agua (10-50 moles/mol alcóxido) se obtienen vidrios monolíticos o polvos muy finos, mientras que los recubrimientos suelen producirse con cantidades de H<sub>2</sub>O cercanas a la necesaria para completar la hidrólisis.

Un hecho importante es que la red de óxidos comienza a formarse a temperatura ambiente, en solución [6].

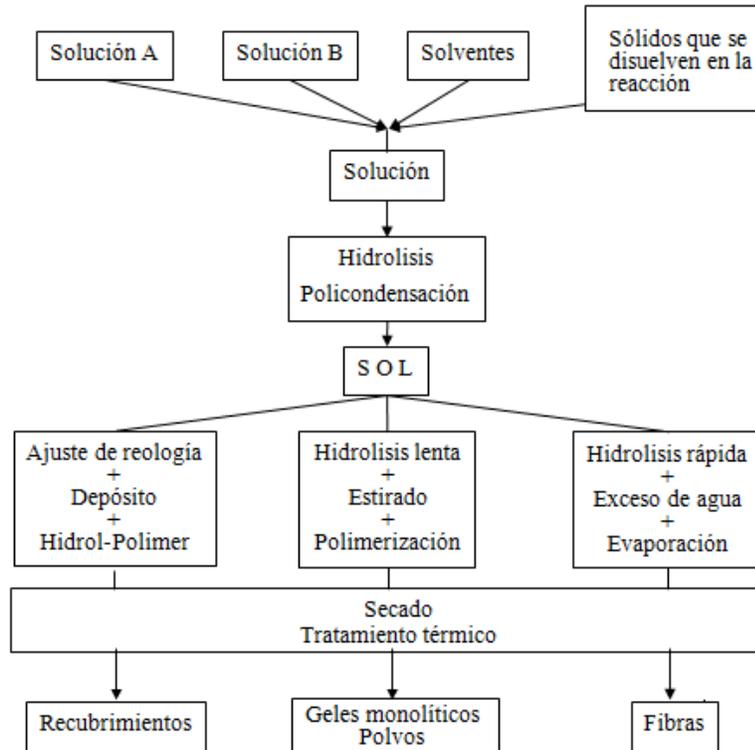


Figura 1.5. Posibilidades de síntesis Sol Gel.

A continuación se muestran las aplicaciones del recubrimiento Sol Gel:

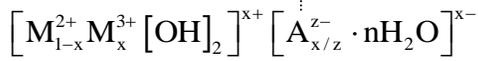
Tabla 1.2. Aplicaciones de recubrimientos Sol Gel [6]

<b>Objetivos</b>	<b>Ejemplos</b>
Películas con propiedades ópticas particulares	Coloreadas y absorbentes Reflectantes Antirreflectantes Fotoconductoras Fotocrómicas Electrocrómicas Termocrómicas
Protección química del sustrato	Incremento de la durabilidad Protección de Si y CSi
Protección química y anticorrosiva del sustrato	Protección de metales, plásticos, vidrio, cerámicos y fibras
Películas ferroeléctricas	Capacitores
Conductores eléctricos	Conductor electrónico Conductor iónico
Análisis y catálisis	ISFET Catalizador

## 1.8. HIDROTALCITA

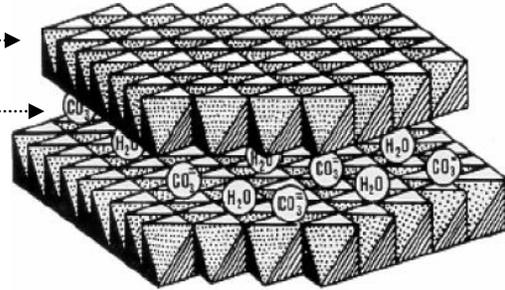
Los compuestos tipo hidrotalcita representan una alternativa prometedora para aumentar las propiedades de protección de los recubrimientos Sol Gel, ya que al poseer una estructura laminar y siendo una arcilla aniónica proveniente de la familia de la Brucita, su capacidad de absorción de especies agresivas en disolución como resultado de su alta capacidad de intercambio aniónico, puede retardar el acceso de dichas especies a la intercara metal-recubrimiento [7]; la eficiencia de intercambio aniónico de las hidrotalcitas varía directamente de la estabilidad térmica y de la cristalinidad de las partículas.

La fórmula general de la hidrotalcita es:



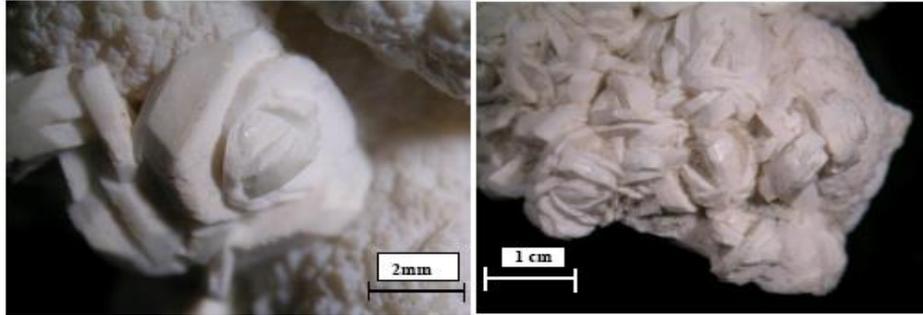
*Composición  
laminar*

*Composición  
interlaminar*



**Figura 1.6** Estructura cristalina de la hidrotalcita.

Donde  $M^{2+}$  es el catión metálico divalente como  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.;  $M^{3+}$  es el catión metálico trivalente como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , etc.  $A^{z-}$  es el anión intercambiable como  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , etc. La estructura de la hidrotalcita está compuesta por sitios octaédricos de  $Mg^{2+}$  o láminas que son remplazadas por  $Al_3^-$  dando como resultado un exceso de cargas positivas localizadas en las capas intermedias. La estructura de la hidrotalcita está estabilizada por una red de enlace de hidrógeno entre moléculas de agua, por aniones con una capa de hidroxilos y también por interacciones electrostáticas entre la capa de  $OH^-$  con los aniones  $A^{z-}$ , que actúan como pilares dentro de la estructura [8]. La capacidad de intercambio iónico ha llevado a pensar que este y otros tipos de compuestos arcillosos pueden actuar de retardadores de la corrosión actuando similar a un pigmento inhibidor. Diversos estudios se han enfocado en el efecto de la adición de estos compuestos en resinas orgánicas comerciales como epóxicas o poliuretanos, encontrando mejoras, como ya se comentó, en propiedades mecánicas y en muchos casos en propiedades anticorrosivas [9]. Por tales motivos se ha seleccionado la hidrotalcita para ser incorporada en sistemas híbridos Sol Gel y estudiar el comportamiento general del recubrimiento en medio salino.



**Figura 1.7** Vista microscópica de la hidrotalcita.

### 1.9. ALUMINIO AA2024-T3

Como las series 2000 de aleaciones de aluminio, la AA2024-T3 es rica en cobre con cantidades más pequeñas de otros elementos aleantes agregados para incrementar favorablemente los aspectos mecánicos de la aleación.

La aleación AA2024-T3 tiene la siguiente composición: 4.5 % Cu, 1.45 % Mg, 0.25 % Fe, 0.59 % Mn, 0.11 % Si, 0.09 % Zn, 0.01 % Cr, 0.02 % Ti y el porcentaje restante corresponde al aluminio.

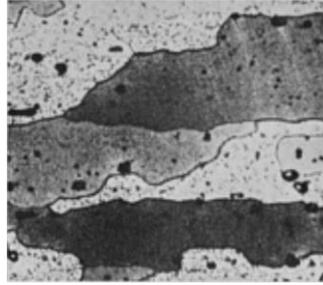
La aleación en sí, no es una mezcla homogénea de los elementos mencionados. Durante su procesamiento, el cobre es agregado por encima de su nivel de solubilidad y conforme ocurre el proceso de enfriamiento, partículas de diversas estequiometrias se precipitan y se dispersan en toda la matriz de la aleación. Estas partículas son llamadas partículas intermetálicas (IPs, por sus siglas en inglés).

Muchos tipos de IPs pueden formarse durante el procesamiento, con dos tipos de partículas primarias, que son la  $Al_2(CuMg)$  (Fase S) y la  $Al_6(Cu, Fe, Mn)$ . En general, las partículas de la Fase S son más pequeñas y circulares, mientras que las partículas de  $Al_6(Cu, Fe, Mn)$  son más grandes y con forma más angulosa. Las partículas de la fase S, por sí mismas, constituyen cerca del 60% de las IPs.

Las IPs son una de las fuentes primarias de corrosión catódica en la aleación. El incremento en la actividad de las IPs es debido a la habilidad que tienen de reducir más rápidamente el  $O_2$  que el volumen de la aleación, mientras que también poseen la habilidad de acoplarse galvánicamente con otras partículas o con otras porciones de aluminio de la aleación.

Los métodos actuales de prevención de la corrosión incluyen el uso de recubrimientos de conversión de cromo (CCCs). Estos recubrimientos forman una superficie impermeable a elementos corrosivos. Sin embargo, los CCCs comienzan a ser descartados debido a que liberan Cr (VI) el cual es cancerígeno [10].

A continuación se muestra la microestructura de una lámina de AA2024-T3, con un tratamiento térmico a 495 °C y templada con agua fría. Las partículas negras corresponden a  $\text{CuMgAl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}_{20}$ , y  $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$  [11].



**Figura 1.8.** Microestructura de AA2024-T3, 500x. [11]

## 1.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

### 1.10.1 Definición

La impedancia de un sistema electroquímico (definida como  $Z(\omega)$ ) es la respuesta en corriente alterna (AC) del sistema estudiado ante la excitación con una señal de AC (por ejemplo, una onda sinusoidal) sobre el sistema. La relación entre el voltaje y la corriente de la impedancia en un sistema electroquímico puede ser expresada como:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad 1.11$$

Donde  $V(t)$  e  $I(t)$  son las magnitudes de voltaje y corriente en un sistema AC.

La técnica para medir la impedancia en corriente alterna de un circuito eléctrico se llama *espectroscopía de impedancia AC*.

Las impedancias de un resistor ( $Z_R$ ), un capacitor ( $Z_C$ ) y de un inductor ( $Z_L$ ) para un sistema sinusoidal, pueden ser expresadas, respectivamente, como sigue:

$$Z_R(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = R \quad 1.12$$

$$Z_C(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{i\omega C} \quad 1.13$$

$$Z_L(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = i\omega L \quad 1.14$$

Si la espectroscopía de impedancia AC es usada en un sistema electroquímico, esta técnica es generalmente llamada *espectroscopía de impedancia electroquímica*, conocida como EIS. La

impedancia de un sistema electroquímico también puede ser expresada típicamente en coordenadas cartesianas:

$$Z(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \quad 1.15$$

Donde  $Z_{re}$  (o  $Z'$ ) y  $Z_{im}$  (o  $Z''$ ) son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente. En coordenada polares, se transforma a

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\theta} \quad 1.16$$

Donde  $|Z| = \sqrt{(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)}$  es el modulo y  $\theta$  es la fase correspondiente a la frecuencia dada. [12]

### 1.10.2 Diagramas de Nyquist y Bode

Generalmente, el espectro de impedancia de un sistema electroquímico puede ser representado en diagramas de Nyquist y Bode, los cuales presentan la impedancia en función de la frecuencia. Un diagrama de Nyquist es presentado para un conjunto de datos experimentales  $Z (Z_{re,i}, Z_{im,i}, \omega_i)$ , ( $i=1,2,\dots,n$ ) de  $n$  puntos medidos a diferentes frecuencias, con cada punto representando las partes real e imaginaria de la impedancia ( $Z_{re,i} \sim Z_{im,i}$ ) a una frecuencia particular  $\omega_i$ .

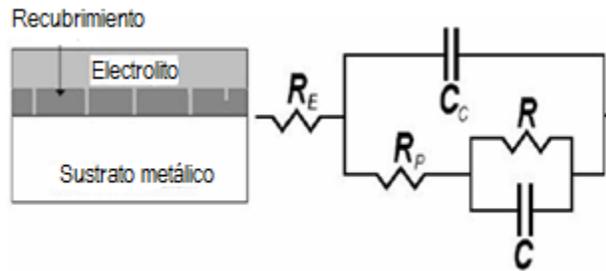
Un diagrama de Bode es una representación alternativa de la impedancia. Existen dos tipos de diagramas de Bode,  $\log|Z| \sim \log \omega$  (o  $|Z| \sim \log\omega$ ) y  $\theta \sim \log\omega$ , describiendo a la frecuencia como dependiente del módulo y la fase, respectivamente. Estos diagramas empiezan usualmente en una frecuencia alta y terminan en una frecuencia baja. [12]

Para la interpretación de los diagramas, estos son ajustados a la función de transferencia (impedancia), de algunos circuitos equivalentes que, además de los elementos clásicos: resistencias  $R$ , capacitancias  $C$  e inductancias  $L$ , usan elementos de fase constante  $Q$ , elementos de Warburg finito  $T$ , semi infinito  $W$  o de bordes porosos  $O$  cuyas impedancias se muestran en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3** Impedancias de algunos elementos de circuitos equivalentes. [16]

<b>Elemento equivalente</b>	<b>Impedancia</b>
Elemento de fase constante <b>Q</b>	$1/Y(j\omega)^n$
Warburg semi infinito <b>W</b>	$1/Y(j\omega)^{1/2}$
Warburg de bordes porosos <b>O</b>	$1/Y(j\omega)^{1/2} \coth B(j\omega)^{1/2}$
Warburg finito <b>T</b>	$1/Y(j\omega)^{1/2} \tanh B(j\omega)^{1/2}$

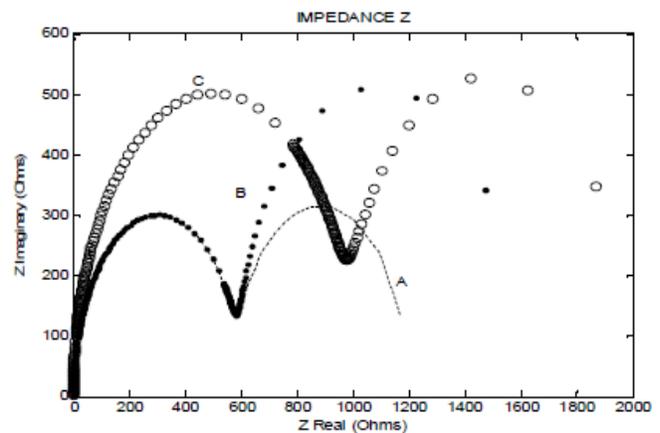
Uno de los circuitos más utilizado y al que mejor se le ajustan muchos datos experimentales de impedancia electroquímica, se muestra en la Figura 1.9. En particular, se ajusta a la interface electrodo recubierto/electrólito que se ilustra en la misma figura.



**Figura 1.9** Circuito equivalente de una interface electrodo con recubrimiento/electrólito.

En la interface así formada,  $R_E$  representa la resistencia del electrolito, puesto que en éste, la migración de iones presenta un comportamiento Óhmico;  $C_C$  representa el efecto capacitivo del recubrimiento aislante, ya que éste actúa como un dieléctrico que separa algunas de las cargas del electrolito, de aquellas que son inducidas en el electrodo metálico. Los elementos restantes, representan los defectos o la porosidad del recubrimiento a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal;  $R_p$  representa la resistencia de poro y el circuito paralelo  $RC$ , representa la interface formada por electrolito que entra en contacto con el metal:  $R$  representa la resistencia de polarización o resistencia de transferencia de carga y  $C$  la capacitancia de doble capa eléctrica.

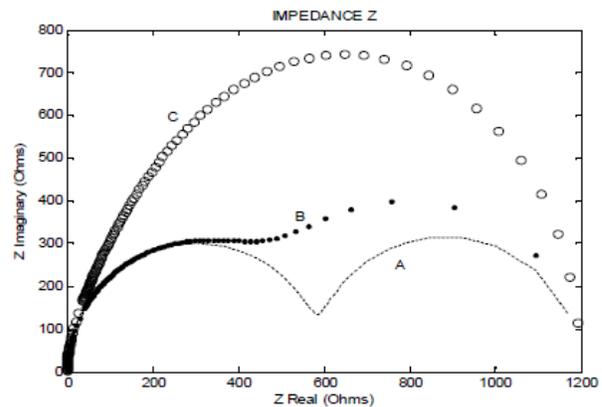
Las figura 1.10 y 1.11 indican diferentes diagramas impedancia electroquímica de este circuito básico. Los diagramas de Nyquist, muestran 2 rizo relacionados con las 2 constantes de tiempo:  $RC$  y  $R_pC_C$ . La separación de los rizo, depende de los valores que tomen estas constantes de tiempo; si por ejemplo  $RC > R_pC_C$ , a altas frecuencias puede ser considerada nula la impedancia de  $C$ ; el circuito se reduce a la resistencia  $R_E$  en serie con el circuito paralelo  $R_pC_C$ , conocido como circuito Randles.



**Figura 1.10** Diagrama de Nyquist con diferentes valores de  $R$  y de  $R_C$ .

A bajas frecuencias, puede considerarse a  $C_c$  en circuito abierto; el circuito remanente es otra vez un circuito Randles, compuesto por una resistencia de valor  $R_E + R_p$  en serie con el circuito paralelo RC.

En la Figura 1.10, se puede observar que el efecto de la variar los valores de las resistencias, (línea B con  $R = 1 \text{ k}\Omega$  y  $R_c = 0.6 \text{ k}\Omega$ ; línea C con  $R=R_c=1 \text{ k}\Omega$ , es el de variar los radios y las posiciones de los bucles.



**Figura 1.11** Diagrama de Nyquist con diferentes valores de  $C$  y  $C_c$ .

La Figura 1.11 permite observar el efecto de variar los valores de las admitancias  $Y$ , que tienen los elementos de fase constante, y que corresponden a capacitancias  $C$  cuando  $n = 1$ . Fueron obtenidos con  $Y=0.1 \Omega^{-1} \text{ s}$  y  $Y_c=0.01 \Omega^{-1} \text{ s}$  para curva la B, y con  $Y=Y_c= 0.01 \Omega^{-1} \text{ s}$  para la curva C. El aumento de los valores de estas constantes, incrementa la contribución de la parte imaginaria de la impedancia, y si las constantes de tiempo (productos de capacitancia por resistencia) son muy similares, entonces los bucles se superponen. [16]

## 1.11. RUIDO ELECTROQUÍMICO (EN)

### 1.11.1 Definición

Ruido electroquímico es un término general para las fluctuaciones que se presentan en la corriente o potencial cuando ocurre un proceso electroquímico. Aunque el tratamiento teórico del fenómeno es incompleto, existen muchas aplicaciones útiles tanto en estudios científicos como en el seguimiento de la corrosión, en particular en fenómenos de tipo localizado, los cuales pueden ser difíciles de monitorear con otras técnicas.

Los instrumentos requeridos para realizar las mediciones son: dos electrodos nominalmente idénticos y un electrodo de referencia o un tercer electrodo nominalmente idéntico. Las lecturas de corriente o potencial contra tiempo se conocen como Series de Tiempo.

### 1.11.2 Terminología

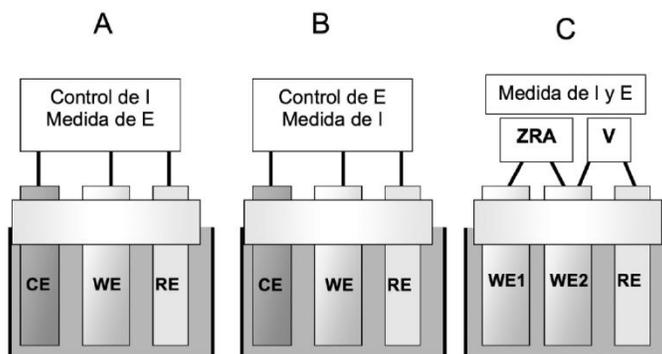
*Ruido del potencial:* es la fluctuación en el potencial de un electrodo con respecto a un electrodo de referencia a través del tiempo.

*Ruido de corriente:* es la fluctuación en la corriente de un electrodo o entre dos electrodos nominalmente idénticos a través del tiempo.

*Resistencia de ruido*: es una resistencia que es comparable a  $R_p$ , pero estimada desde los parámetros de ruido electroquímico. Si se mide el ruido en potencial y corriente, y se divide la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente se obtiene un valor con unidades de resistencia, que se conoce como resistencia de ruido  $R_n$ , valor muy similar y comparable con la  $R_p$  obtenida por los métodos anteriores.

### 1.11.3 Medición de ruido electroquímico

Existen tres configuraciones básicas mediante las cuáles se pueden obtener señales de ruido en potencial y corriente. Estas configuraciones se esquematizan en la figura 1.12, donde WE, WE1 Y WE2 son los electrodos de trabajo, preparados a partir de muestras del material que se desea estudiar. RE es el electrodo de referencia y CE, es el contraelectrodo o electrodo auxiliar.



**Figura 1.12** Configuraciones experimentales para la medida de ruido electroquímico: (A) Medida de E con control de I; (B) Medida de I con control de E; (C) Medida simultánea de I y E.

Configuración (A):

- Se obtiene el ruido de potencial en muestras polarizadas galvanostáticamente.
- Se impone una corriente constante y se registra la respuesta en potencial del sistema

Configuración (B):

- Se registra el ruido en corriente cuando la muestra es polarizada potencioestáticamente.
- Se imponen potenciales externos elevados para el análisis de tránsitos individuales de la señal de corriente.
- Es posible imponer el potencial que se necesite para inducir el mecanismo de corrosión deseado.

Configuración (C):

- Registra simultáneamente el ruido de corriente y el de potencial.
- Las señales de potencial y corriente obtenidas, suelen presentar amplitudes del orden de mV y  $\mu A$ .
- La señal de corriente que se registra corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo y se mide con un amperímetro de resistencia cero (ZRA), que mantiene los dos electrodos de trabajo a una diferencia de potencial despreciable.

- El ruido de potencial es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia. El RE empleado, puede ser un electrodo de referencia real o de la misma naturaleza que los electrodos WE1 y WE2. En general, se tiene menos error cuando se utiliza un electrodo de referencia real, como los electrodos comerciales de calomelanos.

Las configuraciones A y B son poco utilizadas, ya que no permiten la medida simultánea del ruido de corriente y potencial, y también porque provocan cambios respecto a los procesos de corrosión espontáneos del sistema estudiado. La configuración C es la más empleada, debido a que presenta la gran ventaja de no perturbar externamente el sistema, por lo que las señales obtenidas se deben a la corrosión espontánea del sistema. [13]

#### **1.11.4 Interpretación de la respuesta de Ruido Electroquímico [14]**

Examinación visual de las series de tiempo. Este es un método muy efectivo de detectar determinados datos, como aquellos generados durante la iniciación de picaduras o de corrosión por tensión. También es posible observar claras señales periódicas, las cuales pueden ser generadas durante la corrosión por picadura y se puede estimar la desviación estándar de la señal, simplemente observando el “ancho” de la señal. Se recomienda que la examinación visual de las series de tiempo sea siempre la primera parte del proceso de análisis de datos.

Análisis estadísticos. Diferentes procedimientos estadísticos se han utilizado para analizar series de tiempo de ruido electroquímico. Estos parámetros son: desviación estándar, media, varianza, el coeficiente de variación, el índice de localización, entre otros, que a continuación se definen.

- **Media.** Es el promedio de los valores de la series de tiempo del potencial y de la corriente. La media del potencial es el promedio del potencial de corrosión. No es generalmente considerada que forme parte en las mediciones de ruido, aunque forma parte de algunos parámetros usados para corrosión localizada. La media de la corriente usualmente se espera que sea (casi) cero cuando las mediciones de la corriente son entre dos electrodos nominalmente idénticos.

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad 1.17$$

- **Varianza.** Es la medida del promedio de la energía de AC en la señal y tiene unidades de V<sup>2</sup> o A<sup>2</sup> y usualmente es referida como energía de ruido. En términos generales se espera que la varianza de la corriente se incremente conforme la velocidad de corrosión del proceso aumenta. Caso contrario al potencial donde se espera que disminuya al aumentar la velocidad de corrosión.

$$m_{2,n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2 \quad 1.18$$

- **Desviación estándar.** Es la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es un poco más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho de banda en la serie de tiempo.

$$\sigma = m_{2,n}^{1/2} \quad 1.19$$

- **Desviación cuadrática media (rms).** El valor de rms es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o de la corriente. En términos prácticos es una medición de la energía disponible de la señal incluyendo el efecto de cualquier dc o media del potencial o corriente.

$$rms = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad 1.20$$

- **Índice de localización.** Es la desviación estándar del ruido de la corriente dividida por la raíz cuadrada media de la corriente (rms). Sus valores se encuentran entre 0 y 1. Se ha sugerido que el índice de localización (LI) puede ser utilizado para identificar el mecanismo del proceso de corrosión, así, cuando los valores de LI son cercanos a 1 se asume que es corrosión localizada, y cuando son cercanos a 0 corrosión uniforme.

$$LI = \frac{\sigma_i}{\sqrt{media_i^2 + \sigma_i^2}} \quad 1.21$$

Los valores del índice de localización pueden estar entre cero y uno, de acuerdo a la clasificación de la siguiente tabla:

**Tabla 1.4** Intervalos de valores IL para indicar el tipo de corrosión. [15]

<b>Índice de localización (LI)</b>	<b>Tipo de corrosión</b>
0.001 < LI < 0.01	Uniforme
0.01 < LI < 0.1	Mixta
0.1 < LI < 1	Localizada

### **1.11.5 Análisis espectral**

Se puede obtener mayor información calculando la energía presente en la señal como función de la frecuencia, la gráfica de energía contra frecuencia se conoce como “Espectro de energía”, y el proceso de determinar esta gráfica se conoce como “espectros de densidad de energía” (PDS). Las unidades que tiene son V<sup>2</sup>/Hz o A<sup>2</sup>/Hz. No existe ningún método estándar para determinar el espectro de densidad de energía para una determinada serie. Existen muchas maneras de determinar este espectro pero dos son comúnmente usadas en estudios de ruido: Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de Máxima Entropía (MEM) (Fig. 1.13). [17]

# *CAPÍTULO 2*

## 2. Procedimiento experimental

Para realizar los ensayos electroquímicos se expusieron tres placas de aluminio AA2024-T3 en solución de NaCl al 0.1 molar. Estas fueron previamente recubiertas con el sistema híbrido Sol Gel, dos de las cuales fueron dopadas con hidrotalcita al 1 % y 5 % respectivamente. Usando las técnicas electroquímicas de impedancia (EIS) y ruido (EN), se tomaron los datos correspondientes inmediatamente después de haber sumergido las placas y posteriormente para tiempos de exposición de una hora, tres días y diez días respectivamente.

### 2.1. Preparación de recubrimiento híbrido Sol Gel

El recubrimiento híbrido Sol Gel requirió de la preparación de dos soluciones, que fueron combinadas para obtener una tercera solución como producto final.

Los materiales y reactivos para la solución 1 son: vaso de precipitados de 25 ml, agitador magnético (Fig.2.1), etiloacetoacetato, TPOZ (70 % en 2-propanol) (solución de zirconio IV propóxido al 70 % en propanol, refrigerado) y solución de ácido nítrico al 0.1 M.



Fig. 2.1 Agitador magnético.

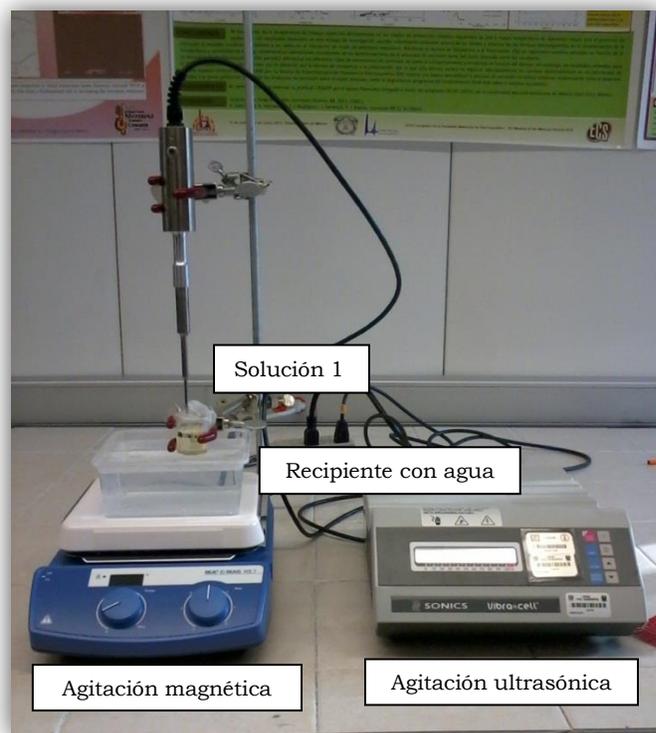


Figura 2.2 Preparación de solución 1.

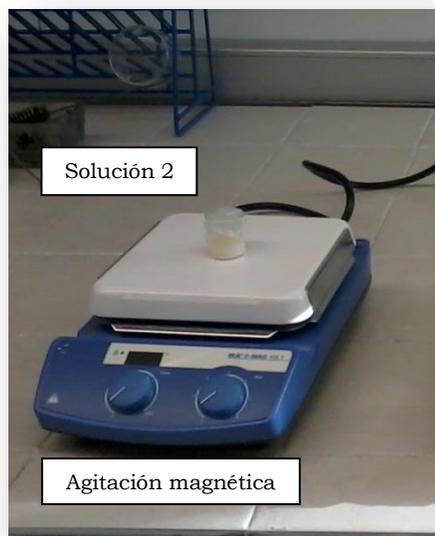
La preparación de la solución 1 comenzó colocando en el vaso de precipitados el agitador magnético junto con solución de etiloacetoacetato. Se agregó el reactivo de TPOZ con una pipeta plástica. El vaso de precipitados se cubrió con parafilm mientras que la solución se sometió veinte minutos a agitación magnética.

Concluido este periodo, y sin suspender la agitación magnética, la solución se sometió a agitación ultrasónica, agregando 0.5 ml de agua ácida en la punta del agitador ultrasónico. El tiempo de agitación, tanto magnética como ultrasónica fue de 90 minutos, cuidando que la temperatura de la solución no sobrepasara los 50 °C. Esto

se logró poniendo en contacto la base del vaso de precipitados con agua contenida en un recipiente plástico. El arreglo final se observa en la Figura 2.2.

En el tiempo de agitación de la solución 1 fue necesario preparar la solución 2. Los materiales y reactivos para esta solución son: vaso de precipitados de 25ml, agitador magnético (Fig. 2.1), 2-propanol, GPTMS-(3-glicidoxipropil)-trimetoxisilano (GLYMO) y solución de ácido nítrico al 0.1M.

La preparación de la solución 2 comenzó colocando en el vaso de precipitados el agitador magnético junto con la solución de 2-propanol. Se agregó GPTMS-(3-glicidoxipropil)-trimetoxisilano con una pipeta plástica junto con agua ácida. El vaso de precipitados se cubrió con parafilm y la solución se sometió a agitación magnética durante una hora. El arreglo final se observa en la Figura 2.3.



**Figura 2.3** Preparación de solución 2.

Finalmente se cambió la punta del agitador ultrasónico de la solución 1 a la solución 2, y con una pipeta plástica, gota a gota se agregó la solución 1 en la 2. Mezclando ambas soluciones, se sintetizó y generó la solución 3, la cual fue sometida a agitación magnética y ultrasónica durante una hora. Al concluir este procedimiento, se tuvo como producto final el recubrimiento híbrido Sol Gel (Fig. 2.4).

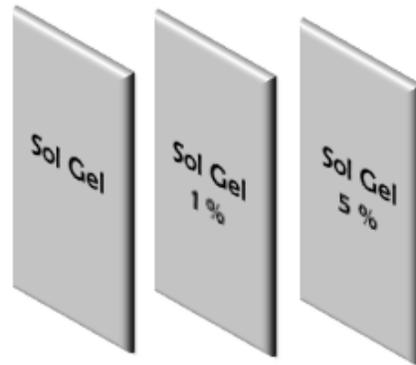


**Fig. 2.4** Solución 3: recubrimiento híbrido Sol Gel.

Para la preparación del recubrimiento híbrido Sol Gel dopado con hidrotalcita al 1% y 5% respectivamente, se sumaron los mililitros de los reactivos usados tanto en la solución 1 como en la solución 2 y del total obtenido se calculó el 1% o el 5% en peso según se requirió. Este porcentaje representó la cantidad en gramos de hidrotalcita que se agregó a la solución 1, para después continuar con los pasos descritos anteriormente hasta obtener la solución 3.

## **2.2 Preparación de las placas de aluminio AA2024-T3 para la deposición del recubrimiento híbrido Sol Gel**

El recubrimiento híbrido Sol Gel, como se describió con anterioridad, se depositó en tres placas de aluminio AA2024-T3, dos de ellas dopadas al 1% y 5% de hidrotalcita respectivamente. Las dimensiones de las placas fueron de 5 cm de largo, 2.3 cm de ancho y 3 mm de espesor (Fig.2.5).



**Fig. 2.5** Placas de AA2024-T3 recubiertas.

Fue necesario un proceso de limpieza en las placas previo a la deposición del recubrimiento híbrido Sol Gel. El proceso comenzó con el lijado de las mismas, abarcando ambas caras y los cantos, con una lija de agua 220. El lijado se hizo en dirección vertical y sin ejercer demasiada presión sobre la placa, ya que esto podría provocar surcos, haciendo que la distribución del recubrimiento no fuera homogénea.

Posteriormente, las tres placas de aluminio fueron sumergidas en un vaso de precipitados con una solución 50% alcohol y 50% agua. El vaso de precipitados se llevó a un baño de ultrasonido, con dos terceras partes de agua. Este proceso duró nueve minutos.

Concluido el baño de ultrasonido, las placas fueron retiradas del vaso de precipitados y enjuagadas con agua tridestilada. Con un secador de aire frío a presión, cada una de las placas fue secada de inmediato para minimizar las reacciones de óxido-reducción que ocurren rápidamente sobre el aluminio.

Una vez terminada esta etapa de limpieza, se procedió a la deposición del recubrimiento híbrido Sol Gel sobre cada placa, mediante inmersión. Para ello, se utilizó el dispositivo **Dip Coater** de la marca *Nadetch Innovations*. Este dispositivo agarró la placa y la sumergió en el vaso de precipitados con la solución Sol Gel durante un lapso de 90 segundos. Los parámetros correspondientes al tiempo de inmersión, velocidad de caída, posición inicial y posición final de la placa, son introducidos en el software del dispositivo Dip Coater y guardados en la computadora, haciendo así, repeticiones del proceso para cada placa. Los parámetros se muestran en la tabla 2.1, así como el arreglo del dispositivo Dip Coater (Fig. 2.6).

**Tabla 2.1** Parámetros introducidos en el software del dispositivo Dip Coater.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Tiempo de inmersión	90 s
Velocidad de caída	100 mm/min
Velocidad de inmersión	100 mm/min
Posición inicial	50 mm
Posición final	118 mm



**Fig. 2.6** Inmersión de la placa de AA2024-T3, en la solución Sol Gel mediante el dispositivo Dip Coater.

Después del proceso de inmersión, las placas se secaron al aire (temperatura ambiente) en un lapso de 15 minutos. El proceso de secado concluyó después de 150 minutos. Los primeros 5 minutos la mufla alcanza una temperatura de 25 °C, que permaneció constante durante 20 minutos, después en un lapso de 35 minutos alcanzó una temperatura de 110 °C que permaneció constante por 90 minutos, completando así el proceso de reticulación total.

### **2.3 Exposición en medio corrosivo, de las placas de aluminio AA2024-T3 con recubrimiento híbrido Sol Gel**

Las tres placas de aluminio AA2024-T3 con recubrimiento híbrido Sol Gel, fueron expuestas a una solución corrosiva de 0.1M de NaCl, la cual fue preparada con 5.8 g de NaCl disueltos en un litro de agua destilada, estas cantidades fueron calculadas de acuerdo al siguiente desarrollo:

$$M = \frac{m}{V(P.M)} \quad 2.1$$

Donde:

**M** = molaridad

**m** = masa

**V** = volumen

**P.M** = peso molecular

De la ecuación 2.1, se despeja el término **m**, para determinar la cantidad de NaCl que debe ser colocada en un litro de agua destilada (**V**), obteniendo así la ecuación 2.2.

$$m = M V (P.M) \quad 2.2$$

Los pesos moleculares del sodio y del cloro son 23 g/mol y 35 g/mol respectivamente. La suma de ambos se sustituye en el término **P.M** de la ecuación 2.2, es decir, 58 g/mol.

Debido a que se requirió una concentración del 0.1 molar este valor se sustituyó en el término **M** de la ecuación 2.2. El resultado final, al sustituir todos los valores en la ecuación 2.2, fue la cantidad en gramos de NaCl para una solución al 0.1 molar.

$$m = \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) (1 \text{ l}) \left(58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 5.8 \text{ g} \quad 2.3$$

El arreglo para la exposición de cada placa al medio corrosivo, se muestra en la figura 2.7, donde un embudo plástico es adherido a la placa con silicón, con lo cual se delimitó el área de exposición a 1 cm<sup>2</sup> y al mismo tiempo funcionó como contenedor de la solución de 0.1 M de NaCl. Cada embudo se cubrió con parafilm para evitar la evaporación de la solución corrosiva.

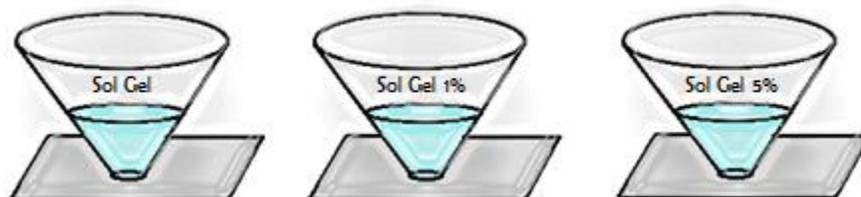


Fig. 2.7 Placas de aluminio AA2024-T3 con recubrimiento híbrido Sol Gel, expuestas a la solución corrosiva de 0.1M de NaCl

#### 2.4 Ruido electroquímico.

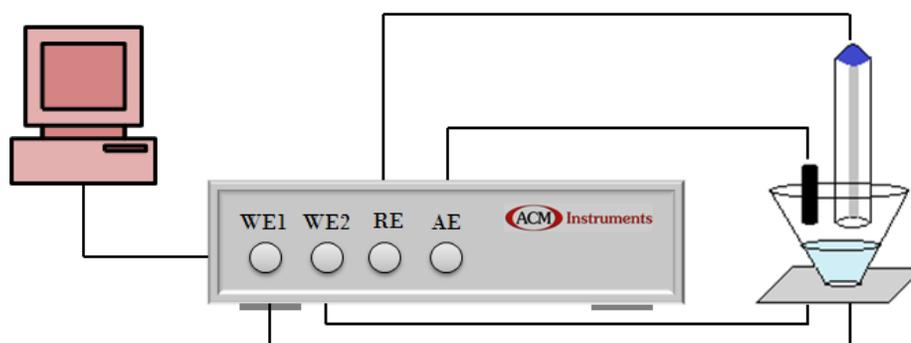


Fig. 2.8 Arreglo experimental entre la placa AA2024-T3 recubierta con sol gel y expuesta a la solución NaCl al 0.1 Molar y el equipo de medición de ruido electroquímico ACM Instruments.

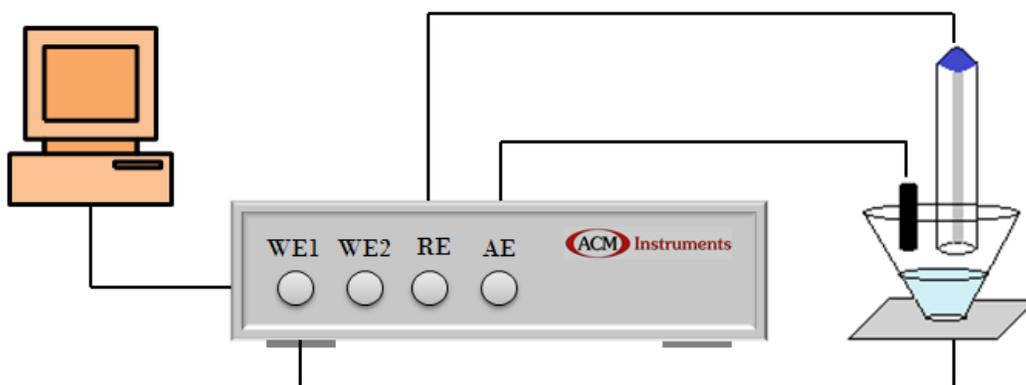
El dispositivo utilizado para la adquisición de datos de ruido electroquímico, fue un **ACM Instruments**, modelo *GillAC*.

El equipo ACM Instruments, es controlado por el software Gill AC Serial no 1670 Sequencer y se conectó al arreglo de placa con embudo que contuvo la solución corrosiva, como se muestra en la figura 2.8.

Los electrodos de trabajo 1 y 2 (WE1 y WE2, working electrode) se cortocircuitaron y se conectaron a la placa de aluminio AA2024-T3 recubierta. El electrodo de referencia se conectó a la terminal de RE (reference electrode) del equipo junto con una barra pequeña de grafito conectada a la salida AE (auxiliar electrode) del equipo. El electrodo de referencia, así como la barra de grafito estuvieron parcialmente sumergidos en la solución de 0.1M de NaCl, procurando que no hubiera contacto entre ambos.

El comportamiento de cada placa se investigó durante 24 días con 5 mediciones en total. Cada medición contuvo 2048 puntos, registrando valores de potencial y corriente simultáneamente a un intervalo de adquisición de datos de 0.5 segundos por cada punto. Las horas de lecturas a partir del tiempo de inmersión fueron: 1.72 horas entre la primera y segunda lectura, 71.53 horas entre la segunda y tercera lectura, 239.63 horas entre la tercera y cuarta lectura y 264.98 horas entre la cuarta y quinta lectura.

## 2.5 Impedancia electroquímica



**Fig. 2.9** Arreglo experimental entre la placa AA2024-T3 recubierta con sol gel y expuesta a la solución NaCl al 0.1 Molar y el equipo de medición de impedancia electroquímica ACM Instruments.

El equipo utilizado para la adquisición de datos de impedancia electroquímica, fue el mismo que para el de ruido electroquímico con las características ya mencionadas en el apartado anterior.

A diferencia del arreglo experimental para ruido electroquímico, se conectó únicamente el electrodo de trabajo 1 (WE1) a la placa de aluminio AA2024-T3 recubierta. El electrodo de

referencia se conectó a la misma terminal de RE del equipo con la misma barra pequeña de grafito conectada a la salida del AE del equipo (Fig. 2.9).

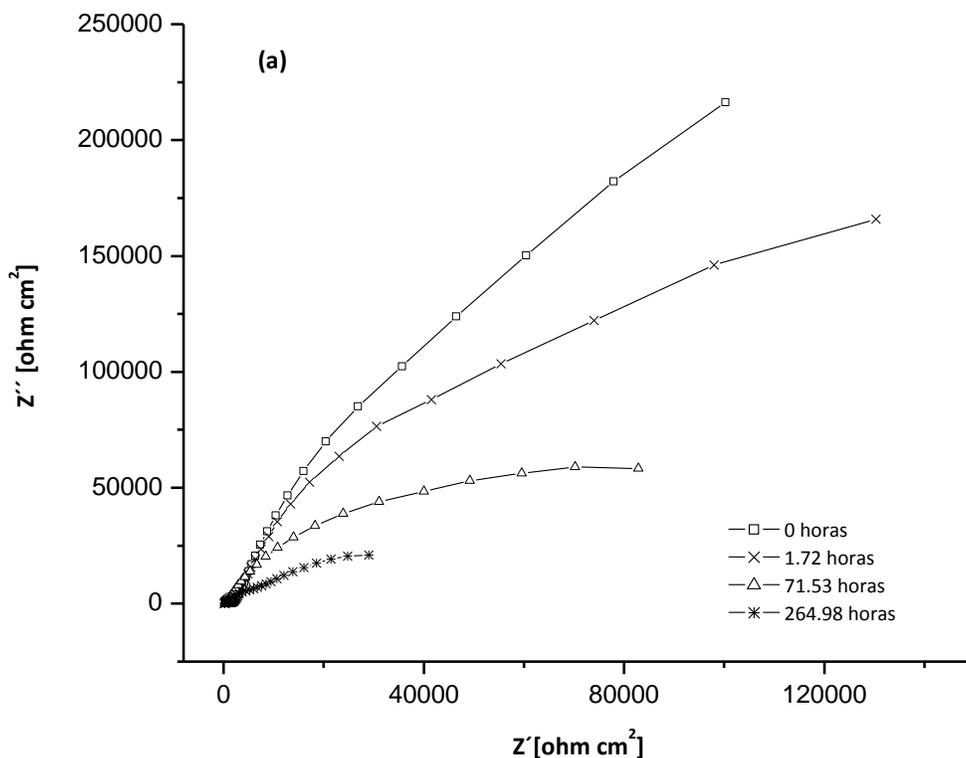
El comportamiento de cada placa se investigó durante 24 días con 5 mediciones totales. Cada una tuvo 51 puntos. Las frecuencias de barrido fueron de 10000 Hz hasta 0.1 Hz con una amplitud de onda de 10 mV (RMS) a potencial de circuito abierto. Los intervalos de tiempo entre las pruebas son las mismas descritas para la técnica de ruido electroquímico.

# *CAPÍTULO 3*

### 3. Resultados

#### 3.1 Impedancia electroquímica

Para cada una de las placas de aluminio AA2024-T3 recubiertas con Sol Gel, se obtuvieron los diagramas de Nyquist y Bode mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En cada uno de los diagramas que a continuación se presentan, se grafican las cinco mediciones realizadas a partir del tiempo de inmersión de la placa en la solución corrosiva en NaCl al 0.1 molar. Estas cinco mediciones corresponden a tiempo inicial (0 horas), para posteriormente medir en los lapsos de tiempo de 1.72 horas, 71.53 horas y 264.98 horas.



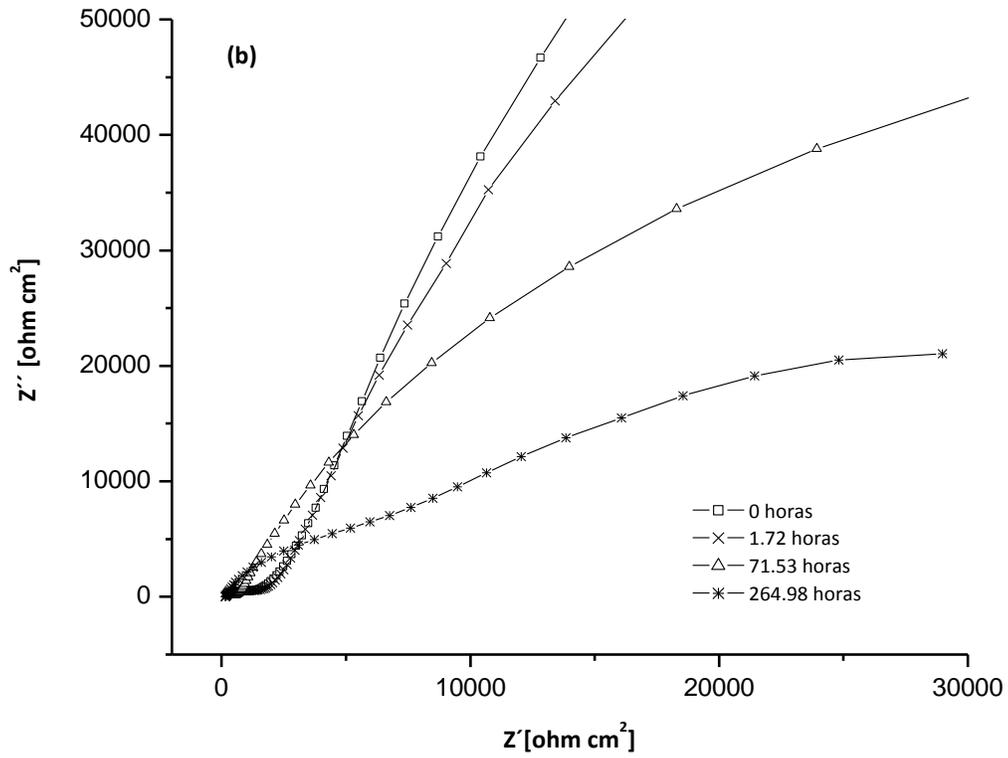
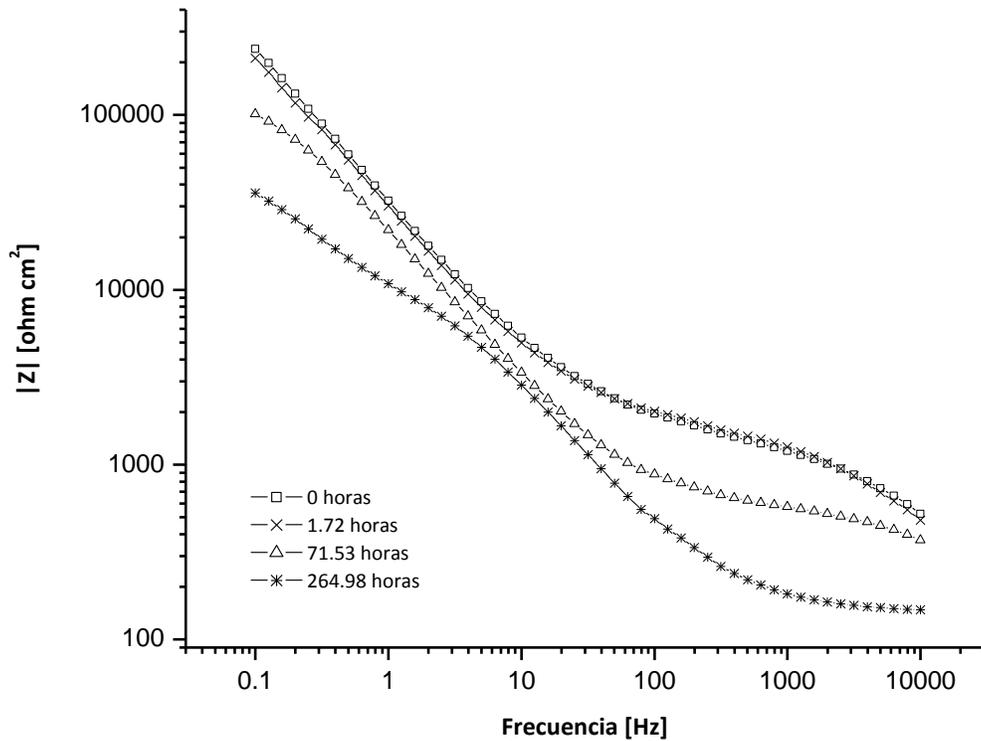


Fig. 3.1.1 Diagramas de Nyquist de placa recubierta con Sol Gel. (a) Rango total de frecuencias (b) Altas frecuencias.



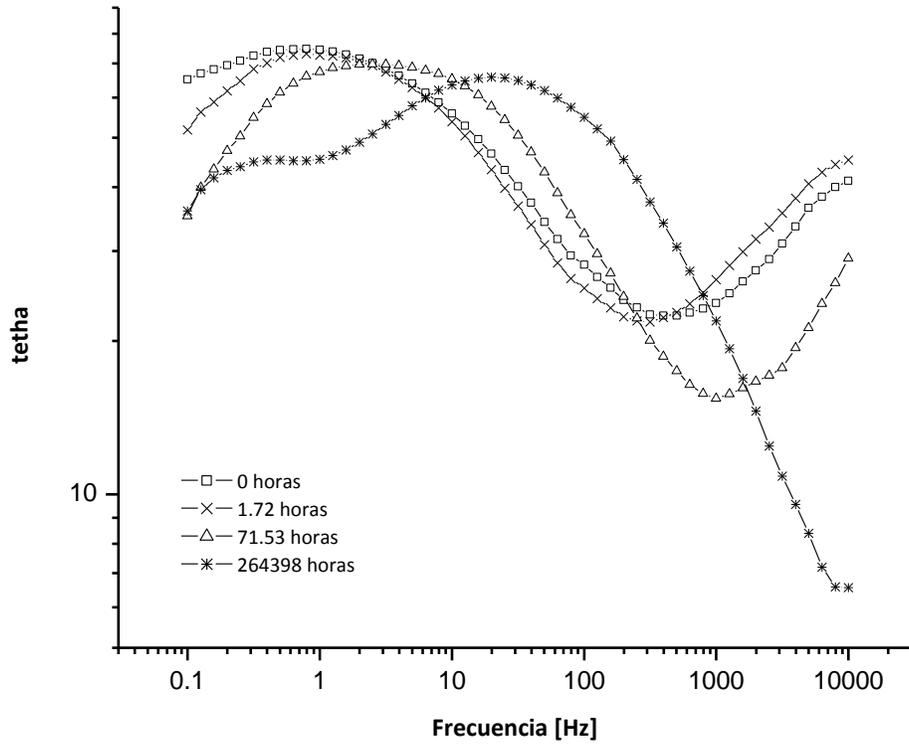
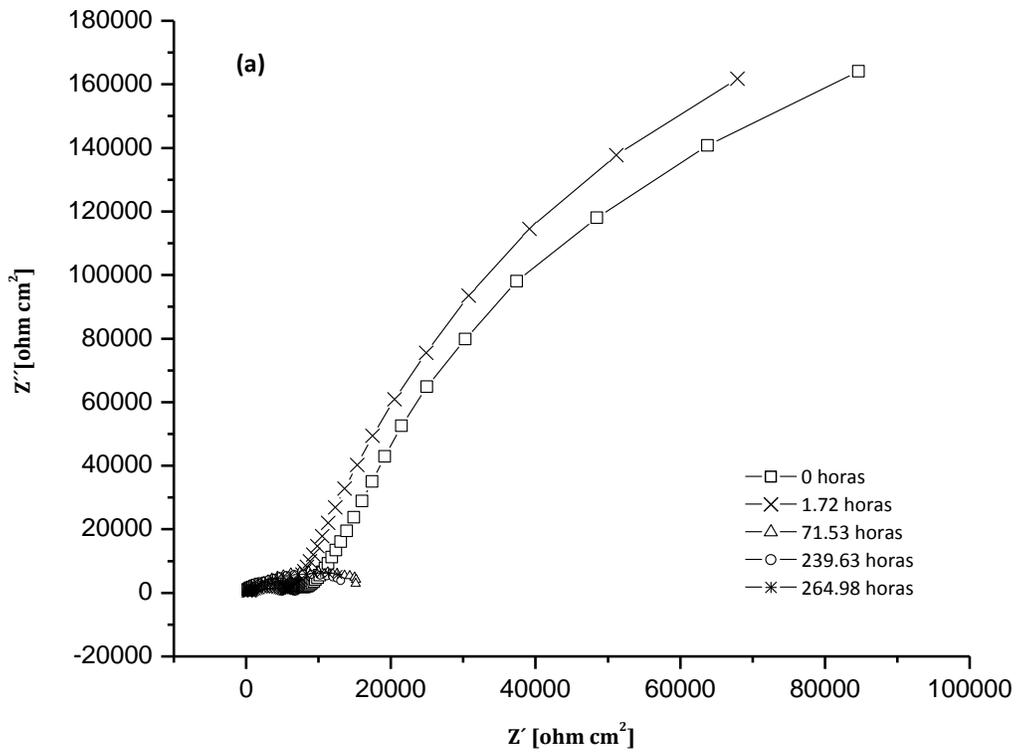


Fig. 3.1.2 Diagramas de Bode de placa recubierta con Sol Gel.



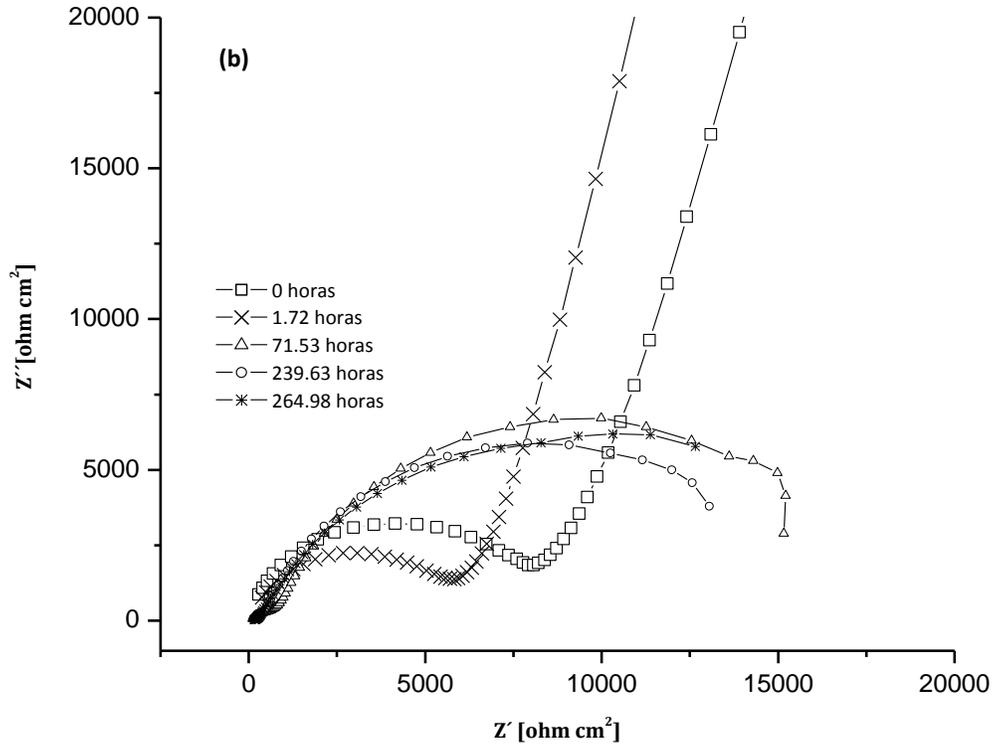
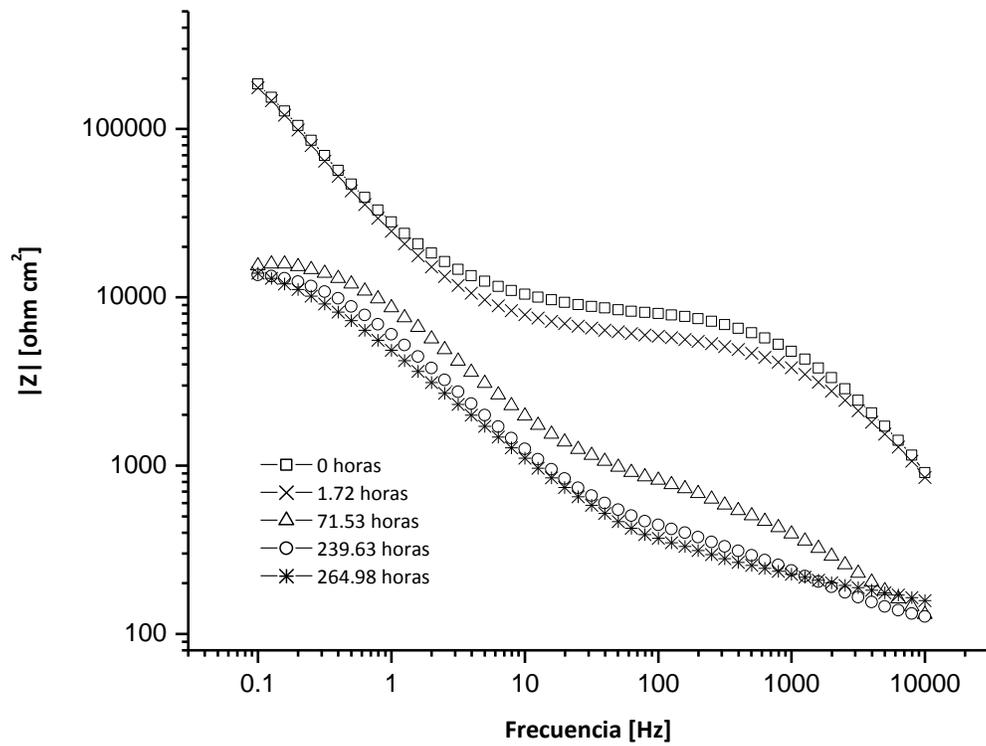


Fig. 3.1.3 Diagramas de Nyquist de la placa recubierta con Sol Gel al 1% de hidrotalcita. (a) Rango total de frecuencias (b) Altas frecuencias.



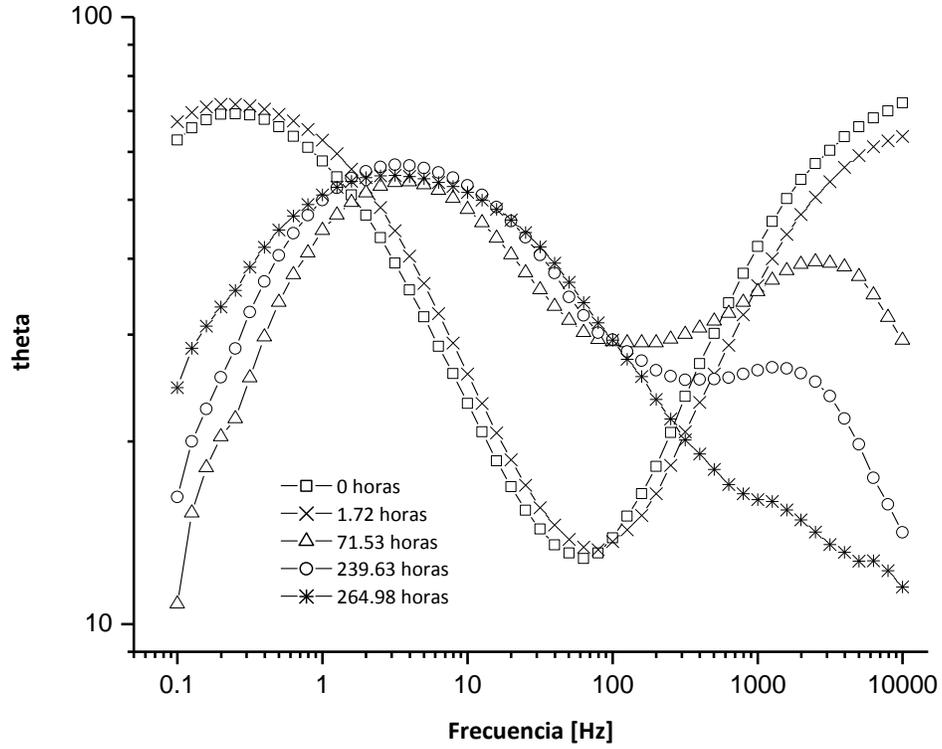
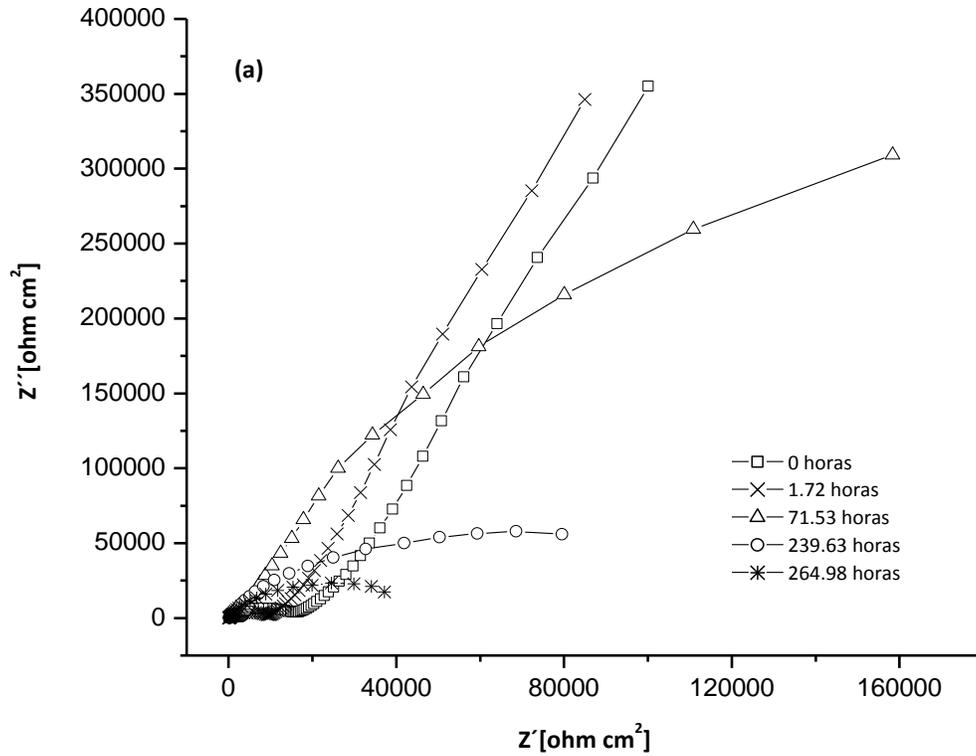


Fig. 3.1.4 Diagramas de Bode de la placa recubierta con Sol Gel al 1% de hidrotalcita.



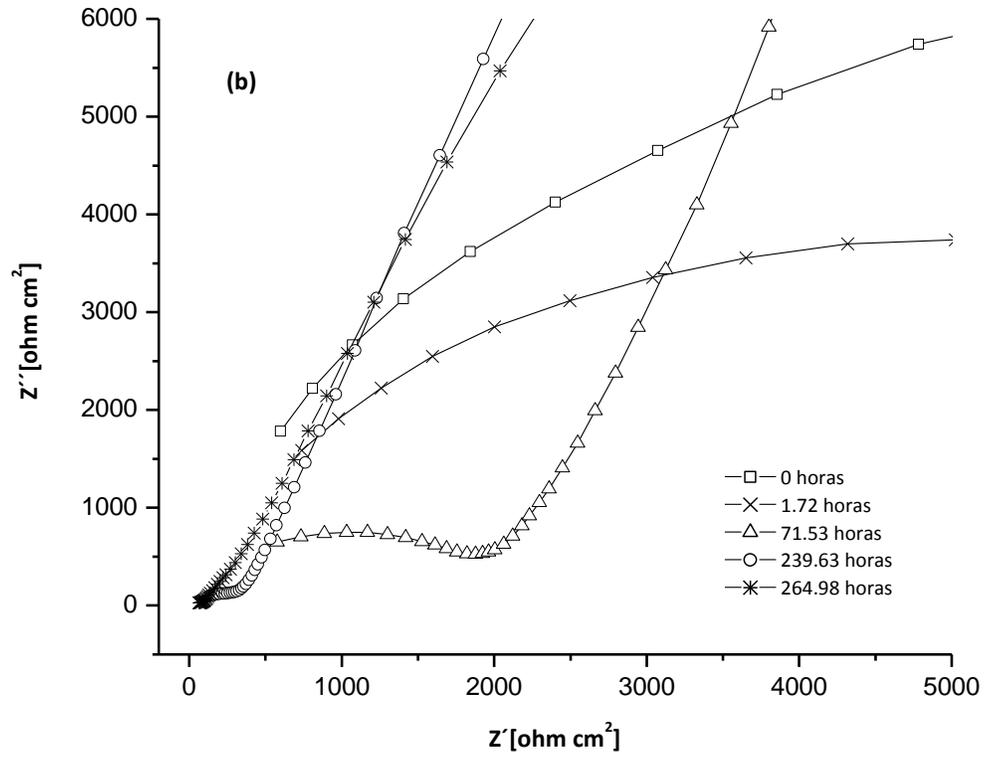
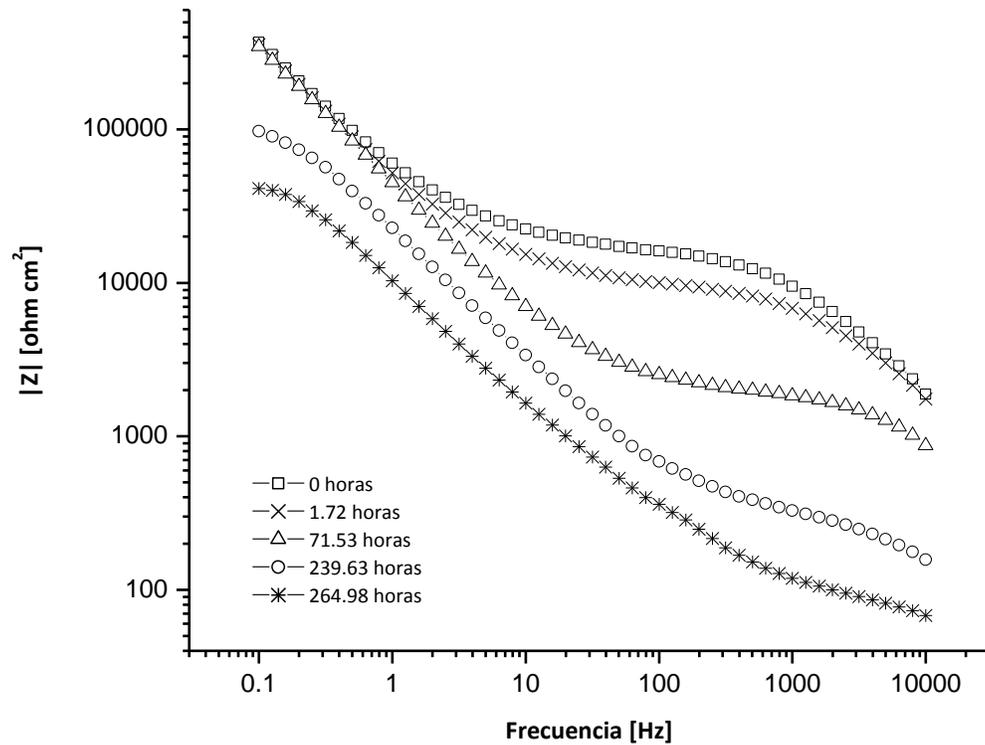
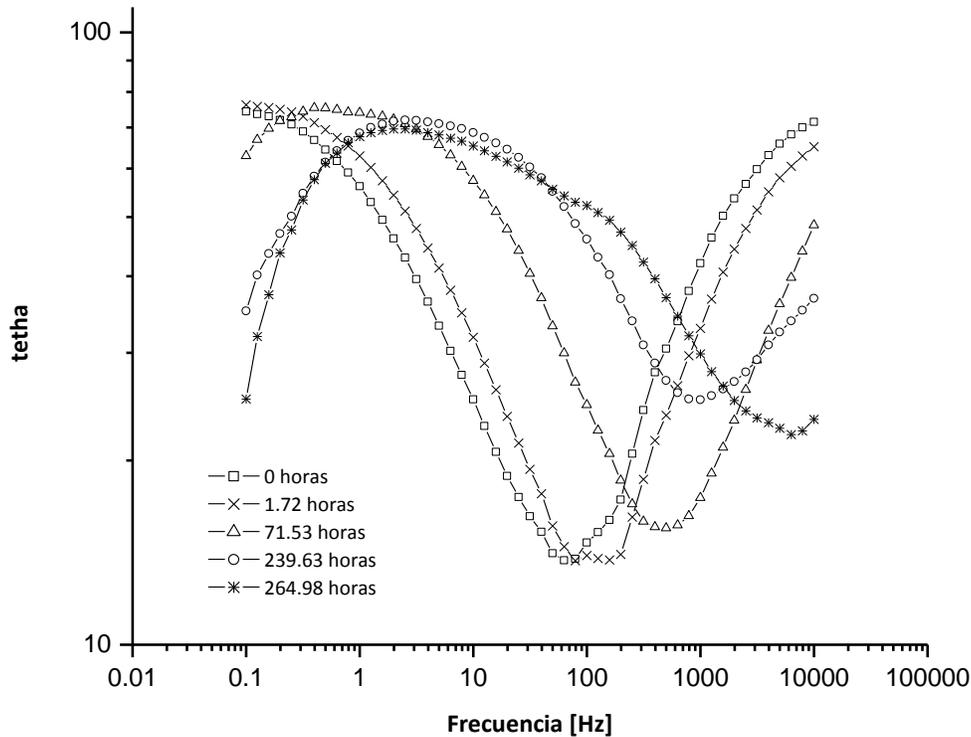


Fig. 3.1.5 Diagramas de Nyquist de la placa recubierta con Sol Gel al 5% de hidrotalcita (a) Rango total de frecuencias (b) Altas frecuencias.

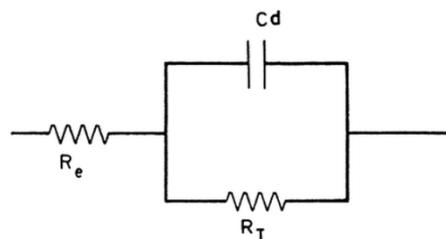




**Fig. 3.1.6** Diagramas de Bode de la placa Sol Gel recubierta al 5% de hidrotalcita.

Para analizar los diagramas anteriores, es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito equivalente, que es una hipotética combinación de elementos eléctricos que tienen un comportamiento similar al electrodo de estudio.

El modelo de Randles (Fig. 3.1.7), es el circuito equivalente que simula un sistema electroquímico, mediante una resistencia de transferencia de carga ( $R_T$ ), que informa del proceso de corrosión, en paralelo con un capacitor ( $C_d$ ), que simula la doble capa electroquímica. Finalmente, en serie incluye la resistencia de la solución corrosiva ( $R_e$ ) tal y como se reporta la literatura [14].



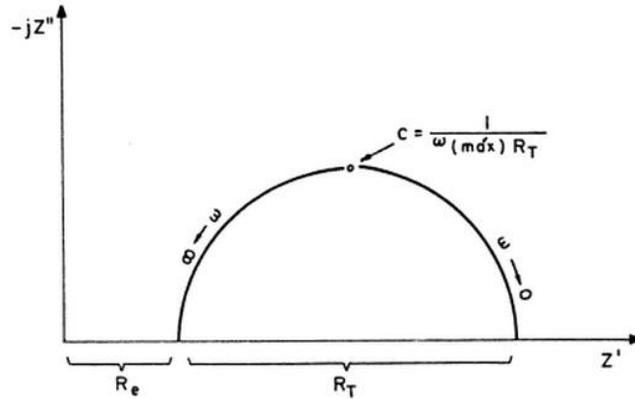
**Fig. 3.1.7** Modelo de Randles de un sistema electroquímico.

En la figura 3.1.8 se muestra el diagrama de Nyquist que describe el circuito de Randles. Es posible demostrar que el diámetro de la semicircunferencia resulta ser  $R_T$ . El punto de intersección de la misma con el eje real a frecuencias elevadas, equivale a  $R_e$ .

La frecuencia  $\omega_{max}$  a la cual la semicircunferencia alcanza el punto más alto en el eje imaginario, está dada por:

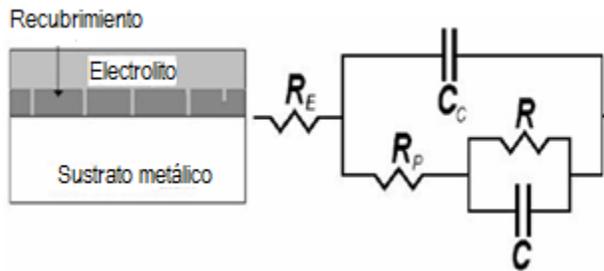
$$\omega_{max} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_T C_d} \dots (a)$$

Siendo  $\tau$  la constante de tiempo del sistema, permitiendo así, calcular la capacidad de la doble capa electroquímica  $C_d$ .



**Fig 3.1.8** Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de Randles.

En nuestro caso de estudio, los resultados de los diagramas de Nyquist y Bode (figuras 3.1.1 a 3.1.6) se ajustaron con el circuito equivalente más utilizado en caso de una interfase electrodo con recubrimiento/electrolito, con elementos resistivos y capacitivos conectados en paralelo [16]:



**Fig. 3.1.9** Circuito equivalente de una interface electrodo con recubrimiento/electrolito.

Donde  $R_s$  corresponde a la resistencia de la solución corrosiva, es decir, el NaCl al 0.1 molar.  $R_{coat}$  y  $C_{coat}$  representan el comportamiento resistivo y capacitivo respectivamente de la capa aislante de recubrimiento Sol Gel. El circuito paralelo  $R_{corr}/C_{dl-T}$  representa la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa del sustrato metálico que se encuentra en contacto directo con el electrolito, es decir, el comportamiento electroquímico de la placa de AA2024-T3 expuestas al NaCl al 0.1 molar.

En las figuras 3.1.1 a 3.1.6, especialmente en los diagramas de Bode con theta en el eje de las ordenadas, se observan semicircunferencias a altas frecuencias, para cada una de las cinco mediciones realizadas en el periodo de pruebas. Cada semicircunferencia representa el

comportamiento del recubrimiento Sol Gel, con su respectiva constante de tiempo asociada, siendo posible calcular  $R_{coat}$  y  $C_{coat}$ .

En el lado izquierdo del diagrama, es decir a bajas frecuencias, se observan otro tipo de semicircunferencias, para cada una de las mediciones realizadas en el periodo de pruebas. Cada semicircunferencia representa el comportamiento del metal en contacto con el electrolito, con su respectiva constante de tiempo asociada. A pesar de que el rango en frecuencia no alcanza a describir por completo la semicircunferencia del sustrato metálico, es posible calcular  $R_{corr}$  y  $C_{dl-T}$ , extrapolando los puntos experimentales sobre la circunferencia hasta la intersección con el eje  $Z'$ .

Los cálculos y el ajuste de datos experimentales con el circuito, se realizó con el software comercial ZView [18], obteniendo así los valores de las resistencias y capacitancias en cada una de las cinco mediciones realizadas en las placas de aluminio, con los diferentes tipos de recubrimiento Sol-Gel. A continuación se muestra el comportamiento de estos elementos eléctricos a lo largo del tiempo:

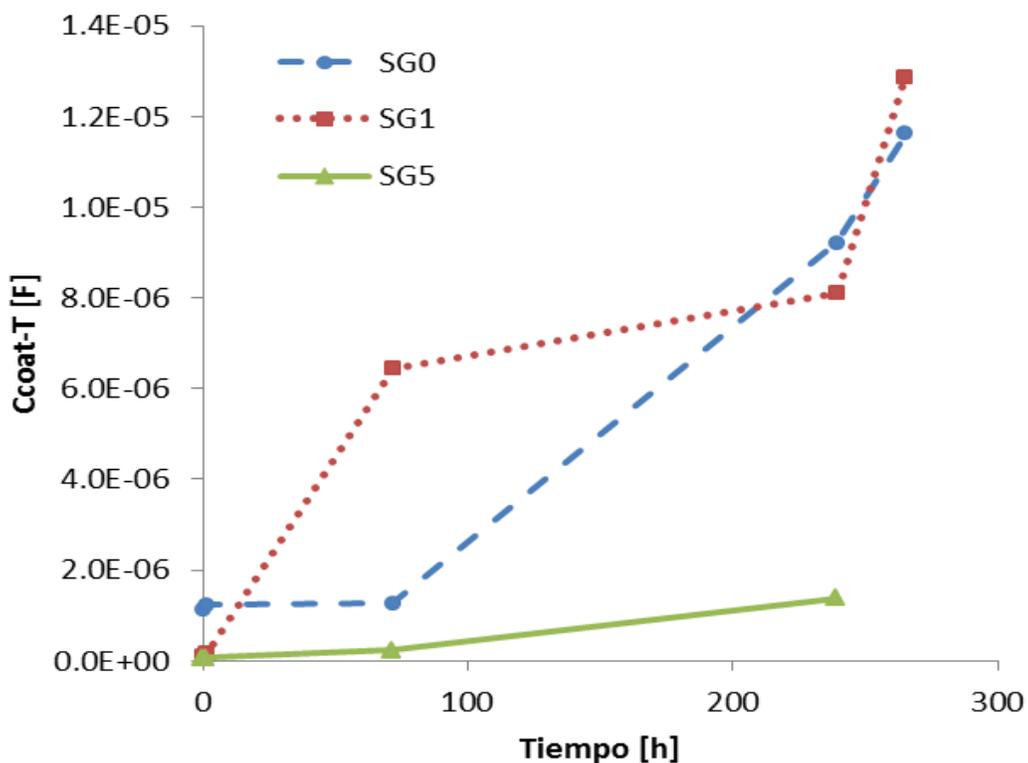


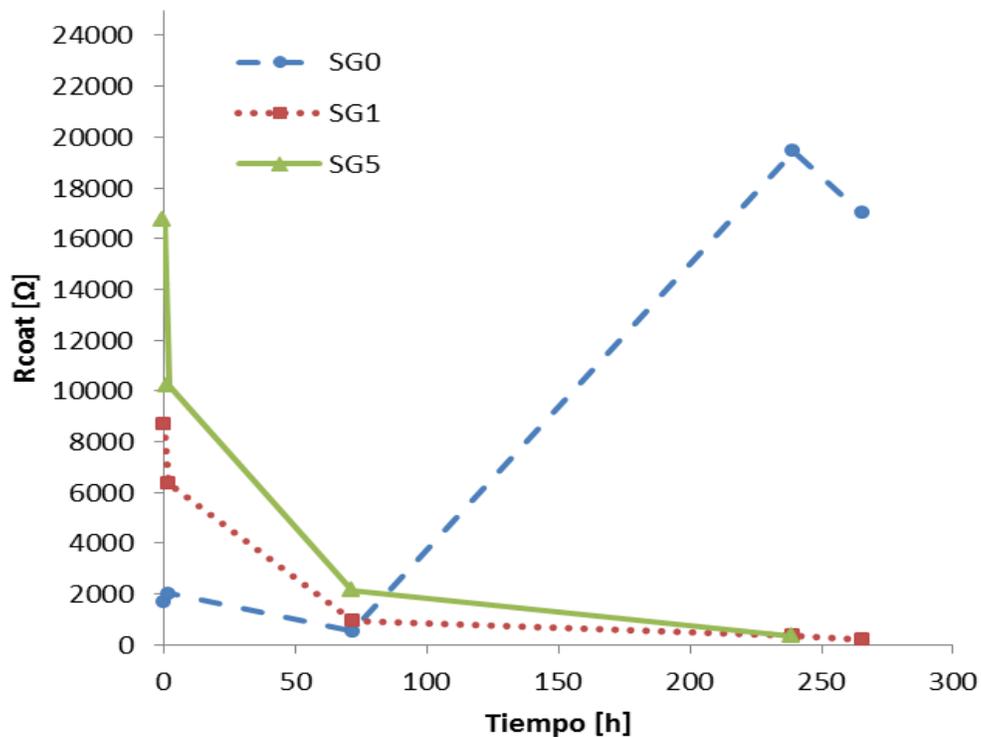
Fig. 3.1.8 Comportamiento capacitivo de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel a lo largo del tiempo.

**Tabla 3.1.1** Valores de capacitancia de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, graficados en Fig. 3.1.8.

Tiempo [h]	Ccoat-T [F]		
	SG0	SG1	SG5
0	1.1172E-06	1.0138E-07	4.5063E-08
1.67	1.229E-06	1.6696E-07	6.7514E-08
71.58	1.2683E-06	6.4374E-06	2.2581E-07
239.25	9.2035E-06	8.1132E-06	1.3836E-06
265.32	1.1612E-05	1.2865E-05	1.13E-05

En la gráfica se observa un comportamiento ascendente en el valor de las capacitancias asociadas a los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel. El Ccoat se interpreta como la absorción de la solución corrosiva en el recubrimiento, por lo que en un lapso de tiempo, la capacitancia del recubrimiento tiende a ser la misma que la de la solución acuosa, evidenciando así el deterioro de la capa protectora de Sol Gel.

Se esperaría que los valores del Ccoat para los recubrimientos dopados con hidrotalcita, tanto al 1% como al 5% fueran menores que en el Sol Gel sin dopar, ya que la hidrotalcita tiene una alta capacidad de intercambio aniónico que le permite absorber las especies agresivas en disolución y así retrasar el acceso de las mismas a la intercara metal/recubrimiento [19]. Lo anterior se cumple para el Sol Gel dopado al 5% (SG5) como se observa en la Fig. 3.1.8, ya que las especies agresivas son absorbidas por la hidrotalcita antes de llegar a la capa protectora, interrumpiendo así, la tendencia del valor de la capacitancia del recubrimiento de llegar al valor de capacitancia de la solución corrosiva. Sin embargo, se presenta una gran similitud en las líneas de tendencia de Sol Gel sin dopar (SG0) y Sol Gel dopado al 1% (SG1), e inclusive algunos valores de capacitancia de Sol Gel al 1% son mayores que los de Sol Gel sin dopar, por lo que la hidrotalcita no resulta ser tan efectiva en determinados momentos. Este comportamiento puede deberse a una distribución no homogénea de los aglomerados de hidrotalcita en la placa metálica, que dejan zonas de la misma, considerablemente desprotegidas con respecto a otras. Otro factor que puede influir, es el acabado superficial de la placa de aluminio, ya que ésta, al ser lijada con una lija de agua comercial en el proceso de limpieza, pudo dejar surcos muy profundos que dificultaron la deposición del recubrimiento Sol Gel sobre todo con los aglomerados.



**Fig. 3.1.9** Comportamiento resistivo de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel a lo largo del tiempo.

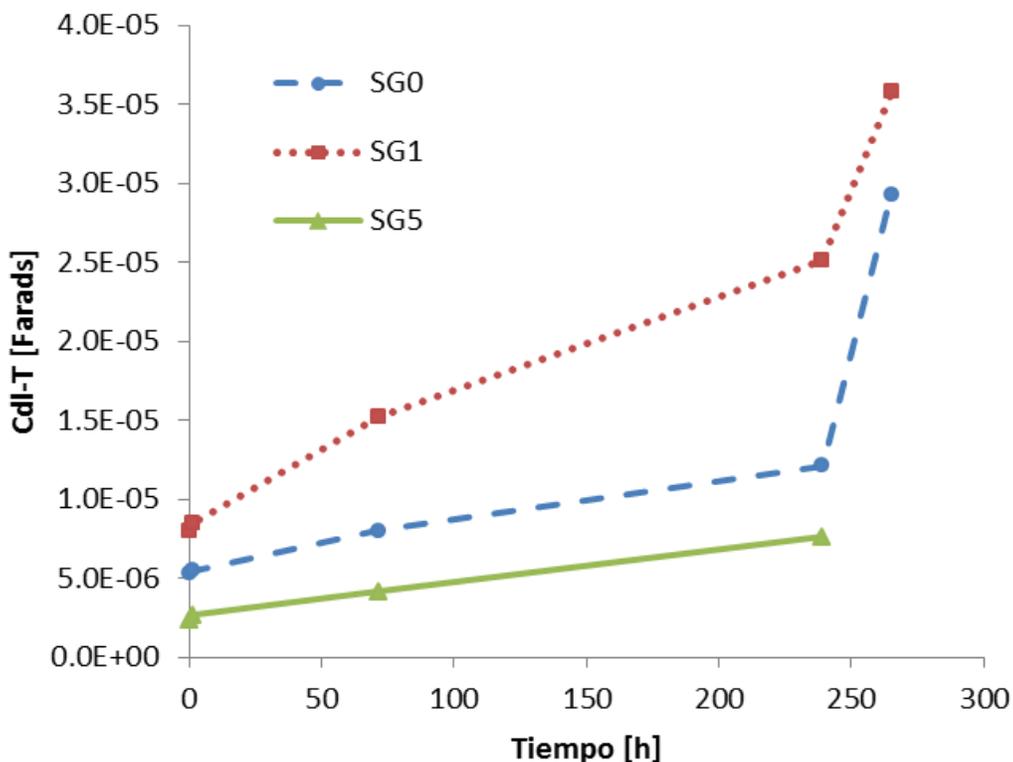
**Tabla 3.1.2** Valores de resistencia de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, graficados en Fig. 3.1.9.

	Rcoat [Ω]		
Tiempo [h]	SG0	SG1	SG5
0	1709	8678	16752
1.67	2015	6370	10214
71.58	535.6	968.5	2142
239.25	19454	375	344
265.32	17005	182.8	654.7

Del análisis de la figura 3.1.8, se observó que el recubrimiento con menor deterioro fue el Sol Gel dopado al 5% de hidrotalcita, lo cual se confirma con los valores de la resistencia del recubrimiento Rcoat tal y como se observa en la Fig. 3.1.9, donde su curva de comportamiento (SG5) queda por encima de la curva correspondiente al Sol Gel dopado al 1% de hidrotalcita (SG1).

La curva correspondiente a Sol Gel sin dopar (SG0-Fig. 3.1.9), tiene un comportamiento errático, ya que la resistencia del recubrimiento está aumentando y decreciendo constantemente e incluso en la parte final pareciera que la resistencia es mucho mayor que la resistencia del Sol Gel al 1% y 5% respectivamente. Sin embargo, la curva SG0 deja ver que el ataque al recubrimiento Sol Gel fue muy agresivo, ya que la corrosión se extendió a tal grado, que traspasó la capa protectora y se comenzó a formar una capa de óxido por encima del Sol Gel al final del ensayo, es decir, la curva SG0, posiblemente indica que se está midiendo tanto la resistencia de la capa de óxido como del

recubrimiento Sol Gel deteriorado. Cabe recordar que los óxidos son no conductores y por lo general muy resistivos, por lo que el pico a 240 horas puede reflejar esta situación.



**Fig. 3.1.10** Comportamiento capacitivo del aluminio expuesto a la solución corrosiva a lo largo del tiempo, para los diferentes tipos de recubrimientos Sol Gel.

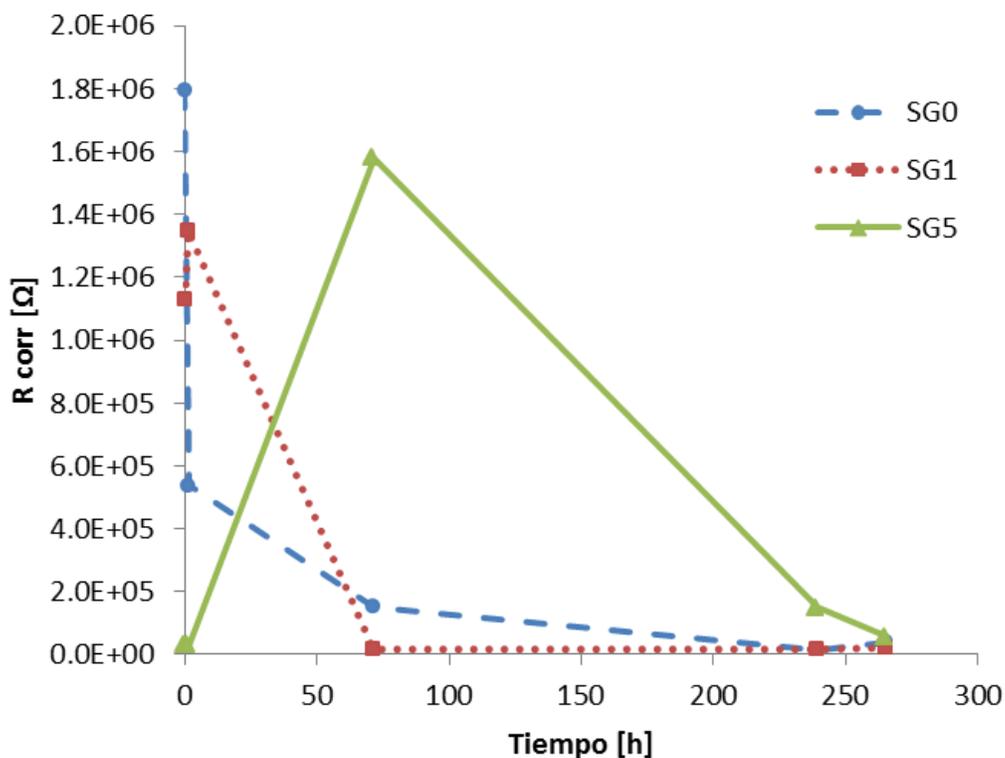
**Tabla 3.1.3** Capacitancias del aluminio recubierto con los diferentes tipos de Sol Gel, graficadas en Fig. 3.1.10.

Tiempo [h]	Cdl-T [F]		
	SG0	SG1	SG5
0	5.343E-06	8.0104E-06	2.3282E-06
1.67	5.462E-06	8.4901E-06	2.6351E-06
71.58	8.0061E-06	1.5241E-05	4.1491E-06
239.25	1.2103E-05	2.5088E-05	7.5943E-06
265.32	2.927E-05	3.5832E-05	7.70E-06

El intercambio de cargas entre un metal y cualquier medio en el que esté sumergido durante un proceso corrosivo, supone un elemento capacitivo por la formación de la doble capa electroquímica la cual actúa precisamente como un capacitor. Este elemento es identificado como Cdl del metal, que es un indicador del deterioro del recubrimiento, ya que la transferencia de cargas del metal hacia la solución corrosiva se debe a porosidades o defectos en el Sol Gel, que provocan un incremento en el valor del capacitor Cdl. Es decir, si la Cdl es alta quiere decir que

existe alta transferencia de carga y por lo tanto mayor velocidad de corrosión. En cambio si el valor de  $C_{dl}$  tiende a ser pequeño indica que existe una barrera física que impide la transferencia de carga entre el sustrato con el electrolito.

Las gráficas de la Fig 3.1.10 indica que el Sol Gel dopado al 5% (SG5) es el que sufre menor deterioro, seguido por el Sol Gel sin dopar (SG0) y el Sol Gel dopado al 1% (SG1). Aunque se esperaría que la capa de Sol Gel al 1% de hidrotalcita, ofreciera una protección más eficiente contra la corrosión y que de esta manera, su curva estuviera por debajo de la curva SG0, factores como la aglomeración heterogénea de la hidrotalcita y los surcos provocados por el lijado en la etapa de limpieza de la placa de aluminio, como ya se mencionó en el análisis de la Fig. 3.1.8, pudieron provocar un deterioro más rápido en el recubrimiento y por consiguiente, un intercambio de cargas mayor entre el metal y el electrolito tal y como se reporta en estudios en la literatura [20]. Con base en lo anterior, se está evidenciando que a porcentajes de 1% de hidrotalcita el efecto protector es contraproducente y que para tener una protección efectiva se requiere de adiciones mayores como la del 5%.



**Fig. 3.1.11** Comportamiento resistivo del aluminio expuesto a la solución corrosiva a lo largo del tiempo, para los diferentes tipos de recubrimientos Sol Gel.

**Tabla 3.1.4** Valores de resistencia del aluminio recubierto con los diferentes tipos de sol gel, graficados en Fig. 3.1.11.

Tiempo [h]	Rcorr [ $\Omega$ ]		
	SG0	SG1	SG5
0	1.795E+06	1.1275E+06	33225
1.67	537740	1.3479E+06	30013
71.58	152180	17130	1.5796E+06
239.25	16171	15769	148850
265.32	39817	19096	57377

En la fig. 3.1.11 se observa un comportamiento muy similar entre las curvas SG0 y SG1, resultando al final en valores mayores en la resistencia del metal (Rcorr) para el Sol Gel sin dopar, en comparación con el Sol Gel dopado al 1%, lo cual confirma un menor grado de degradación del aluminio en la placa recubierta con Sol Gel sin dopar, como se observó en la curvas del comportamiento capacitivo de SG0 y SG1 que se analizaron en la Fig. 3.1.10.

La curva SG5 no sigue la tendencia de comportamiento de las curvas anteriores, pero los tres puntos finales de la misma, muestran valores de Rcorr superiores a los de SG0 y SG1, lo que se traduce en una menor degradación de la placa de aluminio, debido a la eficiente protección contra la corrosión que le brindó la capa protectora Sol Gel con 5% de hidrotalcita. Sin embargo, los dos puntos iniciales de esta curva están muy por debajo de los valores de SG0 y SG1, esto puede deberse a que la medición se realizó en una zona donde la película Sol Gel no era homogénea o no contenía los suficientes aglomerados de hidrotalcita, dejando prácticamente desnudo al metal. Así mismo la lectura del SG5 a 72 horas podría ser incorrecta ya que los puntos finales recobran la misma tendencia y valores que al principio del ensayo.

### **3.2 Ruido electroquímico**

Aplicando la técnica de Ruido electroquímico (EN) a las placas de aluminio con los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, se obtuvieron las series de tiempo en potencial y corriente para cada caso, y se analizaron los datos con métodos espectrales y estadísticos [14].

A continuación se muestran las series de tiempo obtenidas en las mediciones inicial y final del periodo de pruebas.

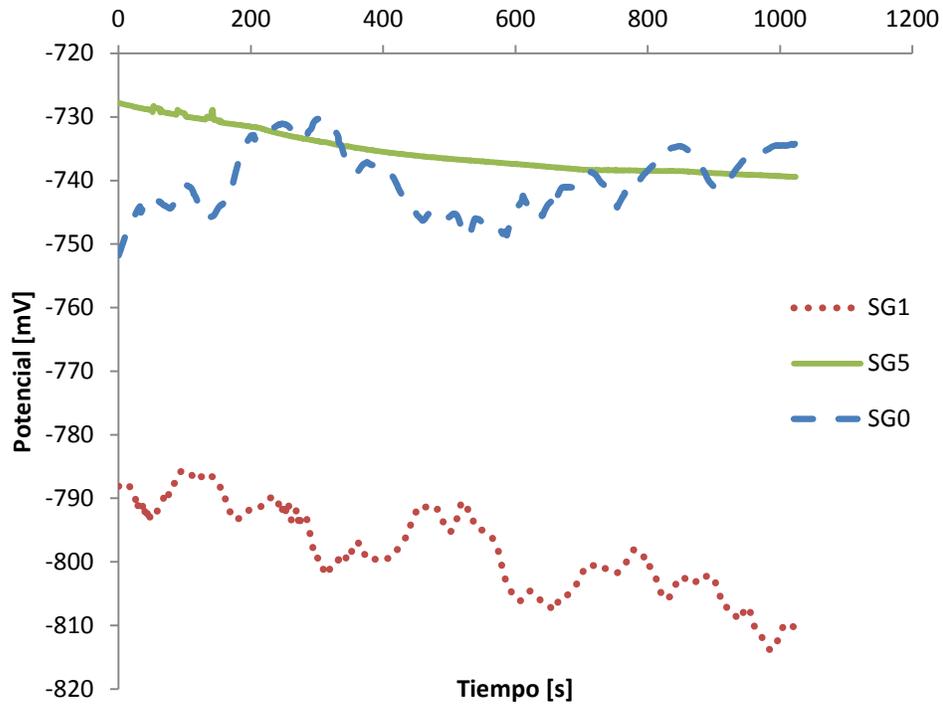


Fig. 3.2.1 Serie de tiempo en potencial para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición inicial (0 horas).

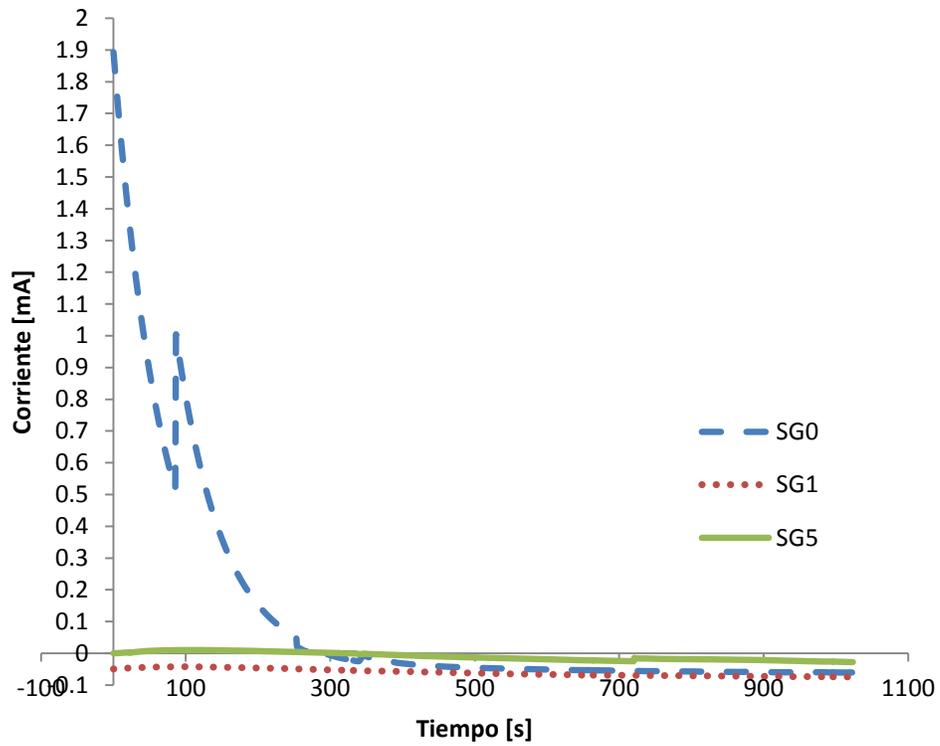


Fig. 3.2.2 Serie de tiempo en corriente para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición inicial (0 horas).

En la Fig. 3.2.1 se observa que los potenciales para SG0 y SG1 son muy inestables, ya que sus curvas presentan picos y caídas constantes a lo largo del tiempo, lo que denota un proceso de corrosión más intenso, debido a que el comportamiento pasa de anódico a catódico a cada instante. La curva SG0 tiende a un potencial de corrosión anódico, mientras que la curva SG1 tiende a ser catódica.

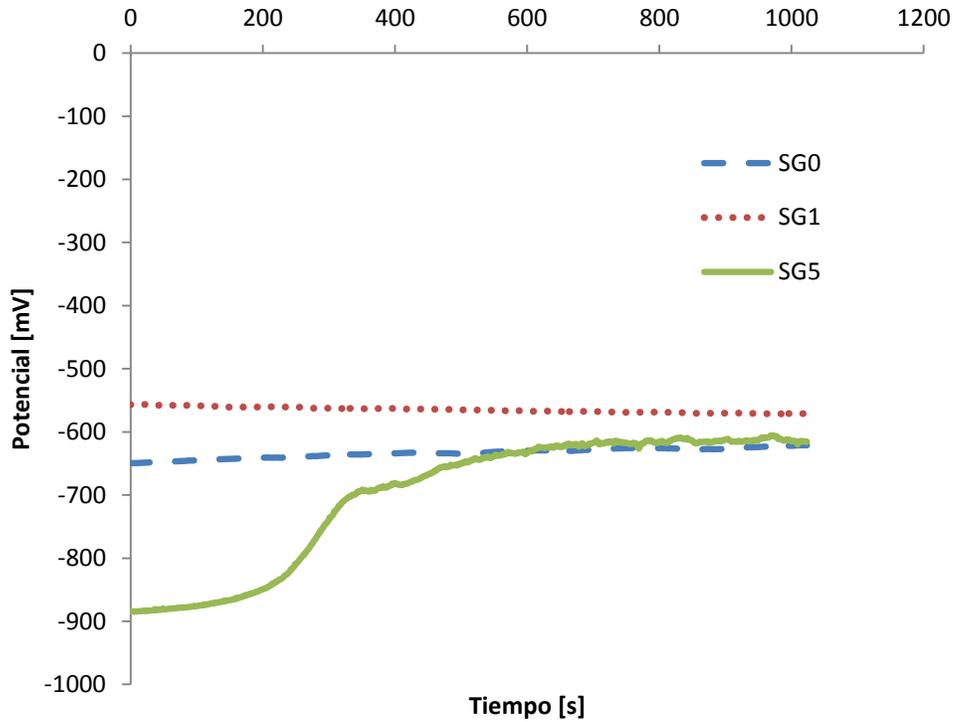
Por otro lado, SG5 tiene una curva más estable, lo que supone una corrosión más uniforme y que tiende a un potencial catódico.

Comparando los valores de potencial de las tres curvas, SG1 resulta ser el sistema menos activo, donde la corrosión se está llevando a cabo en menor grado. En orden ascendente de actividad, le sucede SG0 y al final SG5, aunque por una pequeña diferencia entre sus valores, ya que ambas curvas oscilan en un rango de potencial similar. Por lo tanto, el grado de corrosión es muy similar también.

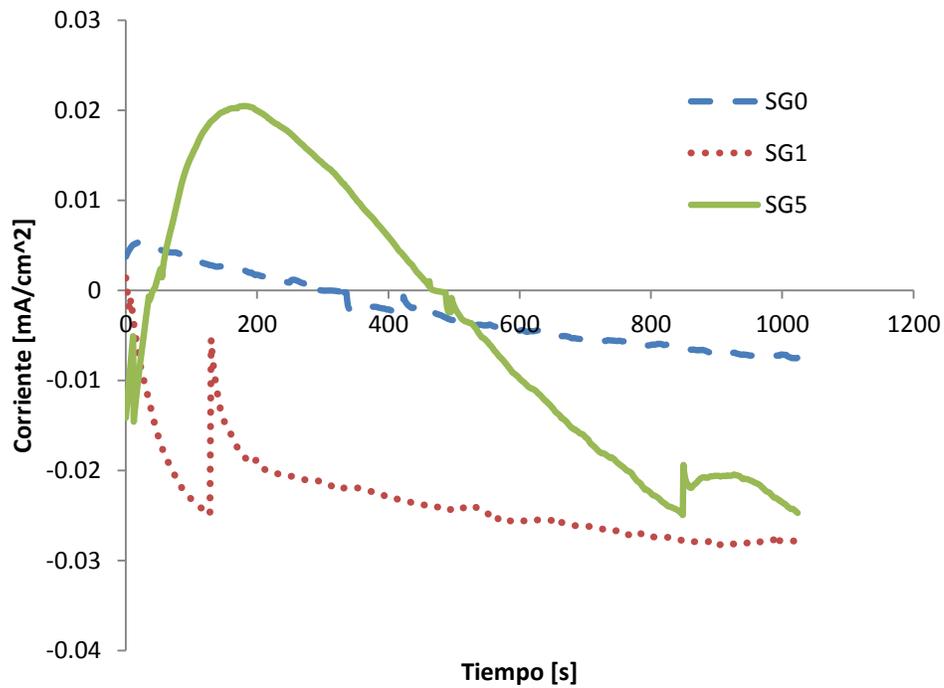
A pesar que la placa con recubrimiento Sol Gel al 5% de hidrotalcita (SG5), tiene los potenciales más altos, el tipo de corrosión que presenta es el menos agresivo, ya que es uniforme. En cambio, en las placas con Sol Gel al 1% de hidrotalcita y sin dopar, el tipo de corrosión que se presenta no es uniforme, por lo tanto el ataque es más intenso. Resaltando que en la placa con recubrimiento Sol Gel sin dopar, ocurre la corrosión más agresiva, debido a que los potenciales son muy altos, y a que el comportamiento de su curva es inestable.

Respecto a la corriente, la placa con recubrimiento Sol Gel sin dopar, presentó la mayor transferencia de carga al inicio del periodo de pruebas, con un comportamiento decreciente que se estabilizó a partir del segundo 300 aproximadamente, como se observa en la curva SG0 de la fig. 3.2.2. A partir de ese punto y hasta el final de las pruebas, la curva quedó por debajo de SG5, dejando a la placa Sol Gel con 5% de hidrotalcita con los valores más grandes de transferencia de carga, lo que denota un sistema corrosivo más activo, como ya se observaba en la serie de tiempo en potencial.

En la fig. 3.2.2, también se observa que los valores más bajos de corriente se presentaron en la curva SG1, por lo tanto la placa de Sol Gel al 1% de hidrotalcita presenta la menor actividad corrosiva, confirmando lo observado en la gráfica de potencial, donde SG1 quedó por debajo de SG0 y SG5, las cuales tenían valores muy similares, al igual que en la serie de tiempo en corriente.



**Fig. 3.2.3** Serie de tiempo en potencial para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición final (264.98 horas).



**Fig. 3.2.4** Serie de tiempo en corriente para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición final (264.98 horas).

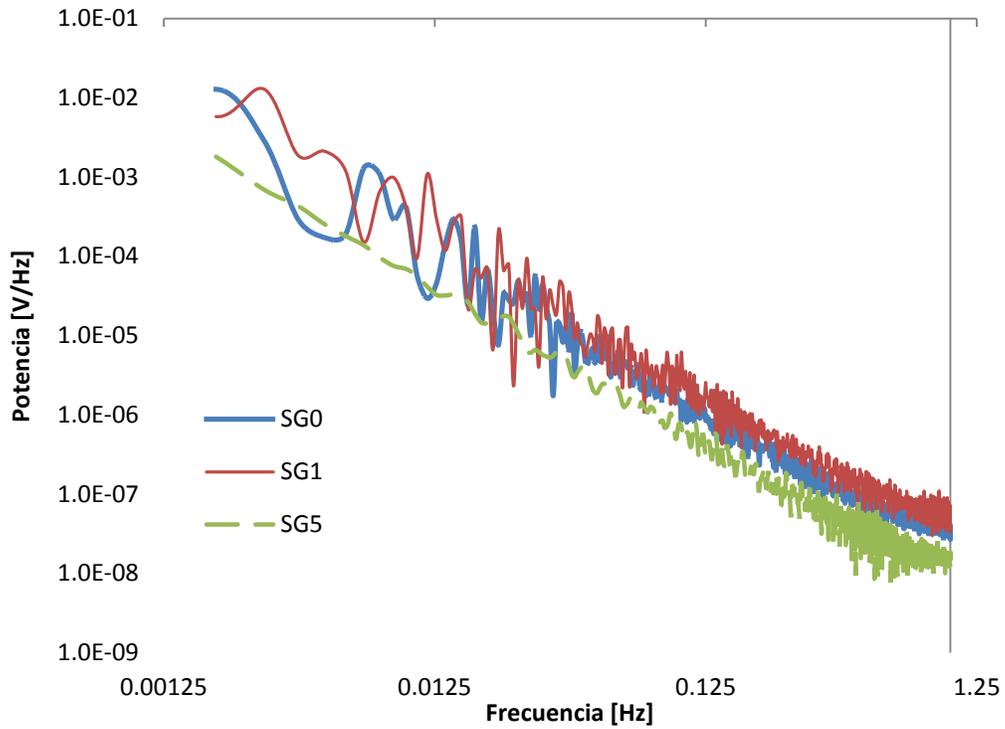
En la fig. 3.2.3 se observa que las curvas de los potenciales para las tres placas se estabilizaron, lo que se traduce en una corrosión más uniforme. La curva SG0 tendió a potenciales anódicos, en comparación con su curva en la medición inicial (Fig. 3.2.1), lo cual se interpreta como un aumento en la actividad corrosiva, debido al deterioro de la capa Sol Gel.

La placa con recubrimiento Sol Gel al 1% de hidrotalcita (SG1), presenta un deterioro considerable en su película protectora, lo que se traduce en una corrosión más intensa, esto se observa en el marcado aumento en sus valores de potencial de corrosión, entre la medición final y la inicial, que se observa en la tendencia anódica que toma la curva SG1 en la figura 3.2.3 con respecto a la figura 3.2.1.

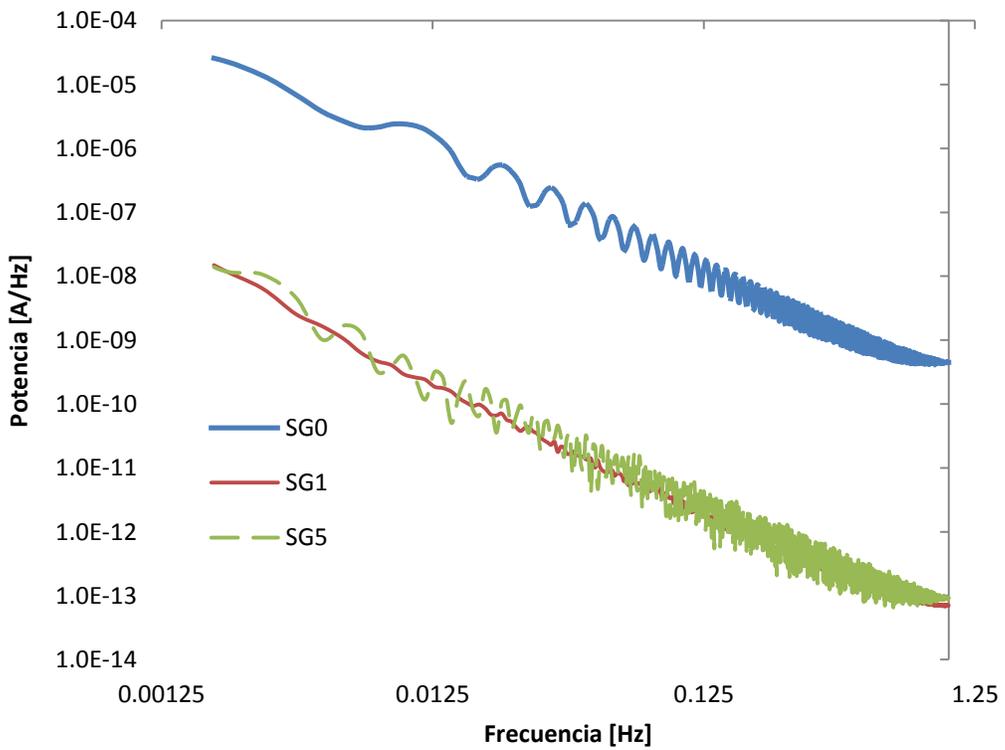
Tomando como referencia la curva SG5 de la fig. 3.2.1, el comportamiento de la misma en la medición final (Fig. 3.2.3), presenta una tendencia catódica hasta los 300 segundos aproximadamente del periodo de prueba, para después tomar una tendencia anódica en su potencial de corrosión. Este comportamiento nos indica que el recubrimiento Sol Gel al 5% de hidrotalcita es inestable y que debido al proceso de corrosión, se degradó.

Al comparar las curvas SG0, SG1 y SG5 de la fig. 3.2.3, se observa que los tres sistemas tuvieron una respuesta similar, por lo que la condición de las placas metálicas en la medición final, también es similar. Destacando que la placa con Sol Gel al 1% de hidrotalcita, presentó los mayores cambios en el recubrimiento al final del ensayo, seguida por la placa Sol Gel al 5% de hidrotalcita, y al final, con una diferencia mínima entre las curvas SG5 y SG0, quedó la placa con recubrimiento Sol Gel sin dopar.

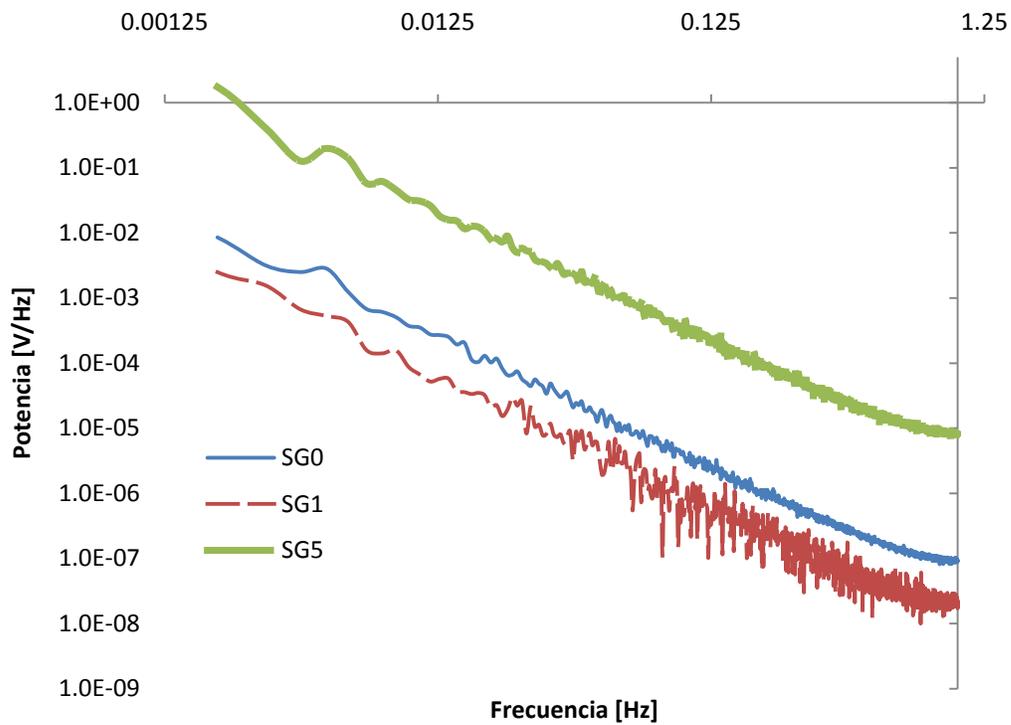
Los datos anteriores de ruido fueron transformados del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, con la Transformada Rápida de Fourier (FFT) [17], mediante el software Origin 6.1. A continuación se muestran las gráficas de potencia contra frecuencia, conocidas como gráficas de densidad espectral de potencia (PSD).



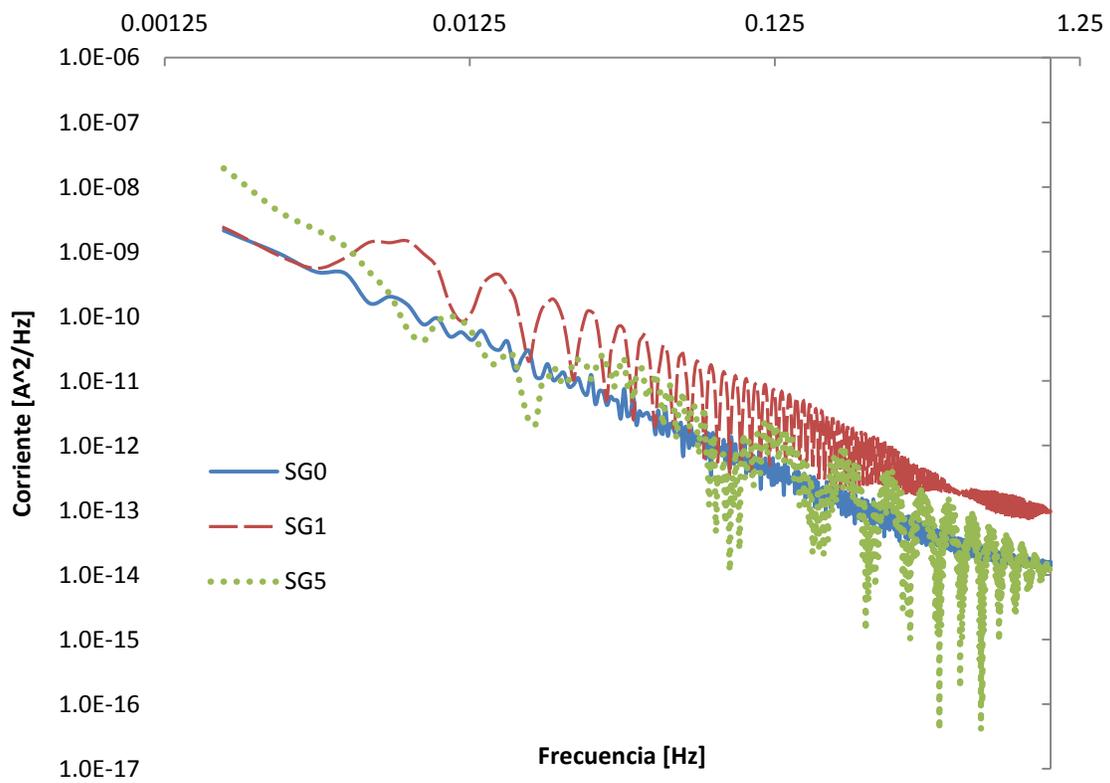
**Fig. 3.2.5** PSD en potencial para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición inicial (0 horas).



**Fig. 3.2.6** PSD en corriente para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición inicial (0 horas).



**Fig. 3.2.7** PSD en potencial para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición final (264.98 horas).



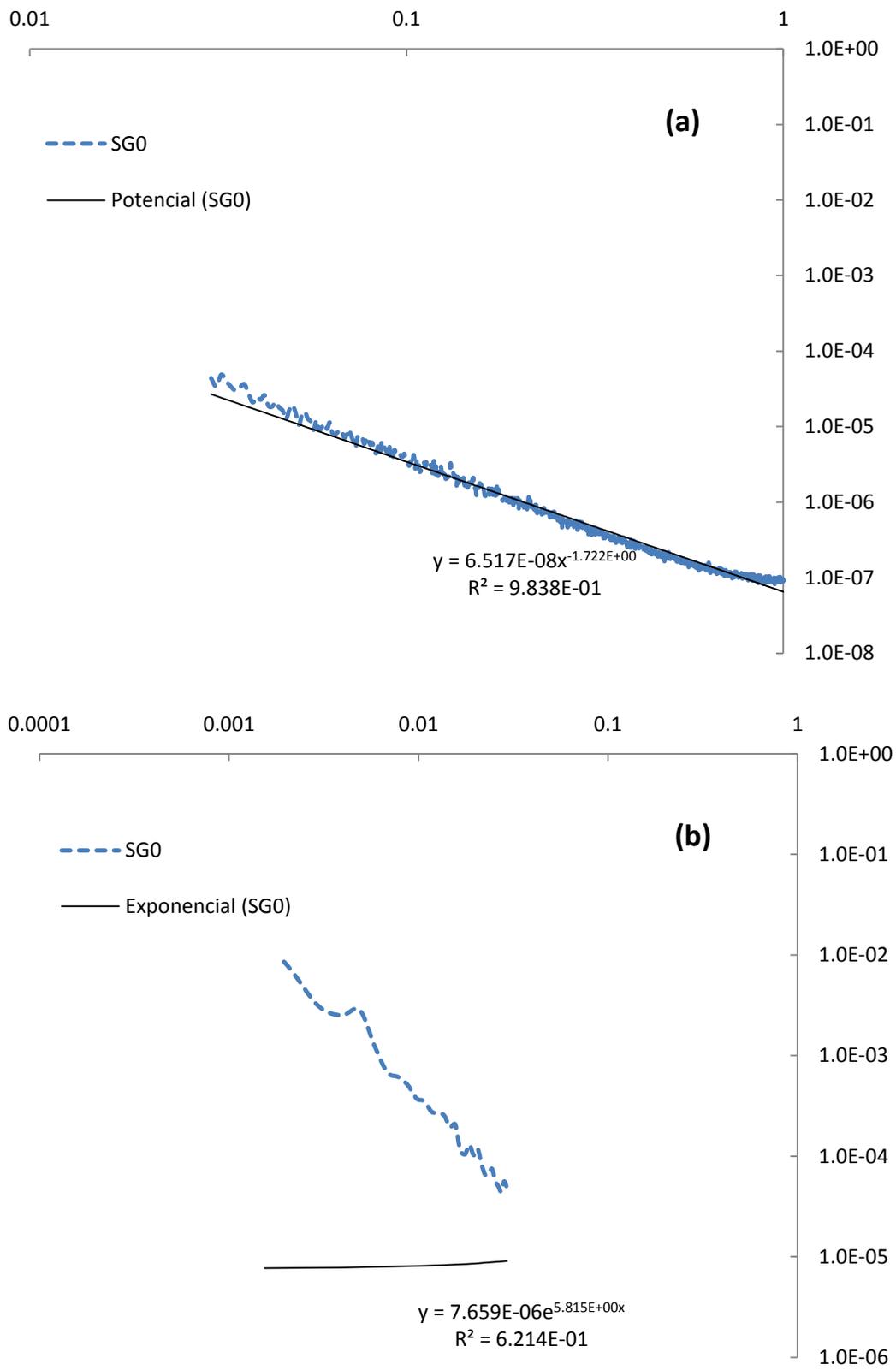
**Fig. 3.2.8** PSD en corriente para Sol Gel (SG0), Sol Gel al 1% (SG1) y Sol Gel al 5% (SG5). Medición final (264.98 horas).

Aunque las gráficas anteriores solo muestran las PSD de los días inicial y final del periodo de pruebas, se obtuvieron PSD para cada una de las mediciones realizadas sobre las placas de aluminio con los diferentes tipos de Sol Gel.

Las gráficas anteriores muestran que a altas frecuencias (potencial) el recubrimiento presenta oscilaciones de mediana amplitud que abarcan un par de décadas en el momento de inmersión. Sin embargo para 265 horas, la amplitud es mucho más pequeña para SG5 que para SG1 y SG0. Lo anterior quiere decir que a principios del ensayo, los 3 recubrimientos exhiben cambios importantes, los cuales son mucho menores al final del ensayo. El hecho de que SG5 presente una mayor energía de potencia para 265 horas indica mayores cambios en la resistencia del recubrimiento. Por otro lado, la segunda mitad del espectro representa la respuesta del metal a bajas frecuencias, la cual presenta grandes oscilaciones sobre todo para SG1 lo que indica mayor cambio electroquímico. En cambio para 265 horas la respuesta es muy similar para los tres sistemas lo que refleja una situación similar en las superficies metálicas. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos por impedancia en la Figura 3.1.11, en la que  $R_{corr}$  fue muy similar en las últimas mediciones. Nuevamente, el hecho de que SG5 refleje una mayor potencia a bajas frecuencias, indica una superficie metálica con mayor actividad electroquímica.

Respecto a los resultados del PSD en corriente se observa que al principio del ensayo el sistema SG0 presenta la mayor actividad en corriente, es decir, mayor corrosión en cambio SG1 y SG5 reflejan menor actividad en la transferencia de carga. Sin embargo a 265 horas el sistema que presenta mayor inestabilidad es el sistema SG1 (Figura 3.2.8) tanto en el recubrimiento como en la superficie metálica. Lo que resulta importante destacar es que el sistema SG5 presenta mayor inestabilidad tanto en el recubrimiento como en la superficie metálica que el sistema SG0. Este resultado en conjunto con el presentado por la Figura 3.2.7 revelan que el sistema SG5 no es tan estable como se presentó en los resultados de impedancia, es decir, posiblemente el dopaje con hidrotalcita a tiempos largos de inmersión si bien representa la mayor resistencia a la corrosión ésta oscila mucho y no es muy estable en el tiempo.

Ahora bien, en ambas partes de la gráfica (bajas y altas frecuencia), se sobrepone una línea de tendencia que se aproxime en la medida de lo posible al comportamiento de la gráfica, utilizando el software Microsoft Excel 2010, como a continuación se muestra.



**Fig. 3.2.9** Medición final con recubrimiento Sol Gel sin dopar. (a) Análisis en altas frecuencias. (b) Análisis en bajas frecuencias.

En el análisis a altas frecuencias, el mejor ajuste se logró con una línea de tendencia potencial y en el caso de bajas frecuencias, la mejor línea de tendencia fue la exponencial. Estos ajustes se utilizaron para todos los PSD, no solamente en el caso de la figura anterior.

En la Fig. 3.2.9 el valor que antecede a la variable independiente de la línea de tendencia a altas frecuencias, corresponde a la capacitancia del recubrimiento ( $C_{coat}$ ), que es  $6.517E-08$  [F]. A bajas frecuencias el valor que antecede a la variable independiente de la línea de tendencia, corresponde a la capacitancia del metal ( $C_{dl}$ ), que en este caso es  $7.659E-06$  [F].

Utilizando métodos estadísticos, se obtuvieron los valores de las resistencias del recubrimiento y el metal [13]. Con el software Origin 6.1 se calculó la media de los valores de potencia en voltaje ( $m_V$ ) y la media de los valores de potencia en corriente ( $m_I$ ), obtenidos del análisis con FFT. Se realizó el siguiente cálculo:

$$Z_n = \sqrt{\frac{m_V}{m_I}} \dots (b)$$

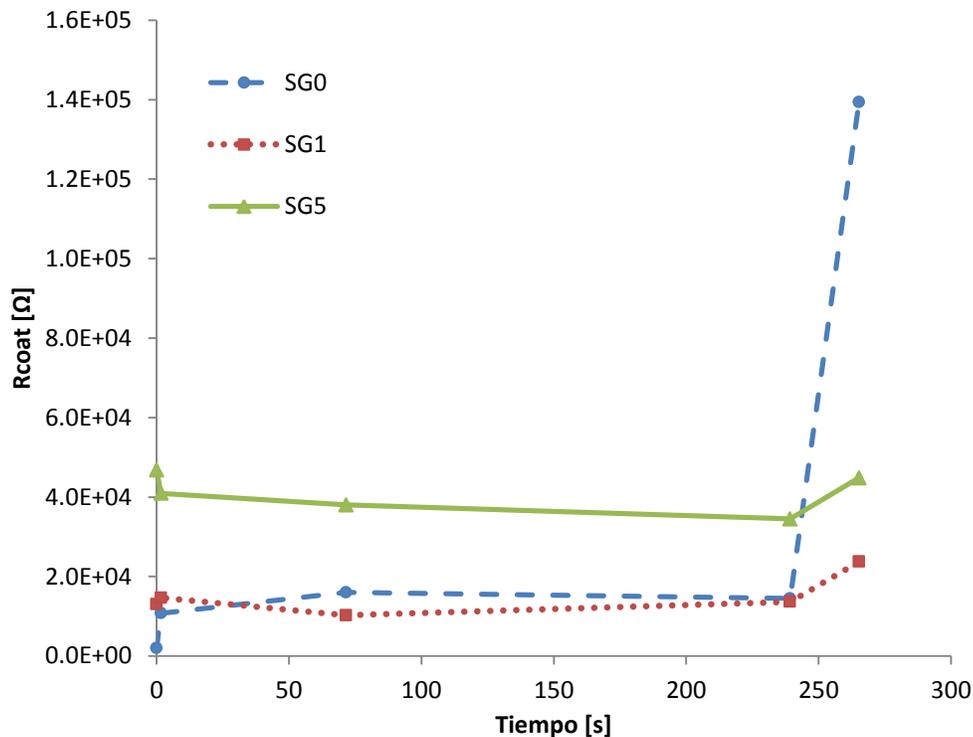
$Z_n$  es la impedancia de ruido electroquímico y representa la resistencia del recubrimiento ( $R_{coat}$ ). En el caso de la fig. 3.2.9, la  $R_{coat}$  resultó de  $1.394E05$  [ $\Omega$ ].

Se obtuvo la desviación estándar de potencial ( $\sigma_V$ ) y la desviación estándar de corriente ( $\sigma_I$ ), a partir de los valores de la series de tiempo. Se realizó el siguiente cálculo:

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \dots (c)$$

$R_n$  es la resistencia de ruido y representa la resistencia del metal ( $R_{corr}$ ). En el caso de la fig 3.2.9, la  $R_{coat}$  fue de  $1944.53$  [ $\Omega$ ].

El comportamiento capacitivo y resistivo, tanto del metal como del recubrimiento durante el periodo de pruebas, se muestra a continuación en las siguientes gráficas.



**Fig. 3.2.10** Comportamiento resistivo de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel a lo largo del tiempo calculado mediante la impedancia de ruido ( $Z_n$ ).

**Tabla 3.2.1** Valores de resistencia de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, graficados en Fig. 3.2.10.

Tiempo [h]	Rcoat [Ω]		
	SG0	SG1	SG5
0	1.977E+03	1.301E+04	4.684E+04
1.67	1.077E+04	1.464E+04	4.094E+04
71.58	1.601E+04	1.023E+04	3.802E+04
239.25	1.450E+04	1.364E+04	3.449E+04
265.32	1.394E+05	2.372E+04	4.483E+04

En la Fig 3.2.10 se aprecia que el recubrimiento con mayor resistencia es el Sol Gel dopado al 5% de hidrotalcita (SG5), lo que se traduce en un menor ataque corrosivo a la placa de aluminio, debido a la absorción de los agentes corrosivos por parte de la hidrotalcita. La película Sol Gel sin dopar y la que contiene un 1% de hidrotalcita, brindan una protección similar a las placas de aluminio, pero el ataque corrosivo resulta más agresivo, ya que los valores de SG0 y SG1 se encuentran por debajo de la curva de SG5. En la curva de SG0 se observa que el valor final se dispara e incluso queda muy por encima del valor final de SG5, esto se debe probablemente a errores de medición.

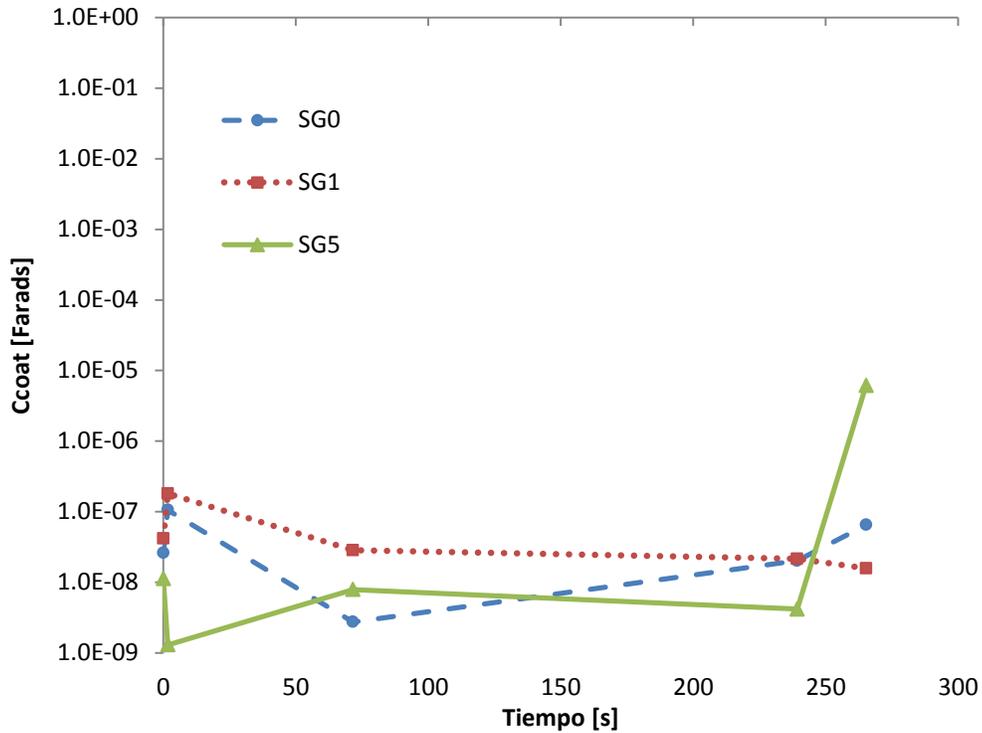


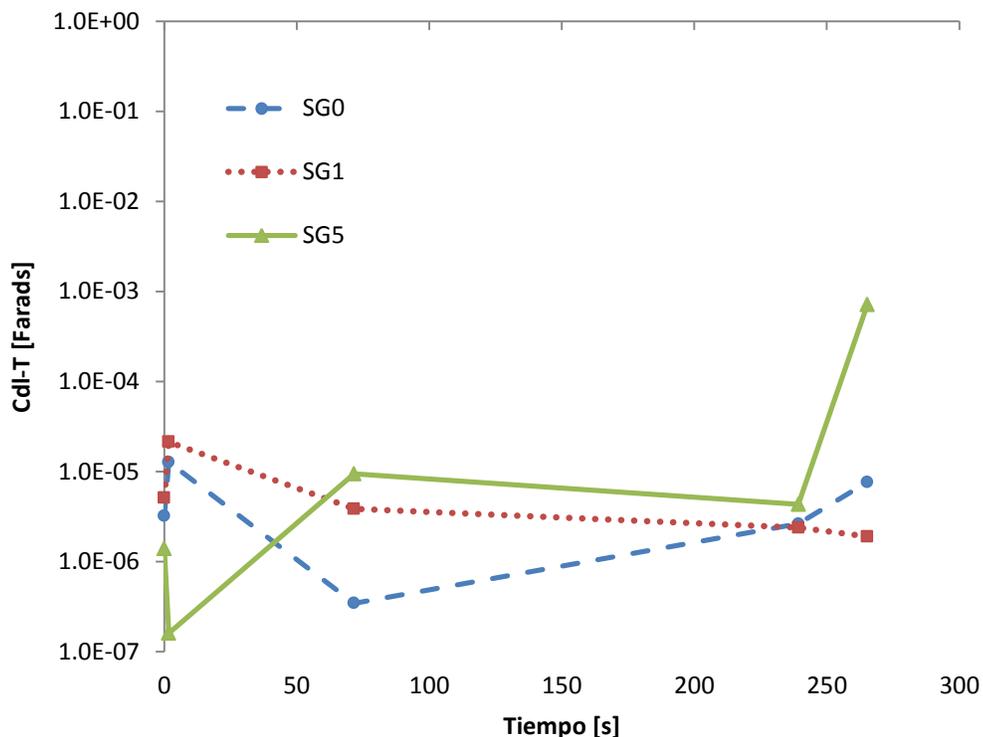
Fig. 3.2.11 Comportamiento capacitivo de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel a lo largo del tiempo.

Tabla 3.2.2 Valores de capacitancia de los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, graficados en Fig. 3.2.11.

	Ccoat [F]		
Tiempo [h]	SG0	SG1	SG5
0	2.612E-08	4.168E-08	1.132E-08
1.67	1.059E-07	1.810E-07	1.303E-09
71.58	2.743E-09	2.858E-08	7.927E-09
239.25	2.028E-08	2.156E-08	4.192E-09
265.32	6.517E-08	1.577E-08	6.170E-06

Como ya se comentó con anterioridad la absorción de la solución corrosiva por parte del recubrimiento es la capacitancia del mismo (Ccoat), la cual asciende debido al ataque corrosivo que degrada la capa protectora y la hace porosa. En la fig. 3.2.11 se observa generalmente que la curva SG5 fue la más baja, seguida por SG0 y al final SG1, lo que significa que el ataque corrosivo fue más intenso en la capa de Sol Gel al 1% de hidrotalcita, seguida por la capa Sol Gel al 0%, y al final con valores muy similares por la capa Sol Gel SG5. Estos resultados muestran total consistencia por los presentados en la Figura 3.1.8 de EIS en la que se obtuvo la misma tendencia. Sin embargo, hay que destacar que los valores de la Figura 3.1.8 con los valores de la Figura 3.2.11 no coinciden entre sí como lo hacen sus tendencias, lo que refleja que si bien ambas técnicas son capaces de identificar similares comportamientos en los sistemas Sol Gel, la naturaleza de ambas al ser diferentes, reportan resultados distintos. Es decir, los resultados de ruido electroquímico parecen ser más sensibles a cualquier cambio en el recubrimiento y sobre la superficie metálica

que los resultados obtenidos por impedancia electroquímica. Ninguna técnica es mejor que otra, simplemente son complementarias.



**Fig. 3.2.12** Comportamiento capacitivo del aluminio expuesto a la solución corrosiva a lo largo del tiempo, para los diferentes tipos de recubrimientos Sol Gel.

**Tabla 3.2.3** Capacitancias del aluminio recubierto con los diferentes tipos de Sol Gel, graficadas en Fig. 3.2.12.

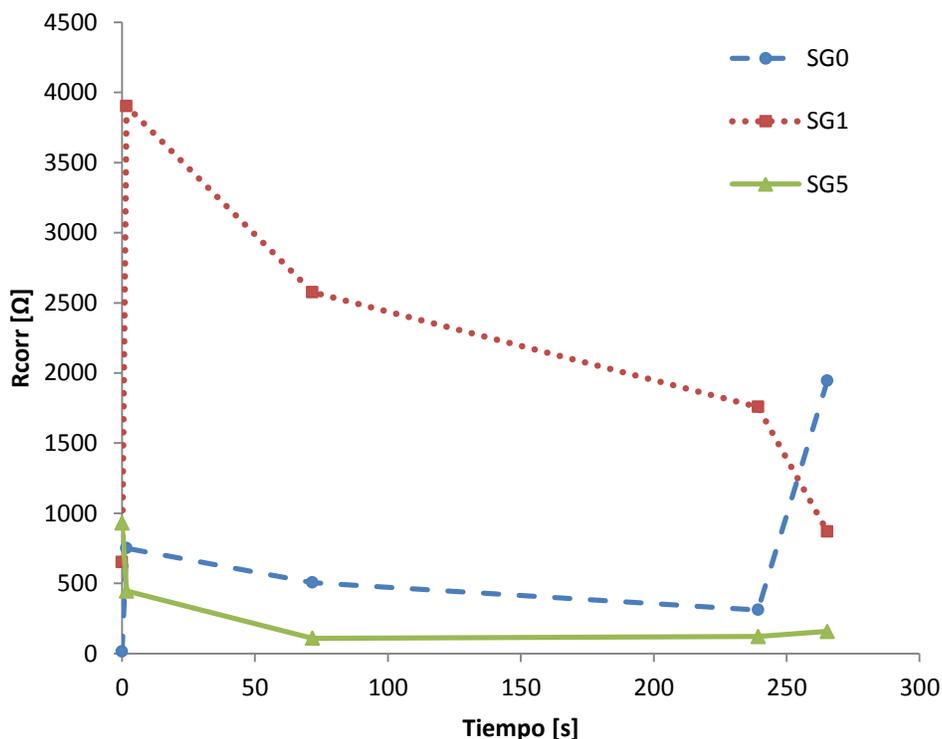
Tiempo [h]	Cdl-T [F]		
	SG0	SG1	SG5
0	3.216E-06	5.142E-06	1.396E-06
1.67	1.276E-05	2.140E-05	1.607E-07
71.58	3.467E-07	3.860E-06	9.455E-06
239.25	2.634E-06	2.394E-06	4.326E-06
265.32	7.659E-06	1.899E-06	7.164E-04

La capacitancia de un metal, indica como se analizó en los resultados de EIS, la transferencia de carga entre el metal con el electrolito, debido a la corrosión que se esta llevando a cabo. A mayor valor de transferencia de carga, mayor es el valor de Cdl, lo que se traduce en un ataque corrosivo mas intenso.

En la Figura 3.2.12, la curva SG5 presenta en general, valores mayores a los de SG1 y SG0, lo que indica una mayor transferencia de carga entre la placa recubierta con Sol Gel al 5% y la solución corrosiva. Se observa también, que el último valor de SG5 es considerablemente mayor a los valores de SG0 y SG1. Estos resultados son consistentes con los mostrados en las figuras de PSD

(corriente y potencial), Figuras 3.2.5 a 3.2.8, en los que se evidenció mayor inestabilidad para el sistema SG5. Lo anterior quiere decir que si bien la resistencia del recubrimientos es mayor en este sistema, su recubrimiento es muy defectuoso (poros) ya que permite la interacción entre el electrolito con el metal. Este tipo de resultado sólo es posible obtenerlo con los resultados de ruido que reflejan cambios más sensibles que con EIS.

Por otro lado, los resultados de la Figura 3.2.13, muestran que el sistema SG1 presenta los valores más altos de resistencia a la transferencia de carga, lo que se traduce en términos generales como menor velocidad de corrosión. Se esperaría que el sistema SG0 mostrará los mayores valores de  $R_{corr}$ , debido a que su actividad electroquímica fue la menor de las tres placas, como lo indican sus valores de  $C_{dl-T}$  (Fig. 3.2.12). Sin embargo, cuando un metal está en contacto con el electrolito, origina una mayor actividad que provoca la formación de productos de corrosión depositados sobre la superficie o debajo del recubrimiento, estos óxidos junto con el recubrimiento incrementan la resistencia total del sistema [10], dando lugar al comportamiento que muestra la placa con Sol Gel al 1% de hidrotalcita.



**Fig. 3.2.13** Comportamiento resistivo del aluminio expuesto a la solución corrosiva a lo largo del tiempo, para los diferentes tipos de recubrimientos Sol Gel.

**Tabla 3.2.4** Valores de resistencia del aluminio recubierto con los diferentes tipos de sol gel, graficados en Fig. 3.2.13.

Tiempo [h]	Rcorr [ $\Omega$ ]		
	SG0	SG1	SG5
0	14.1523564	650.986568	931.328385
1.67	751.121465	3903.05149	445.280422
71.58	505.258625	2575.55952	108.522356
239.25	310.123689	1758.38123	121.106077
265.32	1944.5263	869.013843	157.93241

Para conocer el daño en las placas de aluminio con los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, se calculó la velocidad de corrosión en las mismas, partiendo del concepto de resistencia de polarización [4].

La resistencia de polarización ( $R_p$ ) se define como la pendiente de una gráfica esencialmente lineal corriente/potencial, alrededor del potencial de corrosión:

$$R_p = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \dots (d)$$

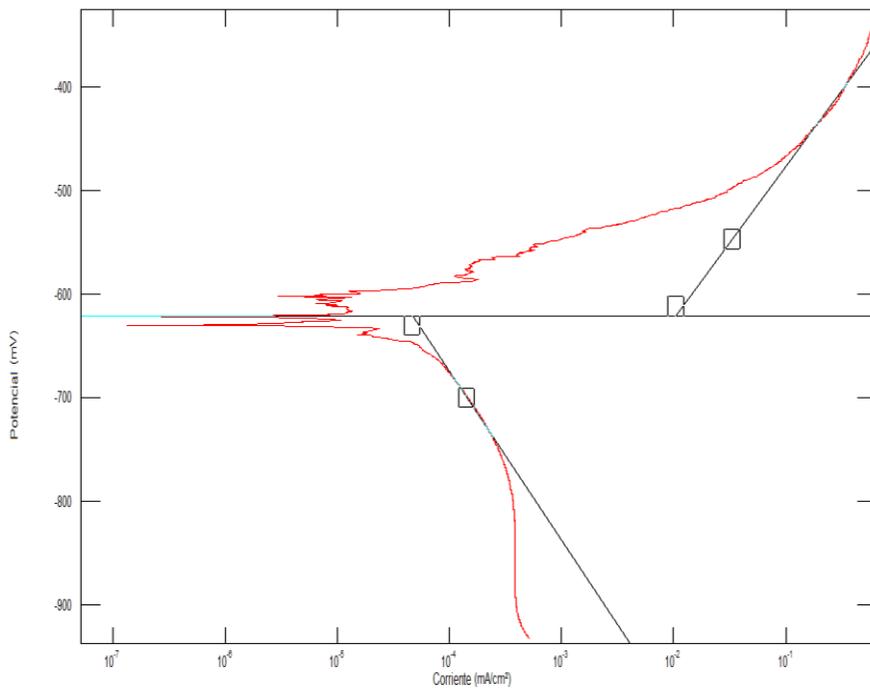
$R_p$  está relacionada con la densidad de corriente  $I_{corr}$ , como se expresa a continuación:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots (e)$$

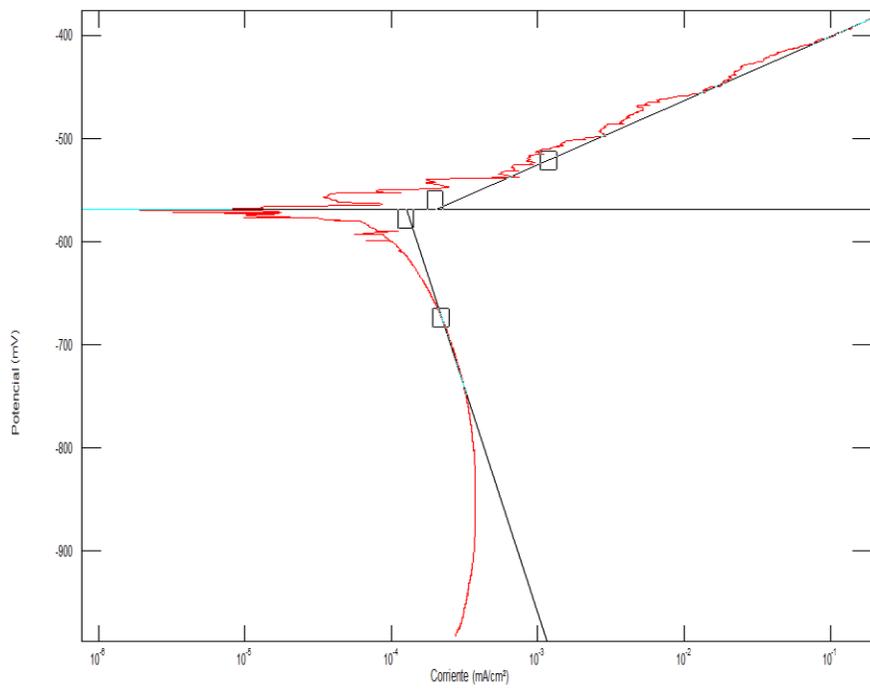
La constante B, expresa la relación entre las pendientes de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ):

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \dots (f)$$

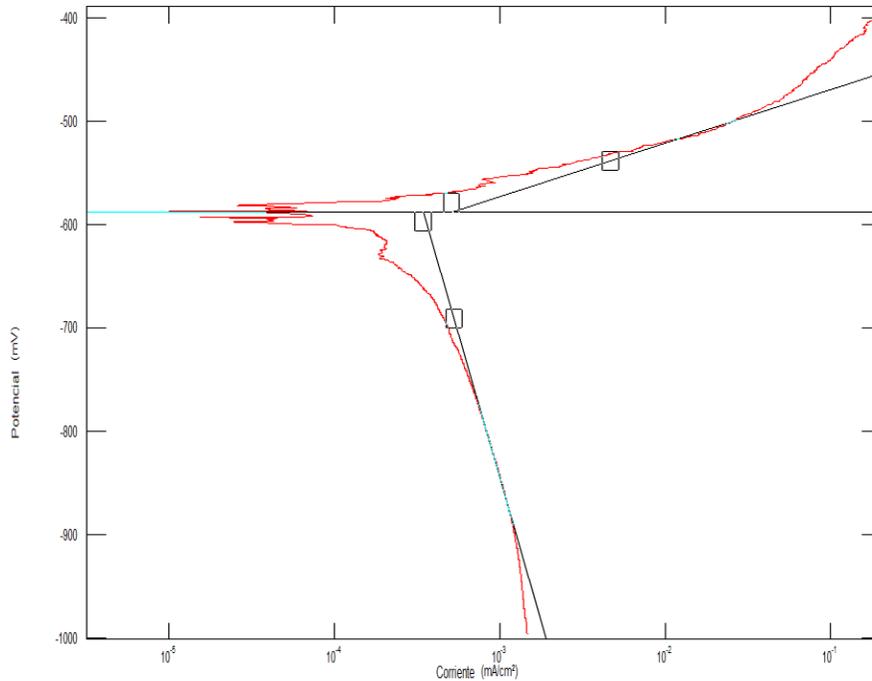
El valor de las pendientes de Tafel se obtuvo con el equipo AC Instruments, que se conectó al arreglo placa con embudo con la solución corrosiva, para los tres tipos de recubrimiento Sol Gel, en una prueba que duró una hora y que mediante el software Gill AC Serial no 1670, fue posible obtener los valores de las pendientes de Tafel en mV/década, como se muestra a continuación:



**Fig. 3.2.14** Pendientes de Tafel de la placa con recubrimiento Sol Gel sin dopar.  $\beta_a=146.6$  mV/década y  $\beta_c=163.04$  mV/década.



**Fig. 3.2.15** Pendientes de Tafel de la placa con recubrimiento Sol Gel al 1% de hidrotalcita.  $\beta_a=62.015$  mV/década y  $\beta_c=434.58$  mV/década.



**Fig. 3.2.16** Pendientes de Tafel de la placa con recubrimiento Sol Gel al 5% de hidrotalcita  $\beta_a=51.527$  mV/década y  $\beta_c=554.82$  mV/década.

La resistencia de ruido  $R_n$  es proporcional a  $R_p$ , por lo tanto la ecuación (e) queda como:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_n} \dots (g)$$

Donde  $R_n$  es el cociente de la desviación estándar del voltaje ( $\sigma_v$ ), entre la desviación estándar de la corriente ( $\sigma_i$ ):

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \dots (h)$$

Por lo tanto, las unidades de  $i_{corr}$  son amperes. Se realizaron los siguientes cálculos, para obtener la velocidad de corrosión en mm/año, partiendo de las unidades de corriente:

$$i_{corr} = \frac{X [A]}{1 [cm^2]} * \frac{1 [C]}{1 [A s]} * \frac{1 eq}{96500 [C]} * \frac{1 mol Al}{3 eq} * \frac{26.9815 [g]}{1 mol Al} * \frac{1 [cm^3]}{2.78 [g]} = X \left[ \frac{cm}{s} \right] \dots (i)$$

Finalmente, para pasar las unidades de velocidad de cm/s a mm/año, se realizó lo siguiente [5]:

$$v_{corr} = i_{corr} \left[ \frac{cm}{s} \right] * \frac{10 [mm]}{1 [cm]} * \frac{31536000 [s]}{1 año} = X \left[ \frac{mm}{año} \right] \dots (j)$$

Los valores sustituidos en el cálculo de la densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) fueron:

Masa atómica del Al=26.9815 g/mol, Densidad del Al=2.78 g/cm<sup>3</sup>, Valencia del Al=3, 1 eq=96500 C.

Al concluir con los cálculos de velocidad de corrosión sobre cada una de placas de aluminio, con los diferentes tipos de recubrimientos Sol Gel, se obtuvo la siguiente gráfica:

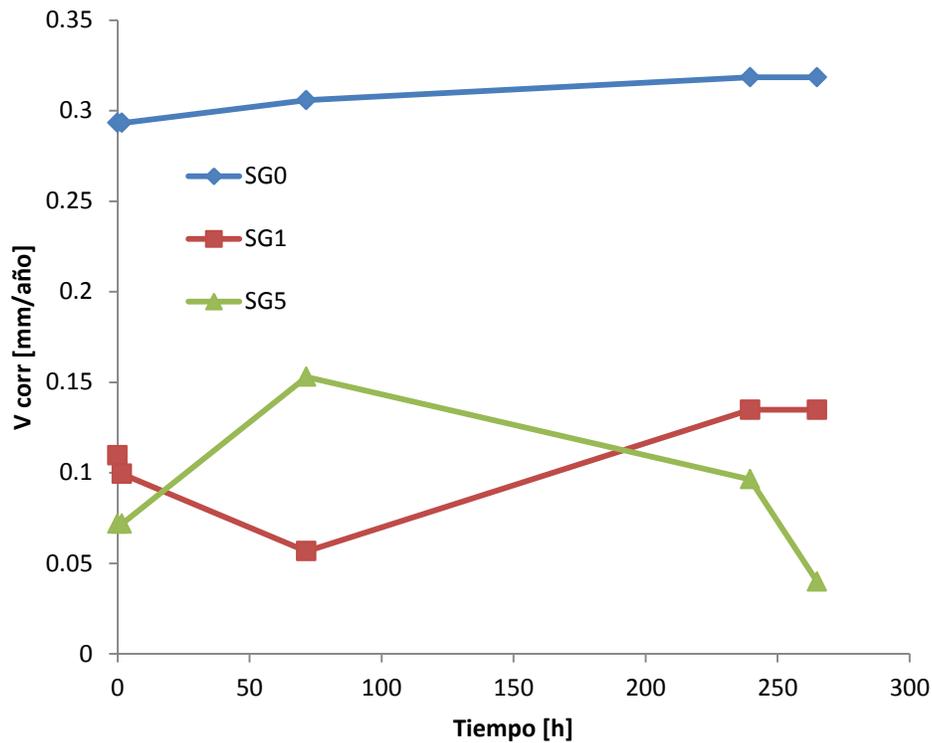


Fig. 3.2.17 Velocidad de corrosión a lo largo del tiempo, para los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel.

Tabla 3.2.5 Valores de velocidad de corrosión para los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel, graficados en Fig. 3.2.17.

Medición	Tiempo [h]	<i>V corr [mm/año]</i>		
		Sol Gel	Sol Gel 1%	Sol Gel 5%
1	0	0.29317497	0.1095331	0.07181956
2	1.72	0.29317497	0.09937292	0.07181956
3	71.53	0.30579804	0.05667445	0.15293049
4	239.63	0.31842112	0.13473588	0.09636468
5	264.98	0.31842112	0.13473588	0.03979886

En la figura 3.2.17 se observa que la placa con recubrimiento Sol Gel al 5% de hidrotalcita (SG5), presentó los valores más bajos de velocidad de corrosión a mayores tiempos de inmersión, lo cual coincide con el comportamiento de su curva en la fig. 3.2.10, donde la resistencia del recubrimiento fue superior a SG1 y SG0. A pesar de no ser un recubrimiento estable, como se

observó en las gráficas de PSD en potencial, donde SG5 presentó la mayor energía de potencia, la hidrotalcita demuestra el efecto de absorción aniónica al incrementar las propiedades protectoras del recubrimiento Sol Gel, disminuyendo el ataque corrosivo.

Por su parte, la placa con Sol Gel al 1% de hidrotalcita, presentó valores mayores de velocidad de corrosión respecto a SG5, lo cual era de esperarse, debido a que el dopaje con hidrotalcita fue menor [16]. La resistencia del recubrimiento lo confirma (Fig. 3.2.10) y al igual que SG5, SG1 resultó ser inestable, de acuerdo a las gráficas de PSD en corriente en el último día de pruebas (Fig. 3.2.8), donde su curva mostró mayores oscilaciones tanto en recubrimiento como en metal.

El ataque corrosivo más intenso, de acuerdo a la fig. 3.2.17, ocurrió en la placa Sol Gel sin dopar. Este resultado es consistente con los valores de Rcoat (Fig. 3.2.10) y con la gráfica de PSD en corriente en el primer día de pruebas, donde la curva SG0 esta considerablemente arriba de las curvas SG1 y SG5, lo que denota una mayor corrosión. Sin embargo, para el último día de pruebas, SG0 resultó la curva más estable, dejando ver que con la adición de hidrotalcita, la resistencia a la corrosión oscila en el tiempo, haciendo al sistema inestable.

Como parte del análisis, también se obtuvo el índice de localización (LI) para identificar el tipo de corrosión que presentaron las placas con los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel a lo largo del periodo de pruebas [15]. La ecuación de LI es la siguiente:

$$LI = \frac{\sigma_c}{\sqrt{\bar{x}_c^2 + \sigma_c^2}} \dots (k)$$

Donde  $\sigma_c$  es la desviación estándar de la corriente, y  $\bar{x}_c$  es la media de la corriente. Estos fueron los resultados obtenidos a partir de los cálculos:

**Tabla 3.2.6** Valores de índice de localización para los diferentes tipos de recubrimiento Sol Gel.

Sol Gel		Sol Gel 1%		Sol Gel 5%	
LI	Corrosión	LI	Corrosión	LI	Corrosión
0.95446089	Localizada	0.17645422	Localizada	0.78443367	Localizada
0.17705946	Localizada	0.04376674	Mixta	0.77725389	Localizada
0.12633786	Localizada	0.03209706	Mixta	0.95754657	Localizada
0.29506755	Localizada	0.0689556	Mixta	0.97036706	Localizada
0.8438054	Localizada	0.21042191	Localizada	0.97198899	Localizada

Con el fin de conocer el tipo de corrosión, se compararon los índices de localización, con intervalos ya establecidos de acuerdo a la siguiente tabla:

**Tabla 3.2.7** Intervalos de valores LI para indicar el tipo de corrosión. [15]

Índice de localización (LI)	Tipo de corrosión
0.001 < LI < 0.01	Uniforme
0.01 < LI < 0.1	Mixta
0.1 < LI < 1	Localizada

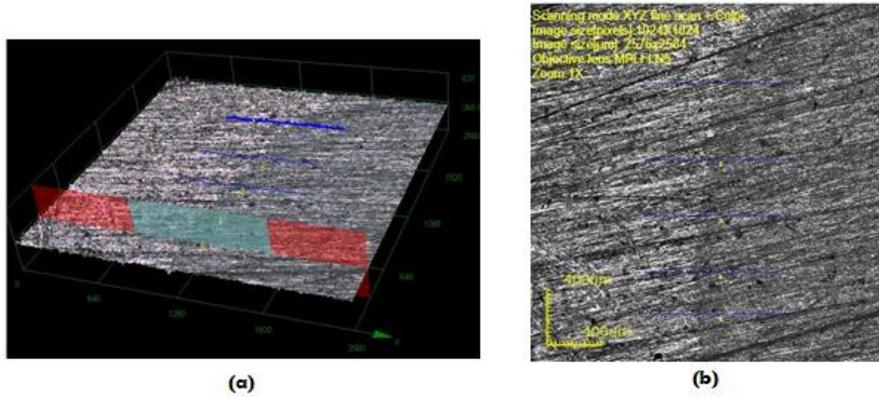
Como se observa en la tabla 3.2.6, las placas con recubrimiento Sol Gel sin dopar y Sol Gel al 5% de hidrotalcita, presentaron el tipo de corrosión más agresivo, el ataque localizado. La inestabilidad del sistema SG5, con el constante cambio en la resistencia de su recubrimiento, hacen a la placa vulnerable en zonas específicas, así como la posible distribución heterogénea de los aglomerados de hidrotalcita, que dejan al metal en contacto directo con el electrolito.

Respecto a las placas con recubrimiento Sol Gel sin dopar y Sol Gel al 1% de hidrotalcita, ambas muestran una protección similar sobre el metal (Fig. 3.2.10). La transferencia de carga entre el metal y el electrolito es mayor en la placa Sol Gel al 1% (Fig. 3.2.12); sin embargo, la resistencia del metal ( $R_{corr}$ ) es mucho mayor en la misma placa, comparada con el Sol Gel sin dopar e incluso con el Sol Gel al 5% de hidrotalcita. Lo que se traduce en la formación de óxidos sobre el metal, que incluso pudieron depositarse sobre la película Sol Gel al 1% de hidrotalcita, incrementando así la resistencia total del sistema, haciendo que la corrosión fuera más homogénea y menos agresiva.

### ***3.3 Análisis con microscopio láser.***

Con la finalidad de conocer el espesor de la capa protectora Sol Gel sobre las tres placas de aluminio, se utilizó el Microscopio láser *Lext*.

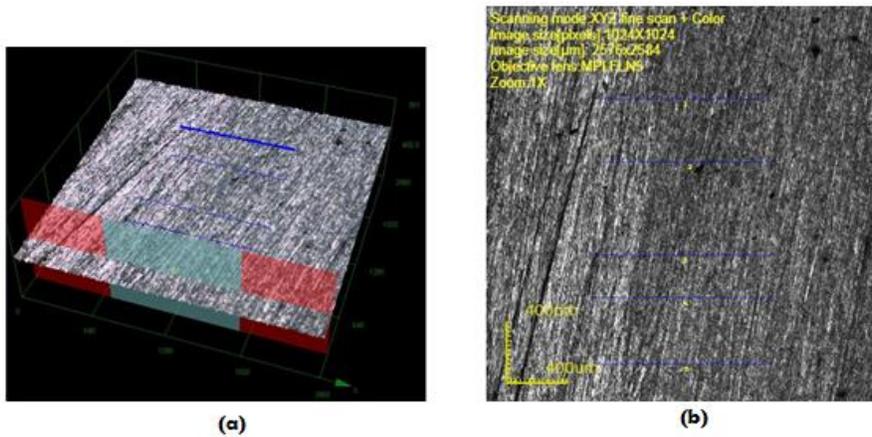
El primer paso fue identificar dónde comenzaba la protección de la película Sol Gel en el área de la placa metálica, para así delimitar la zona donde se llevarían a cabo las mediciones. Posteriormente, se llevaron a cabo cinco mediciones en cada placa, de las cuales se obtuvo el espesor del recubrimiento y después se calculó su promedio. Adicionalmente, se hicieron dos mediciones, para obtener la rugosidad del recubrimiento, de las cuales también se calculó su promedio. A continuación se muestran los resultados.



Medición	Espesor [µm]	Rugosidad [µm]
1	7.980	17.426
2	6.316	9.610
3	5.920	
4	6.384	
5	4.597	
Promedio	6.239	13.518

(c)

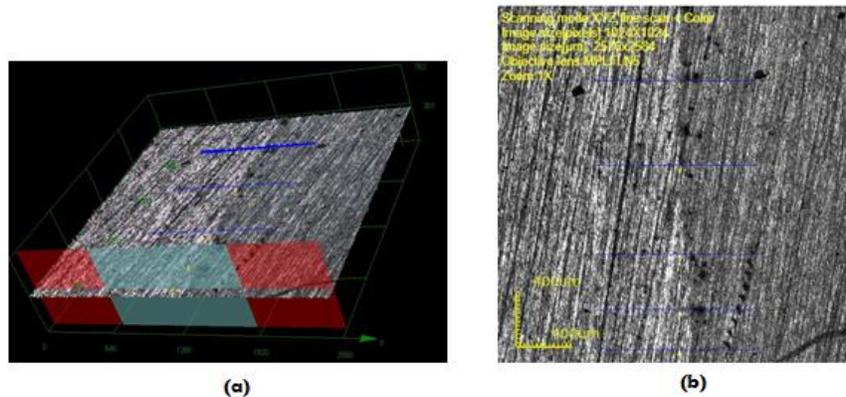
**Figura 3.3.1** Placa de aluminio con recubrimiento Sol Gel (a) Vista en 3D de la zona de mediciones. (b) Vista en 2D de la zona de mediciones (c) Tabla con los valores de espesor y rugosidad del recubrimiento.



Medición	Espesor [µm]	Rugosidad[µm]
1	8.280	13.973
2	7.920	9.924
3	7.632	
4	9.072	
5	8.736	
Promedio	8.328	11.949

(c)

**Figura 3.3.2** Placa de aluminio con recubrimiento Sol Gel al 1% de hidrotalcita (a) Vista en 3D de la zona de mediciones. (b) Vista en 2D de la zona de mediciones (c) Tabla con los valores de espesor y rugosidad del recubrimiento.



Medición	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]	Rugosidad [ $\mu\text{m}$ ]
1	5.630	11.511
2	5.448	7.113
3	9.183	
4	5.776	
5	4.701	
Promedio	6.147	9.312

(c)

**Figura 3.3.3** Placa de aluminio con recubrimiento Sol Gel al 5% de hidrotalcita (a) Vista en 3D de la zona de mediciones. (b) Vista en 2D de la zona de mediciones (c) Tabla con los valores de espesor y rugosidad del recubrimiento.

El espesor de capa más delgado resultó ser el del sistema SG5, seguido por el sistema SG0 por una pequeña diferencia y al final el sistema SG1. Esto podría explicar el comportamiento de la resistencia del metal en las diferentes placas (Fig. 3.2.13), ya que al tener el espesor de capa más grueso, la barrera entre el electrolito y metal fue mayor, brindando mayor protección a la placa de los agentes contaminantes. De tal forma que SG1, al tener el espesor de capa más grande, brindó mayor protección al aluminio, lo que se reflejó en la amplia diferencia de sus valores de resistencia de metal con respecto a los otros sistemas.

Los espesores de capa de SG0 y SG5, también coinciden con el comportamiento que mostraron sus valores  $R_{corr}$ , donde SG0 resultó mayor a SG5, al igual que sucedió con sus respectivos espesores de capa.

# *CAPÍTULO 4*

## CONCLUSIONES

1. La incorporación de la hidrotalcita retarda el efecto corrosivo, aunque a largos tiempos de inmersión, promueve una mayor cantidad de defectos superficiales, los cuales son zonas preferenciales para que inicie la corrosión.
2. El análisis de los circuitos eléctricos confirma la acción de la hidrotalcita ya que a valores altos de capacitancia indica un recubrimiento poroso, una alta absorción del medio corrosivo, así como una elevada transferencia de carga. En relación a la resistencia de corrosión aunque el sistema presente valores altos, de acuerdo a los valores de capacitancia del metal hay una mayor actividad electroquímica estableciendo con ello que el recubrimiento es inestable.
3. El análisis de los circuitos equivalentes y los resultados numéricos de PSD establecen la inestabilidad de los sistemas. Al comparar estos con la velocidad de corrosión e índice de localización se registró bajas velocidades de corrosión y ataque localizado. En el análisis con PSD en potencial en la medición final, la respuesta del metal es muy similar en los tres sistemas, lo que es consistente con los valores de  $R_{corr}$  obtenidos por impedancia, los cuales son muy similares en las últimas mediciones. En el análisis con PSD en corriente de la medición final, SG1 presenta la mayor inestabilidad en recubrimiento y metal, lo cual es consistente con los valores de  $C_{coat}$  y  $C_{dl}$  en impedancia.
4. En los resultados de  $C_{dl}$  y  $C_{coat}$  se analizan la estabilidad de los sistemas, ya que se puede valorar el grado de defectos superficiales y la actividad electroquímica así como la porosidad en el recubrimiento.
5. Los resultados de  $C_{coat}$  y  $R_{coat}$  obtenidos por impedancia electroquímica tienen el mismo comportamiento que los obtenidos por ruido electroquímico.
6. A pesar de las marcadas diferencias entre los valores numéricos que se obtuvieron de impedancia y ruido electroquímico, ambas técnicas son complementarias, ya que si bien los resultados obtenidos del análisis con circuitos equivalentes fueron más consistentes y con una tendencia de comportamiento más clara en el caso de impedancia, la alta sensibilidad que ofrece ruido electroquímico, permitió detectar el efecto negativo que tuvo la adición de hidrotalcita en la capa protectora Sol Gel, que si bien incrementó la resistencia del recubrimiento, las constantes variaciones de la misma, hicieron a los sistemas inestables y con una tendencia mayor de ataque localizado. Por lo anterior, si bien se ha incrementado la resistencia a la corrosión de este tipo de recubrimientos, es preciso mejorar la estabilidad protectora de los mismos a largos tiempos de inmersión.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.C. Gómez, D.J. Alcaraz. Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia, España, 2004
- [2] E. Bardal. Corrosion and Protection, Springer, Londres, 2004.
- [3] S. Feliu, M.C. Andrade. Corrosión y protección metálicas Vol. 1, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España, 1991.
- [4] J.A. González. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión, CNIM, Madrid 1984.
- [5] W.D. Callister. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2, Reverté, Barcelona, 2007.
- [6] A.J. Vázquez, J.J. De Damborenea. Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos, CSIC, España, 2001.
- [7] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- [8] J-M. Oh, S-H. Hwang, J-H Choy. Solid State Ionics 151 (2002) 285.
- [9] JM. Yeh, HY Huang, CL. Chen, WF. Su, YH. Yu. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 2753.
- [10] E.J. Dufek. Interfacial Investigations of Corrosion and Corrosion Inhibition on the Al alloy, UMI, Estados Unidos, 2007.
- [11] ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures. ASM International, 1992.
- [12] X.Z. Yuan, C. Song, H. Wang, Jiujun Zhang. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications, Springer, Londres, 2010.
- [13] J. M. Sánchez, M. Bethencourt, L. Gonzales, F. J. Botana. Measurement of electrochemical noise for the study or corrosion processes of metallic alloys. Revista de Metalurgia, 45, 143-144 (2009).
- [14] V. Torres. Evaluación electroquímica de placas metálicas expuestas a corrosión atmosférica mediante la técnica de ruido electroquímico. Universidad Nacional Autónoma de México, Capítulo 1, 37 (2001).
- [15] F. Estupiñan, J. L. Trisancho, F. Almeraya. Transient Analysis on Electrochemical Noise to Stainless Steel that Exhibiting Pitting Corrosion. Scientia et Technica, Año XVII, No 46, 39 (2010).
- [16] U. Piratoba, A. Mariño, J. J. Olaya. Electrochemical impedance- Interpretation of typical diagrams with equivalent circuits. Redalyc, 77, 69-75 (2010).
- [17] E. Aguilar. Estudio de la respuesta electroquímica de la distribución geométrica eléctrica del sistema acero al carbono en ácido sulfúrico mediante la técnica de ruido electroquímico. Universidad Nacional Autónoma de México, Capítulo 1, 12 (2001).
- [18] <http://www.scribner.com/zview-for-windows.html>
- [19] Sol-gel synthesis of hydrotalcite - like compounds S. P. PAREDES
- [20] Molecular Modeling of the Structure and Energetics of Hydrotalcite Hydration Jianwei Wang, Andrey G. Kalinichev, R. James Kirkpatrick, and Xiaoqiang Hou