



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ANODIZADO
HIDROFÓBICO RESISTENTE A LA CORROSIÓN EN
INTERCAMBIADORES DE CALOR (TUBOS) BASE ALUMINIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA:

ANA DANIELA CASTRO FAVILA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: GARFIAS VASQUEZ FRANCISCO JAVIER

VOCAL: TORRES MENDOZA VIANEY

SECRETARIO: HERNANDEZ GALLEGOS MIGUEL ANGEL (ASESOR)

1er. SUPLENTE: SALAS REYES ANTONIO ENRIQUE

2° SUPLENTE: ESPINOZA VAZQUEZ ARACELI

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de CENISA, Facultad de Ingeniería. Anexo Facultad de Ingeniería, Edif. T (Posgrado), 2do Piso. Lab. PML4 - CENISA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

SUSTENTANTE:

Ana Daniela Castro Favila

AGRADECIMIENTOS

Contenido

1. Introducción.....	2
1.1. Objetivos.....	3
1.1.1. Objetivo general.....	3
1.1.2. Objetivos particulares.....	3
1.2. Hipótesis.....	3
2. Antecedentes.....	5
2.1. Desalación geotérmica.....	5
2.2. Intercambiadores de calor.....	5
2.2.1. Definición.....	5
2.2.2. Clasificación de los intercambiadores de calor.....	6
2.3. Aluminio.....	7
2.3.1. Tipos de aleaciones de aluminio.....	8
2.3.2. Propiedades [5].....	9
2.4. Corrosión.....	11
2.4.1. Clasificación de los procesos de corrosión.....	12
2.4.2. Influencia de la temperatura en la corrosión.....	16
2.4.3. Métodos de protección de metales [8].....	16
2.5. Anodizado.....	16
2.5.1. Aplicaciones del anodizado [9].....	17
2.5.2. Crecimiento y constitución de las capas de óxido obtenidas anódicamente. 18	
2.6. Hidrofobicidad.....	20
2.7. Ángulo de contacto.....	20
2.8. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión.....	22
2.8.1. Medidas en estado estacionario.....	22
2.8.2. Medidas en estado no estacionario.....	23
2.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica [13].....	23
2.10. Circuito equivalente.....	24
2.11. Microscopía electrónica de barrido.....	25
2.11.1. Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido [13].....	25
3. Método experimental.....	28
3.1. Metodología para el anodizado de aluminio.....	28
3.1.1. Acabado superficial de la muestra.....	28
3.1.2. Limpieza química.....	29

3.1.3.	Preparación del electrolito.....	29
3.1.4.	Anodizado (electrólisis).....	31
3.1.5.	Incorporación del fluoropolímero.....	33
3.1.6.	Pruebas de corrosión.....	35
4.	Resultados y análisis.....	40
4.1.	Pruebas de corrosión.....	40
4.2.	Circuito eléctrico equivalente.....	45
4.3.	Ángulo de contacto.....	48
4.4.	Superficie del anodizado.....	50
4.4.1.	Rugosidad de la superficie en AFM.....	51
4.5.	Espesor y composición química del anodizado.....	52
4.5.1.	Mapeo químico de los elementos en las capas del recubrimiento.....	56
4.6.	Velocidad de corrosión.....	57
5.	Conclusiones.....	60
6.	Fuentes de consulta.....	62
7.	Anexos.....	65

Lista de figuras

Figura 1.	Celda electroquímica de corrosión [8].....	12
Figura 2.	Corrosión uniforme [8].....	13
Figura 3.	Corrosión localizada [8].....	13
Figura 4.	Corrosión intergranular [8].....	13
Figura 5.	Corrosión por picaduras [8].....	14
Figura 6.	Corrosión fisurante [8].....	15
Figura 7.	Estructura de una capa de óxido, obtenida con corriente continua, en ácido sulfúrico (proceso GS) [10].....	19
Figura 8.	Niveles del metal base y de la superficie de capa externa F durante el crecimiento de las capas de óxido anódicas en disolución de ácidos oxálico y sulfúrico (densidad de corriente, aproximadamente 1.6 A/dm ² , x-dominio técnico para el ácido sulfúrico) [10]. ...	19
Figura 9.	Ángulo de contacto θ [12].....	21
Figura 10.	Representación de las fuerzas adhesivas y cohesivas [12].....	21
Figura 11.	Circuito equivalente de Randles simplificado y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist [13].....	24
Figura 12.	Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [13].....	26
Figura 13.	Diagrama de flujo del método experimental.....	28
Figura 14.	Comparación del tubo de llegada (izquierda) y el tubo devastado (derecha). ...	29
Figura 15.	Metavanadato utilizado para la elaboración del electrolito.....	30

Figura 16. Preparación del electrolito en una campana de extracción.	30
Figura 17. Tubo decapado listo para anodizar, sumergiendo 3.5 cm en el electrolito.	31
Figura 18. Fuente de energía eléctrica utilizada en el proceso de electrólisis para el anodizado.	32
Figura 19. Celda electroquímica para el proceso de electrólisis para anodizado.	33
Figura 20. Proceso de electrólisis para la incorporación del fluoropolímero.	34
Figura 21. Comparación de tubos de aluminio anodizado a) anodizado sin fluoropolímero, b) anodizado con fluoropolímero.	35
Figura 22. Potenciostato utilizado para las pruebas EIS.	35
Figura 23. Celda electroquímica en un sistema estático a 90° C.	36
Figura 24. Montaje de la celda electroquímica para el sistema cinético a 90 ° C.	37
Figura 25. Electrodo de la celda electroquímica para el sistema cinético a 90 ° C.	37
Figura 26. Bomba de recirculación Thomas Scientific para mantener un flujo constante a 90° C.	37
Figura 27. Bode-Impedancia resultados obtenidos a 1 hora de inmersión en el electrolito en un sistema estático.	40
Figura 28. Resultados obtenidos a los 7 días de inmersión en el electrolito en un sistema estático. Gráfico Bode-Impedancia.	41
Figura 29. Resultados obtenidos a los 14 días de inmersión en el electrolito en un sistema estático. Gráfico Bode-Impedancia.	42
Figura 30. Resultados obtenidos en la primera hora de inmersión en el electrolito en sistema estático y de flujo. Gráfico Bode-Impedancia.	43
Figura 31. Resultados obtenidos a los 7 días de inmersión en el electrolito en sistema estático y con flujo. Gráfico Bode-Impedancia.	44
Figura 32. Resultados obtenidos a los 14 días de inmersión en el electrolito en sistema estático y de flujo. Gráfico Bode-Impedancia.	44
Figura 33. Circuito eléctrico equivalente del aluminio anodizado.	46
Figura 34. Circuito eléctrico equivalente del aluminio anodizado más fluoropolímero.	46
Figura 35. Resistencia del anodizado en función del tiempo para ACFP a 90° C.	47
Figura 36. Comparativo de las gráficas obtenidas de manera experimental y simuladas con el programa de ajuste.	48
Figura 37. Ángulo de contacto en un tubo anodizado más fluoropolímero.	48
Figura 38. Ángulo de contacto del anodizado sin fluoropolímero.	49
Figura 39. Tubos después de 14 días de inmersión en el electrolito.	50
Figura 40. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero antes de las pruebas de corrosión en un sistema estático.	51
Figura 41. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero antes de las pruebas de corrosión en un sistema estático.	51
Figura 42. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero después de las pruebas de corrosión en un sistema estático.	51
Figura 43. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero después de las pruebas de corrosión en un sistema estático.	51
Figura 44. Superficie del anodizado 150 μm.	52
Figura 45. Superficie del anodizado con fluoropolímero 150 μm.	52

Figura 46. Imagen transversal de las capas del recubrimiento de anodizado con fluoropolímero con sus espesores correspondientes.	53
Figura 47. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico en la capa del sustrato.	54
Figura 48. Espectro resultante del análisis químico en la capa del sustrato.	54
Figura 49. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico cercano a la capa de anodizado.	55
Figura 50. Espectro resultante del análisis químico en la zona cercana a la capa de anodizado.	55
Figura 51. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico en la capa del anodizado.	56
Figura 52. Espectro resultante del análisis químico en la capa del anodizado.	56
Figura 53. Imagen transversal de las capas del recubrimiento de anodizado con fluoropolímero.	56
Figura 54. Distribución de C en las capas del recubrimiento.	56
Figura 55. Distribución de O en las capas del recubrimiento.	56
Figura 56. Distribución de Si en las capas del recubrimiento.	57
Figura 57. Distribución de Al en las capas del recubrimiento.	57
Figura 58. Distribución de S en las capas del recubrimiento.	57

Lista de tablas

Tabla 1. Características de los intercambiadores de calor más comunes [4].	7
Tabla 2. Muestras generadas en el proceso de anodizado e incorporación del fluoropolímero.	38
Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos para ACFP 90 est.	47
Tabla 4. Resultados de la medición de ángulo de contacto	49
Tabla 5. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada de la capa del sustrato.	54
Tabla 6. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada cercana al anodizado.	55
Tabla 7. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada de la capa del anodizado.	56
Tabla 8. Comparación de las velocidades de corrosión del blanco y ASFP a 23° C estático.	58
Tabla 9. Comparación de las velocidades de corrosión del blanco y del ACFP a 90° C estático.	58

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

Desde la utilización de los metales, generalmente la destrucción y la alteración de estos es causada por la corrosión. En la época moderna, se han buscado métodos para minimizar los efectos de la corrosión ya que representa una gran pérdida económica en el sector industrial y en la vida diaria.

Para protegerlos de la corrosión,

- Se utilizan diferentes técnicas de protección como aislar físicamente al metal del medio en el que está expuesto mediante recubrimientos
- Se crean aleaciones para darle una mayor resistencia a diferentes tipos de corrosión
- Se hacen modificaciones en las diferencias de potencial eléctrico existentes
- Se hacen aplicación de inhibidores orgánicos e inorgánicos
- La alteración superficial de los metales crea una barrera protectora producto del mismo metal, como es el caso del anodizado

La desalación de agua de mar, ha demostrado ser eficiente para resolver problemas de desabasto de agua potable utilizando energías alternas como la geotérmica. Sin embargo, el fluido geotérmico está compuesto por diferentes agentes oxidantes que provocan corrosión e incrustación en los diferentes materiales con los que está en contacto y esto representa un aumento en los costos asociados al mantenimiento, materiales y manejo de residuos.

Para incrementar la resistencia a la corrosión del anodizado, la incorporación de agentes hidrofóbicos como los fluoropolímeros presentan una prometedora ruta para lograrlo. Una capa hidrofóbica, va a repeler el medio acuoso en el que esté inmerso.

En el presente trabajo, se realizó un anodizado con la incorporación de un fluoropolímero en tubos de aluminio de intercambiadores de calor que se sometió a un medio salino a temperatura ambiente y a 90° C para incrementar la resistencia a la corrosión del anodizado.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Generar un anodizado hidrofóbico electroquímico en un intercambiador de calor de aluminio como propuesta alternativa de tratamiento superficial altamente resistente a la corrosión expuesto en medio salino de mediana entalpía.

1.1.2. Objetivos particulares

- Evaluar electroquímicamente los óxidos hidrofóbicos generados por el anodizado utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
- Determinar el grado de hidrofobicidad obtenido a través de la medición del ángulo de contacto
- Determinar la efectividad del anodizado hidrofóbico mediante el cálculo de la velocidad de corrosión
- Evaluar las características de la superficie del anodizado como la rugosidad, el espesor y composición química de las capas del recubrimiento

1.2. Hipótesis

La incorporación de fluoropolímeros durante el proceso de anodizado, generará óxidos hidrofóbicos en el aluminio para la protección contra la corrosión de un intercambiador de calor en una desaladora, que estará expuesta a fluidos salinos a baja temperatura (90 °C simulando el fluido geotérmico). Por lo tanto, se espera que estos óxidos no sólo incrementen la resistencia a la corrosión, sino que también alarguen el tiempo de protección del aluminio.

Capítulo 2

Antecedentes

2. Antecedentes

2.1. Desalación geotérmica

La desalación de agua es un procedimiento que ha demostrado su factibilidad y eficacia para resolver problemas de escasez de agua en zonas con sobreexplotación de acuíferos a nivel mundial. Para lograr la destilación de agua de mar o salobre, se utiliza energía proveniente de un yacimiento geotérmico de baja entalpía (fluido a 90 °C) [1].

El vapor geotérmico contiene sustancias corrosivas como sulfuro (S^{2-}), dióxido de carbono (CO_2), amoníaco (NH_3), cloruro (Cl^-) y sulfato (SO_4^{2-}). Los materiales sometidos a estas condiciones experimentan corrosión que resulta en altos costos asociados con el mantenimiento, materiales y producción de residuos [2].

La mayor corrosión e inclusión de sílice se lleva a cabo en los intercambiadores de calor por el contacto con el fluido geotérmico, que están fabricados con tubos base aluminio.

2.2. Intercambiadores de calor

2.2.1. Definición

En los sistemas mecánicos, químicos y nucleares, los intercambiadores de calor son los dispositivos que permiten que el calor sea transferido de un lugar a otro o bien, de un fluido a otro.

La función de los intercambiadores es la transferencia de calor, donde los fluidos involucrados deben estar a temperaturas diferentes. En los intercambiadores de calor los fluidos utilizados no están en contacto entre ellos, el calor es transferido del fluido con mayor temperatura hacia el de menor temperatura al encontrarse ambos fluidos en contacto térmico con las paredes metálicas que los separan [3].

2.2.2. Clasificación de los intercambiadores de calor

En la tabla 1, se muestran los diferentes tipos de intercambiadores de calor y sus características [4].

2.2.2.1. *Según el tipo de servicio*

- Enfriador
- Calentador
- Refrigerador
- Condensador
- Evaporador
- Vaporizador
- Rehervidor
- Generadores de vapor
- Sobrecalentador

2.2.2.2. *De acuerdo al proceso de transferencia*

- De contacto directo
- De contacto indirecto

2.2.2.3. *De acuerdo a los mecanismos de transferencia de calor*

- Convección en una sola fase, forzada o libre
- Convección con cambio de fase, forzada o libre: condensación o ebullición
- Una combinación de convección y radiación

2.2.2.4. *De acuerdo a la disposición de los fluidos*

- Intercambiadores de calor de paso único: flujo en paralelo, flujo en contracorriente, flujo cruzado
- Intercambiadores de calor de pasos múltiples

2.2.2.5. *De acuerdo al tipo de construcción*

- De doble tubo
- De tubo y carcasa
- De placas empacadas PHE (Plate Heat Exchanger)
- En espiral SHE (Spiral Heat Exchanger)

Tabla 1. Características de los intercambiadores de calor más comunes [4]

Tipo	Características constructivas	Aplicaciones
Tubo y carcaza	Haz de tubos dentro de una carcaza cilíndrica, con presencia de deflectores para generar turbulencia y soportar los tubos. El arreglo de tubos es paralelo al eje longitudinal de la carcaza y puede estar fijo o ser de cabezal flotante. Tubos internos lisos o aleteados.	Multiuso. Prácticamente se amolda a cualquier servicio, por lo general es el primer intercambiador que se considera en una determinada aplica
Enfriadores con aire y radiadores	Haces de tubos soportados por una estructura sobre los que sopla aire en forma cruzada. Los tubos pueden ser lisos o poseer aletas	Se emplean mucho cuando el costo del agua es elevado o cuando se requiere de una torre de enfriamiento para el agua
Doble tubo	Dos tubos concéntricos en forma de "U" u horquilla. El tubo interno puede ser liso o poseer aletas	Se utilizan cuando se requieren áreas de transferencia de calor pequeñas (100 a 200 ft ²). Son muy útiles en operaciones a altas presiones.
PHE con empacaduras	Serie de láminas corrugadas separadas entre sí por empacaduras	Muy utilizado en la industria alimenticia, sobre todo con fluidos viscosos. Cuando se requieren condiciones sanitarias extremas
PHE sin empacaduras	Serie de láminas corrugadas separadas entre sí y soldadas en sus bordes	Manejo de fluidos viscosos y sobre todo peligrosos o a altas presiones
Espiral	Láminas metálicas enrolladas una sobre la otra en forma de espiral	No presentan problemas de expansión diferencial. Muy empleados en servicios criogénicos y cuando se manejan fluidos muy viscosos, lodos o líquidos con sólidos en suspensión (industria del papel)

2.3. Aluminio

El aluminio y sus aleaciones tienen muchos atributos sobresalientes que conducen a una amplia gama de aplicaciones, incluida una buena resistencia a la corrosión y a la oxidación, altas conductividades eléctricas y térmicas, baja densidad, alta reflectividad, alta ductilidad, resistencia razonablemente alta y un costo relativamente bajo.

El aluminio es un material ligero con una densidad de 2.7 g/cm³. El aluminio puro y sus aleaciones tienen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), que es estable hasta su punto de fusión en 657 °C. Debido a que la estructura fcc contiene múltiples planos de deslizamiento, esta estructura cristalina contribuye en gran medida a la excelente facilidad para deformar las aleaciones de aluminio.

Las aleaciones de aluminio muestran una buena combinación de resistencia y ductilidad. Las aleaciones de aluminio se encuentran entre los metales más fáciles

de formar y mecanizar. Las aleaciones de endurecimiento por precipitación se forman en un estado relativamente blando y luego se tratan térmicamente para obtener niveles de resistencia mucho más altos. Además, el aluminio y sus aleaciones no son tóxicos y se encuentran entre los más fáciles de reciclar de cualquiera de los materiales estructurales.

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, pero no fue hasta el siglo XIX que el aluminio elemental se extrajo con éxito. Incluso los primeros procesos desarrollados fueron ineficientes y extremadamente caros. La situación cambió en 1886 a 1888 con el desarrollo casi simultáneo del proceso Hall-Hérout para la reducción electrolítica y el proceso Bayer para la producción económica de alúmina (Al_2O_3) a partir de mineral de bauxita. Estos avances permitieron la producción y el uso generalizado de aluminio y sus aleaciones.

2.3.1. Tipos de aleaciones de aluminio

El aluminio se encuentra en forma de aleaciones, mezclado con otros metales que mejoran sus características naturales. Existen dos tipos de aleaciones de aluminio:

- Aleaciones de fundición
- Aleaciones de forjado

A su vez, ambas clases de aluminio pueden dividirse en tratables y no tratables térmicamente.

Para designar las diferentes aleaciones de aluminio se emplea un sistema de 4 dígitos. El primer dígito (**X** xxx) indica el principal elemento de aleación y también se utiliza para describir la serie de aleación de aluminio, es decir, serie 1000, serie 2000, serie 3000 y así hasta la serie 8000. Estos son los principales componentes de cada serie:

- Serie 1000: 99% de aluminio como mínimo (aluminio puro)
- Serie 2000: principal elemento aleante es el cobre (2.3 a 6.3%)
- Serie 3000: manganeso como principal aleante (0.5 a 1.2%)

- Serie 4000: silicio alrededor de 12% como elemento aleante
- Serie 5000: magnesio (1 a 5%)
- Serie 6000: adiciones de magnesio y silicio (0.4 a 1.4%)
- Serie 7000: zinc (4.5 a 7.6%)
- Serie 8000: otros elementos

El segundo y tercer dígito indican el grado de contenido mínimo de aluminio y el cuarto dígito denota la forma del producto (0 para fundiciones, 1 para lingotes). En las otras designaciones, el segundo y tercer dígitos no tienen significado numérico y solo sirven para distinguir una aleación de otra. El cuarto dígito nuevamente indica la forma del producto: 0 para piezas fundidas, 1 para lingote estándar y 2 para lingote que tiene una composición interna pero más estrecha que la del estándar [15].

2.3.2. Propiedades [5]

Entre las características más importantes del aluminio está su versatilidad. Las propiedades del aluminio que hacen que este metal y sus aleaciones sean los más económicos y atractivos para una amplia variedad de usos son la apariencia, el peso ligero, la capacidad de fabricación, las propiedades físicas, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. El aluminio puede mostrar una excelente resistencia a la corrosión en la mayoría de los entornos, incluida la atmósfera, el agua (incluida el agua salada), los productos petroquímicos y muchos sistemas químicos.

Las superficies de aluminio pueden ser altamente reflectantes. La energía radiante, la luz visible, el calor radiante y las ondas electromagnéticas se reflejan de manera eficiente, mientras que las superficies anodizadas y anodizadas oscuras pueden ser reflectantes o absorbentes. La reflectancia del aluminio pulido, en una amplia gama de longitudes de onda, conduce a su selección para una variedad de usos decorativos y funcionales.

El aluminio no es ferromagnético, una propiedad de importancia en las industrias eléctrica y electrónica. No es pirofórico, lo cual es importante en aplicaciones que involucran manipulación o exposición de materiales inflamables o explosivos. El aluminio tampoco es tóxico y se usa habitualmente en recipientes para alimentos y bebidas. Tiene una apariencia atractiva en su acabado natural, que puede ser suave y brillante. Puede ser prácticamente de cualquier color o textura.

- Propiedades térmicas y eléctricas. El aluminio generalmente muestra una excelente conductividad eléctrica y térmica. A menudo se selecciona por su conductividad eléctrica, que es casi el doble que la del cobre en una base de peso equivalente. La conductividad térmica de las aleaciones de aluminio, aproximadamente del 50 al 60% de la del cobre, es ventajosa en intercambiadores de calor, evaporadores, electrodomésticos, utensilios calentados eléctricamente y radiadores de automóviles.
- Propiedades mecánicas. El límite elástico a la tracción del aluminio de súper pureza en su estado recocido más blando es de aproximadamente 10 MPa (1.5 ksi), mientras que el de algunas aleaciones comerciales de alta resistencia tratadas térmicamente supera los 550 MPa (80 ksi). Pueden producirse fácilmente resistencias más altas, hasta un límite elástico de 690 MPa (100 ksi), pero la resistencia a la fractura de tales aleaciones no cumple con los niveles considerados esenciales para las aplicaciones de aeronaves u otras estructuras críticas. La densidad del aluminio y sus aleaciones es de aproximadamente 7 GPa (10 msi), que es menor que las aleaciones de titanio (10 GPa o 15 msi) y acero (21 GPa, o 30 msi). El límite de fatiga de la mayoría de las aleaciones de alta resistencia se encuentra dentro del rango de 137 a 172 MPa (20 a 25 ksi). El endurecimiento del trabajo aumenta considerablemente la resistencia del aluminio. El aluminio de pureza comercial (99.60% puro) tiene un límite elástico de 27 MPa (3.9 ksi) cuando está completamente recocido, pero si se trabaja en frío mediante estampado o laminado hasta una reducción del 75% en el área, el límite elástico aumenta

a 125 MPa (18 ksi). Como con la mayoría de los metales con la estructura cristalina fcc, no hay transición dúctil a frágil; el aluminio permanece dúctil a temperaturas criogénicas, y el alargamiento a la tracción en realidad aumenta algo por debajo de -200° C.

2.4. Corrosión

La corrosión es la causa general de que los materiales fabricados por el hombre sufran algún deterioro o destrucción. La corrosión representa una gran pérdida económica, ya que es necesario desarrollar métodos que permitan una mayor durabilidad frente a la corrosión.

El costo del fenómeno de la corrosión implica una parte importante del producto interno bruto (PIB) y ocurre en un amplio campo de ejemplos, que van desde la corrosión de una gran estructura metálica colocada en un medio agresivo, a la de los implantes metálicos colocados en el cuerpo humano.

Los últimos estudios llevados a cabo sobre el impacto económico de la corrosión muestran resultados alarmantes. De 1999 a 2001, Estados Unidos tuvo un total anual de costos directos de aproximadamente 276 mil millones de dólares, algo así como 3.1% del PIB de ese país. De la misma manera, en Perú, de acuerdo con la empresa Teknoquímica, en el año 2000 las pérdidas por corrosión representaron 8% del PIB, es decir, aproximadamente 1,200 millones de dólares. En México todavía no se ha hecho ningún estudio para estimar los gastos que representan las pérdidas por corrosión. Pese a este desconocimiento, Cruz R. et al. [6] plantean que se pueden palpar los problemas debidos a este fenómeno, por lo que es clara entonces la necesidad de instrumentar las medidas pertinentes.

La corrosión se define como la degradación de un material a causa de la acción del ambiente en que está inmerso. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones del material y el ambiente bajo condiciones de exposición determinadas [7].

2.4.1. Clasificación de los procesos de corrosión

Los procesos de corrosión se clasifican de acuerdo al medio en el que se desarrollan, su mecanismo, su morfología y mediante sus efectos combinados.

2.4.1.1. Corrosión según el medio

- Corrosión química: en este tipo de reacción, el metal reacciona con un medio no iónico
- Corrosión electroquímica: la celda que provoca este proceso tiene tres componentes básicos; ánodo, cátodo y una disolución eléctricamente conductora como se muestra en la figura 1

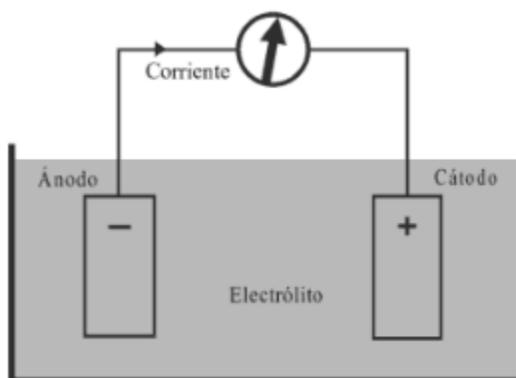


Figura 1. Celda electroquímica de corrosión [8]

2.4.1.2. Según la forma de ataque

Esta clasificación permite evaluar los daños producidos por los diferentes tipos de corrosión:

- Corrosión uniforme: en la figura 2 se muestra que el ataque se extiende sobre la superficie del metal de forma homogénea y su penetración media es igual en todos los puntos

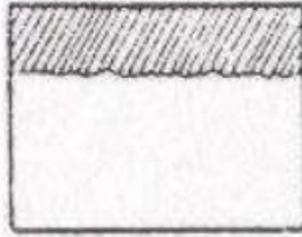


Figura 2. Corrosión uniforme [8].

- Corrosión localizada: comprende los casos intermedios entre corrosión uniforme y localizada, el ataque se extiende más en algunas zonas como se muestra en la figura 3



Figura 3. Corrosión localizada [8]

- Corrosión intergranular: en la figura 4 se muestra que el ataque se presenta como una estrecha franja que se extiende a lo largo de los límites del grano, este tipo de ataque es muy dañino y puede llegar a destruir el material expuesto

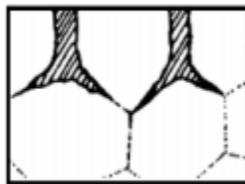


Figura 4. Corrosión intergranular [8]

- Corrosión por picaduras: en conjunto con la corrosión intergranular son las corrosiones más peligrosas que puedan presentarse. El ataque puede darse en puntos aislados en superficies metálicas pasivas y se propaga hacia el interior del metal, en ciertos casos se forman túneles microscópicos como se muestra en la figura 5



Figura 5. Corrosión por picaduras [8]

2.4.1.3. Clasificación según el mecanismo

- Corrosión galvánica: este tipo de corrosión resulta de la corriente generada cuando se encuentran en contacto dos metales con potenciales diferentes, los cuales se exponen a un medio corrosivo. Uno de los metales es más activo que el otro, por lo tanto, se corroe con mayor rapidez que si estuviera aislado. La corrosión galvánica depende de la diferencia de potencial que existe entre los dos metales y de la polarización que sufren los electrodos una vez dada la unión
- Corrosión bacteriana: las bacterias que existen en el suelo producen corrosión aerobia y anaerobia según necesiten la presencia de oxígeno

2.4.1.4. Clasificación por efectos combinados

- Corrosión fisurante: también conocida como corrosión bajo tensión. Como se muestra en la figura 6, se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción, entonces se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares que se extienden hasta el interior del metal hasta que las tensiones se relajan o el metal finalmente se fractura

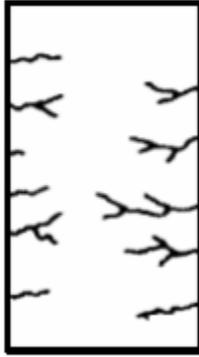


Figura 6. Corrosión fisurante [8]

- Corrosión por fatiga: el agua de mar produce un ambiente corrosivo y la vibración de las líneas de acero bajo tensión lo cual provee una tensión cíclica. Este tipo de corrosión representa un serio problema en la industria del petróleo, debido a la fatiga que sufren las tuberías del taladro durante la perforación
- Corrosión por cavitación: la cavitación es la formación de vacíos o cavidades en un líquido debido a la turbulencia o a la temperatura que produce un decrecimiento de la presión del líquido por debajo de la presión del vapor en zonas localizadas dentro de las tuberías reduciendo la resistencia del material
- Corrosión por desgaste: también conocida como corrosión por abrasión, se origina por el contacto continuo de una superficie metálica con un material abrasivo que al depositarse sobre ciertos puntos de superficie provoca la corrosión
- Corrosión atmosférica: depende de varios factores; humedad relativa, niebla, temperatura de la superficie metálica, temperatura del ambiente de exposición, velocidad y dirección del viento, radiación solar, tiempo de humectación, presencia de contaminantes, etc

2.4.2. Influencia de la temperatura en la corrosión

El aumento de la temperatura incrementa la tasa de corrosión, debido a que la temperatura acelera la cinética de las reacciones. Aun en soluciones acuosas, a temperatura ambiente puede existir una parte del material con mayor temperatura que el resto del material, la cual se comporta de forma anódica respecto a la otra.

2.4.3. Métodos de protección de metales [8]

Previa a la protección del metal se debe seguir el siguiente esquema:

- Seleccionar apropiadamente el metal de acuerdo con el medio al que va estar expuesto
- Realizar un diseño óptimo de la pieza evitando zonas de estancamiento de la humedad
- Seleccionar el método adecuado de protección

Los métodos más utilizados para la protección metálica son:

- Protección por inhibidores
- Protección electroquímica
- Protección por pasivación
- Protección por revestimientos metálicos, inorgánicos y orgánicos

2.5. Anodizado

En general, el anodizado se refiere al revestimiento de conversión de la superficie del aluminio y sus aleaciones en óxido de aluminio poroso. El proceso deriva su nombre del hecho de que la parte de aluminio a recubrir se convierte en el ánodo en una celda electrolítica. Esto lo diferencia de la galvanoplastia, en la que la parte se hace el cátodo. Mientras que la anodización se asocia típicamente con aluminio, se utilizan procesos similares para otros metales básicos, incluidos magnesio, titanio y zinc.

El anodizado de aluminio se puede lograr en una amplia variedad de electrolitos, empleando condiciones de operación variables que incluyen concentración y composición del electrolito, presencia de aditivos, temperatura, voltaje y amperaje.

2.5.1. Aplicaciones del anodizado [9]

- Aumentar la resistencia a la corrosión: los recubrimientos anódicos sellados de óxido de aluminio son resistentes a la corrosión y altamente resistentes al ataque atmosférico y al agua salada. El recubrimiento anódico protege el metal subyacente al servir como una barrera para los posibles agentes corrosivos
- Mejorar la apariencia decorativa: todos los recubrimientos anódicos son brillantes y tienen una resistencia a la abrasión relativamente buena. Por lo tanto, estos recubrimientos se usan como tratamiento de acabado final cuando se desea la apariencia natural del aluminio o cuando se debe preservar un patrón inducido mecánicamente
- Aumentar la resistencia a la abrasión: los procesos de anodización dura producen recubrimientos de 25 μm a más de 100 μm de espesor. Estos recubrimientos, con la dureza inherente del óxido de aluminio, son lo suficientemente gruesos para su uso en aplicaciones que involucran piezas giratorias donde se requiere resistencia a la abrasión
- Aumentar la adhesión de la pintura: el revestimiento anódico firmemente adherido ofrece una superficie químicamente activa para la mayoría de los sistemas de pintura. Los materiales a base de aluminio que están pintados para servicio en ambientes corrosivos severos se anodizan antes de pintarlos. Un anodizado completamente sellado puede provocar una adhesión interior
- Mejorar la lubricidad: una combinación de pulido manual y/o pulido del anodizado duro a una superficie más lisa antes de aplicar un recubrimiento de politetrafluoroetileno es una combinación perfecta con el anodizado duro

- Proporcionar colores decorativos únicos: los recubrimientos anódicos coloreados se producen por diferentes métodos. Los tintes orgánicos se pueden absorber en los poros de los recubrimientos para proporcionar un espectro completo de acabados de colores. Ciertos pigmentos minerales pueden precipitarse dentro de los poros para producir una gama limitada de colores estables
- Permitir el recubrimiento posterior: la porosidad inherente de ciertas películas anódicas mejora la galvanoplastia. Por lo general, se utiliza un baño de ácido fosfórico para la anodización antes del revestimiento

2.5.2. Crecimiento y constitución de las capas de óxido obtenidas anódicamente

Las capas de óxido que se obtienen por oxidación anódica, poseen una estructura análoga a la presentada en la figura 7. Consiste en una capa base (capa barrera) muy delgada, dieléctrica, casi libre de poros, y de una capa de recubrimiento situada sobre ella y formada por finos poros. El espesor de la capa base depende de la tensión existente durante el anodizado (1 a 1.2 nm/V). Mediante una redisolución química en el electrolito se forma, a partir de la capa barrera, la capa de recubrimiento, de poros finos que conduce la corriente eléctrica. La capa barrera se genera por transformación del aluminio en óxido de aluminio con la misma velocidad con que se forma a partir de ella la capa de recubrimiento. De esta manera crece la capa de óxido manteniéndose constante la capa barrera. El aumento de la capa alcanza, independientemente de la tensión de anodizado, por lo general, desde 1 μm para 3 A·min/dm² hasta 20 μm para una densidad de corriente de 1 Ah/dm².

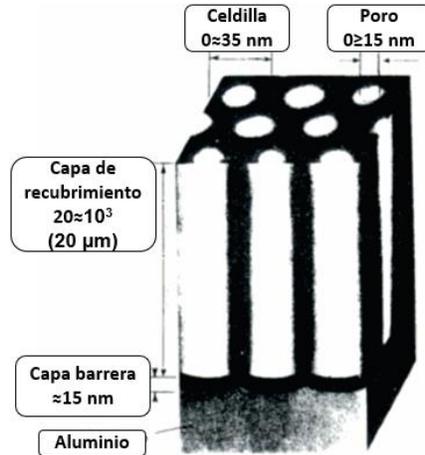


Figura 7. Estructura de una capa de óxido, obtenida con corriente continua, en ácido sulfúrico (proceso GS) [10]

El crecimiento del espesor de la capa (figura 8) depende del material base (composición, estructura), de su tratamiento superficial previo y de las condiciones de anodizado (tipo de corriente, densidad de corriente, composición, concentración y temperatura del electrolito). Por la transformación del aluminio en óxido de aluminio se produce un pequeño aumento de masa y de espesor [10].



Figura 8. Niveles del metal base y de la superficie de capa externa F durante el crecimiento de las capas de óxido anódicas en disolución de ácidos oxálico y sulfúrico (densidad de corriente, aproximadamente 1.6 A/dm^2 , x -dominio técnico para el ácido sulfúrico) [10]

2.6. Hidrofobicidad

El efecto hidrofóbico, está producido por la tendencia del agua a ser repelida por moléculas apolares. Esta propiedad es denotada por la formación de ángulos de contacto superiores a 90° , la repulsión de las moléculas apolares y el agua producen una disminución de la superficie de contacto de la gota y por lo tanto un considerable aumento del ángulo de contacto.

La súper-hidrofobicidad se alcanza cuando la gota de agua tiene un ángulo de contacto de con la superficie superior a 150° . Niveles del metal base y de la superficie de capa externa F durante el crecimiento de las capas de óxido anódicas en disolución de ácidos oxálico y sulfúrico (densidad de corriente, aproximadamente $1.6\text{A}/\text{dm}^2$, x-dominio técnico para el ácido sulfúrico) [10]. Estas superficies son repelentes al agua y tienen propiedades de autolimpieza.

La ultra-hidrofobicidad se da con ángulos de contacto entre 120 y 150° .

El desarrollo de materiales hidrofóbicos ha experimentado un importante auge debido en gran parte a su gran aplicabilidad, tanto en ámbito cotidiano (síntesis de prendas de ropa repelentes del agua, detergentes, etc.) como en el industrial (fabricaciones de componentes automovilísticos hidrofóbicos, desarrollo de placas solares resistentes a las condiciones ambientales, etc.) [11].

2.7. Ángulo de contacto

La superficie de un líquido en contacto con una superficie sólida forma un ángulo con respecto a la superficie sólida como se muestra en la figura 9. El ángulo de contacto θ viene determinado por la competición entre las fuerzas moleculares líquido-líquido y las fuerzas líquido-sólido y depende del sólido y líquido del que se trate. También depende de lo lisa que sea la superficie sólida y de lo limpia que esté.



Figura 9. Ángulo de contacto θ [12]

A lo largo de la línea de contacto de contacto del líquido, gas y sólido existen tres fuerzas que actúan sobre la pequeña masa situada a lo largo de esta línea como se muestra en la figura 10. γ_L es la fuerza de tensión superficial, γ_s es una fuerza de tensión superficial semejante correspondiente al sólido. (γ_s es una medida del trabajo necesaria para para romper los enlaces atractivos de las moléculas alejadas en el sólido para llevar una molécula a la superficie). γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y el líquido. Las dos primeras fuerzas se denominan fuerzas de cohesión y la tercera fuerza de adhesión.

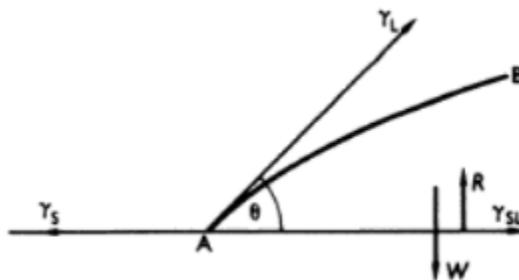


Figura 10. Representación de las fuerzas adhesivas y cohesivas [12]

En el seno del líquido existe el peso W del líquido que actúa hacia abajo y una resultante R hacia arriba que se admite perpendicular a la superficie. Sin embargo, en A , la componente vertical de γ_L ejerce una fuerza sobre la pequeña sección del sólido que rodea a A . Esta fuerza hace que el sólido se deforme hasta que la componente $\gamma_L \sin \theta$ quede equilibrada por las fuerzas elásticas del sólido. Estudiando los componentes horizontales resulta

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad \text{ec. (1)}$$

$$\text{o sea } \cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad \text{ec. (2)}$$

donde θ es el ángulo de contacto [12].

2.8. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión

Como se ha comentado, los fenómenos de corrosión implican reacciones redox que se verifican en la interfase metal/electrolito. Este tipo de procesos conlleva un movimiento de cargas eléctricas. De esta manera, el estudio de los fenómenos de corrosión puede ser abordado haciendo uso de distintas técnicas electroquímicas que permitan evaluar los parámetros eléctricos asociados a esos procesos de transporte de cargas. La electroquímica se puede definir como la parte de la Química física que trata de la relación entre la electricidad y las reacciones químicas que dan lugar a energía eléctrica (celdas galvánicas) o que tienen lugar por consumo de dicha energía eléctrica (electrólisis).

La mayor parte de los métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencial o corriente, y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración introducida en el sistema. Haciendo uso de estos métodos es posible estimar la velocidad de corrosión y extraer información adicional sobre otras características del sistema difíciles de obtener mediante otras técnicas experimentales.

2.8.1. Medidas en estado estacionario

Las técnicas más utilizadas se orientan, fundamentalmente a la determinación de la velocidad de corrosión por medio del registro de las curvas i - E , mediante la aplicación de señales de corriente continua. Al aplicar estas técnicas, solo predominará información relativa al proceso más lento, pudiendo quedar enmascarados los restantes.

2.8.2. Medidas en estado no estacionario

Estas técnicas están basadas en la aplicación de una perturbación a un sistema en equilibrio o en estado estacionario y en el estudio posterior del proceso de relajación del sistema. Dado que los distintos procesos elementales se relajan a velocidades distintas, en función del valor de su constante de tiempo, el análisis de la respuesta del sistema proporciona información sobre cada uno de los procesos elementales implicados.

2.9. Espectroscopía de impedancia electroquímica [13]

En electroquímica es frecuente determinar los parámetros cinéticos a partir del análisis de los procesos de relajación de las reacciones electródicas desplazadas del equilibrio al estado estacionario, por la aplicación de una señal eléctrica. En el método de impedancia electroquímica, la señal que se aplica es una función de tipo sinusoidal. Así, por ejemplo, se puede aplicar sobre el sistema una señal de potencial:

$$E = E_0 \text{sen} \omega t \quad \text{ec. (3)}$$

Variando la frecuencia (ω) de esta señal de potencial (E) desde cero a infinito, se obtiene la respuesta del sistema, esta vez en corriente (i). La respuesta en régimen permanente de un sistema lineal señal de excitación de tipo sinusoidal es otra señal sinusoidal, de la misma frecuencia que la primera, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase:

$$i = i_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{ec. (4)}$$

siendo E_0 e i_0 las amplitudes máximas de la señal de entrada y de su respuesta en corriente, respectivamente, mientras que Φ es la diferencia de fase de dichas señales.

La relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta se conoce como impedancia del sistema, de igual forma que en corriente continua la relación entre el voltaje y el flujo de corriente define la resistencia, en virtud de la ley de Ohm. Pero la impedancia, a diferencia de la resistencia, es una magnitud vectorial, con una dirección o argumento, Φ :

$$\Phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad \text{ec. (5)}$$

y un módulo ($|Z|$) que vendrá definido por el cociente de las amplitudes de la señal de voltaje y la señal de corriente:

$$|z| = E_0/i_0 \quad \text{ec. (6)}$$

siendo:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec. (7)}$$

y Z' y Z'' las componentes real e imaginaria del vector impedancia.

2.10. Circuito equivalente

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una pila o celda electroquímica es de gran utilidad recurrir al concepto circuito equivalente, constituido por un comportamiento similar al de electrodo estudiado. De esta forma un sistema electroquímico simple se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (que simula la interface electrodo/electrolito), que están a su vez en serie con una segunda resistencia, como se muestra en la figura 11. R_e representa la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y engloba la resistencia del electrolito y de películas superficiales, la resistencia de los hilos utilizados para conectar la celda al sistema de medida, etc.

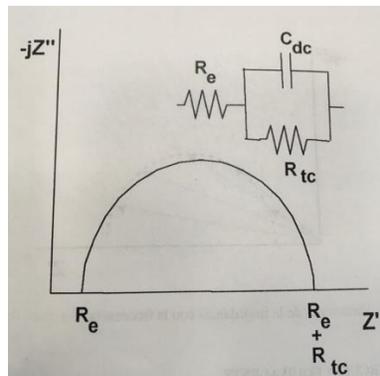


Figura 11. Circuito equivalente de Randles simplificado y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist[13]

C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito y, por último, asociada en paralelo con C_{dc} se encuentra el elemento R_{tc} , que es la resistencia de transferencia de carga ion/electrón con la que se puede determinar la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre en la interfase electrodo/solución, cuando el sistema está bajo control por activación [13].

2.11. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, igual que la microscopía óptica, son herramientas para la caracterización microestructural de los materiales metálicos.

El principio de funcionamiento de un MEB se puede describir de un modo sencillo de esta manera: Un haz de electrones procedente de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra se generan una serie de señales que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener una serie información de ésta tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química.

2.11.1. Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido [13]

En la figura 12 se muestra un esquema de la columna de un microscopio electrónico de barrido.

Consiste básicamente de las siguientes unidades:

- Sistema de iluminación compuesto por el cilindro Wehnelt, donde se encuentra el filamento, y el ánodo
- Sistema de formación de la imagen constituido por un sistema de lentes para condensar el haz (lente condensadora), electromagnéticas objetivo, conjunto de aperturas objetivo, detectores y portamuestras sobre un goniómetro eucéntrico provisto de los movimientos X, Y, Z inclinación y rotación
- Sistema de observación de la imagen constituido por una o dos pantallas de rayos catódicos para observación y procesado de datos y pantalla de visualización

- Sistema de vacío

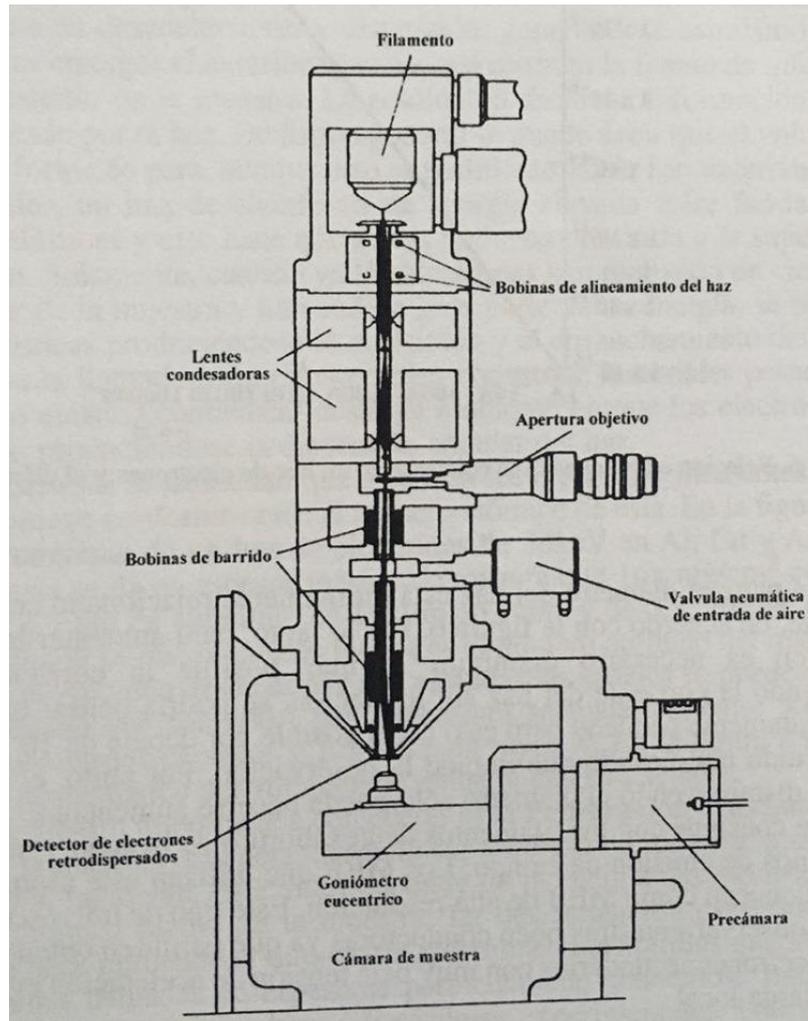


Figura 12. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [13]

Capítulo 3

Método experimental

3. Método experimental

A continuación, en el diagrama de la figura 13 se explicará el proceso para el anodizado de aluminio.

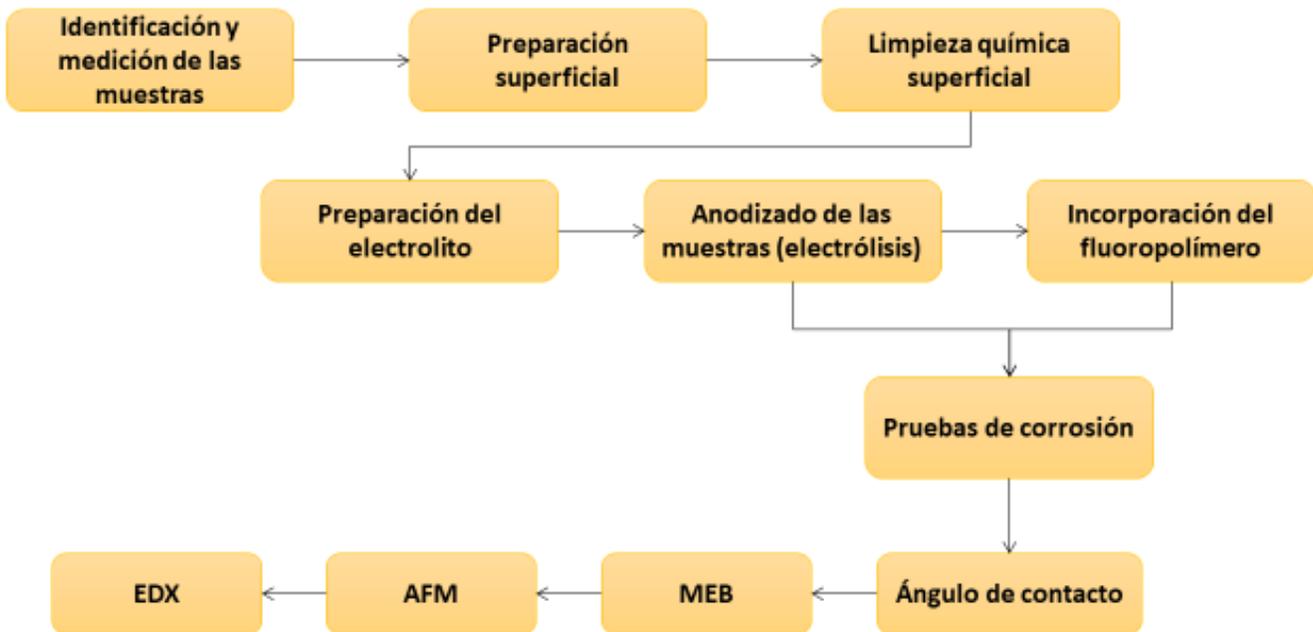


Figura 13. Diagrama de flujo del método experimental

3.1. Metodología para el anodizado de aluminio

Para el presente trabajo, se utilizaron tubos de aluminio 1060 con un diámetro interno de 0.872 cm y diámetro externo de 1.377 cm utilizados en intercambiadores de calor los cuales fueron cortados a una longitud de 10 cm.

3.1.1. Acabado superficial de la muestra

Con la finalidad de eliminar las impurezas que tienen los tubos como grasa, pintura y óxidos, fue necesario realizarles una limpieza superficial.

Utilizando lijas de carburo de silicio de diferentes grados (220, 320, 400, 600, 800 y 1000), se lijaron los tubos hasta obtener un acabado fino comenzando con la lija grado 220 y así sucesivamente hasta llegar a la lija grado 1000. Con una superficie

más homogénea, tal como se muestra en la figura 14 se procedió a enjuagar con agua destilada y al secado con aire a presión.



Figura 14. Comparación del tubo de llegada (izquierda) y el tubo devastado (derecha)

3.1.2. Limpieza química

Con la limpieza química se eliminaron las impurezas de óxidos, grasas o restos de pintura que aun pudieran estar presentes en el material. Se utilizaron dos disoluciones:

- NaOH, con una porción de 10% de NaOH en 100 ml de agua destilada. La solución se calentó a una temperatura de 40°C y se sumergió el tubo durante 50 segundos. Se enjuagó con agua destilada para eliminar los residuos de la solución en la superficie y se secó
- HNO₃, con una proporción de 50% de ácido nítrico y 50% de agua destilada. Se sumergió el tubo durante 90 segundos a temperatura ambiente. De igual manera se enjuagó con agua destilada para eliminar los residuos de la solución en la superficie y se secó

3.1.3. Preparación del electrolito

Para la preparación de la disolución para el anodizado se necesitó metavanadato de sodio (NaO₃V) 0.5 M diluido en agua destilada (500 ml), usando una parrilla con agitador magnético para homogenizar la solución (figura 16).



Figura 15. Metavanadato utilizado para la elaboración del electrolito

Se utilizó esta solución, ya que Ramírez-Hernández [14] en su trabajo de tesis de licenciatura del grupo CENISA, obtuvo que, dentro de diferentes disoluciones utilizadas para anodizar el aluminio, la de base Vanadato generó las capas de óxido más resistentes y homogéneas.

Para la preparación del electrolito se utilizó H_2SO_4 de alta pureza para tener la más alta conductividad y por lo tanto la mayor efectividad del anodizado. Ya que es un agente corrosivo se tiene que manipular con precaución y en una campana de extracción por la emanación de vapores resultantes de la reacción química. En el interior de la campana se colocó una parrilla de agitación con un agitador magnético para homogenizar la solución, se colocó el vaso con la solución en un baño de agua para controlar la temperatura debido a la reacción exotérmica como se muestra en la figura 16.

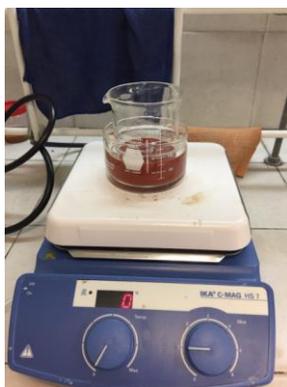


Figura 16. Preparación del electrolito en una campana de extracción

3.1.4. Anodizado (electrólisis)

Después de la limpieza química del tubo, se realizó el proceso de anodizado. Para esto fue necesario armar una celda electroquímica en el que se utilizaron los siguientes componentes:

- Vaso de precipitados: donde se lleva a cabo la electrólisis y de un tamaño considerable para montar todos los elementos de la celda electroquímica, que debe de estar en agitación constante a temperatura ambiente
- Fuente de alimentación eléctrica: para la regulación del voltaje que se le aplicó a la celda electroquímica de forma constante
- Cátodo, se utilizó un alambre de platino
- Ánodo, se utilizó el tubo de aluminio con la preparación superficial previa

Para el anodizado fue necesario aplicar 1.5 A por dm^2 . Para esto se calculó el área del tubo que estaría sumergida en el electrolito, tomando en cuenta la zona donde el caimán sujetaría al tubo y la altura necesaria para que no interfiriera con el agitador magnético como se muestra en la figura 17. El área que estuvo en contacto siempre con el electrolito fue de 24.73 cm^2 (0.2473 dm^2) manteniendo 3.5 cm del tubo en contacto en el electrolito. Por lo tanto, se le aplicó una intensidad de corriente de 0.3710 A.

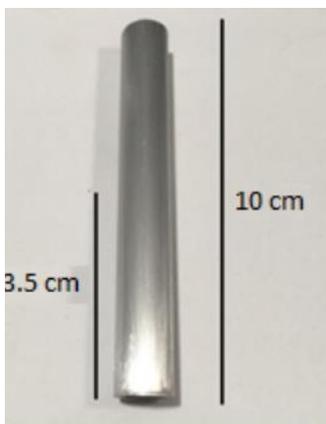


Figura 17. Tubo decapado listo para anodizar, sumergiendo 3.5 cm en el electrolito

Para la construcción de la celda electroquímica, se colocó el vaso de precipitados con el electrolito en una parrilla de agitación magnética y en agitación constante para lograr una distribución más homogénea del electrolito. Se utilizaron cables caimán-caimán para conectar el tubo de aluminio y el alambre de platino a la fuente de alimentación eléctrica. El cable color rojo fue asignado al tubo de aluminio como cátodo, siendo el polo positivo. El cable negro se conectó al alambre de platino como ánodo, polo negativo.

Los cables se sujetaron a unas pinzas en un soporte universal para una mejor manipulación. Una vez conectados los electrodos, se sumergieron en el electrolito teniendo cuidado en que estos no tuvieran contacto entre sí y que el tubo de aluminio no interfiriera con el agitador magnético.

Después los electrodos se conectaron a la fuente de poder como se muestra en la figura 18 y se ajustó la intensidad de corriente suministrada de 0.3710 A. A continuación, se puso en funcionamiento la parrilla de agitación para garantizar que el electrolito se mantuviera homogéneo durante todo el proceso como se muestra en la figura 19.

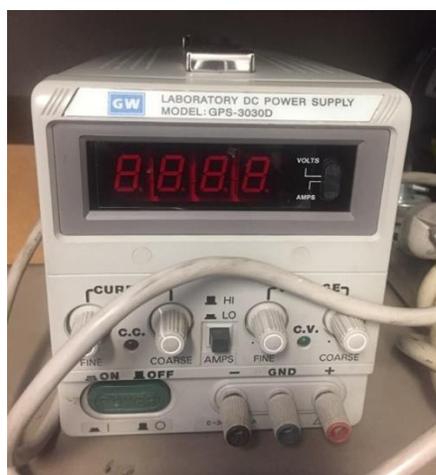


Figura 18. Fuente de energía eléctrica utilizada en el proceso de electrólisis para el anodizado

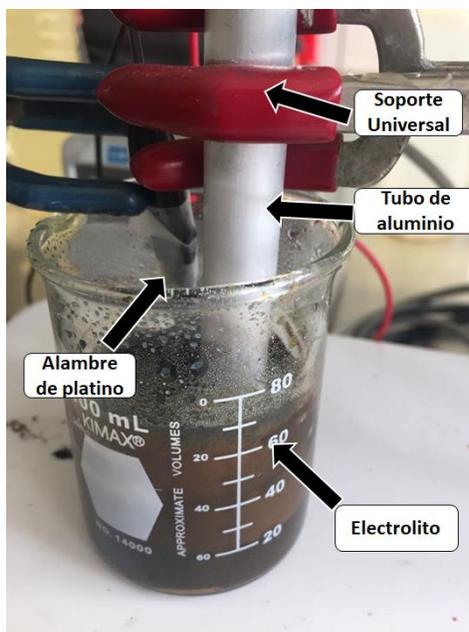


Figura 19. Celda electroquímica para el proceso de electrólisis para anodizado

Una vez transcurridos 60 minutos del anodizado, se apagó la fuente de poder y la parrilla de agitación. Se enjuagó el tubo con suficiente agua destilada para eliminar los residuos del electroлита y finalmente secar con aire a presión.

3.1.5. Incorporación del fluoropolímero

Como se menciona al inicio de este documento, la incorporación del fluoropolímero nos dará una capa hidrofóbica en el material y por lo tanto una mayor protección. Cuando finalizó el proceso de anodizado, se inició el proceso para recubrir el tubo con fluoropolímero. El fluoropolímero que se utilizó fue de uso comercial de cadena corta, seis carbonos, producto de la síntesis de un telómero.

El proceso que se utilizó para realizar el recubrimiento del fluoropolímero fue el de electrólisis. Se ocupó el tubo de aluminio anodizado y el alambre de platino nuevamente como electrodos. Se colocaron en un vaso de precipitados junto con un electrodo de Calomel, conectándolos mediante cables caimán-caimán a un potencióstato, sujetando los cables nuevamente con ayuda de un soporte universal como se muestra en la figura 20. Una vez sumergidos los electrodos en el

fluoropolímero, se programó el voltaje de 700 mV por 60 minutos, que es el tiempo que duró el proceso.

Una vez terminado el proceso para el recubrimiento del fluoropolímero, se introdujo a la autoclave en un ciclo de 130° C. Terminado el proceso, el tubo con el fluoropolímero se llevó a un tratamiento térmico de curado en un horno ADP200C de Yamato Cientific America, Inc. Todo el proceso y las condiciones para llevarlo a cabo, fueron ya establecidas por el grupo CENISA.

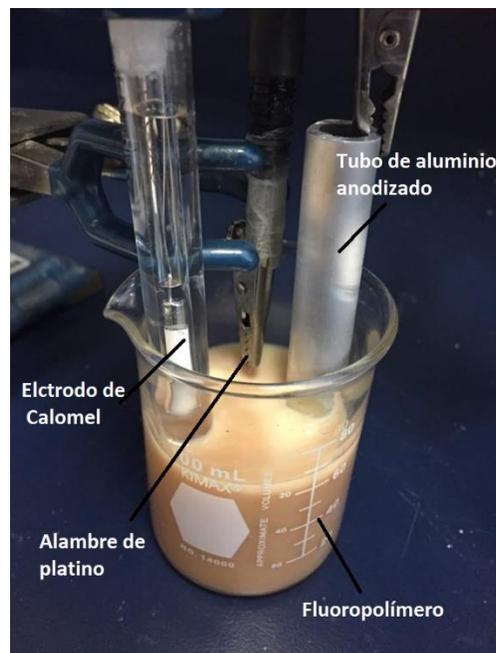


Figura 20. Proceso de electrólisis para la incorporación del fluoropolímero

En la figura 21 se muestra el resultado de un tubo anodizado y otro anodizado con la incorporación del fluoropolímero.



Figura 21. Comparación de tubos de aluminio anodizado
a) anodizado sin fluoropolímero, b) anodizado con fluoropolímero

3.1.6. Pruebas de corrosión

Para evaluar el recubrimiento frente a la corrosión, se realizaron pruebas de espectrometría de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Se utilizó un Potenciostato marca GillAC-ACM como se muestra en la figura 22, con un barrido de frecuencias de 105 Hz a 0.1 Hz con diez puntos por década a una amplitud de ± 10 mV (RMS) en condiciones de potencial de circuito abierto y con tres electrodos en la celda electroquímica.



Figura 22. Potenciostato utilizado para las pruebas EIS

Como electrodo de trabajo, se utilizaron cada uno de los tubos de aluminio que se anodizaron y a los que se les incorporó fluoropolímero con área de exposición de 21.201 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl (libre de Hg para evitar derramamiento a 90° C) y como contra electrodo una lámina de grafito. Los electrodos se conectaron nuevamente con ayuda de cables caimán-caimán y fueron sujetos con un soporte universal. Como se mencionó anteriormente el fluido geotérmico tiene una alta concentración de cloruros, por lo que las muestras se sumergieron en un electrolito de NaCl para simularlo. Se realizaron pruebas a 23° C (temperatura ambiente del laboratorio) y 90° C ya que el fluido geotérmico suele encontrarse a esa temperatura. Se colocaron en un sistema estático y cinético para simular el proceso en el que los tubos de un intercambiador de calor están expuestos.

3.1.6.1. Pruebas de corrosión en un sistema estático

Para estas pruebas, se utilizó un vaso de precipitados en donde se colocaron los tres electrodos sumergidos en el electrolito. Como se mencionó anteriormente, las pruebas se realizaron a 23° y 90° C. El vaso se colocó en una parrilla para elevar su temperatura hasta 90° C, la cual se tuvo que estar monitoreando para mantenerla constante. El montaje de la celda se muestra en la figura 23.

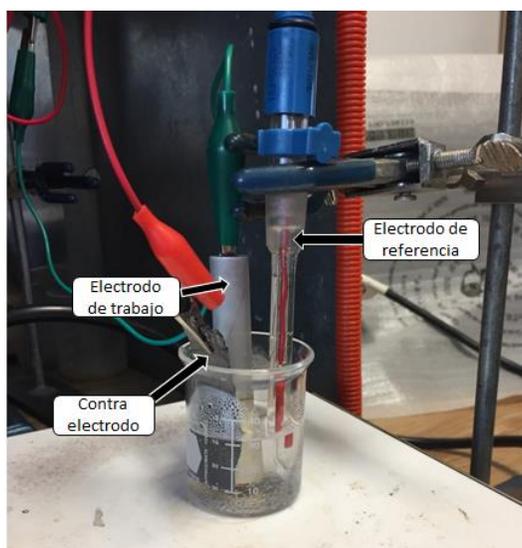


Figura 23. Celda electroquímica en un sistema estático a 90° C

3.1.6.2. Pruebas de corrosión en un sistema cinético

Para estas pruebas, se utilizó una celda de acrílico especial que permite la circulación de un anticongelante a una temperatura de 90° C. Se conectaron de la misma manera los tres electrodos al potencióstato sumergidos en el electrolito como se muestra en la figura 24 y 25. La celda se conectó a una bomba marca Thomas Scientific mostrado en la figura 26 de recirculación que calienta un fluido hasta 90° C y lo hace pasar de forma constante a través de la celda sin entrar en contacto con los electrodos o el electrolito.

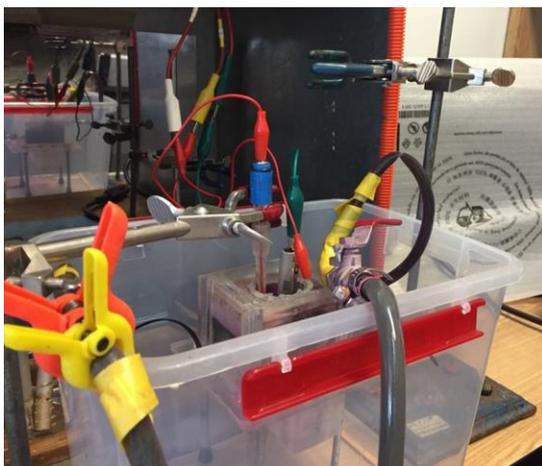


Figura 24. Montaje de la celda electroquímica para el sistema cinético a 90 ° C

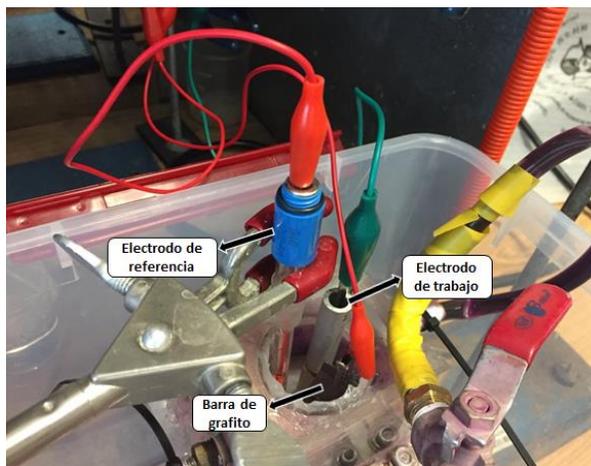


Figura 25. Electrodo de referencia, Electrodo de trabajo, Barra de grafito para el sistema cinético a 90 ° C



Figura 26. Bomba de recirculación Thomas Scientific para mantener un flujo constante a 90 ° C

Se generaron 2 tipos de muestras. Un anodizado normal y otro con la incorporación del fluoropolímero para poder hacer la comparación y obtener las mejores propiedades frente a la corrosión. A continuación, en la tabla 2 se presentan las muestras generadas que nos presentan resultados significativos en el experimento y cómo identificarlas posteriormente.

Tabla 2. Muestras generadas en el proceso de anodizado e incorporación del fluoropolímero

Prueba	Identificación
Blanco, tubo de llegada sin ningún tipo de tratamiento en condiciones estáticas a 23° C	Blanco_23°C_est
Anodizado sin fluoropolímero en condiciones estáticas a 23° C	ASFP_23°C_est
Blanco, tubo de llegada sin ningún tipo de tratamiento en condiciones estáticas a 90° C	Blanco_90°C_est
Anodizado sin fluoropolímero en condiciones estáticas a 90° C	ASFP_90°C_est
Anodizado con fluoropolímero en condiciones de flujo a 90° C	ACFP_90°C_est
Blanco, tubo de llegada sin ningún tipo de tratamiento en condiciones de flujo a 90° C	Blanco_90°C_flujo
Anodizado con fluoropolímero en condiciones de flujo a 90° C	ACFP_90°C_flujo

A las muestras anteriormente mencionadas, se les hizo la prueba de EIS durante un periodo de 336 horas (14 días que fueron donde se observó un mayor ataque del electrolito) para observar el comportamiento del anodizado frente a la corrosión sometido a un medio de concentración similar al del fluido geotérmico.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4. Resultados y análisis

4.1. Pruebas de corrosión

A las muestras anteriormente mencionadas, se les hizo la prueba de EIS durante un periodo de 336 horas (14 días) para observar el comportamiento del anodizado frente a la corrosión sometido a un medio de concentración similar al del fluido geotérmico.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de EIS.

En los gráficos de las figuras 27, 28 y 29 se hace una comparación de dos blancos a distintas temperaturas (23° y 90°C) con tubos anodizados con y sin la incorporación del fluoropolímero. Los resultados se muestran a la primera hora de inmersión en la figura 27, a las 168 horas que corresponde a la mitad de la prueba en la figura 28 y a las 336 horas correspondientes al término de la misma en la figura 29.

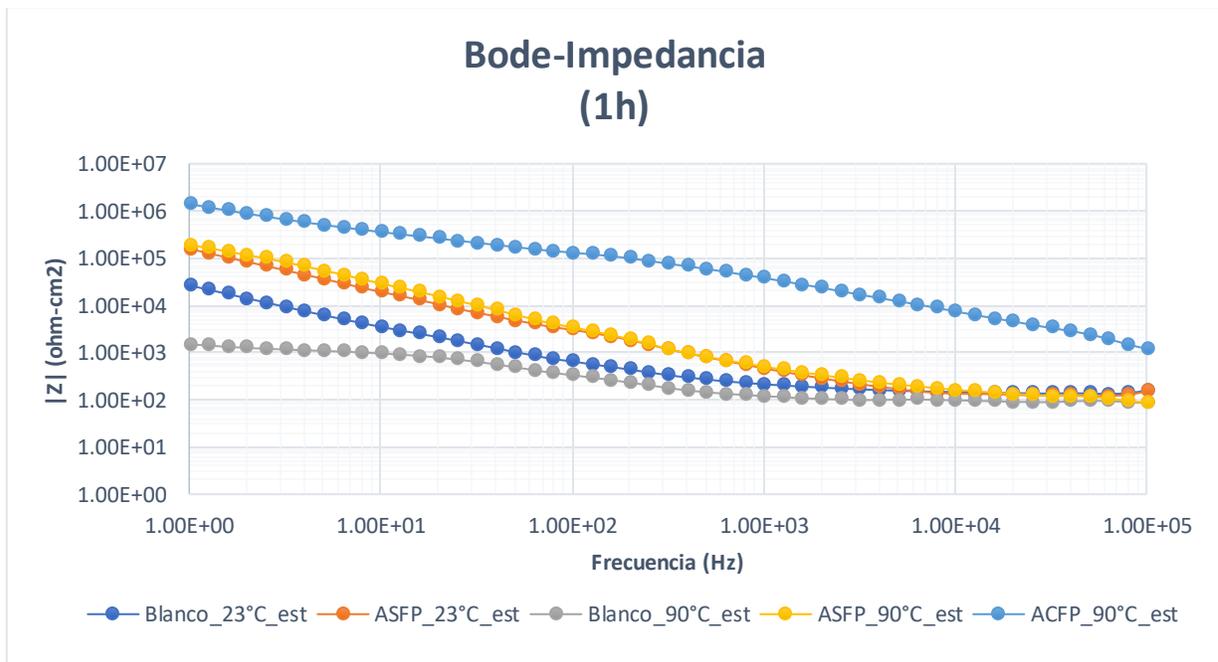


Figura 27. Bode-Impedancia resultados obtenidos a 1 hora de inmersión en el electrolito en un sistema estático

A la primera hora de inmersión se puede observar que los blancos a las diferentes temperaturas obtuvieron la impedancia más baja con valores de alrededor de $1.50 \times 10^3 \text{ Ohm-cm}^2$ a 0.1 Hz (para el blanco a 90°C). La muestra que obtuvo la impedancia más alta, fue el tubo anodizado con la incorporación del fluoropolímero, $1.4 \times 10^6 \text{ Ohm-cm}^2$. Mientras que los tubos con anodizado normal tienen valores similares aproximadamente de $1.7 \times 10^5 \text{ Ohm-cm}^2$ aún en diferentes temperaturas.

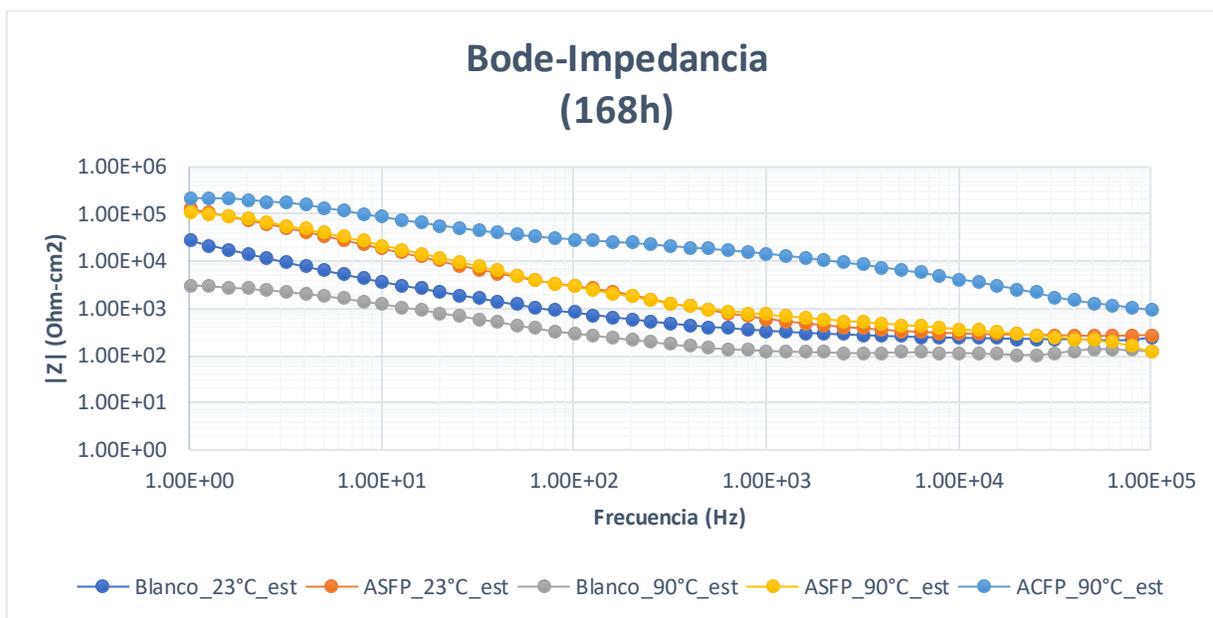


Figura 28. Resultados obtenidos a los 7 días de inmersión en el electrolito en un sistema estático. Gráfico Bode-Impedancia

Transcurridos los 7 días de las pruebas, los resultados obtenidos se comportan prácticamente de la misma manera, el tubo con una mejor resistencia al electrolito es el anodizado más fluoropolímero.

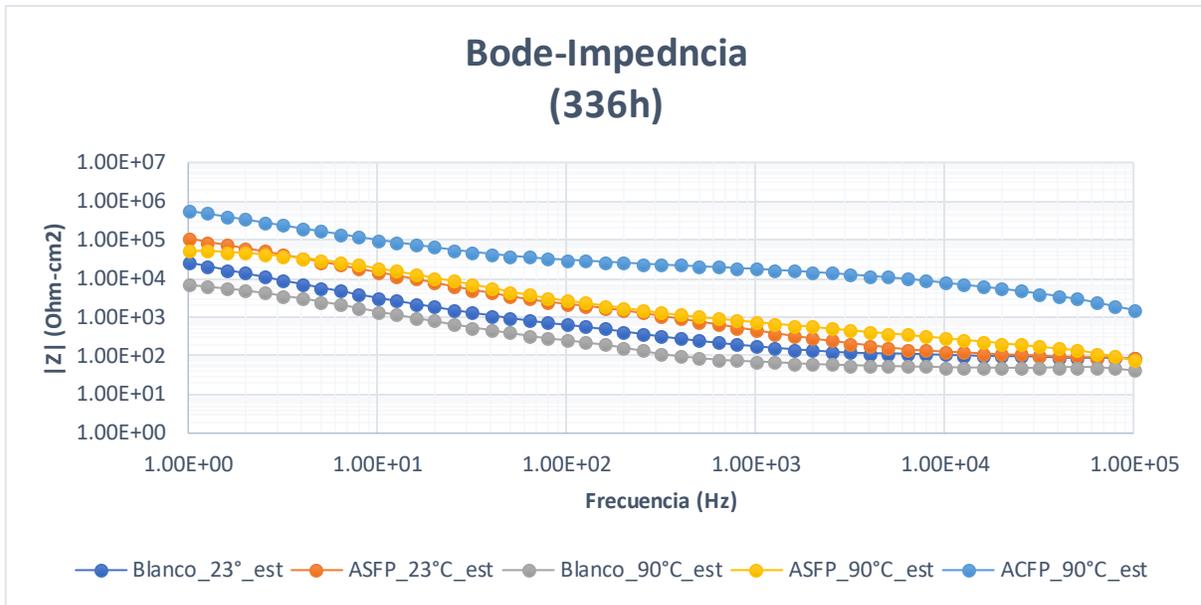


Figura 29. Resultados obtenidos a los 14 días de inmersión en el electrolito en un sistema estático. Gráfico Bode-Impedancia

Al finalizar las 336 horas de inmersión en el electrolito, se puede notar que los tubos con anodizado sin fluoropolímero a las dos temperaturas tuvieron impedancias similares que representarían una resistencia a la corrosión similar entre ellas (1.31×10^5 para ASF_23° y 5.22×10^5 para ASFP_90°). El anodizado más fluoropolímero presentó el mismo comportamiento a lo largo de los 14 días de la prueba, teniendo una impedancia final a 0.1 Hz de 5.6×10^5 Ohm-cm².

En los gráficos de la figura 33, 34 y 35 se presentarán los resultados obtenidos en el sistema con flujo y se hará una comparación con los mostrados anteriormente.

En la primera hora de inmersión en la figura 30, se muestran los resultados del sistema estático comparados con el de flujo y un blanco, todas las pruebas sometidas a la misma temperatura de 90° C y con muestras con anodizado sin fluoropolímero y con la incorporación del mismo.

El tubo con la menor impedancia fue nuevamente el blanco con un valor de aproximadamente 3.57×10^3 Ohm-cm² a 0.1 Hz. Para el nuevo tubo con fluoropolímero, pero sometido a un flujo, se obtiene una impedancia de 1.30×10^4

Ohm-cm², un valor más bajo en dos órdenes de magnitud que los del sistema estático.

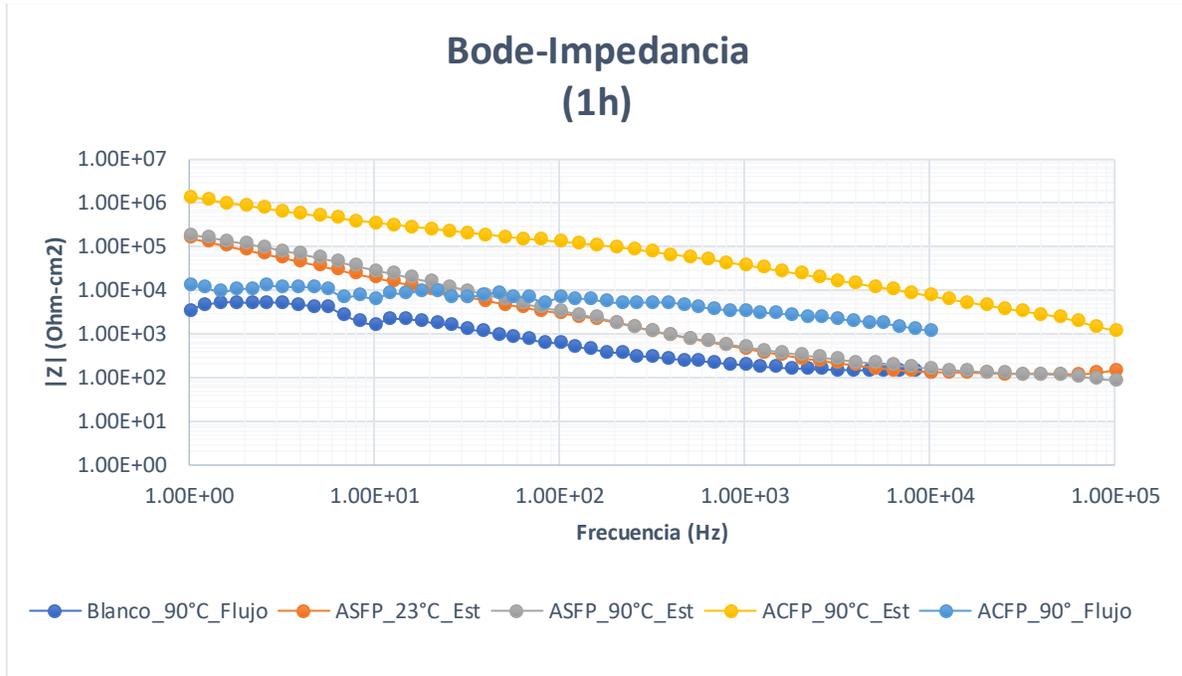


Figura 30. Resultados obtenidos en la primera hora de inmersión en el electrolito en sistema estático y de flujo. Gráfico Bode-Impedancia

A las 168 horas de inmersión en la figura 31, el comportamiento sigue siendo similar para todos los tubos, sin embargo, comparando el anodizado con fluoropolímero en el sistema estático a 90° C, se puede notar que hay un decremento en el valor de la impedancia que en la primera hora de inmersión presenta un valor de $1.41 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ mientras que a las 168hrs baja un orden de magnitud a $2.18 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ambos valores a 0.1 Hz.

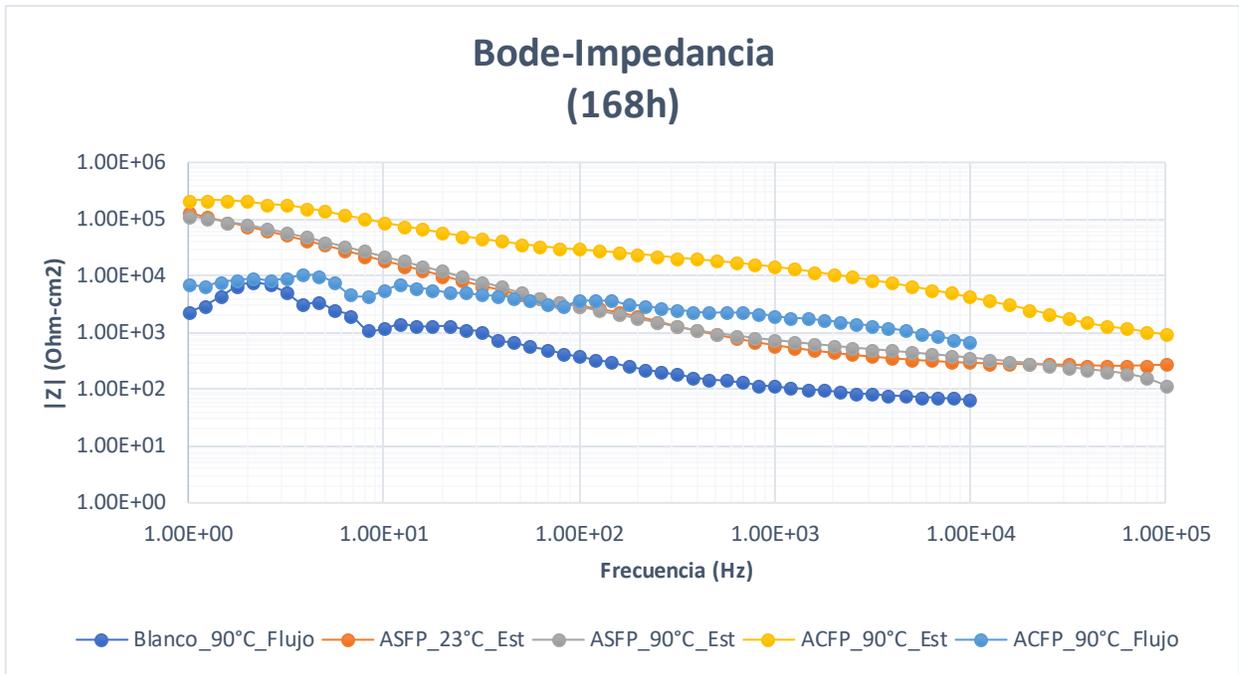


Figura 31. Resultados obtenidos a los 7 días de inmersión en el electrolito en sistema estático y con flujo. Gráfico Bode-Impedancia

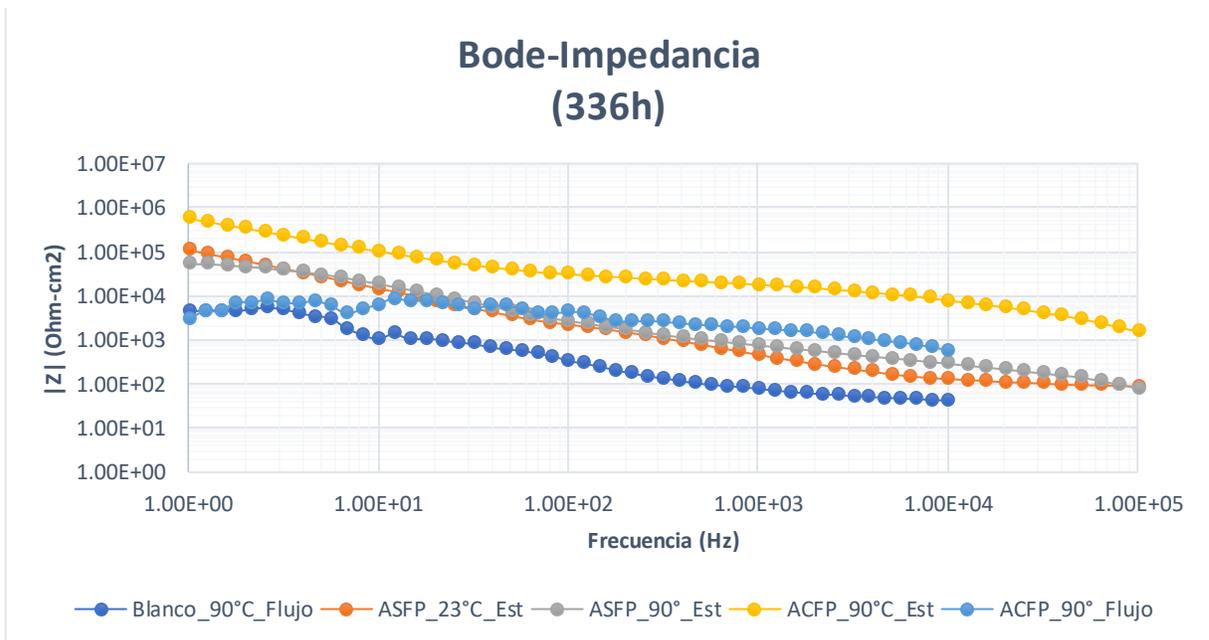


Figura 32. Resultados obtenidos a los 14 días de inmersión en el electrolito en sistema estático y de flujo. Gráfico Bode-Impedancia

Haciendo una comparación de los blancos en el sistema estático a 23° y 90° C, se ve claramente cómo el aumento de la temperatura influyó en su comportamiento electroquímico. En este caso, la impedancia del tubo expuesto a 90° C bajó hasta un orden de magnitud. Incluso en un sistema con flujo, el blanco a 90° C se mantuvo por debajo de todos los otros tubos con algún tipo de recubrimiento.

Para el anodizado normal, se observó que a lo largo de las pruebas se mantuvo por arriba de los blancos que no contaron con algún tipo de recubrimiento. En este caso, la agresividad del electrolito por el cambio de temperatura no tuvo mucha influencia ya que las curvas se mantuvieron simétricas.

El anodizado con fluoropolímero tuvo dos comportamientos distintos. El tubo con fluoropolímero a 90° C en un sistema con flujo tuvo un decaimiento en su impedancia a lo largo de las pruebas, colocándose por debajo de los tubos con anodizado normal y por arriba del blanco. Este comportamiento podría estar influenciado por la porosidad aparente que presentó la capa de fluoropolímero, que, en términos de resistencia a la corrosión, representa un factor adverso. Sin embargo, el tubo con fluoropolímero en un sistema estático a 90° C es de una mayor impedancia comportándose a lo esperado, ya que a lo largo de las pruebas su impedancia se mantuvo por arriba de todas las anteriores. Esto indica que tanto el anodizado normal como el anodizado con fluoropolímero son químicamente estables y sin estos recubrimientos la degradación del material sería considerable como en el caso del blanco a 90° C, que siempre mantuvo valores de impedancia hasta dos órdenes de magnitud por debajo del anodizado con fluoropolímero a 90° C en sistema estático.

4.2. Circuito eléctrico equivalente

Para las muestras de anodizado normal (común) se identifican dos procesos o constantes de tiempo, mientras que para las muestras con el fluoropolímero se registran la presencia de tres procesos. Las figuras 33 y 34 esquematiza la identificación de estas constantes de tiempo a través de dos circuitos eléctricos equivalentes.

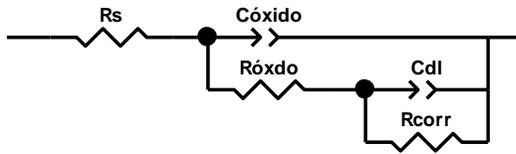


Figura 33. Circuito eléctrico equivalente del aluminio anodizado

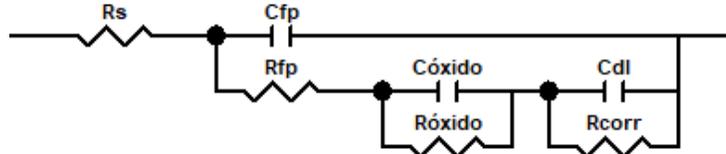


Figura 34. Circuito eléctrico equivalente del aluminio anodizado más fluoropolímero

El primer caso es el CEE mostrado en la figura 33, está constituido por la resistencia del electrolito, R_s , en serie por dos circuitos RC en paralelo. $R_{\text{óxido}}$ y $C_{\text{óxido}}$ representan la resistencia y capacitancia de la capa anodizada mientras que R_{corr} y C_{dl} el proceso de transferencia de carga mediante la resistencia y la doble capa electroquímica. Por otro lado, la figura 34 representa una constante de tiempo adicional debido a la impregnación del fluoropolímero sobre y en la superficie del anodizado, por lo que C_{Fpl} y R_{Fpl} corresponden a las propiedades dieléctricas del compuesto, resistencia y capacitancia, respectivamente. El resto de los componentes son los mismos que en el primer caso. Es preciso indicar que la 2ª y 3ª constante de tiempo está en serie y no en paralelo dado que los procesos se presentan consecutivamente.

En un software de ajuste (ZView), los datos obtenidos fueron simulados y ajustados (utilizando los CEE de la Figura 33) para conocer el comportamiento dieléctrico de los recubrimientos de los tubos y así obtener sus parámetros electroquímicos, que se presentan en la tabla 2. En la figura 35 y en la tabla 3, se muestra la resistencia del recubrimiento de anodizado con fluoropolímero en función del tiempo. Se observa cómo la resistencia disminuye a lo largo del tiempo hasta el término de la prueba debido al medio en el que está inmerso. La disminución en la resistencia es el resultado del desgaste de la superficie protectora. Por otro lado, la resistencia del anodizado tiene un comportamiento similar a la resistencia del aluminio de llegada, las cuales descienden una vez iniciadas las pruebas por el proceso de corrosión que causa el electrolito y al final de las pruebas aumenta la resistencia por la presencia de productos de corrosión sobre la superficie.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos para ACFP 90 est

ACFP 90 est	Ccoat ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$) FP	Rcoat ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) FP	C1 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$) anodizado	R1 ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) anodizado	Cdl ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$) aluminio	Rcorr ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) aluminio
0 h	3.38×10^{-8}	1.98×10^5	8.21×10^{-8}	69628	1.47×10^{-7}	1.30×10^7
168 h	6.78×10^{-8}	2.48×10^4	9.24×10^{-8}	9330	2.23×10^{-7}	212960
336 h	1.40×10^{-7}	1.64×10^3	4.02×10^{-10}	25329	2.90×10^{-7}	4.71×10^6

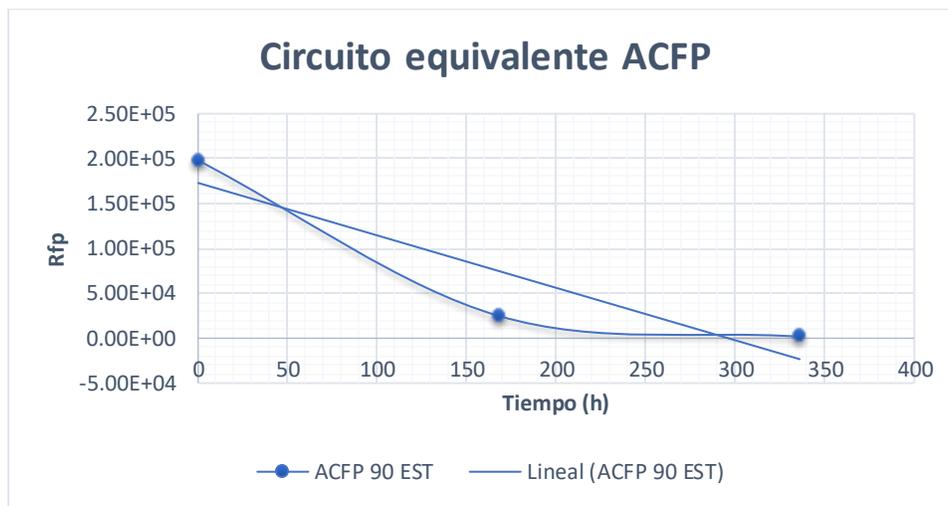


Figura 35. Resistencia del anodizado en función del tiempo para ACFP a 90° C

Para corroborar los datos simulados, se muestra una gráfica en la figura 36 con los datos obtenidos de manera experimental de una de las pruebas y los obtenidos con el programa de ajuste.

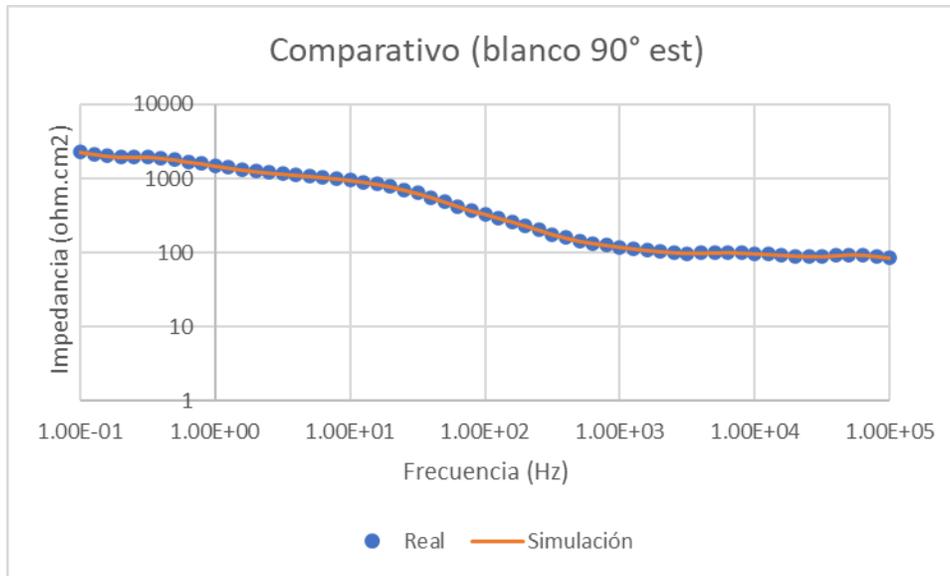


Figura 36. Comparativo de las gráficas obtenidas de manera experimental y simuladas con el programa de ajuste

4.3. Ángulo de contacto

Para evaluar la hidrofobicidad del recubrimiento, se determinó el ángulo de contacto como se muestra en la figura 37. La muestra a la cual se le midió el ángulo de contacto fue al anodizado con fluoropolímero, ya que con la incorporación del fluoropolímero se espera un ángulo de contacto hidrofóbico.



Figura 37. Ángulo de contacto en un tubo anodizado más fluoropolímero

Los resultados obtenidos en la tabla 4 nos arrojan un ángulo de contacto mayor a 120° , lo que indica que el recubrimiento cumple con la característica de ser hidrofóbico. Al comparar este valor con el obtenido en el anodizado sin fluoropolímero mostrado en la figura 38, resulta que se incrementó la hidrofobicidad en un 81.81%.

Tabla 4. Resultados de la medición de ángulo de contacto

	Área (mm ²)	Temp (°C)	Θ Izq (Deg)	Θ Der (Deg)	Θ Prom (Deg)
Figura 39	0.19	23	124.2	124.7	124.45
Figura 40	0.19	23	76.1	70.0	70.05

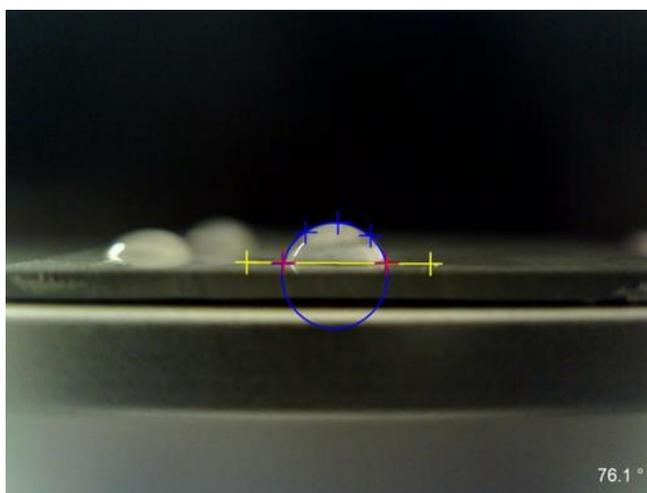


Figura 38. Ángulo de contacto del anodizado sin fluoropolímero

En la figura 39 se pueden observar los tubos después de 14 días sumergidos en el electrolito. El blanco presenta signos de corrosión en el área de exposición, en cambio con los tubos anodizados con y sin fluoropolímero, el recubrimiento se nota prácticamente sin ningún cambio ni signos de corrosión uniforme haciendo una inspección visual.

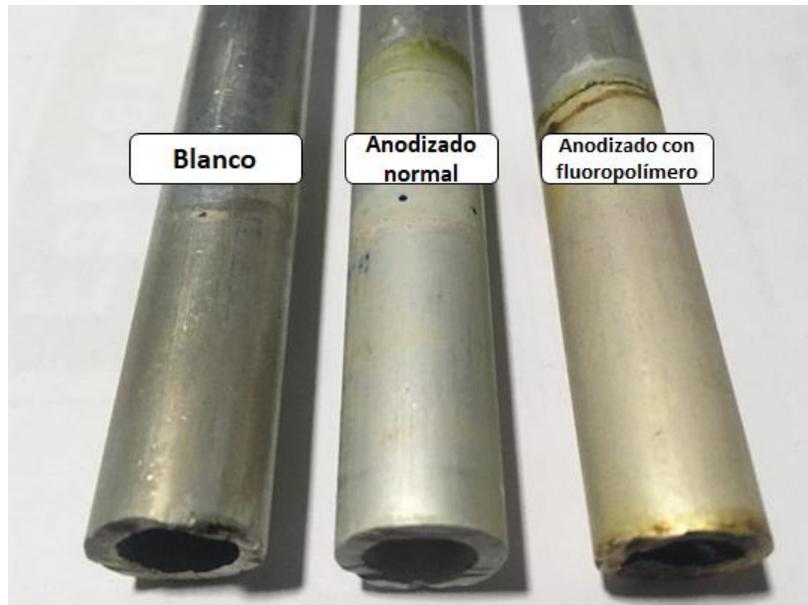


Figura 39. Tubos después de 14 días de inmersión en el electrolito

4.4. Superficie del anodizado

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas en SEM de la superficie del anodizado con fluoropolímero antes (figura 40, 42) y después (figura 43, 44) de las pruebas de corrosión en un sistema estático a dos aumentos diferentes. Se puede observar en las imágenes que la capa de anodizado presenta porosidad ya que se observa defectos o heterogeneidades de diferente tamaño de forma esférica sobre toda la superficie. Así mismo, también se observa que el anodizado presenta un efecto de tipo “escamas” en el que produce la impresión de capas superpuestas una sobre otra. Con este tipo de observaciones se demuestra que el anodizado con el fluoropolímero no es completamente homogéneo ni uniforme.

Por otro lado, después de las pruebas de corrosión se observa que hubo un desgaste superficial dado que la muestra exhibe una fragmentación de la morfología, lo que indicaría un ataque homogéneo. Esta evidencia es muy importante, dado que el ataque por corrosión parece ser del tipo generalizado y no concentrado en partes específicas del material. Aún y cuando se presenta este desgaste después de 14 días, la estructura del anodizado se mantiene como se observa en la figura 45.

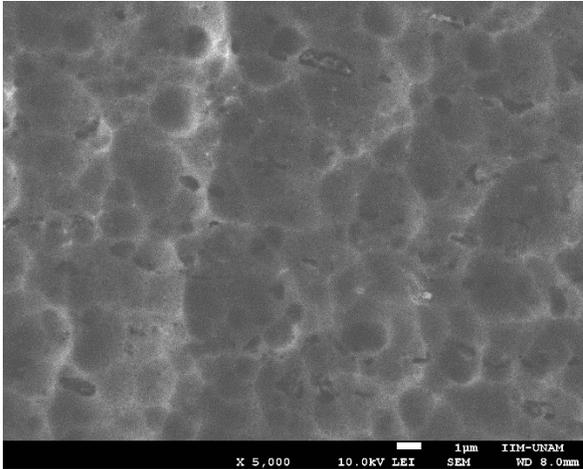


Figura 40. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero antes de las pruebas de corrosión en un sistema estático

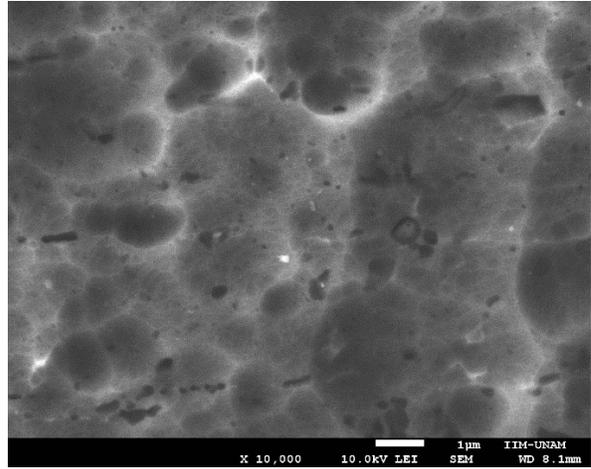


Figura 41. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero antes de las pruebas de corrosión en un sistema estático

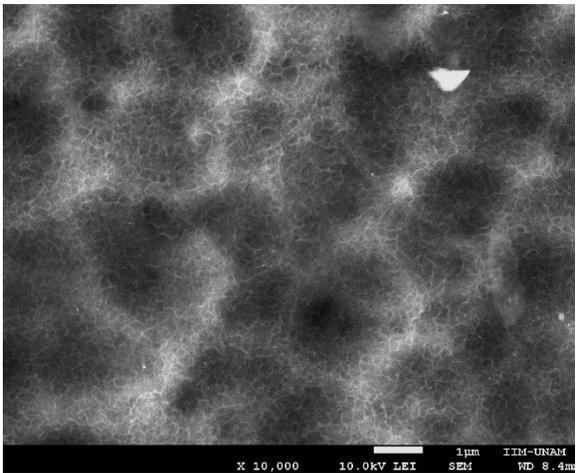


Figura 42. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero después de las pruebas de corrosión en un sistema estático

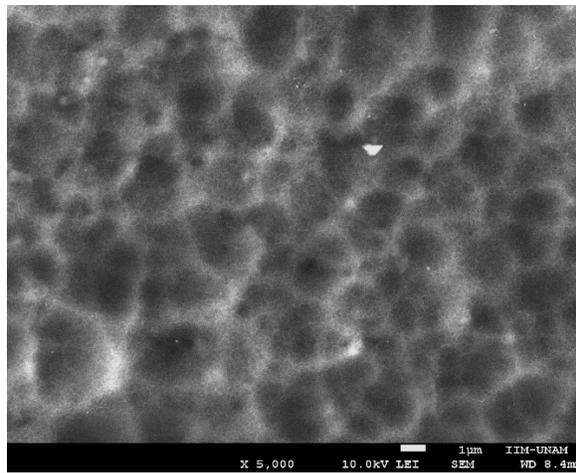


Figura 43. Imagen superficial del anodizado con fluoropolímero después de las pruebas de corrosión en un sistema estático

4.4.1. Rugosidad de la superficie en AFM

Se analizó la rugosidad de la superficie de las muestras generadas mediante AFM. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 44 y 45. La figura 44, corresponde a una muestra con anodizado sin fluoropolímero y la figura 45 a una con anodizado con la incorporación del fluoropolímero. La superficie del anodizado

normal se muestra con una alta rugosidad, donde las zonas más oscuras son pequeñas y abundantes con un tamaño de 2047 nm de profundidad. Se logra observar un patrón de líneas que corresponden a las del proceso de desbaste. En cambio, en la superficie con anodizado con fluoropolímero, es mucho más homogénea y con una menor rugosidad. Es mucho más lisa, sin embargo, los poros que se encuentran son más grandes y profundos que las que no tienen incorporado el fluoropolímero. En este caso, no se observan las líneas de desbaste que se encuentran en la muestra anterior.

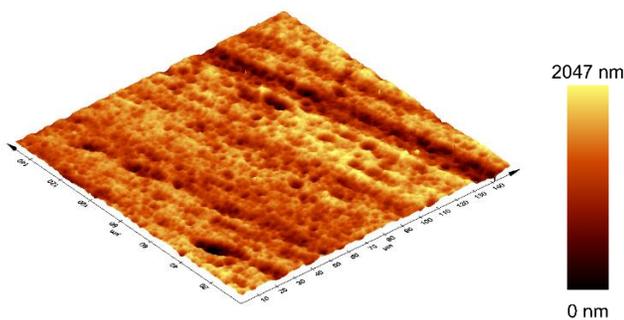


Figura 44. Superficie del anodizado

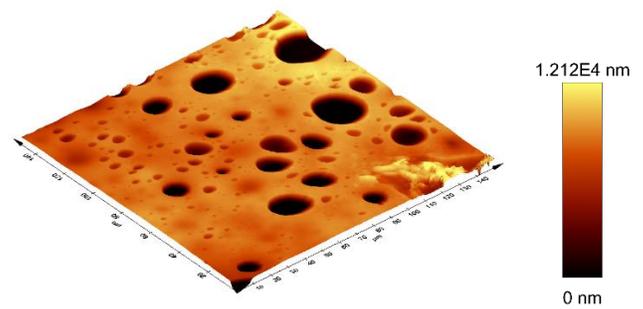


Figura 45. Superficie del anodizado con fluoropolímero

4.5. Espesor y composición química del anodizado

Se tomó una muestra que se cortó de forma transversal y se obtuvo la figura 46 por SEM, en la que indica el espesor de las capas del anodizado más fluoropolímero. De abajo hacia arriba, se tiene al sustrato de aluminio, la capa de anodizado y la capa del fluoropolímero. El promedio de espesor de la capa de anodizado fue de 4.48 μm y el del fluoropolímero de 6.06 μm . Se puede ver la formación física de la capa de anodizado sobre el sustrato de aluminio y la generación combinada del fluoropolímero más la capa de óxido.

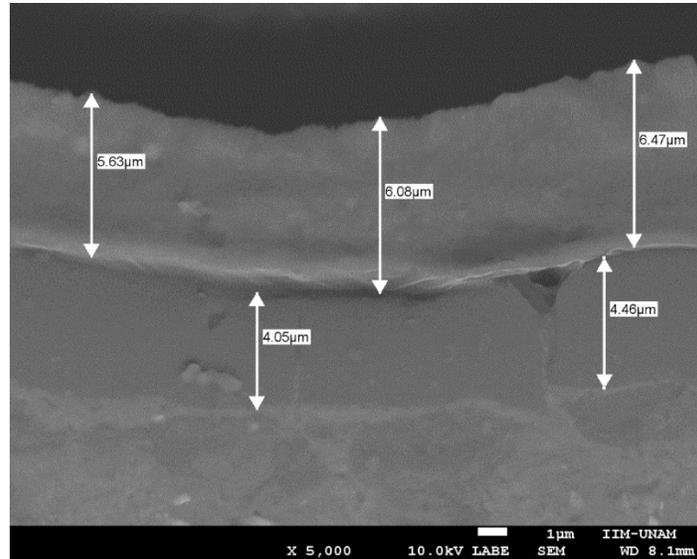


Figura 46. Imagen transversal de las capas del recubrimiento de anodizado con fluoropolímero con sus espesores correspondientes

Posteriormente, se realizó un análisis de la composición química por capas mediante EDX.

- Capa del metal base. En esta zona se pretendía encontrar aluminio en mayor cantidad ya que se encuentra en la zona del sustrato, en la primera capa mostrada en la figura 47. Como se observa en el espectro de la figura 48 y en el análisis químico en peso y masa atómica de la tabla 5, sí hay una mayor cantidad de aluminio presente, lo que confirma que la zona analizada en la primera capa se trata del metal base.

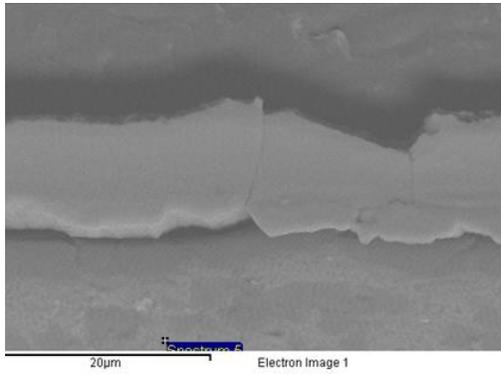


Figura 47. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico en la capa del sustrato

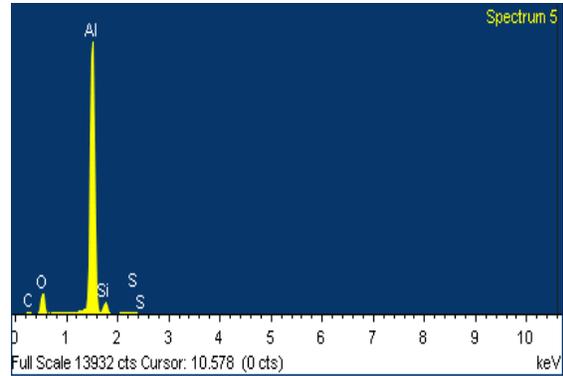


Figura 48. Espectro resultante del análisis químico en la capa del sustrato

Tabla 5. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada de la capa del sustrato

Elemento	%peso	%atómico
C	6.82	12.94
O	14.89	21.20
Al	72.62	61.32
Si	5.13	4.16
S	0.54	0.38
Total	100.0	100.0

- Se realizó un análisis en un punto muy cercano a la capa del anodizado mostrado en la figura 49 para determinar los elementos presentes y confirmar su presencia. En el espectro obtenido en la figura 50 y en la tabla de peso y masa atómica de la tabla 6, se muestran que los elementos que predominan en esa zona son el Al con un 36.61% en peso y O con 54.82% en peso, con esto podemos concluir que efectivamente se trata de la formación de la capa de anodizado de óxido de aluminio (Al_2O_3).

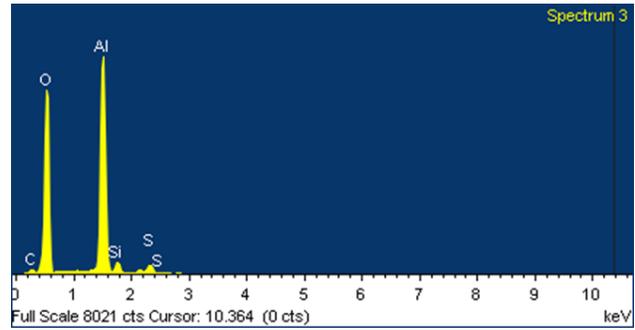
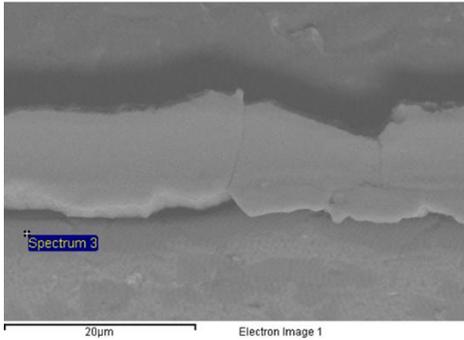


Figura 49. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico cercano a la capa de anodizado

Figura 50. Espectro resultante del análisis químico en la zona cercana a la capa de anodizado

Tabla 6. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada cercana al anodizado

Elemento	%peso	%atómico
C	3.54	5.62
O	54.82	65.31
Al	36.61	25.86
Si	2.56	1.74
S	2.48	1.48
Total	100.0	100.0

- Se analizó de igual manera la capa del anodizado en la figura 51, donde los resultados obtenidos del espectro de la figura 52 y los porcentajes en peso y masa atómica de los elementos de la tabla 7, muestran que el elemento en mayor cantidad es el silicio y oxígeno, lo que indica la presencia de SiO₂.

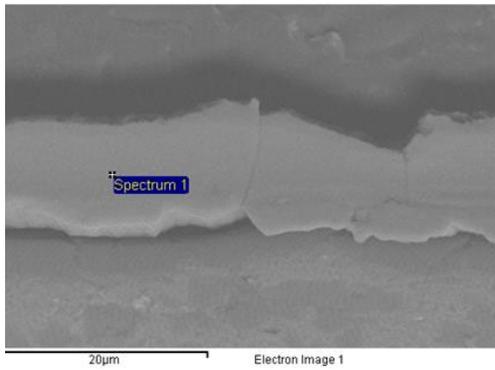


Figura 51. Zona de la muestra en donde se realizó el análisis químico en la capa del anodizado

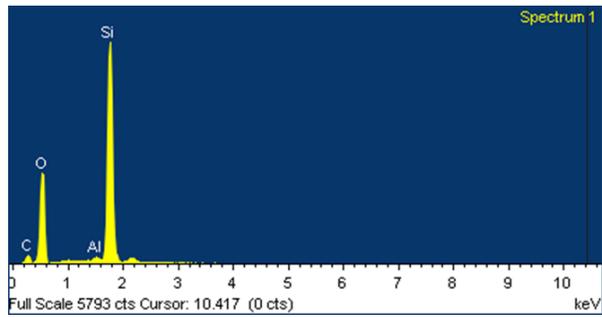


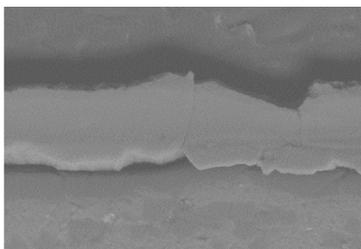
Figura 52. Espectro resultante del análisis químico en la capa del anodizado

Tabla 7. Análisis químico en peso y masa atómica de cada elemento presente en la zona analizada de la capa del anodizado

Elemento	%peso	%atómico
C	11.08	17.83
O	40.28	48.68
Al	0.47	0.33
Si	48.17	33.16
Total	100.0	100.0

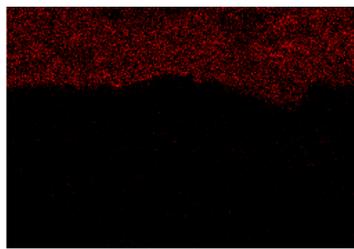
4.5.1. Mapeo químico de los elementos en las capas del recubrimiento

Para observar la distribución de los elementos químicos presentes en las capas de la muestra se realizó un mapeo químico.



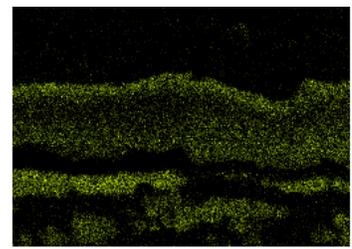
Electron Image 1

Figura 53. Imagen transversal de las capas del recubrimiento de anodizado con fluoropolímero



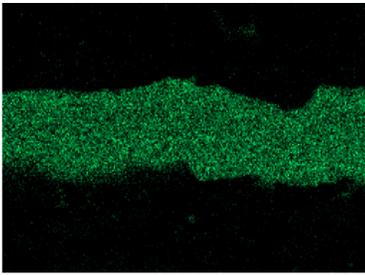
C Ka1_2

Figura 54. Distribución de C en las capas del recubrimiento



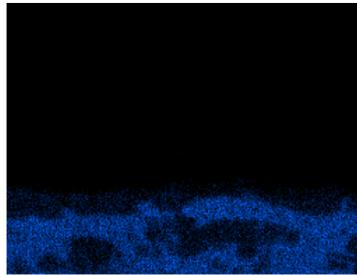
O Ka1

Figura 55. Distribución de O en las capas del recubrimiento



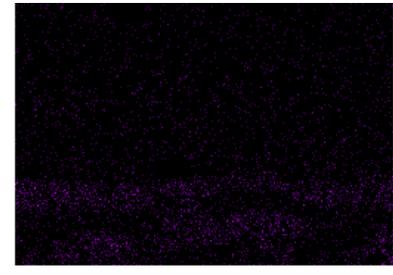
Si Ka1

Figura 56. Distribución de Si en las capas del recubrimiento



Al Ka1

Figura 57. Distribución de Al en las capas del recubrimiento



S Ka1

Figura 58. Distribución de S en las capas del recubrimiento

En las imágenes se representan, mediante puntos de colores, los diferentes elementos presentes en las capas del recubrimiento en la figura 53. Se nota claramente como el aluminio se encuentra en mayor cantidad en la zona del metal base en la figura 57, se trata del tubo de aluminio que se utilizó y hay muy poca presencia de azufre como se ve en la figura 58. El oxígeno se puede observar en la figura 55, se presenta en las tres capas en diferentes cantidades y el silicio predomina en la capa del anodizado en la figura 56. Se puede observar también la presencia de carbón en la capa del fluoropolímero al ser un compuesto orgánico en la figura 54, sin embargo, no se pudo corroborar la presencia de flúor del fluoropolímero ya que el microscopio que se utilizó no fue capaz de detectarlo.

4.6. Velocidad de corrosión

A continuación, se muestran los resultados de la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy) de los distintos tubos.

En la tabla 8 para los tubos en un sistema estático a 23° C, se observa que el blanco tiene unas velocidades de corrosión similares a las del tubo con un anodizado normal, lo que quiere decir que los dos tubos tendrán una degradación del material muy similar. El anodizado provee una resistencia a la corrosión similar al blanco.

Tabla 8. Comparación de las velocidades de corrosión del blanco y ASFP a 23° C estático

Blanco 23° C est		ASFP 23° C est	
Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)	Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)
0	3.64x10 ⁻²	0	4.40x10 ⁻³
168	2.74x10 ⁻³	168	4.97x10 ⁻³
336	7.88x10 ⁻³	336	9.07x10 ⁻³

En la tabla 9 para los tubos a 90° C en sistema estático, la velocidad de corrosión del tubo con fluoropolímero disminuye significativamente. El fluoropolímero hace que el material tenga una mayor resistencia y por ello la velocidad de corrosión disminuye hasta en 4 órdenes de magnitud respecto al blanco en las mismas condiciones.

Tabla 9. Comparación de las velocidades de corrosión del blanco y del ACFP a 90° C estático

Blanco 90° C est		ACFP 90° C est	
Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)	Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)
0	7.39	0	8.59x10 ⁻⁴
168	3.97	168	5.24x10 ⁻²
336	3.21	336	2.37x10 ⁻³

Tabla 10. Comparación de las velocidades de corrosión del blanco con flujo y del ASFP los dos a 90° C

Blanco 90° C flu		ASFP 90° C est	
Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)	Tiempo (h)	V _{corr} (mpy)
0	1.32	0	3.97x10 ⁻²
168	1.29x10 ¹	168	1.33x10 ⁻¹
336	1.97	336	1.53x10 ⁻¹

La comparación de la tabla 10 muestra al blanco con flujo y al anodizado normal en sistema estático, los dos a 90° C. La velocidad de corrosión también disminuye con la incorporación del fluoropolímero dado que se obtienen hasta dos órdenes de magnitud por debajo comparado con los valores obtenidos por el blanco.

Capítulo 5

Conclusiones

5. Conclusiones

El electrolito NaO_3V con H_2SO_4 , forma una capa de anodizado que presenta una buena resistencia a la corrosión en un medio corrosivo a condiciones estáticas con temperaturas de 23° y 90° C.

La incorporación de un fluoropolímero, genera la formación de un anodizado hidrofóbico mediante la formación de un sistema multi-capas en el que se pueden diferenciar la capa del anodizado y la capa del fluoropolímero.

El anodizado hidrofóbico, presenta una mejora en la resistencia a la corrosión para un medio de composición similar a la del fluido geotérmico (rico en NaCl) durante 336 horas de inmersión en un sistema estático.

Se confirmó que el anodizado con fluoropolímero cumple con las características de hidrofobicidad al contar con un ángulo de contacto mayor a 120° , esto beneficiará en la protección del metal en condiciones altamente corrosivas.

Las imágenes obtenidas de las capas del recubrimiento muestran la existencia de los óxidos del anodizado y la incorporación del fluoropolímero, así como los elementos presentes en cada una de ellas. La capa del fluoropolímero tiene una naturaleza porosa.

La velocidad de corrosión del anodizado con fluoropolímero disminuye significativamente comparándola con un tubo sin ningún tipo de recubrimiento, lo que corrobora el efecto positivo en la resistencia a la corrosión con este tratamiento superficial.

Con base en los resultados obtenidos, se corrobora la hipótesis del trabajo en la generación de óxidos hidrofóbicos que permiten una mayor protección en los tubos de aluminio de los intercambiadores de calor que normalmente no contaban con ningún tipo de protección. Tanto los resultados de impedancia corroboran el efecto positivo en el aumento de la resistencia a la corrosión tanto a temperatura ambiente como a 90° C.

Capítulo 6

Fuentes de consulta

6. Fuentes de consulta

- [1] Desaladora Modular Geotérmica iiDEA (DMG). Instituto de Ingeniería, UNAM.

http://proyectos2.iingen.unam.mx/iiDEA/desaladora_modular.html

- [2] S.N. Karlsdottir, K.R. Ragnarsdottir, I.O.Thorbjornssonb, A.Einarssonc. (2014). Corrosion testing in superheated geothermal steam in Iceland. *Geothermics*, 53, 281-290.
- [3] Jaramillo, O. (2007). Intercambiadores de Calor. Centro de Investigación en Energía: UNAM.
- [4] González, M. (2011). Unidad N°4 Intercambiadores de calor. Ingeniería Química: UNEFM.
- [5] ASM International Subject Guide. Aluminium and Aluminium Alloys (2015).
- [6] Cruz, R. Martínez, E. Galván, R. et al. (Mayo-Agosto 2007). Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana*, XX, Volúmen 2.
- [7] Bilurbina A. Liesa F. Iribarren J. (2003). *Corrosión y protección*. Barcelona: Edicions upc.
- [8] *Corrosión y degradación de los metales*. Escuela Nacional Politécnica. <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2771/1/CD-0553.pdf>
- [9] ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering
- [10] W, Hufnagel. (1992). *Manual del Aluminio*. Segunda Edición. Reverté, S. A.
- [11] Rincón, G. (2016). *Inducción y caracterización de hidrofobicidad sobre materiales vítreos*. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad de la Roja.
- [12] Collieu, A. Powney, D. (1997). *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*. Reverté, S.A.
- [13] Vázquez, A. Damborenea, J. (2000). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas

[14] Ramírez Hernández, Benito, sustentante. Estudio y caracterización del anodizado en aleaciones de aluminio aa2024-t3 para la incorporación de recubrimientos sol-gel / 2014.

Capítulo 7

Anexos

7. Anexos

Participación en el simposio de Corrosión y Tratamiento de Superficies de SMEQ 2019 en la modalidad de póster.

- M. A. Hernández, A. D. Castro, R. González, A. Barba, A. Covelo. Evaluación electroquímica del anodizado hidrofóbico en intercambiadores de calor de Aluminio. Simposio de Corrosión y Tratamiento de Superficies de SMEQ 2010.