

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica

“Protección de la corrosión de la aleación Aluminio 6061 mediante electrodepósito de cerio empleando disolventes eutécticos profundos”

Trimestre lectivo: 19-I

Alumna: Juana Iris Castro Tejada

Matrícula: 2142000540

al2142000540@azc.uam.mx

Asesores:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Profesora-Investigadora, Departamento de Materiales

mgmy@azc.uam.mx

Dr. Jorge Iván Aldana González

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

jiag@ azc.uam.mx

Agosto 2019

DECLARATORIA

Yo, **Juana Iris Castro Tejada**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de la UAM-Azcapotzalco.

Yo, **Maria Guadalupe Montes de Oca Yemha**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de la UAM-Azcapotzalco.

Yo, **Jorge Iván Aldana González**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de la UAM-Azcapotzalco.

Agradecimientos.

Primeramente quiero agradecer a mis padres Guadalupe Gotarda Tejada Céspedes y Ramiro Castro Pérez por apoyarme incondicionalmente a cumplir mis metas, agradezco por ser tan amorosos y comprensivos conmigo, han sido unos padres ejemplares y agradezco a Dios por tenerlos en mi vida, agradezco la forma en la que me criaron, gracias por convertirme en la mujer que soy ahora, gracias por cada uno de sus sabios consejos, siempre los llevo en mi corazón y en mi pensamiento, los amo infinitamente.

A mis hermanos Ramiro, David y Jorge Andrés por estar siempre para mí y apoyarme en esta travesía, gracias por siempre demostrarme un apoyo y su cariño de manera incondicional.

Tus canas reflejan el pasar de los años, cada arruga en tu cara representan años de vida y cada cicatriz un reto que la vida te puso, hoy quiero agradecer por tenerte en mi vida y quiero agradecer porque la vida me premio dándome a mi mejor abuelita, te recuerdo desde que era pequeña y siempre recuerdo tu cara iluminada de tu gran sonrisa, quiero agradecerte a ti abuelita Ticha porque eres una parte muy importante en mi vida, gracias por tus consejos, regaños y sobre todo gracias por tu apoyo incondicional, gracias por todo lo que has hecho por mí, mi amor por ti siempre será eterno.

Gracias a mis abuelitos Clemente y Juana por ser tan comprensivos y amorosos conmigo, gracias por confiar en mí y apoyarme en esta travesía. Gracias a mis tías Cele, Rosa y Alma Rosa, por ser unas guías en esta vida, gracias por su apoyo, gracias por sus consejos y sobre todo quiero agradecer por que existan en mi vida.

Hace 4 años llegaste a mi vida, siempre has estado en los momentos felices, pero también en los más difíciles, hemos pasado por momentos muy complicados, pero siempre hemos superado cada obstáculo, quiero agradecerte por todo tu apoyo incondicional, gracias por recorrer este camino conmigo, eres una persona muy especial para mí, gracias por ser novio, amigo, compañero y cómplice de vida, gracias Jorgen por ser parte de mi vida, te amo y sé que siempre contare contigo.

Gracias al Dr. Jorge Iván Aldana González por el apoyo, las asesorías y por dedicarle el tiempo suficiente a este proyecto de investigación, fue un excelente profesor y un muy buen amigo.

Resumen.

En el presente proyecto se llevó a cabo un estudio del electropósito de Ce sobre carbón vítreo con la finalidad de establecer las condiciones electroquímicas, potencial y corriente, a las cuales se realiza la electrorreducción de Ce a partir de su disolución en un disolvente eutéctico profundo, formado por cloruro de colina y urea a 70 °C. Con la finalidad de corroborar que el depósito está formado por Ce metálico, se llevó a cabo la caracterización de la superficie mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Posteriormente, de acuerdo a la información anterior, se llevó a cabo la formación de un electrodeposito de Ce sobre Al 6061 con la finalidad de incrementar la protección a la corrosión en medio salino (3.5% NaCl). Se determinó, mediante SEM y EDX, que aplicando un potencial de -1.45 V por 3000 segundos se logró electrodepositar hasta un 41.33% de Ce sobre la aleación de Al. Al llevar a cabo la determinación de la resistencia a la corrosión del material modificado, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se calculó que la eficiencia de inhibición de la corrosión es de 92% con respecto al blanco en 3.5% NaCl.

Contenido.	
Agradecimientos.	1
Resumen.	2
Índice de tablas.	4
Abreviaturas.	5
Nomenclatura.	5
1. Introducción.	7
1.1 Aleación de aluminio 6061.	10
2. Estado del arte.	13
3. Justificación.	16
3.1 Científica.	16
3.2 Técnica.	17
3.3 Social.	17
3.4 Ambiental.	17
4. Objetivos.	17
4.1 Objetivo general	17
4.3 Objetivos operativos.	18
5. Hipótesis.	19
6. Desarrollo del proyecto.	19
6.1 Elaboración del disolvente eutéctico profundo.	20
6.2 Preparación de las disoluciones.	20
6.3 Preparación de las muestras.	20
6.4 Electrodeposición de cerio.	21
6.5 Caracterización de la superficie.	22
7. Resultados y análisis de resultados.	23
7.1 Caracterización por SEM.	26
7.2 Estudios electroquímicos.	29
7.3 Evaluación del desempeño de los materiales frente a la corrosión en 3.5% NaCl.	33
Conclusiones.	38
Referencias.	39

Índice de figuras.

Figura 1. Celda electroquímica conectada al equipo PAR versa STAT 4 para realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría en el electrodo de trabajo de carbón vítreo.....	21
Figura 2. Electrodeposición de Ce en la probeta de Al6061.....	22
Figura 3. Voltamperograma cíclico a 20 y 50 mVs ⁻¹ en el sistema GC/Ce (III) en el DES a 70 °C.	23
Figura 4. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C.	24
Figura 5. Transitorio potencioestático de corriente a un potencial de -1.34 V, en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C, con su respectivo ajuste teórico de acuerdo a la ecuación (1).	25
Figura 6. Imágenes por SEM obtenidas a -1.34 V en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C a diferentes tiempos: A) 300, B) 600, y C) 1200 s. b) Carbón vítreo.	26
Figura 7. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) -1.34 V b) blanco.....	27
Figura 8. Voltamperograma cíclico a 200 mVs ⁻¹ en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.	29
Figura 9. Familia de Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.	30
Ilustración 10. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.	30
Figura 11. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) blanco b) -1.45 V (2400s) c) -1.45 V (3000s) y d) -1.43 V (2400s).	32
Figura 12. Microscopia electrónica de barrido puntual y b) Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a un análisis puntual a -1.45 V (3000s).	32
Figura 13. Diagramas de Nyquist obtenidos en el sistema Al 6061 (con y sin Ce)/3.5% NaCl. Los potenciales y el tiempo de aplicación del potencial se muestran en la Figura.	34
Figura 14. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061/3.5% NaCl. En la Figura se muestra el ajuste a los datos experimentales correspondiente al circuito mostrado.	35
Figura 15. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061-Ce/3.5% NaCl. a) -1.43V (2400s), b) -1.45V (2400s) y c) -1.45V (3000s). c) circuito eléctrico utilizado para modelar los datos experimentales.	37

Índice de tablas.

Tabla 1.1 Composición química de la aleación de aluminio 6061.....	12
Tabla 7.1 Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos a partir del análisis mediante la a los datos experimentales en el sistema GC/Ce (III) en el DES a 70 °C.	25
Tabla 7.2 Porcentaje de Ce electro depositado sobre Al en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.	31
Tabla 7.3 Datos experimentales calculados a partir de los ajustes a los datos experimentales mediante el CEE.....	38

Abreviaturas.

HER	Reacción de evolución de hidrógeno.
IL	Líquidos iónicos.
DES	Disolventes eutécticos profundos.
HBD	Donante de enlace de hidrógeno.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
EDX	Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica.
VC	Voltamperometría cíclica.
GC	Carbón vítreo.
CA	Cronoamperometría.
ET	Electrodo de trabajo.
CE	Contra electrodo.
ER	Electrodo de referencia.
EG	Etilenglicol.
OPC	Potencial de corriente nula.
M	Masa molar.
C	Concentración de la especie electroactiva.
t	Tiempo.
-j	Densidad de corriente.
P	Potencial.
CEE	Circuito eléctrico equivalente.
$R_{sol.}$	Resistencia de la solución.
CPE_{dl}	Constante en paralelo con una resistencia.
R_{tc}	Transferencia de carga.
CPE-R	Fase constante con una resistencia en paralelo.

Nomenclatura.

Al	Aluminio.
Cr	Cromo.
Ce	Cerio.
CeO_2	Óxido de cerio.
ChCl	Cloruro de colina.
NaCl	Cloruro de sodio.
Mn	Manganeso.
Mg	Magnesio.
Si	Silicio.
Al_2O_3	Alúmina.
HNO_3	Ácido nítrico.

pH	Logaritmo de la concentración de protones
CeCl ₃	Cloruro de cerio (III)
%W	Porcentaje en peso.
A	Frecuencia de nucleación.
N _o .	Densidad numérica de sitios activos.
D	Coeficiente de difusión.
mM	Milimolar.
Gpa	Gigapascal.
mV	Milivoltio.
s	Segundos.
cm	Centímetros.
W	Watts.
°C	Grados centígrados.
Ω	Ohm.
m	Metro.
mm	Milímetros.
g	Gramos.
cP	Centipoise.
N	Newton.
K	Kelvin.

1. Introducción.

El Al se consideró como un metal precioso y la primera presentación pública de este metal fue en 1885 en la exposición Universal de París. En aquel entonces se conocía como “plata de arcilla”. Las aleaciones de Al son en general las más manejables. El punto de fusión del Al es alrededor de 660 °C, por consiguiente, las temperaturas de vaciado para las aleaciones de Al son bajas comparadas con las fundiciones de hierro y acero. Las propiedades que hacen atractivas a estas aleaciones para la fundición son: su peso ligero, su amplio intervalo de propiedades de resistencia que se pueden obtener a través de tratamientos térmicos y su facilidad de maquinado. A principio de siglo, el Al era poco empleado, ya que era ligero, blando, dúctil y sobre todo mecánicamente poco resistente. No obstante, en 1915 la industria intentó abrir mercados con Al comercialmente puro y varias aleaciones más de colada y forja. No obstante, no fue hasta con la aparición de la aleación conocida como “duraluminio” cuando la industria del aluminio empezó a expandirse. El duraluminio experimentaba envejecimiento natural a temperatura ambiente que producía un aumento considerable de la resistencia mecánica. Esta aleación era la base para la construcción de aviones y dirigibles. A partir de ese momento el empleo del Al y sus aleaciones ha ido en auge y se utiliza para diversos campos como en la industria aeronáutica, industria automotriz, industria química, etc. [1]. El Al ha conseguido una importancia especial en muchos dominios de la industria, a causa de poseer una serie de propiedades beneficiosas que le han convertido en uno de los materiales más idóneos y ventajosos, desde el punto de vista económico. La densidad es de 2.6 a 2.8 gcm⁻³ (para el aluminio puro 2.7 gcm⁻³) supone un tercio de la densidad del acero. Más favorables aun es la relación con los metales pesados. Gracias a la escasa densidad se obtienen fuertes disminuciones de masa en las construcciones móviles, como son los vehículos para el transporte terrestre, marítimo y aéreo, los sistemas de elevación y todas aquellas partes de instalaciones que han de ser cambiadas y transportadas con frecuencia. Este descenso en las fuerzas necesarias conduce a un gran ahorro energético a la vez que a una disminución de los costos de mantenimiento. En las construcciones estáticas pueden disminuirse las masas y, con ello, los cimientos y los soportes pueden ser ligeros. Existen materiales de Al normalizados para las aplicaciones más diversas con propiedades óptimas en cuanto a su resistencia (resistencia mínima a la tracción desde 60 aproximadamente 530

Nmm⁻²). El Al puro, así como las aleaciones libres de cobre, muestran buena resistencia frente a diferentes medios. Por esta razón los materiales de Al exentos de cobre se emplean ampliamente en la construcción, en la industria química, en la alimentaria, artículos de consumo, en la construcción de vehículos, barcos y otros sectores. La excelente capacidad de conformación hace posible la fabricación mediante extrusión, de perfiles y tubos con secciones transversales completamente arbitrarias. También con casi todos los demás procesos habituales de conformación en frío y en caliente se pueden fabricar, a partir de aleaciones de Al, toda clase de productos semielaborados y piezas terminadas. Todos los materiales a base de Al admiten el mecanizado con facilidad, en particular los materiales especiales para tornos automáticos. Como consecuencia de las altas velocidades de corte que pueden soportar, se consiguen tiempos cortos de mecanizado. Todos los procedimientos usuales para unir materiales se pueden utilizar en los materiales de Al. La soldadura por fusión se realiza, la mayoría de las veces, por el procedimiento de electrodo sumergido en gas inerte. A todos los materiales de Al se les aplica la mayoría de los procesos generales, además de otros, específicos, encaminados a conseguir efectos decorativos, alta resistencia o dureza superficial, resistencia al desgaste. Todas las aleaciones de Al presentan una conductividad eléctrica relativamente alta. El valor máximo, comprendido entre 34 y 38 m/Ωmm², corresponde al aluminio puro. Las superficies de Al desnudo se caracterizan por poseer un alto poder de reflexión para las radiaciones luminosas y térmicas, lo cual supone que presentan baja absorción. Mediante tratamientos adecuados de estas superficies se pueden modificar, entre amplios límites, flexión y absorción. Todas las aleaciones de Al están libres de ferromagnetismo. Favorable comportamiento frente a la irradiación radiactiva. La vida media del Al, después de ser irradiado, es particularmente baja [2].

Principales aleantes del aluminio, utilizados en la industria:

Zinc:

- Alta resistencia.
- Alta dureza.
- Posibilidad de corrosión bajo efecto de tensión.

Cobre:

- Produce una aleación tratable térmicamente.
- Resistencia.
- Dureza.

Manganeso:

- Reduce la resistencia a la corrosión.

Silicio:

- Combinado con Mn produce una aleación tratable térmicamente.
- Buena resistencia a la corrosión.

Magnesio:

- Resistencia.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión.
- Soldabilidad.

Según el modelo de transformación de las aleaciones de Al, estas se clasifican en:

- Aleaciones de moldeo. Se utilizan en fundición para la fabricación de piezas obtenidas por colada del metal líquido en moldes de arena (colada de arena), en moldes de acero o de fundición de hierro (colada en coquilla) o por inyección. Mediante este procedimiento se fabrican piezas de formas más o menos complejas, como picaportes, bloques motores, etc.
- Aleaciones de forja. Son las coladas en fundición en forma de placas que se transforman en semi-productos (chapas, perfiles, etc.) por laminación o extrusión. Los semi-productos así obtenidos se utilizan en la construcción mecánica o son ensamblados por soldadura, roblonados, atornillados, etc.

A su vez, las aleaciones se pueden dividir según el método utilizado para aumentar su resistencia mecánica:

- Aleaciones forjadas no tratables térmicamente. Mediante la dispersión de segundas fases o elementos en solución sólida y trabajados en frío.
- Aleaciones de forja tratables térmicamente. Mediante disolución de aleantes en forma de solución sólida y posterior precipitación de estas en pequeños precipitados coherente o semi-coherentes [1].

1.1 Aleación de aluminio 6061.

Aluminio 6061 es una aleación de Al endurecido que contiene como principales elementos Mg y Si. Originalmente denominado "aleación 61S" fue desarrollada en 1935. Presenta propiedades mecánicas y para su uso en soldaduras. Es una de las aleaciones más comunes de Al para uso general, especialmente estructuras de alta resistencia que requieran un buen comportamiento frente a la corrosión, camiones, barcos, vehículos ferroviarios, mobiliario y tuberías [3].

Propiedades generales:

- Resistencia media a alta.
- Tenacidad.
- Buen acabado superficial.
- Excelente resistencia a la corrosión a las condiciones atmosféricas.
- Resistencia a la corrosión del agua de mar.
- Soldabilidad.

Propiedades físicas:

- Densidad: 2.7 gcm^{-3}
- Temperatura de fusión: Aprox. $580 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Módulo de Elasticidad: 70-80 GPa
- Proporción de Poissons: 0.33

Propiedades termalres:

- Coeficiente de expansión térmica (20-100 $^{\circ}\text{C}$): $23.5 \times 10^{-6} \text{ m/m}^{\circ}\text{C}$.
- Conductividad térmica: 173 W/mK.

Propiedades eléctricas:

- Resistividad eléctrica: $3.7 - 4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

Aplicaciones:

Las aplicaciones típicas para la aleación de Al 6061 incluyen:

- Aeronaves y componentes aeroespaciales.
- Accesorios marinos.
- Transporte.
- Cuadros de bicicleta.
- Lentes de cámara.
- Ejes de accionamiento.
- Conexiones eléctricas y conectores.
- Componentes de freno.
- Válvulas.
- Acoplamientos

Composición:

En la Tabla 1, se menciona la composición de la aleación de aluminio 6061, donde el contenido de magnesio se encuentra en mayor proporción.

Tabla 1.1 Composición química de la aleación de aluminio 6061.

Elementos aleantes	Porcentaje del elementos aleantes (min.-máx. %)
Silicio	0.4 – 0.8
Hierro	0 – 0.7
Cobre	0.15 – 0.40
Manganeso	0 - 0.15
Magnesio	0.8 – 1.2
Cromo	0.04 – 0.35
Zinc	0- 0.25
Titanio	0- 0.15

El Al puro sufre diferentes tipos de corrosión que se produce con las picaduras en ambientes marinos. Este metal se encuentra protegido convencionalmente contra la corrosión marina mediante el suministro de recubrimientos anticorrosivos que contienen cromo (Cr) como el cromato de zinc con una capa superior antiincrustante [4]. En la industria, Al y sus aleaciones están protegidos ante la corrosión mediante anodización o recubrimientos químicamente convertidos como el cromado. El cromato se considera un inhibidor de la corrosión estándar basado en la relación eficiencia/costo. Sin embargo, los compuestos de Cr son tóxicos y causan graves efectos ambientales. Por otro lado, el cerio (Ce) tiene una baja toxicidad y es relativamente abundante en la naturaleza. Los compuestos de Ce son inhibidores de la corrosión del tipo catódico, ya que muestran valores potenciales más negativos que el Cr [5]. Dada la importancia de la protección de las aleaciones de Al en medio marino, se han buscado alternativas para formar películas de óxido de cerio (CeO_2) en medios electrolíticos libres de agua, pues estos, en ocasiones dificultan la formación de la nueva fase metálica sobre el sustrato de Al debido a reacciones concomitantes como son la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Para ello se han utilizado medios electrolíticos como son los líquidos iónicos (IL), los cuales presentan desventajas para su aplicación a gran escala, entre las cuales, se encuentran: elevados costos, procesos de síntesis complejos, dificultad para la disposición de residuos, no biodegradables, etc. Como alternativa se ha propuesto el uso de los disolventes eutécticos profundos (DES), éstos se obtienen simplemente mezclando dos

componentes seguros (económicos, renovables y biodegradables), que son capaces de formar una mezcla eutéctica. Uno de los componentes más extendidos utilizados para la formación de estos DES es el cloruro de colina (ChCl) [6].

2. Estado del arte.

En 1984 D. R. Arnott, N. E. Ryan y B.R.W. Hinton realizaron el primer trabajo de investigación, titulado “Estudios de Auger y XPS de inhibición de la corrosión de cerio en aleación de aluminio 7075”. En este proyecto usaron dos técnicas, la espectroscopia de fotoelectrones de Auger y rayos X, las cuales se usaron para estudiar la película de óxido formada en una aleación de aluminio 7075 de alta resistencia cuando se sumerge en soluciones de cloruro acuoso que contienen pequeñas adiciones de iones de Ce. Los resultados muestran que un recubrimiento de conversión compacto se desarrolla durante un período de días y proporciona una excelente protección contra la corrosión en soluciones acuosas conteniendo cloruros. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X indica que este recubrimiento de conversión es un óxido de cerio hidratado complejo [7]. En 2002 William G. Fahrenholtz, Matthew J. O’Keefe, Haifeng Zhou, J.T. Grant realizaron el estudio de “Caracterización de recubrimientos de conversión a base de cerio para la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio”. Se determinó que los revestimientos de conversión a base de cerio se formaron por una reacción espontánea entre una solución a base de agua que contenía CeCl_3 y sustratos de aleación de aluminio 7075-T6. Después de la inmersión en la solución de recubrimiento durante 30 s, se formaron depósitos ricos en Ce en la superficie 7075. Después de 5 min, los recubrimientos consistieron en partículas ricas en Ce en una matriz que contiene Ce^{3+} . Los tiempos de inmersión de 5 minutos o más produjeron recubrimientos con alta Resistencia a la corrosión en niebla salina [8]. En 2003 Berny F. Rivera, Benedict Y. Johnson, Matthew J. O’Keefe, William G. Fahrenholtz publicaron “Deposición y caracterización de recubrimientos de conversión de óxido de cerio en aleación de aluminio 7075-T6”, desarrollaron un proceso mejorado para la deposición espontánea de recubrimientos de conversión de óxido de cerio para la protección contra la corrosión de la aleaciones de aluminio. Aproximadamente el 80% de los paneles preparados usando el proceso mejorado inhibió la corrosión hasta dos semanas (336 h) en la prueba de niebla salina ASTM B117, en comparación con aproximadamente el 20% para procesos anteriores. Se depositaron recubrimientos a partir de soluciones a base de agua de CeCl_3 y otros

compuestos [9]. En 2004 Katya Brunelli, Manuele Dabala, Irene Calliari, Maurizio Magrini “Efecto del tratamiento previo de HCl en la resistencia a la corrosión de recubrimientos de conversión a base de cerio en magnesio y aleaciones de magnesio ”. En este proyecto se estudió la protección contra la corrosión que ofrece un revestimiento de conversión de cerio, formado por inmersión en una solución que contiene sal de tierras raras y peróxido de hidrógeno, sobre magnesio puro y dos aleaciones de magnesio, AZ91 y AM50. Se investigó el efecto de los pretratamientos de HCl sobre la morfología y la resistencia a la corrosión de la capa de conversión de cerio. Se obtuvo una distribución más gruesa y más homogénea del revestimiento de conversión cuando la superficie de la muestra se trató previamente con ácido. Se detectaron mayores cantidades de cerio en la superficie de las muestras pretratadas. El recubrimiento de conversión de cerio aumentó la resistencia a la corrosión de las aleaciones porque ennobleció el potencial de corrosión y disminuyó la corriente anódica y catódica. El pretratamiento con ácido aumentó aún más la resistencia a la corrosión de las aleaciones recubiertas. Después de cinco días de inmersión en ambiente de cloruro, las muestras no tratadas mostraron corrosión localizada, mientras que las muestras recubiertas por conversión química no se vieron afectadas [10]. En 2006 P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli “Refuerzo de aluminio con óxido de cerio: una técnica nueva y eficaz para prevenir la corrosión en entornos marinos”. En este proyecto se utilizaron lingotes de aluminio puro de grado electrolítico (99,80%) para la fabricación de compuestos de matriz metálica. Los lingotes de aluminio tenían la composición porcentual de Cu, Fe, Mg, Mn, Ti y Zn como 0.0031, 0.1069, 0.0411, 0.0024, 0.0001 y 0.0016, respectivamente; el resto es aluminio. Los lingotes rotos de aluminio fueron fundidos a 800° C en un horno de mufla. Se añadieron diferentes cantidades de óxido de cerio finamente en polvo a la masa fundida y se agitó usando una varilla de SiC. La masa fundida se mantuvo nuevamente en la mufla durante otros 15 minutos a la misma temperatura, se agitó y se vertió en un molde de ladrillo rojo. Los cupones de aluminio fundido se cortaron con la forma apropiada y se pulieron usando una serie de papeles de carburo de silicio de hasta 600 granos. Los cupones de aluminio reforzado con óxido de cerio se limpiaron con acetona y se enjuagaron con agua destilada. Los cupones de aluminio reforzados con cantidades variables de óxido de cerio a saber, 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 0,70 y 1,00%. El refuerzo con una mayor cantidad de CeO_2 por encima del 1% resultó en un alto rechazo durante el lanzamiento. En 2010 Junlei Tang, Zhongzhi Han, Yu Zuo,

Yuming Tang publicaron “Un recubrimiento a base de óxido de cerio resistente a la corrosión en aleación de aluminio 2024 preparado por placa de cepillo”. Los recubrimientos a base de óxido de cerio se prepararon sobre una aleación AA2024 Al mediante recubrimiento con brocha. La característica de esta tecnología es que el peróxido de hidrógeno, que generalmente hace que la solución de recubrimiento sea inestable, no es necesaria en el electrolito de recubrimiento. El recubrimiento mostró estructuras laminadas y buena resistencia adhesiva con el sustrato. La difracción de rayos X y el análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X mostraron que los recubrimientos estaban compuestos de óxidos de Ce (III) y Ce (IV). Los recubrimientos cepillados en aleaciones de Al mejoraron la resistencia a la corrosión. Se estudió la influencia de los parámetros de recubrimiento en la estructura y la resistencia a la corrosión del recubrimiento a base de óxido de cerio [12]. En este estado del arte, los proyectos de investigación presentan en común el depósito de Ce en diferentes aleaciones de aluminio, en la mayoría de los trabajos de investigación se realizó el electrodeposición de Ce en un disolvente verde mejor conocido como líquidos iónicos. Los IL han surgido como una nueva clase de solventes prometedores. La posibilidad de modificar químicamente el resto catiónico casi infinitamente en combinación con una gran variedad de aniones ofrece a los químicos una amplia gama de IL que exhiben diferentes propiedades físicas como punto de fusión, solubilidad, viscosidad, densidad, conductividad y refractividad, entre otros. Por ejemplo, en 2009, Seddon y sus colegas informaron que teóricamente se pueden producir 1018 IL diferentes, 250 de los cuales ya están comercializados. Debido a su baja presión de vapor y alto punto de ebullición, lo que facilita su reciclaje, los IL fueron calificados como disolventes verdes. Sin embargo, la "afiliación ecológica" de estos disolventes neotéricos ahora es ampliamente cuestionada en la literatura actual. De hecho, muchos informes señalaron la toxicidad peligrosa y la pobre biodegradabilidad de la mayoría de los IL. Los IL con alta pureza, ya que las impurezas, incluso en pequeñas cantidades, afectan sus propiedades físicas además, su síntesis está lejos de ser respetuosa con el medio ambiente; generalmente requiere una cantidad de sales y solventes para intercambiar completamente los aniones. Desafortunadamente, estos inconvenientes junto con el alto precio de los IL comunes dificultan su surgimiento industrial y ahora se necesitan nuevos conceptos para utilizar estos sistemas de una manera más racional. Para superar el alto precio y la toxicidad de las IL, a principios de este siglo ha

surgido una nueva generación de solventes, llamados solventes eutécticos profundos (DES). La formación de estos DES se puede obtener simplemente mezclando dos componentes seguros (económicos, renovables y biodegradables), que son capaces de formar una mezcla eutéctica.

En comparación con los IL tradicionales, los DES derivados del ChCl reúnen ventajas tales como:

- Costo bajo.
- Fácil almacenamiento.
- Fácil preparación, ya que los DES se obtienen simplemente mezclando dos componentes, evitando así todos los problemas de purificación y eliminación de desechos que generalmente se encuentran con los IL.
- La mayoría de los DES son biodegradables.
- No tóxicos.
- Las propiedades fisicoquímicas de los DES (densidad, viscosidad, índice de refracción, conductividad, tensión superficial, etc.) son similares a los IL comunes. Por esta razón, los DES derivados de ChCl también se denominan familiarmente "iónicos biocompatibles" [13].

En el presente Proyecto, se estudió la nucleación y crecimiento de cerio sobre carbón vítreo y la aleación de Al 6061 utilizando como medio electrolítico un disolvente eutéctico profundo; posteriormente, se evaluó la resistencia a la corrosión de la aleación de Al 6061 modificada con el recubrimiento de cerio en un medio corrosivo de 3.5% de NaCl, donde se obtuvo la velocidad de corrosión.

3. Justificación.

3.1 Científica.

Obtener información con respecto a los mecanismos de nucleación y crecimiento de cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 en un disolvente eutéctico profundo constituido a base de cloruro de colina, representando innovación científica, porque no se encuentran investigación sobre el tema. Adicional, lograr la obtención de materiales con aplicaciones

tecnológicas que sean de utilidad para la prevención a la corrosión, como es el caso de el electrodepósito de Ce en Al 6061.

3.2 Técnica.

Estudiar el electrodepósito en un sistema sencillo como es carbón vítreo ayuda a generar conocimiento para poder escalar a un sistema más complejo como es la aleación de aluminio 6061. Proponer una metodología para la protección de aleación de aluminio 6061 en un medio marino, prolongando considerablemente el proceso de corrosión.

3.3 Social.

Obtención de materiales novedosos con aplicaciones en los sectores científico, tecnológico y social, como son los electrodepósitos de Ce sobre carbón vítreo y Al 6061. Disminuir el efecto de la corrosión de estructuras de aluminio expuestas en un medio marino, mediante películas de Ce metálico en un medio electrolítico económico y diferente al tradicional medio acuoso, donde varios metales no son electrodepositados por las reacciones concomitantes, como es la evolución de hidrógeno.

3.4 Ambiental.

Los DES tienen diversas ventajas, una de las más importantes es que es una sustancia que se desechan fácilmente y es amigable con el medio ambiente. El Ce tiene una baja toxicidad comparado con los compuestos de Cr que son tóxicos y causan graves efectos en el medio ambiente. Además que los precursores para el electrodepósito de Cr son cancerígenos, como Cr (VI) y Cr (III).

4. Objetivos.

4.1 Objetivo general

- Evaluar el electrodepósito de cerio sobre carbón vítreo y la aleación de aluminio 6061 a partir de un disolvente eutéctico profundo para proteger la corrosión usando técnicas electroquímicas.

4.2 Objetivos específicos

- Realizar el estudio del electrodeposición de cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 empleando un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina: urea (Chcl: urea) mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Determinar las condiciones de potencial para electrodepositar cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 con voltamperometría cíclica.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) de los electrodepositos de Ce sobre carbón vítreo y aluminio 6061.
- Evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

4.3 Objetivos operativos

- Preparar el disolvente eutéctico profundo, constituido por cloruro de colina: urea en proporción molar de 1:2.
- Preparar la disolución 200 mM de cloruro de cerio (CeCl_3) en el DES a utilizarse (Chcl: Urea).
- Estudiar diferentes intervalos de potencial mediante voltamperometría cíclica para conocer la región de potencial en la que ocurre la reducción del cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061.
- Obtener coeficiente de difusión (D), densidad numérica de sitios activos (N_0) y frecuencia de nucleación (A) de los transitorios potencioestáticos de corriente, usando ajustes no lineales de los modelos de nucleación y crecimiento.
- Determinar la presencia del Ce con respecto al sustrato (carbón vítreo y Al 6061) mediante EDX.
- Calcular la velocidad de corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio en un medio salino (3.5%w NaCl), mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

5. Hipótesis.

Sera posible electrodepositar cerio a partir de un DES variando las condiciones de potencial y los recubrimientos formados servirán para proteger la aleación de aluminio 6061 de la corrosión en un medio salino, utilizando carbón vítreo como base para determinar los parámetros electroquímicos.

6. Desarrollo del proyecto.

El presente trabajo experimental se realizó en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) en el edificio W-B primer piso, del Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Material y equipo:

- Parrilla eléctrica.
- Balanza analítica.
- Agitadores magnéticos.
- Termómetro de mercurio.
- Vasos de precipitado.
- Agua des ionizada.
- Celda electroquímica de vidrio.
- Electrodo de trabajo (ET), carbón vítreo.
- Contra-electrodo (CE), barra de grafito.
- Electrodo de referencia (ER), alambre de plata (decapado con ácido clorhídrico).
- Caimanes.
- Potenciostato-Galvanostato Par Versa STAT 4.
- Potenciostato-Galvanostato Biologic.
- 6 probetas de aluminio 6061.
- Montadora.
- Baquelita.
- 6 tornillos $\frac{1}{8}$.

- Lijas de 400.
- Broca $\frac{1}{8}$.
- Taladro.
- Multímetro.

Reactivos.

- Cloruro de colina (ChCl).
- Urea.
- Ácido nítrico (HNO_3).
- Cloruro de cerio (CeCl_3).

6.1 Elaboración del disolvente eutéctico profundo.

La elaboración del DES fue mezclando cloruro de colina (ChCl) y urea, con una relación molar 1:2, se agregaron los dos componentes en un vaso de precipitado, sobre una parrilla eléctrica a 70 °C y con una agitación constante de 500 rpm (aproximadamente 24 horas) para homogenizar la mezcla y obtener la fase líquida del DES.

6.2 Preparación de las disoluciones.

El CeCl_3 se agregó en una concentración de 200 mM al DES previamente preparado de cloruro de colina: urea, manteniendo la disolución en una agitación constante y a 70 °C (aproximadamente 24 horas), utilizando una parrilla eléctrica y agitador magnético.

6.3 Preparación de las muestras.

Se cortaron 6 probetas de una barra de Al 6061 de aproximadamente 4 mm de espesor con ayuda de una segueta con arco, posteriormente se montaron en baquelita, utilizando una montadora. Se perforaron las probetas (utilizando una broca de $\frac{1}{8}$) y se les colocó el tornillo para permitir el paso de corriente entre la celda y las muestras de Al 6061 dentro del DES. Con ayuda de un multímetro se checo continuidad en las 6 probetas. Como último paso, se lijó la superficie de las probetas de Al 6061 con una papel abrasivo de numeración 400.

6.4 Electrodeposición de cerio.

El DES de cloruro de colina: urea fue utilizado como un disolvente de la sal precursora del metal (CeCl_3) y como electrolito. Se conectó la celda electroquímica al equipo PAR versa STAT 4 con el objetivo de realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría, conectado a una computadora para ser operado con el software Versa Studio 6.2.1. En la Figura 1, se muestra el montaje experimental de la celda electroquímica de tres electrodos, la parrilla de agitación para el control de la temperatura y velocidad de rotación.



Figura 1. Celda electroquímica conectada al equipo PAR versa STAT 4 para realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría en el electrodo de trabajo de carbón vítreo.

La Figura 2 muestra la aleación de Al 6061 para electrodepositar Ce, donde se realizaron estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

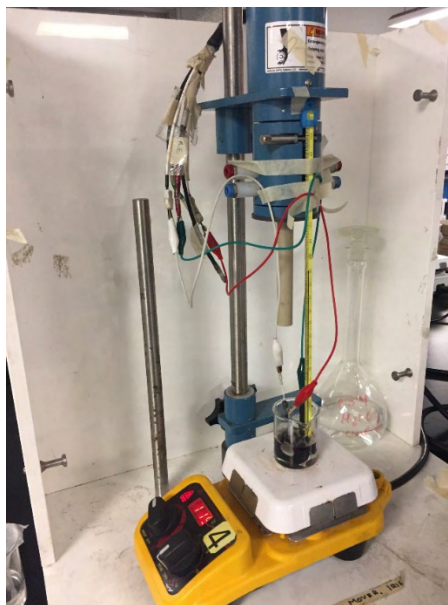


Figura 2. Electrodeposición de Ce en la probeta de Al6061.

La voltamperometría cíclica se realizó desde -1.5 a 0.5 V para estudiar los intervalos de potencial donde se electrodeposita Ce a 70 °C, con diferentes velocidades de barrido (5 a 100 mVs^{-1}), disminuyendo de 100 a 20 mVs^{-1} en cambios de 20 mVs^{-1} y posteriormente de 20 a 5 mVs^{-1} con variaciones de 5 mVs^{-1} , para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), también se encontró el potencial en donde el Ce se reduce para posteriormente realizar las cronoamperometrías. Las cronoamperometrías se realizaron a una temperatura de 70 °C, con el fin de analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajusta no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N_0) y el coeficiente de difusión (D). Tanto las voltamperometrías cíclicas como las cronoamperometrías se repitieron con un mínimo de tres veces para garantizar la reproducibilidad y obtener una desviación estándar.

6.5 Caracterización de la superficie.

Las muestras de Ce electrodepositado en Al 6061 fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDX), con un microscopio electrónico SUPRA 55 P, Carl Zeiss y software de análisis de imagen. Por último se realizó la técnica EIS donde se obtuvieron las mediciones de inhibición de corrosión en la aleación de Al 6061 modificada con película de cerio.

7. Resultados y análisis de resultados.

Con la finalidad de determinar la ventana de potencial en la cual se lleva a cabo la electroreducción del Ce sobre el carbón vítreo, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. En figura 3, se muestra un voltamperograma cíclico en la ventana de potencial de 0.5 a -1.5 V, el cual se llevó a cabo partiendo de un potencial de corriente nula (OCP) en la dirección catódica a 20 y 50 mVs^{-1} . Se puede observar una disminución de la corriente, la cual alcanza un máximo en aproximadamente -1.3 V. Dicha disminución de la corriente se atribuye a la reducción del Ce (III) sobre la superficie del carbón vítreo.

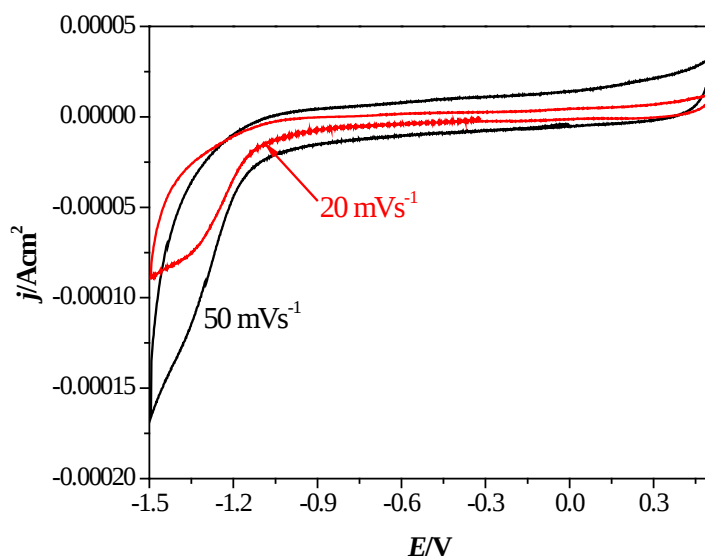


Figura 3. Voltamperograma cíclico a 20 y 50 mVs^{-1} en el sistema GC/Ce (III) en el DES a 70 °C.

Una vez determinada la región de potencial del electrodeposición de Ce, a partir de los estudios voltamperométricos, se realizaron estudios potencioestáticos a diferentes potenciales en la región de reducción. En la Figura 4, se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema, GC/ChCl: urea, como se puede observar, en la curva correspondiente al potencial de -1.26 V, comienza a presentar un comportamiento que corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento. En el transitorio potencioestático de corriente que corresponde a -1.34 V, presenta la forma típica de los procesos de nucleación y crecimiento, observándose a tiempos cortos, un aumento en la corriente debido a la

aplicación del sobrepotencial que genera la formación de los núcleos de Ce sobre la superficie del electrodo, hasta que se alcanza un valor máximo de corriente que corresponde al tiempo del traslape de las zonas difusionales, dejan de formarse nuevos núcleos, y continua el crecimiento de los que ya se habían formado; posteriormente, la corriente disminuye debido a que se agota la especie electroactiva en las cercanías del electrodo, comenzando el control debido a la transferencia de masa de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hasta la superficie del mismo, lo que se traduce como una caída de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrell [14].

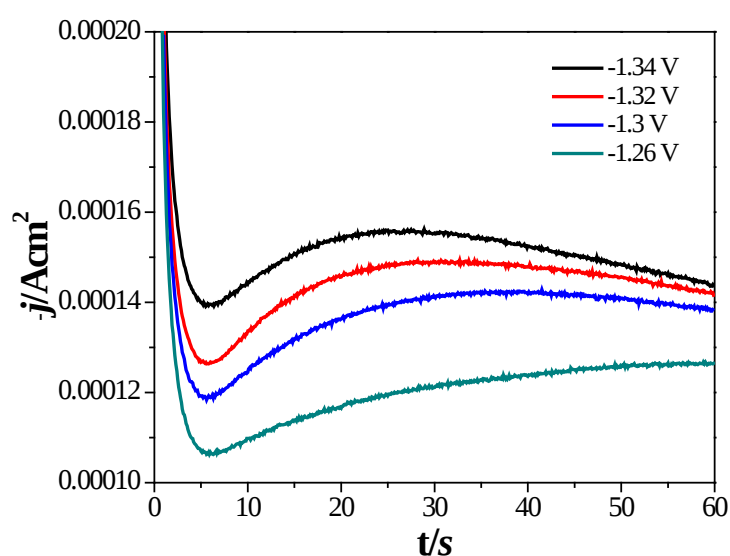


Figura 4. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C.

Para llevar a cabo una descripción completa del mecanismo de nucleación y crecimiento de Ce, es importante obtener información adicional, la cual es posible obtenerla, si se considera la metodología propuesta por Scharifker-Mostany [14], a partir de la cual es posible realizar ajustes a los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales, y determinar los valores correspondientes de la velocidad de nucleación, A , y la densidad numérica de sitios activos de nucleación, N_0 . Los ajustes de los transitorios potenciostáticos de corriente fueron realizados usando los parámetros del máximo de densidad de corriente para cada potencial con respecto a la ecuación (1).

$$j = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0\pi kD \left[t - \frac{(1 - e^{-At})}{A} \right] \right\} \right)$$

Ecuación 1. Scharifker-Mostany.

Considerando: $k = (8\pi MC/\rho)^{1/2}$, ρ , la densidad del depósito, M , la masa molar, y C , la concentración de la especie electroactiva. En la Figura 5, se muestra el ajuste correspondiente al potencial de -1.34 V, en el sistema GC/ChCl: urea. Se puede observar un buen ajuste a los datos experimentales con respecto a la ecuación (1).

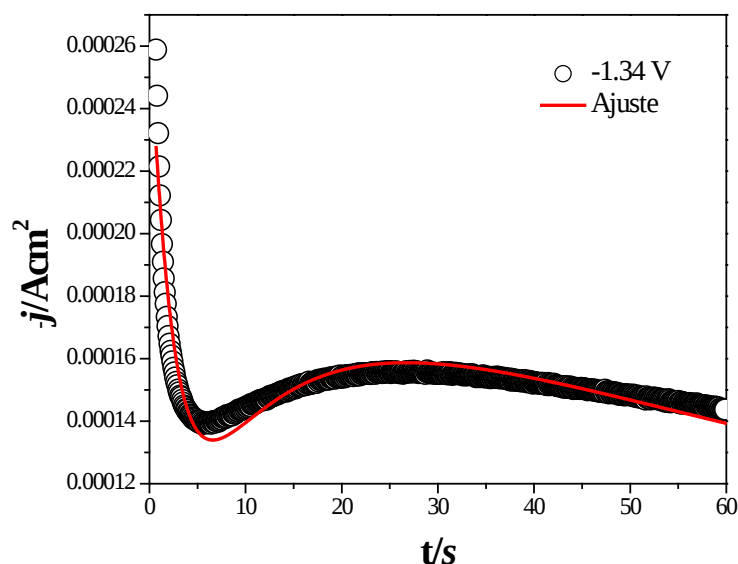


Figura 5. Transitorio potenciostático de corriente a un potencial de -1.34 V, en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C, con su respectivo ajuste teórico de acuerdo a la ecuación (1).

A partir del ajuste a los datos experimentales con el modelo antes mencionado, se calcularon los parámetros cinéticos y termodinámicos mostrados en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos a partir del análisis mediante la a los datos experimentales en el sistema GC/Ce (III) en el DES a 70 °C.

$A \times 10^{-24}$	P1	P2	$A (s^{-1}) \times 10^{-24}$	$D (cm^2 s^{-1}) \times 10^9$	$N_0 (cm^{-2}) \times 10^{-7}$
9.90	0.00115	0.04697	9.8984	1.23	5.78

7.1 Caracterización por SEM.

A continuación se muestra la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondiente a los electrodepositos realizados aplicando un potencial de -1.34 V durante 60 s, en el sistema GC/ChCl: urea, a 70 °C. Los depósitos metálicos presentan una morfología cuasi esférica, y la disposición de los núcleos metálicos es uniforme sobre la superficie del electrodo, el tamaño promedio de las partículas, Figura 6. En la Figura 6 c) y d) se muestra el electrodo de carbón vítreo sin modificación.

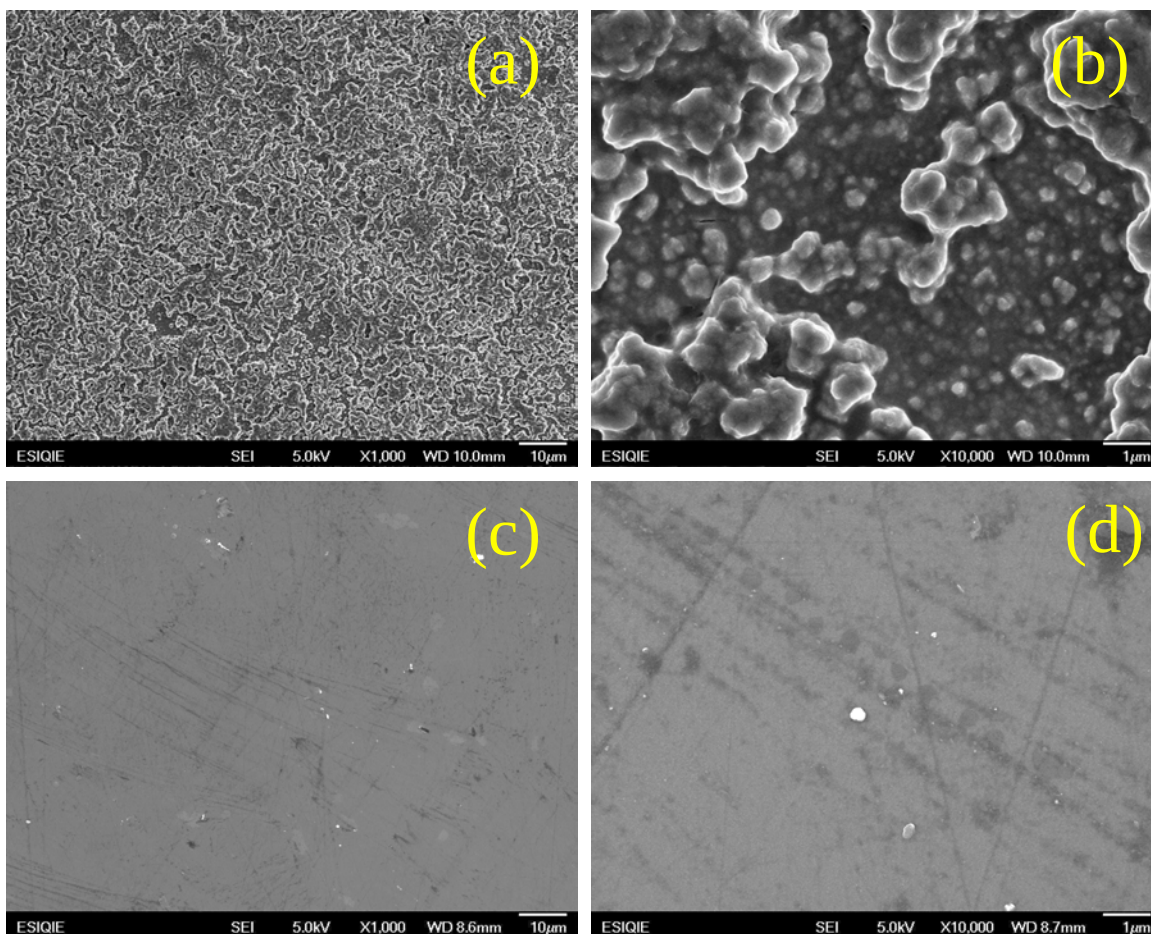


Figura 6. Imágenes por SEM obtenidas a -1.34 V en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C a diferentes tiempos: A) 300, B) 600, y C) 1200 s. b) Carbón vítreo.

Con la finalidad de corroborar que el electrodeposición del Ce se llevó a cabo se utilizó espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. En la Figura 7, se muestra dicha respuesta con respecto al GC y al GC con el electrodeposición del Ce.

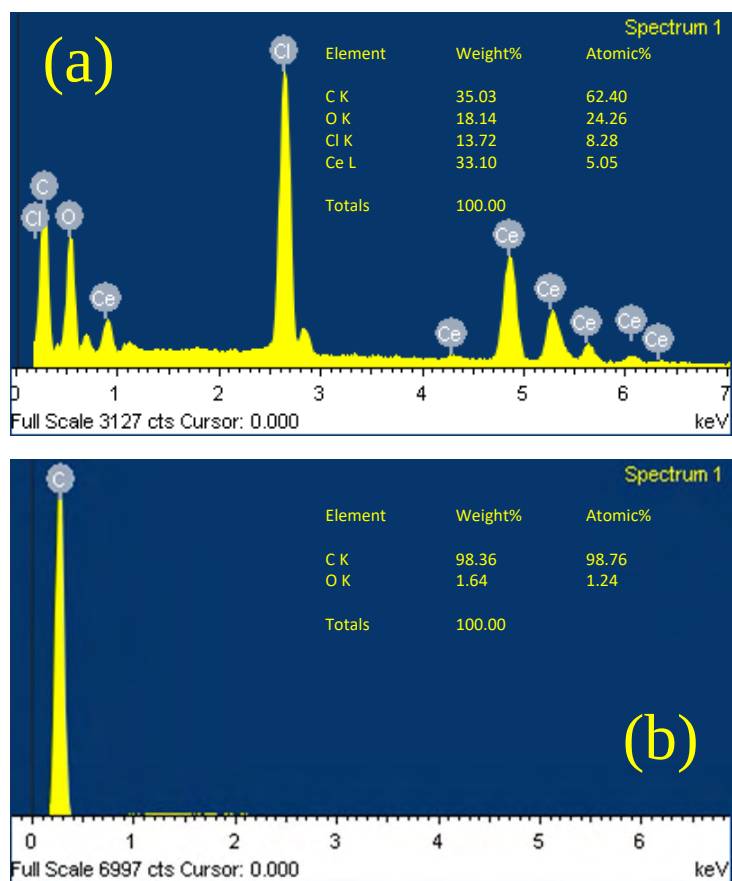


Figura 7. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) -1.34 V b) blanco.

7.2 Estudios electroquímicos.

En figura 8, se muestra un voltamperograma cíclico en la ventana de potencial de -0.8 a -1.3 V, el cual se llevó a cabo partiendo de un potencial de corriente nula (OCP) en la dirección catódica a 200 mVs^{-1} . Se puede observar una disminución de la corriente, la cual alcanza un máximo en -1.17 V. Dicha disminución de la corriente se atribuye a la reducción del Ce (III) sobre la superficie del Al 6061. Al invertir el potencial, en la dirección anódica, se puede observar un sobre-cruce en -1.07 V, el cual es una evidencia de la formación de la nueva fase metálica sobre la superficie del sustrato.

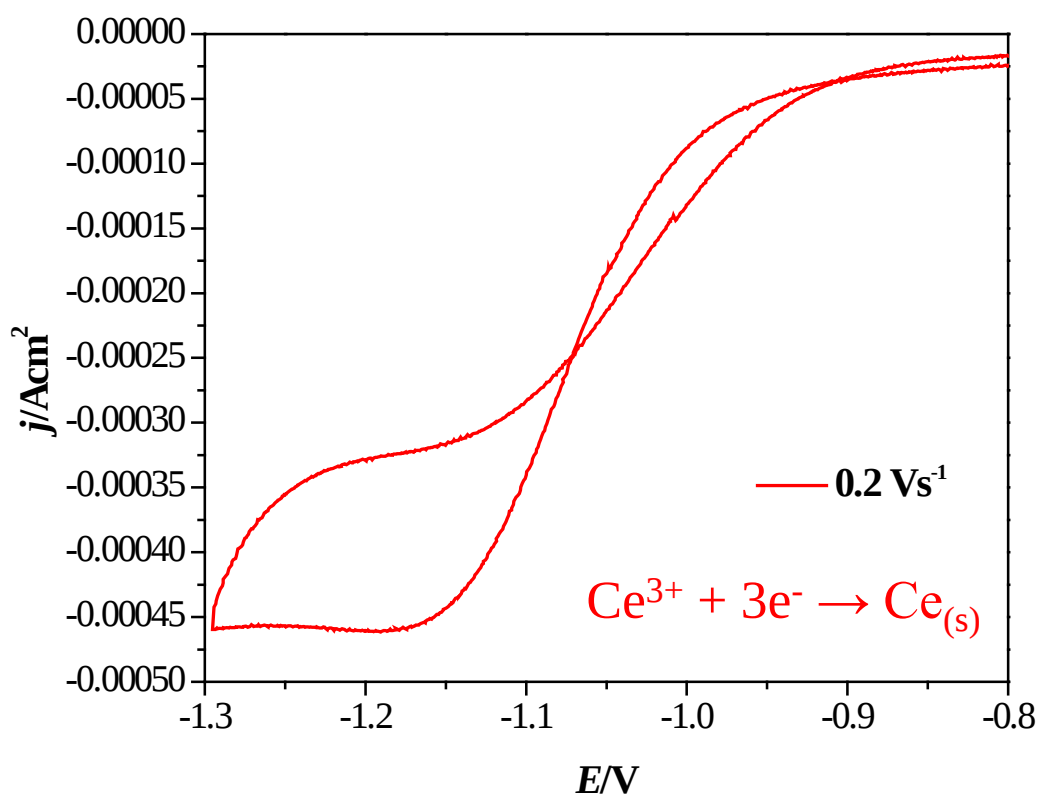


Figura 8. Voltamperograma cíclico a 200 mVs^{-1} en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70°C .

Con la finalidad de determinar el efecto de la variación de la velocidad de barrido, se llevó a cabo un estudio de velocidad a partir de 0.02 hasta 0.1 Vs^{-1} . Se puede observar, Figura 9, que al incrementar la velocidad de barrido, es notable el incremento de la corriente de pico catódico, manteniéndose el máximo de la misma prácticamente en torno a -1.15 V, lo cual

nos indica que no existe un efecto tan notable al llevar a cabo los estudios voltamperométricos a distintas velocidades de barrido.

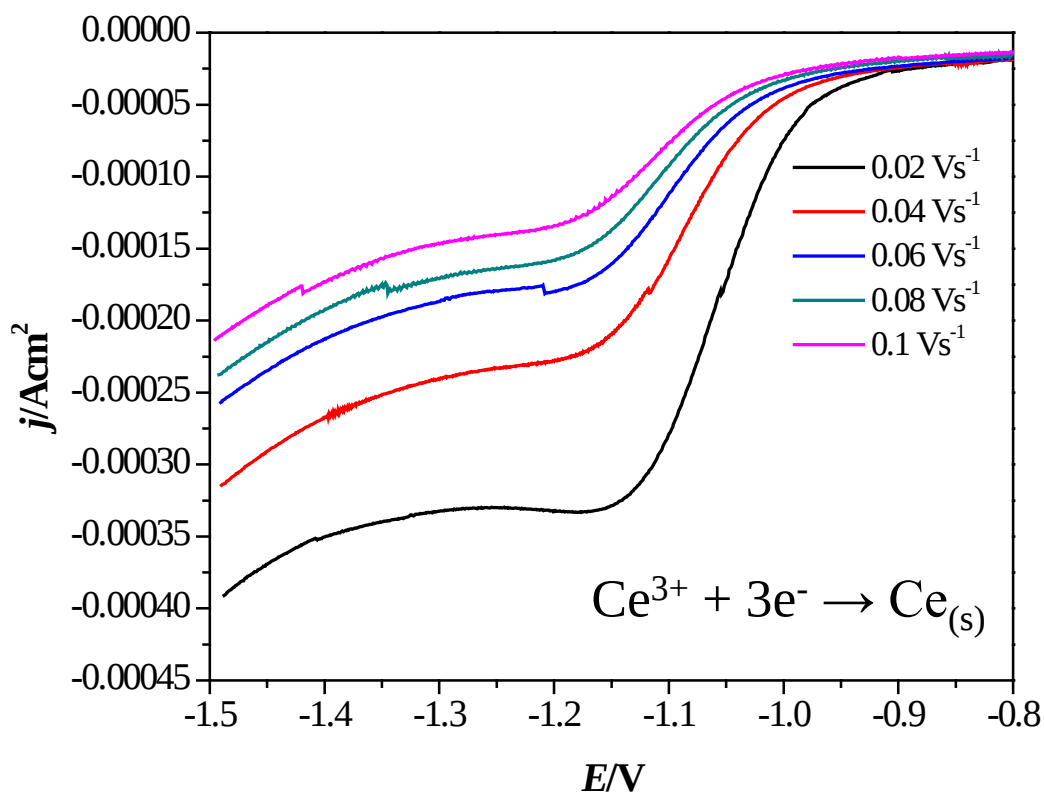


Figura 9. Familia de Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.

Una vez determinada la región de potencial en la cual se lleva a cabo preferentemente la reducción del Ce (III), se llevó a cabo un estudio potencioestático en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C. En la Figura 10, se muestran 3 transitorios potencioestáticos de densidad de corriente realizados a -1.43 y -1.45 V a 2400 y 3000 s. Se puede notar que al inicio del cronoamperograma se da una caída de corriente debida a la doble capa electroquímica, para posteriormente alcanzar un estado estacionario en el cual la corriente se mantiene prácticamente invariable.

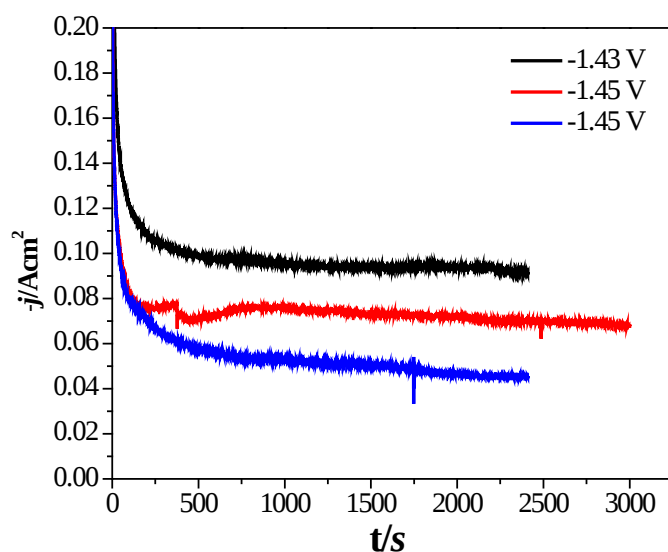


Figura 10. Familia de transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.

Posterior a la electrodeposición del Ce (III) se llevó a cabo la caracterización de la superficie mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Como se puede notar, en la Tabla 3, el potencial de -1.45V aplicado al sistema es el que resultó ser el que mayor porcentaje de Ce sobre la superficie de Al, siendo el correspondiente a 3000s el que alcanzó un 41.33%.

Tabla 7.2 Porcentaje de Ce electro depositado sobre Al en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.

Sustrato	E _{ap} (V)	t (s)	% Ce
Al	---	---	0.00
Al	-1.43	2400	29.56
Al	-1.45	3000	41.33
Al	-1.45	2400	33.43

En la Figura 11, se muestra un comparativo entre la respuesta mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDX) correspondiente a las diferentes probetas previamente modificadas con electrodeposición de Ce. Se puede observar, la presencia de Al y Ce, pero, al mismo tiempo

es evidente la presencia de oxígeno, el cual probablemente se deba a la reacción con el Al, aunque también puede ser debido a la formación de CeO_2 , lo cual se tendría que comprobar mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

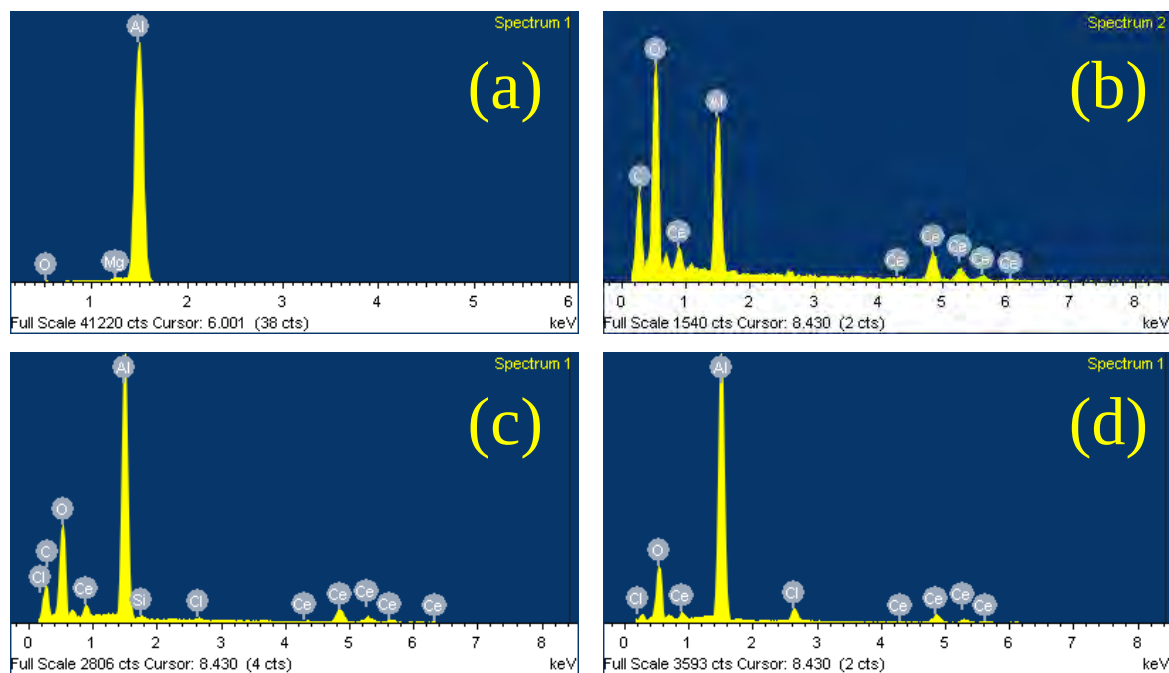


Figura 11. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) blanco b) -1.45 V (2400s) c) -1.45 V (3000s) y d) -1.43 V (2400s).

Con la finalidad de corroborar que las partículas electrodepositadas sobre el sustrato corresponden a Ce metálico, se llevó a cabo un análisis cuantitativo puntual, el cual se muestra en la Figura 12, corroborándose que corresponde a Ce metálico hasta en un 69%.

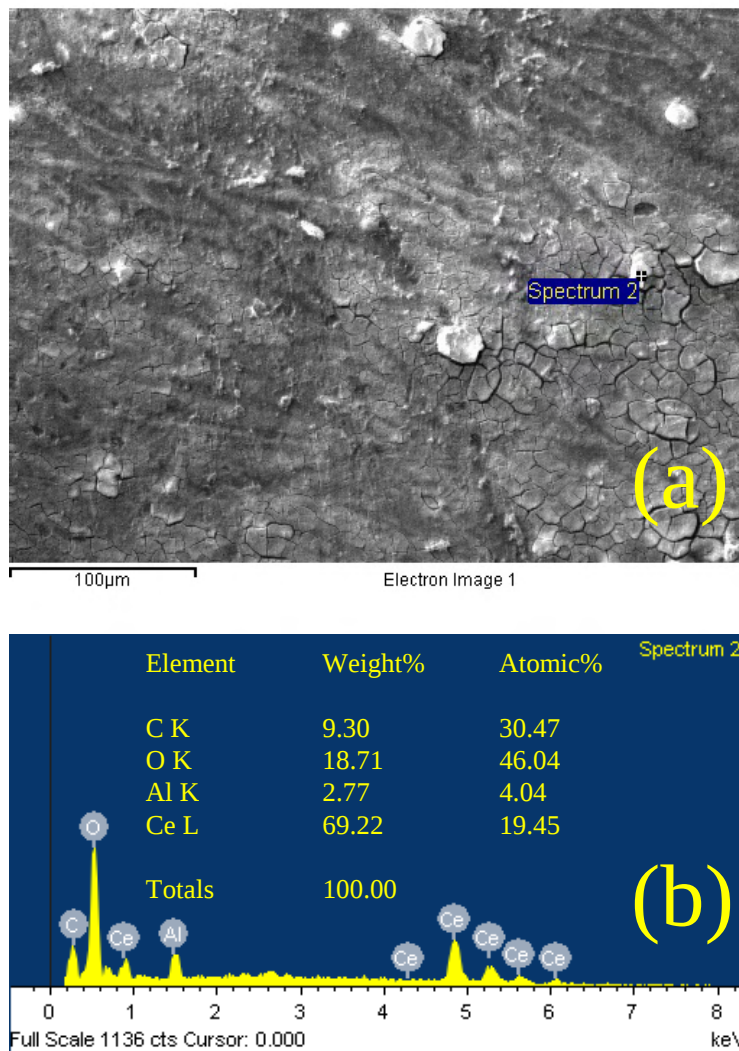


Figura 12. Microscopia electrónica de barrido puntual y b) Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a un análisis puntual a - 1.45 V (3000s).

7.3 Evaluación del desempeño de los materiales frente a la corrosión en 3.5% NaCl.

Para determinar el efecto de la inhibición de la corrosión del Al 6061 y del Al 6061 modificado con el Ce, se llevó a cabo un estudio empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un medio corrosivo de 3.5 % NaCl, para las tres probetas caracterizadas previamente, cabe señalar que cada determinación se llevó a cabo por triplicado y se muestra únicamente una respuesta de cada una de ellas. En la Figura 13, se muestran los diagramas de Nyquist, correspondientes a las 3 probetas de estudio con respecto

al blanco, es decir al Al 6061 sin ninguna modificación. Se puede observar, que el diámetro de los semicírculos es mayor al mostrado por el blanco, lo cual indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, siendo evidencia de un incremento en la protección de la corrosión del Al 6061 en el medio corrosivo de 3.5 % NaCl.

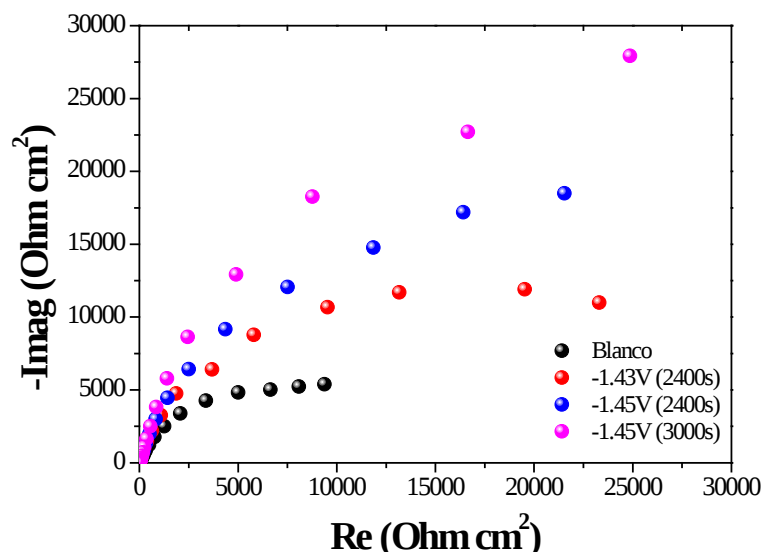


Figura 13. Diagramas de Nyquist obtenidos en el sistema Al 6061(con y sin Ce)/3.5% NaCl. Los potenciales y el tiempo de aplicación del potencial se muestran en la Figura.

Para llevar a cabo una descripción adecuada de los diagramas de Nyquist y obtener la información de una manera más precisa, es necesario llevar a cabo un ajuste a los datos experimentales mediante circuitos eléctricos equivalentes (CEE). En la Figura 14, se muestran los datos experimentales correspondientes al blanco y su ajuste correspondiente. Se muestra el circuito eléctrico equivalente representativo del comportamiento de las probeta de Al 6061, en el cual se consideró la película de óxido (Alúmina Al_2O_3), que se forma naturalmente. En el circuito equivalente propuesto se pueden observar un arreglo en paralelo que muestran el comportamiento de las distintos procesos superficiales: el primero la resistencia de la solución (R_{sol}), posteriormente un elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, estos representan la formación de la doble capa electroquímica (CPE_{dl}) y la transferencia de carga (R_{tc}), y la contribución de la película de alúmina que se representó con el elemento de fase constante con una resistencia en paralelo ($CPE-R$, óxidos).

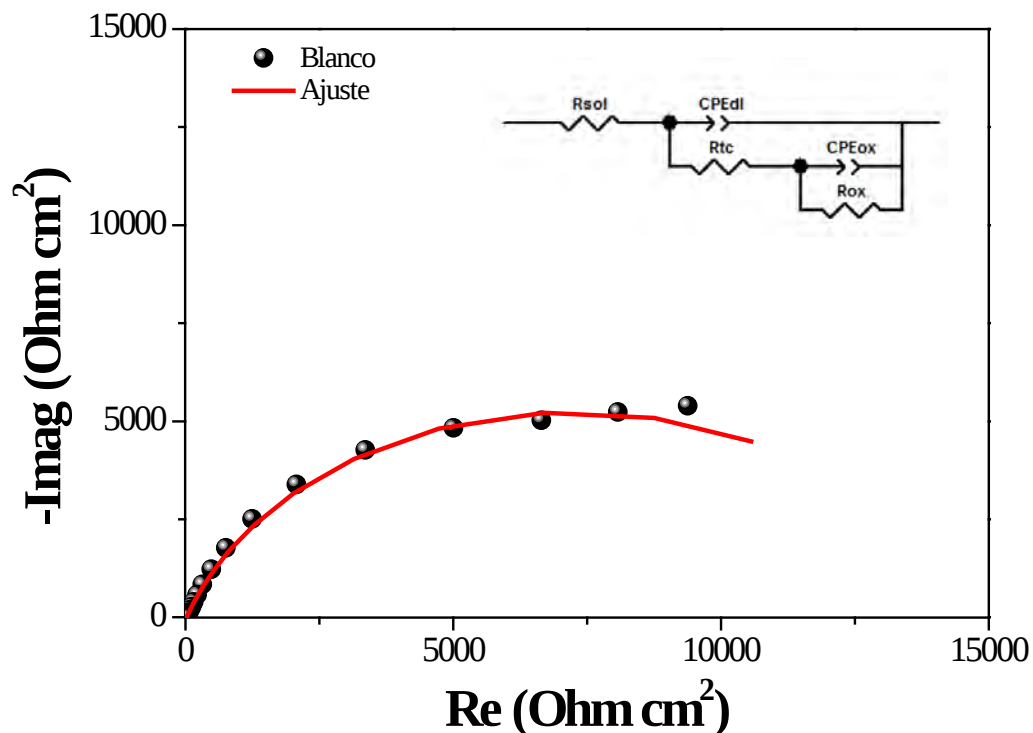
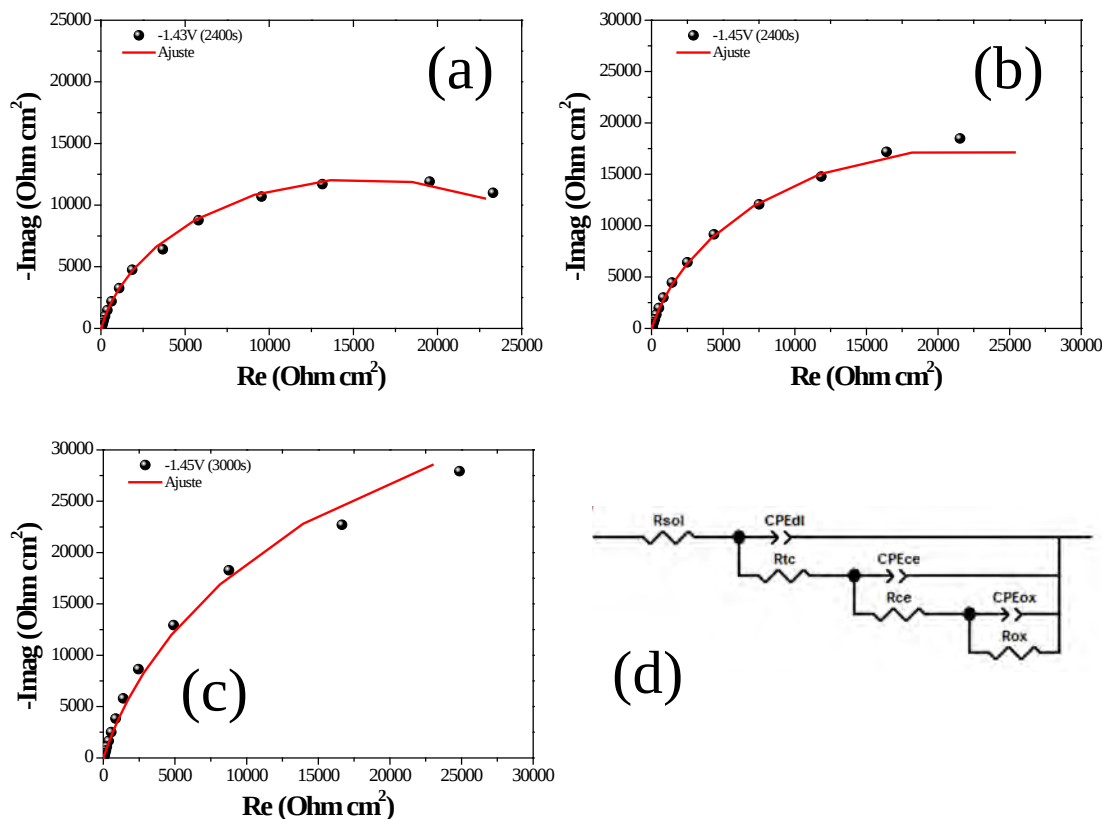


Figura 14. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061/3.5% NaCl. En la Figura se muestra el ajuste a los datos experimentales correspondiente al circuito mostrado.

En la Figura 15, se muestran los datos experimentales correspondientes las tres probetas de estudio y su ajuste correspondiente. Se muestra el circuito eléctrico equivalente, Figura 15 d), representativo del comportamiento de las probeta de Al 6061 modificado con Ce, en el cual se consideró la película de óxido (Alúmina Al_2O_3), que se forma naturalmente. En el circuito equivalente propuesto se pueden observar un arreglo en paralelo que muestran el comportamiento de las distintos procesos superficiales: el primero la resistencia de la solución (R_{sol}), posteriormente una elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, estos representan la formación de la doble capa electroquímica (CPE_{dl}) y la transferencia de carga (R_{tc}), que incluye el efecto del Ce y del CeO_2 , así como la contribución de la película de alúmina que se representó con elemento de fase contante con una resistencia en paralelo ($CPE\text{-}R$, óxidos). En la Figura 15 a), b) y c), se muestran los ajustes correspondientes a los datos experimentales de las probetas de estudio.

Figura 15. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061-Ce/3.5% NaCl. a) -1.43V (2400s), b) -1.45V (2400s) y c) -1.45V (3000s). c) circuito eléctrico utilizado para modelar los datos experimentales.



Los datos correspondientes a los ajustes a los datos experimentales se muestran en la Tabla 4, el cálculo de la eficiencia se realizó a partir de la R_{tc} . Los datos correspondientes a la eficiencia se muestran en la última columna. Se puede notar que al aplicar un potencial de -1.43 V por 2400s al electrodo de Al, se alcanzó una eficiencia de inhibición de 77.40% con respecto al blanco. Al aplicar un potencial constante de -1.45V por 2400 y 3000 s, se alcanzaron eficiencias 85.86 y 92.63%, respectivamente. Para calcular la eficiencia se utilizó la ecuación (2) [16].

$$EI(\%) = \frac{(1/R_{tc})_{\text{blanco}} - (1/R_{tc})_{\text{inhibidor}}}{(1/R_{tc})_{\text{blanco}}} \times 100$$

Ecuación 2.

Tabla 7.3 Datos experimentales calculados a partir de los ajustes a los datos experimentales mediante el CEE.

Probeta	R_{sol} [$\Omega \text{ cm}^2$]	CPE_{dl} $\times 10^5$	n	R_{tc} [$\Omega \text{ cm}^2$]	n	R_{ce} [$\Omega \text{ cm}^2$]	n	R_{ox} [$\Omega \text{ cm}^2$]	% Eficiencia
Blanco	22.02	5.12	0.8	5975	---	---	0.4	8561	---
-1.43 (2400s)	20.85	2.30	0.9	26440	0.7	3392	0.1	2243	77.40
-1.45 (2400s)	10.49	2.80	0.9	42254	0.9	1342	0.6	29.14	85.86
-1.45 (3000s)	10.78	3.25	0.9	81037	0.2	4412	0.9	3.06E-06	92.63

Conclusiones.

Se determinaron las condiciones electroquímicas, potencial y corriente, a las cuales se realiza la electrorreducción de Ce sobre carbón vítreo, a partir de su disolución en un disolvente eutéctico profundo, formado por cloruro de colina y urea a 70 °C. Empleando microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), se determinó que el depósito metálico está formado por Ce metálico y que la superficie del sustrato se cubrió uniformemente. Fue posible, en un DES, llevar a cabo la formación de un electrodeposito de Ce sobre Al 6061, lo cual se corroboró por SEM y EDX. Adicionalmente, se determinó la presencia de una cantidad importante de oxígeno, lo cual probablemente indica que se forma adicionalmente CeO_2 . Las condiciones óptimas para llevar a cabo la formación de este fueron -1.45 V por 3000 segundos logrando electrodepositar hasta un 41.33% de Ce sobre la aleación de Al. Al llevar a cabo la determinación de la resistencia a la

corrosión del material modificado, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se calculó que la eficiencia de inhibición de la corrosión es de 92% con respecto al blanco en 3.5% NaCl. Con todo lo anterior se puede concluir que, el llevar a cabo la formación de una nueva fase de Ce metálico sobre la aleación de Al 6061, ha resultado ser una excelente alternativa para llevar a cabo una mejora considerable de la resistencia a la corrosión de este tipo de aleaciones en medio salino.

Referencias

- [1] F.J. Gil Mur, C.A. Badenas, J.M. Planella, D.R. Ruis, A.A. Domenech, M.A. Salvadó, J.A. Planell. “Aleaciones ligeras” (2001).
- [2] W. Hufnagel. “Manual del aluminio”. Segunda edición (1992).
- [3] R.E. Sanders. “Technology Innovation in Aluminum Products”. (2001) 21-25.
- [4] P.M. Groover.”Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas” (2007).
- [5] Y. Reyes,A. Durán ,Y. Castro. “Recubrimientos vítreos de cerio para la protección activa de aleaciones de aluminio” (2015).
- [6] D. A. Walsh, K. R. J. Lovelock, P. Licence. “Electrodeposition from Ionic Liquids” (2008).
- [7] D. R. Arnott, N. E. Ryan y B.R.W. Hinton “Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy” (1984).
- [8]William G. Fahrenholtz,Matthew J. O’Keefe,Haifeng Zhou , J.T. Grant. “Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosión protection of aluminum alloys” (2002).
- [9] Berny F. Rivera, Benedict Y. Johnson, Matthew J. O’Keefe, William G. Fahrenholtz “Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6” (2003).
- [10] Katya Brunelli, Manuele Dabala, Irene Calliari, Maurizio Magrini “Effect of hcl pre-treatment on corrosión resistance of cerium-based conversión coatings on magnesium and magnesium alloys” (2004).
- [11] P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli “Reinforcing aluminium with cerium oxide: a new and effective technique to prevent corrosion in marine environments” (2006).

[12]Junlei Tang, Zhongzhi Han, Yu Zuo, Yuming Tang “A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating” (2010).

[13] P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli, “Reinforcing aluminium with cerium oxide: A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments” (2006).

[14] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000: Wiley.

[15] Scharifker, B.R. and J. Mostany, *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984. **177**(1–2): p. 13-23.

[16] A. Espinoza-Vazquez, G.E. Negron-Silva, D. Angeles-Beltran, H. Herrera-Hernandez, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave, EIS Evaluation of Pantoprazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel Immersed In HCl 1 M. Effect of Pantoprazole , Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Times, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 493-509.

10. Anexo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica

“Protección de la corrosión de la aleación Aluminio 6061 mediante electrodeposición de cerio empleando disolventes eutécticos profundos”

Trimestre lectivo: 18-O

Primera versión

Alumna: Juana Iris Castro Tejada

Matrícula: 2142000540

al2142000540@azc.uam.mx

Asesores:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Profesora-Investigadora, Departamento de Materiales

mgmy@azc.uam.mx

Dr. Jorge Iván Aldana González

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

ivn.algo@gmail.com

Noviembre 2018

En caso de que el Comité de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica apruebe la realización de la presente propuesta, otorgamos nuestra autorización para su publicación en la página de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.


Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha
Asesora

En caso de que el Comité de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica apruebe la realización de la presente propuesta, otorgamos nuestra autorización para su publicación en la página de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.


Dr. Jorge Iván Aldana González
Asesor

En caso de que el Comité de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica apruebe la realización de la presente propuesta, otorgamos nuestra autorización para su publicación en la página de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.


Juana Iris Castro Tejada, 2142000540
Alumna

Introducción

Aluminio (Al) es el metal más abundante en la corteza terrestre en una proporción aproximada del 8%. El Al puro sufre diferentes tipos de corrosión que se produce con las picaduras en ambientes marinos [1]. Este metal se encuentra protegido convencionalmente contra la corrosión marina mediante el suministro de recubrimientos anticorrosivos que contienen cromo (Cr) como el cromato de zinc con una capa superior antiincrustante.

En la industria, Al y sus aleaciones están protegidos ante la corrosión mediante anodización o recubrimientos químicamente convertidos como el cromado [2]. El cromato se considera un inhibidor de la corrosión estándar basado en la relación eficiencia/costo. Sin embargo, los compuestos de Cr son tóxicos y causan graves efectos ambientales [3]. Por otro lado, el cerio (Ce) tiene una baja toxicidad y es relativamente abundante en la naturaleza [4]. Los compuestos de Ce son inhibidores de la corrosión del tipo catódico, ya que muestran valores potenciales más negativos que el Cr [6].

Dada la importancia de la protección de las aleaciones de Al en medio marino, se han buscado alternativas para formar películas de óxido de cerio (CeO_2) en medios electrolíticos libres de agua, pues estos, en ocasiones dificultan la formación de la nueva fase metálica sobre el sustrato de Al debido a reacciones concomitantes como son la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Para ello se han utilizado medios electrolíticos como son los líquidos iónicos (ILs), los cuales presentan desventajas para su aplicación a gran escala, entre las cuales, se encuentran: elevados costos, procesos de síntesis complejos, dificultad para la disposición de residuos, no biodegradables, etc. Como alternativa se ha propuesto el uso de los disolventes eutécticos profundos (DES), éstos se obtienen simplemente mezclando dos componentes seguros (económicos, renovables y biodegradables), que son capaces de formar una mezcla eutéctica. Uno de los componentes más extendidos utilizados para la formación de estos DES es el cloruro de colina (ChCl) [8].

ChCl es una sal de amonio cuaternario con bajo costo, biodegradable y no tóxica que puede extraerse de la biomasa o sintetizarse fácilmente a partir de reservas fósiles (millones de toneladas métricas). En combinación con donantes de enlaces de hidrógeno seguros, como: urea o ácidos carboxílicos (por ejemplo, oxálicos, cítricos, succínicos o aminoácidos) o polioles renovables (por ejemplo, glicerol, carbohidratos). ChCl es capaz de formar rápidamente un DES, aunque la mayoría de los DES están hechos de ChCl como una especie iónica, los DES no pueden considerarse como ILs porque los DES no están completamente compuestos de especies iónicas y [9] también se obtienen de especies no iónicas.

En comparación con los ILs tradicionales, los DES derivados del ChCl reúnen ventajas tales como:

- Costo bajo.
- Fácil almacenamiento.

- Fácil preparación, ya que los DES se obtienen simplemente mezclando dos componentes, evitando así todos los problemas de purificación y eliminación de desechos que generalmente se encuentran con los ILs.
- La mayoría de los DES son biodegradables.
- No tóxicos.
- Las propiedades fisicoquímicas de los DES (densidad, viscosidad, índice de refracción, conductividad, tensión superficial, etc.) son similares a los ILs comunes. Por esta razón, los DES derivados de ChCl también se denominan familiarmente "iónicos biocompatibles" [10].

En el presente Proyecto, se estudiará la nucleación y crecimiento de cerio sobre carbón vítreo y la aleación de Al 6061 utilizando como medio electrolítico disolventes eutecticos profundos; posteriormente, se evaluará la resistencia a la corrosión de la aleación de Al 6061 modificada con el recubrimiento de cerio en un medio corrosivo de 3.5% de NaCl, donde se obtendrá la velocidad de corrosión.

Estado del arte

El Al se consideró como un metal precioso y la primera presentación pública de este metal fue en 1885 en la exposición Universal de París. En aquel entonces se conocía como “plata de arcilla” [2].

Las aleaciones de Al son en general las más manejables. El punto de fusión del Al es alrededor de 660 °C, por consiguiente, las temperaturas de vaciado para las aleaciones de Al son bajas comparadas con las fundiciones de hierro y acero. Las propiedades que hacen atractivas a estas aleaciones para la fundición son: su peso ligero, su amplio intervalo de propiedades de resistencia que se pueden obtener a través de tratamientos térmicos y su facilidad de maquinado [1].

A principio de siglo, el Al era poco empleado, ya que era ligero, blando, dúctil y sobre todo mecánicamente poco resistente. No obstante, en 1915 la industria intentó abrir mercados con Al comercialmente puro y varias aleaciones más de colada y forja. No obstante, no fue hasta con la aparición de la aleación conocida como “duraluminio” cuando la industria del aluminio empezó a expandirse. El duraluminio experimentaba envejecimiento natural a temperatura ambiente que producía un aumento considerable de la resistencia mecánica. Esta aleación era la base para la construcción de aviones y dirigibles. A partir de ese momento el empleo del Al y sus aleaciones ha ido en auge y se utiliza para diversos campos como en la industria aeronáutica, industria automotriz, industria química, etc. [2].

El Al ha conseguido una importancia especial en muchos dominios de la industria, a causa de poseer una serie de propiedades beneficiosas que le han convertido en uno de los materiales más idóneos y ventajosos, desde el punto de vista económico [3].

La densidad es de 2.6 a 2.8 gcm⁻³ (para el aluminio puro 2.7 gcm⁻³) supone un tercio de la densidad del acero. Más favorables aun es la relación con los metales pesados. Gracias a la escasa densidad se obtienen fuertes disminuciones de masa en las construcciones móviles, como son los vehículos para el transporte terrestre, marítimo y aéreo, los sistemas de elevación y todas aquellas partes de instalaciones que han de ser cambiadas y transportadas con frecuencia. Este descenso en las fuerzas necesarias conduce a un gran ahorro energético a la vez que a una disminución de los costos de mantenimiento. En las construcciones estáticas pueden disminuirse las masas y, con ello, los cimientos y los soportes pueden ser ligeros.

Existen materiales de Al normalizados para las aplicaciones más diversas con propiedades óptimas en cuanto a su resistencia (resistencia mínima a la tracción desde 60 aproximadamente 530 Nmm⁻²).

El Al puro, así como las aleaciones libres de cobre, muestran buena resistencia frente a diferentes medios. Por esta razón los materiales de Al exentos de cobre se emplean ampliamente en la construcción, en la industria química, en la alimentaria, artículos de consumo, en la construcción de vehículos, barcos y otros sectores.

La excelente capacidad de conformación hace posible la fabricación mediante extrusión, de perfiles y tubos con secciones transversales completamente arbitrarias. También con casi todos los demás procesos habituales de conformación en frío y en caliente se pueden fabricar, a partir de aleaciones de Al, toda clase de productos semielaborados y piezas terminadas.

Todos los materiales a base de Al admiten el mecanizado con facilidad, en particular los materiales especiales para tornos automáticos. Como consecuencia de las altas velocidades de corte que pueden soportar, se consiguen tiempos cortos de mecanizado.

Todos los procedimientos usuales para unir materiales se pueden utilizar en los materiales de Al. La soldadura por fusión se realiza, la mayoría de las veces, por el procedimiento de electrodo sumergido en gas inerte.

A todos los materiales de Al se les aplica la mayoría de los procesos generales, además de otros, específicos, encaminados a conseguir efectos decorativos, alta resistencia o dureza superficial, resistencia al desgaste.

Todas las aleaciones de Al presentan una conductividad eléctrica relativamente alta. El valor máximo, comprendido entre 34 y 38 $\text{m}/\Omega\text{mm}^2$, corresponde al aluminio puro.

Las superficies de Al desnudo se caracterizan por poseer un alto poder de reflexión para las radiaciones luminosas y térmicas, lo cual supone que presentan baja absorción. Mediante tratamientos adecuados de estas superficies se pueden modificar, entre amplios límites, flexión y absorción.

Todas las aleaciones de Al están libres de ferromagnetismo. Favorable comportamiento frente a la irradiación radiactiva. La vida media del Al, después de ser irradiado, es particularmente baja [3].

Aleaciones de aluminio

Principales aleantes del aluminio, utilizados en la industria:

Zinc:

- Alta resistencia.
- Alta dureza.
- Posibilidad de corrosión bajo efecto de tensión.

Cobre:

- Produce una aleación tratable térmicamente.
- Resistencia.
- Dureza.

Manganeso:

- Reduce la resistencia a la corrosión.

Silicio:

- Combinado con Mn produce una aleación tratable térmicamente.
- Buena resistencia a la corrosión.

Magnesio:

- Resistencia.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión.
- Soldabilidad.

Según el modelo de transformación de las aleaciones de Al, estas se pueden clasificar en:

- Aleaciones de moldeo. Se utilizan en fundición para la fabricación de piezas obtenidas por colada del metal líquido en moldes de arena (colada de arena), en moldes de acero o de fundición de hierro (colada en coquilla) o por inyección. Mediante este procedimiento se fabrican piezas de formas más o menos complejas, como picaportes, bloques motores, etc.
- Aleaciones de forja. Son las coladas en fundición en forma de placas que se transforman en semi-productos (chapas, perfiles, etc.) por laminación o extrusión. Los semi-productos así obtenidos se utilizan en la construcción mecánica o son ensamblados por soldadura, roblonados, atornillados, etc.

A su vez, las aleaciones se pueden dividir según el método utilizado para aumentar su resistencia mecánica:

- Aleaciones forjadas no tratables térmicamente. Mediante la dispersión de segundas fases o elementos en solución sólida y trabajados en frío.
- Aleaciones de forja tratables térmicamente. Mediante disolución de aleantes en forma de solución sólida y posterior precipitación de estas en pequeños precipitados coherente o semi-coherentes [2].

Aleación de aluminio 6061

Aluminio 6061 es una aleación de Al endurecido que contiene como principales elementos Mg y Si. Originalmente denominado "aleación 61S" fue desarrollada en 1935. Presenta propiedades mecánicas y para su uso en soldaduras. Es una de las aleaciones más comunes de Al para uso general, especialmente estructuras de alta resistencia que requieran un buen comportamiento frente a la corrosión, camiones, barcos, vehículos ferroviarios, mobiliario y tuberías [4].

Algunas propiedades:

- Resistencia media a alta.

- Tenacidad.
- Acabado superficial.
- Excelente resistencia a la corrosión a las condiciones atmosféricas.
- Resistencia a la corrosión del agua de mar.
- Soldabilidad.

Propiedades físicas:

- Densidad: $2,7 \text{ gcm}^{-3}$
- Temperatura de fusión: Aprox. 580°C
- Módulo de Elasticidad: 70-80 GPa
- Proporción de Poissons: 0.33

Propiedades termales:

- Coeficiente de expansión térmica (20-100 $^\circ\text{C}$): $23.5 \times 10^{-6} \text{ m/m}^\circ\text{C}$.
- Conductividad térmica: 173 W/mK.

Propiedades eléctricas:

- Resistividad eléctrica: $3.7 - 4.0 \times 10^{-6} \Omega.\text{cm}$

Aplicaciones:

Las aplicaciones típicas para la aleación de Al 6061 incluyen:

- Aeronaves y componentes aeroespaciales.
- Accesorios marinos.
- Transporte.
- Cuadros de bicicleta.
- Lentes de cámara.
- Ejes de accionamiento.
- Conexiones eléctricas y conectores.
- Componentes de freno.
- Válvulas.
- Acoplamientos

Composición:

En la Tabla 1, se menciona la composición de la aleación de aluminio 6061, donde el contenido de magnesio es el que se encuentra en mayor proporción.

Tabla 1. Composición química de la aleación de aluminio 6061.

Elementos aleantes	Porcentaje del elementos aleantes (min.-máx. %)
Silicio	0.4 – 0.8
Hierro	0 – 0.7
Cobre	0.15 – 0.40
Manganeso	0 - 0.15
Magnesio	0.8 – 1.2
Cromo	0.04 – 0.35
Zinc	1- 0.25
Titanio	1- 0.15

Aluminio puro sufre diferentes tipos de corrosión que se produce con las picaduras en ambientes marinos. Este metal se encuentra protegido convencionalmente contra la corrosión marina al proporcionar recubrimientos anticorrosivos que contienen Cr como el cromato de zinc [10].

Actualmente, la investigación se encamina en la búsqueda de procesos amigables con el medio ambiente y solucionar problemas de la salud [11]. Entre los posibles reemplazos del empleo de materiales peligrosos (como: cromo) como aleantes en los aceros para inhibir la corrosión, las tierras raras son una alternativa para esta aplicación. Elementos de tierras raras forman una variedad de compuestos y exhiben múltiples estados de valencia [12,15]. Además, las tierras raras generalmente se consideran no tóxicas. Una investigación pionera de Hinton et al [13,16], encontró que los recubrimientos a base de cerio eran una alternativa ambientalmente benigna para los recubrimientos de conversión de cromato [14].

Existen pocos informes de que la modificación de la superficie del Al por medio de la adsorción de cerio no puede ser estable de manera efectiva en un ambiente marino agresivo [6]. El metal y las aleaciones de Al pueden reforzarse con partículas o fibras ligeras para producir materiales compuestos de matriz metálica (MMC) que presentan ventajas sobre otras aleaciones convencionales en términos de propiedades físicas y mecánicas. La preparación de compuestos de matriz metálica de Al no delimitará los méritos del Al, como densidad, resistencia, ductilidad y costo. Las partículas de cerámica como SiC y Al₂O₃ se utilizan ampliamente para reforzar al Al y sus aleaciones. Otros materiales como SiO₂, ZrO₂ y TiB₂, también, se han reportado como buenos materiales para refuerzo en Al. El CeO₂ tiene una estructura de fluorita cúbica, ha sido considerado como uno de los materiales de óxido más importantes debido a sus propiedades deseables, tales como alto índice de refracción, buena transmisión, adhesión y alta estabilidad contra la abrasión mecánica y alta temperatura [7].

Objetivos.

Objetivo general

- Evaluar el electrodeposición de cerio sobre carbón vítreo y la aleación de aluminio 6061 a partir de un disolvente eutéctico profundo para proteger la corrosión usando técnicas electroquímicas.

Objetivos específicos

- Realizar el estudio del electrodeposición de cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 empleando los disolventes eutécticos profundos formados por cloruro de colina: urea (ChCl: Urea) y cloruro de colina: etilenglicol (ChCl: EG) mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Determinar las condiciones de potencial para electrodepositar cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 con voltamperometría cíclica.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) de los electrodeposiciones de Ce sobre carbón vítreo y aluminio 6061.
- Evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Objetivos operativos

- Preparar los disolventes eutécticos profundos, constituido por cloruro de colina: urea y cloruro de colina: etilenglicol en proporción molar de 1:2.
- Preparar la disolución 50 mM de cloruro de cerio (CeCl_3) en los DES a utilizarse (ChCl: Urea y ChCl: EG).
- Estudiar diferentes intervalos de potencial mediante voltamperometría cíclica para conocer la región de potencial en la que ocurre la reducción del cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061.
- Obtener coeficiente de difusión (D), densidad numérica de sitios activos (N_0) y frecuencia de nucleación (A) de los transitorios potencioestáticos de corriente, usando ajustes no lineales de los modelos de nucleación y crecimiento.
- Determinar la presencia del Ce con respecto al sustrato (carbón vítreo y Al 6061) mediante EDX.
- Cuantificar la cantidad de Ce metálico y/o de Ce como óxido o hidróxido mediante XPS en carbón vítreo y Al 6061.
- Calcular la velocidad de corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio en un medio salino (3.5%w NaCl), mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Hipótesis.

Sera posible electrodepositar cerio a partir de DES variando las condiciones de potencial y los recubrimientos formados servirán para proteger la aleación de aluminio 6061 de la corrosión en un medio salino, utilizando carbón vítreo como base para determinar los parámetros electroquímicos.

Justificación.

Científica

Obtener información con respecto a los mecanismos de nucleación y crecimiento de cerio sobre carbón vítreo y aluminio 6061 en dos disolventes eutécticos profundos constituidos a base de cloruro de colina, representando innovación científica, porque no se encuentran investigación sobre el tema. Adicional, lograr la obtención de materiales con aplicaciones tecnológicas que sean de utilidad para la prevención a la corrosión, como es el caso de el electrodeposición de Ce en Al 6061.

Técnica

Estudiar el electrodeposición en un sistema sencillo como es carbón vítreo ayuda a generar conocimiento para poder escalar a un sistema más complejo como es la aleación de aluminio 6061. Proponer una metodología para la protección de aleación de aluminio 6061 en un medio marino, prolongando considerablemente el proceso de corrosión.

Social

Obtención de materiales novedosos con aplicaciones en los sectores científico, tecnológico y social, como son los electrodepositos de Ce sobre carbón vítreo y Al 6061. Disminuir el efecto de la corrosión de estructuras de aluminio expuestas en un medio marino, mediante películas de Ce metálico en un medio electrolítico económico y diferente al tradicional medio acuoso, donde varios metales no son electrodepositados por las reacciones concomitantes, como es la evolución de hidrógeno.

Ambiental

Los DES tienen diversas ventajas, una de las más importantes es que es una sustancia que se desechan fácilmente y es amigable con el medio ambiente. El Ce tiene una baja toxicidad comparado con los compuestos de Cr que son tóxicos y causan graves efectos en el medio ambiente. Además que los precursores para el electrodeposición de Cr son cancerígenos, como Cr(VI) y Cr(III).

Metodología

El presente trabajo experimental se realizará en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) en el edificio W-B primer piso, del

Material y equipo:

- 2 vasos de precipitado (150 mL)
- Cloruro de colina
- Etilenglicol
- Urea
- Cloruro de cerio (CeCl_3)
- Parrilla eléctrica
- 2 agitador magnético
- Termómetro de mercurio
- Celda electroquímica de vidrio
- Electrodo de trabajo (ET), carbón vítreo
- Contra-electrodo (CE), barra de grafito.
- Electrodo de referencia (ER), alambre de plata (decapado con ácido clorhídrico).
- Parrilla eléctrica.
- 3 Caimanes.
- Equipo PAR versa STAT 4.

- **Elaboración del disolvente eutéctico profundo**

Los DES se elaborarán mediante la mezcla de: i) cloruro de colina y etilenglicol y ii) cloruro de colina y urea, los dos en relación molar 1:2, se mantendrá en agitación constante (aproximadamente 24 hrs.) y a 70 °C, se utilizará una parrilla eléctrica y agitador magnético.

- **Preparación de las disoluciones**

El CeCl_3 se agregará en una concentración de 50 mM al DES de cloruro de colina: urea y cloruro de colina: etilenglicol, manteniendo la disolución en una agitación constante (aproximadamente 24 hrs.) y a 70 °C, utilizando una parrilla eléctrica y agitador magnético.

- **Electrodeposición de cerio**

Los DES de cloruro de colina: urea y cloruro de colina: etilenglicol serán utilizados como disolventes de la sal precursora del metal (CeCl_3) y como electrolito. Se conectará la celda electroquímica al equipo PAR versa STAT 4 con el objetivo de realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría, conectados a una computadora para ser operados con el software.

El electrodeposición de Ce sobre carbón vítreo o la aleación de Al 6061, donde se realizarán estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

La voltamperometría cíclica se realizará desde -1.5 a 0.5 V con el fin de realizar la electrodeposición de Ce a 70 °C, con diferentes velocidades de barrido (5 a 100 mVs^{-1}), disminuyendo de 100 a 20 mVs^{-1} en cambios de 20 mVs^{-1} y posteriormente de 20 a 5 mVs^{-1} con variaciones de 5 mVs^{-1} , para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), también se encontrará el potencial en donde el Ce se reduce para posteriormente realizar las cronoamperometrías.

Las cronoamperometrías se realizarán a 70 °C, con el fin de analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajusta no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N_0) y el coeficiente de difusión (D).

Tanto las voltamperometrías cíclicas como las cronoamperometrías se repetirán con un mínimo de tres veces para garantizar la reproducibilidad y obtener una desviación estándar.

- **Caracterización de la superficie**

Las muestras de Ce electrodepositado en Al 6061 serán caracterizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDX), con un microscopio electrónico SUPRA 55 P, Carl Zeiss y software de análisis de imagen.

Posteriormente, las muestras de Al 6061 serán nuevamente caracterizadas, por la técnica XPS con el fin de saber si se forma de diferentes complejos de Ce, o la formación del $\text{Al}(\text{OH})_3$, la cual es importante debido a que este compuesto protegerá el Al de la corrosión. Por último se realizara la técnica EIS para realizar las mediciones de inhibición de corrosión.

Cronograma de actividades

Actividad	Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisión bibliográfica													
Elaborar los DES cloruro de colina: urea y cloruro de colina: etilenglicol, relación molar 1:2.													
Preparar disoluciones 50 mM de CeCl_3 en los DES cloruro de colina: urea y cloruro de colina: etilenglicol.													
Estudiar mediante voltamperometría cíclica los electrodepuestos de cerio a 70 °C													
Electrodepositar el Ce sobre carbón vítreo y aleaciones aluminio 6061 usando cronoamperometría a 70 °C													
Evaluar los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos													
Caracterizar los electrodepuestos de Ce sobre carbón vítreo y Al 6061 mediante SEM, EDX y XPS													
Caracterizar los electrodepuestos de Ce en Al 6061 mediante EIS													
Analizar los resultados													
Redactar el proyecto de integración													
Presentar los Resultados													

Entregables

Al concluir con el proyecto, se entregará un escrito detallado en formato PDF, en un CD del Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica.

Análisis de costo

Costos del proyecto

Concepto	Costo unitario	Cantidad	Costo total
Cloruro de colina $\geq 98\%$. Bote de 1Kg Sigma Aldrich	\$2,477.00	150gr	\$372.00
Urea. Bote de 5Kg Sigma Aldrich	\$6,777.00	130gr	\$175.50
Etilenglicol. Bote 1 L.	\$5,000.00	100 ml	\$500.00
Cloruro de cerio heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 10 gramos.	\$3,189.00	10 gr	\$3,189.00
Electrodo de alambre de plata	\$1,139.00	1 pza.	\$1,139.00
Electrodo de carbón vítreo	\$3,547.00	1 pza.	\$3,547.00
Barra agitadora 2 x 8 mm	\$117.00	1 pza.	\$117.00
Barra de aluminio 6061 22 X 300 mm	\$779.00	1 pza.	\$779.00
Caimán	\$6.00	3 pza.	\$18.00
Termómetro de mercurio	\$215.00	1 pza.	\$215.00
Vaso de precipitado de 150ml	\$71.00	2 pza.	\$142.00
Parrilla de calentamiento con agitación	\$15.00/hora	40 horas	\$600.00
Ácido clorhídrico (HCl)	\$1,800.00	100 ml	\$180.00
Uso del PAR Versa STAT 4.	\$150.00/hora	20 horas	\$3,000.00
Equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	\$150.00/hora	20 horas	\$3,000.00
Uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) SUPRA 55 PV y espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX)	\$1,700.00/sesión	3 sesiones	\$5,100.00
Uso del espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS)	\$1,600.00/sesión	3 sesiones	\$4,800.00
Asesorías	\$300.00/sesión	15 sesiones	\$4,500.00
Total			\$31,490.50

Bibliografías

- [1] P.M. Groover."Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas" (2007).
- [2] F.J. Gil Mur, C.A. Badenas, J.M. Planella, D.R. Ruis, A.A. Domenech, M.A. Salvadó, J.A. Planell. "Aleaciones ligeras" (2001).
- [3] W. Hufnagel. "Manual del aluminio". Segunda edición (1992).
- [4] R.E. Sanders. "Technology Innovation in Aluminum Products". (2001) 21-25.
- [5] Z. Szklarska-Smialowska."Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater" (1999).
- [6] Y. Reyes,A. Durán ,Y. Castro. "Recubrimientos vítreos de cerio para la protección activa de aleaciones de aluminio" (2015).
- [7] P. Ashwath ,M. Anthony Xavier. "Métodos de procesamiento y evaluación de propiedades de compuestos de matriz metálica reforzados con Al_2O_3 y SiC basados en aleaciones de aluminio 2xxx" (2016).
- [8] D. A. Walsh, K. R. J. Lovelock ,P. Licence."Electrodeposition from Ionic Liquids" (2008).
- [9] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. J. "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications" (2012).
- [10] P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli, "Reinforcing aluminium with cerium oxide: A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments" (2006).
- [11] J. Tang, Z. Han, Y. Zuo, Y. Tang "A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating" (2011).
- [12] W.G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, H. Zhoua, J.T. Grantb. "Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys" (2002).
- [13] B. F. Rivera, B. Y. Johnson, M. J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz. "Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6" (2003).
- [14] T. Ishizaki,Y. Masuda,M. Sakamoto. "Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution" (2011).
- [15] N.E. Ryan "Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy" (1984).

[16] K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini. “Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys” (2004).

Técnicas electroquímicas.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en el bombardeo, mediante un haz de electrones, de la superficie de la muestra que se desea analizar. Si la muestra no es buena conductora eléctrica se suele recubrir con una película metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

- Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas de la muestra.

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Técnica de análisis espectral basada en la dispersión de energía de los rayos X emitidos por un elemento excitado por electrones acelerados. Se usa generalmente en combinación con el microscopio electrónico de barrido, que en este caso cumple la función de una fuente de electrones acelerados, mientras que el EDX desempeña la función de detector de composición de los puntos o zonas de la superficie de la muestra analizada.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Esta técnica permite determinar los elementos presentes en la superficie de la muestra, su estado de oxidación, compuestos en los que participan e incluso cambios en la coordinación atómica. Se puede obtener la relación atómica entre elementos debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS, la sección eficaz y la función de transmisión de energía del analizador.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

En términos generales, la espectroscopia de impedancia es una técnica no estacionaria que consiste en aplicar al sistema en estudio una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente conocidos) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta, también sinusoidal, (corriente o voltaje) se compara con la perturbación para deducir la impedancia a cada frecuencia.

Voltamperometría cíclica (VC).

La Voltamperometría Cíclica, es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta desde su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análogo un espectro convencional, este transmite información como una función de un barrido de energía [13].

Cronoamperometría (CA).

El estudio de la variación de la respuesta de la corriente con el tiempo bajo un control potencioestático es la denominada cronoamperometría. Con esta técnica se somete el electrodo de trabajo a un cambio de potencial instantáneo desde un potencial inicial hasta otro durante un cierto tiempo. El electrodo de trabajo, se introduce en la disolución y se somete a un potencial inicial E_1 , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial E_2 , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial.

Seguidamente, al irse oxidando la especie, su concentración disminuye, y la densidad de corriente va disminuyendo hasta estabilizarse [14].