

Efecto del grabado químico en el desarrollo de sistemas superhidrofóbicos sobre la aleación

AA7075 para aplicaciones aeronáuticas

Paula Andrea Téllez González, Julissa Andrea Pérez Rivera

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico

Director

Fernando Viejo Abrante

Ph.D en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Laura Marcela Rueda Reyes

Mag. en Ingeniería de Materiales

Ana Emilse Coy Echeverría

Ph.D en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, por darme los medios, la fortaleza y sabiduría para emprender y culminar esta etapa.

A mi madre, Isabel González Nova que ha sido apoyo incondicional, el motor de mi vida y ejemplo de valentía, humildad, fortaleza y la mejor mamá que la vida me pudo regalar. A mi padre, Luis Gabriel Téllez que creyó en mi desde que nació este sueño y a pesar de las adversidades de la vida me dio su apoyo y motivación para emprender este camino.

A mis hermanos, Natalia y David quienes han estado a mi lado en cada etapa de mi vida, con cada pelea y cada aventura me han llenado de enseñanzas, fortaleza y motivación para ser cada vez una mejor persona. A Rocky, mi ángel de cuatro patas y a Renata, que me han brindado amor puro y con sus ocurrencias me recargan de energía y felicidad.

A mis abuelos, a “Tori” un abuelo alcahueta, lleno de humildad, paciencia y fortaleza que me llena de motivación, a “Amelia” el ángel que me guía y protege en cada paso que doy, a mi abuelita Blanca quien ha sido ejemplo de superación, fortaleza y el pilar de una gran familia, y no menos importante mi abuelito Carmen Julio, quien con cada anécdota deja una enseñanza que inspira a crecer. A mi familia, quienes me motivan cada día a salir adelante.

A Silvi, quien me hizo parte de su familia, amiga incondicional, mi confidente y compañera de aventuras a quien quiero con el alma. A Olguita, que me abrió las puertas de su casa y se convirtió en mi segunda mamá cuando estuve lejos de casa, a quienes también considero mis tías por acogerme y hacerme sentir siempre como en casa.

A Julissa, compañera y amiga incondicional con quien compartí toda la universidad y logramos hacer este trabajo posible, gracias por hacer parte de este proyecto, por el apoyo, la paciencia y todas las enseñanzas que me has dejado.

A Cesitar y mis compañeros de la selección con quienes viví experiencias únicas que dejaron huella en mí, con cada entrenamiento, actividad y viaje se convirtieron en una parte importante de mi vida.

A “Puento” que me acogió como si nos conociéramos de toda la vida, gracias por ser como ese hermano mayor en la distancia, por cada consejo y capítulo de Friends que compartiste conmigo.

A Nico, que cambió mi vida de la mejor manera, quien siempre caminó de mi mano e hizo parte de este proceso de principio a fin, quien me ha dado su apoyo incondicional, ha estado conmigo en mis mejores y más difíciles momentos. A ti, que has sido parte fundamental de mi vida por amarme, entenderme y llenar mi vida de felicidad.

Paula Andrea Téllez González

Dedicatoria

A Dios por guiarme en este camino que apenas inicia, porque ha sido mi luz y fuerza, porque siempre que voy con él de la mano las cosas salen de la mejor manera.

A mi mamá por siempre exigirme, por creer en mí y motivarme a salir adelante, por enseñarme a ser una guerrera que tiene valores, por formarme como una mujer integral y con metas claras.

A mi papá por la paciencia, por tanto amor y cariño en cada palabra, abrazo o beso por la mañana, por ser un hombre tan entregado a sus hijos y siempre estar para mí, por enseñarme a quererme tanto o más de lo que él me quiere.

A mi hermano por ser mi compañía y mi apoyo, por creer en mi cada momento, por siempre ayudarme en cada dificultad, por guiarme y cuidarme con el mayor cariño.

A mi compañera Paula Téllez por dejarme hacer parte de este proyecto, porque a pesar de todas las dificultades logramos sacarlo a delante de la mejor manera, por tanto apoyo y paciencia que finalmente se vieron reconocidos. Porque espero vernos cumplir muchas más metas.

A mi ángel en el cielo, porque este logró es nuestro, es por ti y para ti, por ser una persona que cambio mi vida y me enseñó a valorar cada segundo con mis seres queridos, me enseñó lo más lindo del amor, el amar y ser amado, pero sobre todo por siempre sentirte tan presente en mi corazón e impulsarme a querer mucho más para mi vida, por ser la mejor persona que he conocido.

A mi novio, Francisco, por ayudarme, comprenderme y amarme en los mejores y en los peores momentos, por ser parte de todo este proceso, por ser quien me acompaña de la mano y no me deja caer, por ser mi guía y hacerme mejor persona, por tanto amor y alegría que ha traído a mi vida.

A cada uno de mis amigos, por tener la fortuna de conocerlos en la mejor universidad, por hacerme desconectar de los momentos malos, por darme muchas sonrisas y mucha danza.

Julissa Andrea Pérez Rivera

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Ingeniería Química por habernos permitido formarnos como profesionales, gracias a todos ustedes que fueron partícipes de este proceso que el día de hoy se ve reflejado en la culminación de esta etapa.

A nuestro director el Dr Fernando Viejo por depositar su confianza en nosotras y permitirnos crear este proyecto, por la paciencia, por sus enseñanzas, por tener siempre la mejor disposición para guiarnos en cada etapa y sobre todo por ser un excelente maestro que se preocupa siempre por ayudarnos a crecer tanto profesional como personalmente.

A la Ingeniera Laura Marcela Rueda por el acompañamiento que nos brindó para poder llevar a cabo este proyecto, por la paciencia y su disposición para buscar tener el mejor resultado.

Al Semillero de Desarrollo Sostenible y Reciclado de materiales por su excelente labor, por ser partícipe de cada momento e inspirarnos a ser mejores personas cada día.

Al grupo de investigación y desarrollo de nuevos materiales (GIMAT), a Maye y Sara por su apoyo y disposición para llevar a cabo ensayos necesarios para el desarrollo de este proyecto, así mismo por cada charla que hizo que nuestro paso por el laboratorio fuera mucho más agradable.

Al Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) por abrirnos las puertas de su laboratorio y permitirnos culminar los ensayos necesarios para este proyecto. A Liliana, por su amabilidad, apoyo y disposición para llevar a cabo estos ensayos.

A todas aquellas personas que nos ayudaron y contribuyeron directa o indirectamente para el desarrollo del este proyecto

Tabla de contenido

| | Pág. |
|---|-------------|
| Introducción..... | 14 |
| 1. Objetivos..... | 20 |
| 1.1 Objetivo General..... | 20 |
| 1.2 Objetivos Específicos..... | 20 |
| 2. Metodología..... | 20 |
| 2.1 Caracterización del material base | 21 |
| 2.2 Pretratamiento por grabado químico..... | 21 |
| 2.3 Síntesis y deposición de los recubrimientos híbridos | 22 |
| 2.4 Caracterización microestructural | 23 |
| 2.4.1 Material base | 23 |
| 2.4.2 Grabado químico y recubrimientos híbridos..... | 23 |
| 2.4.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión electroquímica..... | 23 |
| 2.4.4 Determinación de ángulo de contacto..... | 24 |
| 3. Análisis de resultados | 24 |
| 3.1 Caracterización del material base | 25 |
| 3.1.1 Caracterización microestructural | 25 |
| 4.1.2 Caracterización electroquímica..... | 26 |

| | |
|---|----|
| 4.2 Caracterización del pretratamiento químico | 27 |
| 4.3 Caracterización de los recubrimientos híbridos de 1 día de envejecimiento depositados por dip-coating | 30 |
| 4.3.1 Caracterización microestructural | 30 |
| 4.3.2 Caracterización Electroquímica | 33 |
| 4.4 Caracterización de los recubrimientos híbridos bicapa de 3 días de envejecimiento depositados por dip-coating | 36 |
| 4.4.1 Caracterización microestructural | 36 |
| 4.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión | 38 |
| 4.5 Caracterización de los recubrimientos híbridos de 3 días de envejecimiento depositados por spray-coating..... | 40 |
| 4.5.1 Caracterización microestructural | 40 |
| 4.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión | 42 |
| 4.6 Determinación del ángulo de contacto..... | 44 |
| 5. Conclusiones | 46 |
| 6. Recomendaciones | 47 |
| Referencias Bibliográficas..... | 48 |
| Ápndice..... | 55 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Composición química elemental (%peso) de la aleación de aluminio AA7075..... | 21 |
| Tabla 2 Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos de 1 día de envejecimiento..... | 35 |
| Tabla 3 Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento..... | 39 |
| Tabla 4 Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos monocapa spray de 3 días de envejecimiento | 43 |

Lista de Figuras

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1 Esquema metodología general empleada en el desarrollo del proyecto..... | 20 |
| Figura 2 <i>Análisis SEM- EDX aleación AA7075: a) microestructura AA7075 a 4000x, Análisis EDX de las fases intermetálicas secundarias: b) Al(Mg,Zn,Si), c) Al(Cu,Fe,Mn).</i> | 25 |
| Figura 3 a) <i>Curva de evolución de OCP y b) Curva de polarización anódica potenciodinámica de la aleación AA7075.</i> | 26 |
| Figura 4 <i>Micrografías electrónicas BSED de la superficie de la aleación después de los tratamientos a: 25 °C con inmersiones de a)1min b) 10min y 60°C por c) 1min d) 10min.</i> | 27 |
| Figura 5 Micrografía electrónica BSED a 2000x de la superficie de la aleación AA7075 después de grabado químico a temperatura ambiente por 10min (A10). | 28 |
| Figura 6 Micrografías ópticas 2D Y 3D a 4900X después de los pretratamientos químicos a 25°C: a)1min (2D), b) 1min (3D), c) 10min (2D) y d) 10min (3D)..... | 28 |
| Figura 7 Micrografías ópticas 2D y 3D a 4900X después de los pretratamientos químicos a 60°C: a)1min (2D), b)1min (3D), c) 10min (2D) y d) 10min (3D)..... | 29 |
| Figura 8 Micrografías electrónicas de las superficies obtenidas con recubrimiento monocapa de 1día de envejecimiento tras los tratamientos a 25 °C por: a) 1min b) 10min y 60°C por: c) 1min d) 10min | 30 |
| Figura 9 Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie recubierta con sol de 1 día después del pretratamiento químico por 10 min a 25°C: a) 2D b) 3D y 60°C: c) 2D y d) 3D..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 10 Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 1 día de envejecimiento aplicado por la técnica dip-coating con pretratamientos a temperatura de 25°C por tiempos de: a) 1min y b) 10min | 33 |
| Figura 11 Curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos monocapa de 1 día de envejecimiento a temperatura de: a) 25°C y b) 60°C..... | 34 |
| Figura 12 Micrografía electrónica de las superficies de AA7075 con recubrimiento bicapa de 3 días de envejecimiento con previo ataque químico a temperatura de 25°C por tiempos de: a) Recubrimiento base, b) 1min y c) 10min..... | 36 |
| Figura 13 Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie con recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento: a) 1 min (2D), b) 1min (3D), c) 10min (2D), d) 10min(3D) | 36 |
| Figura 14 Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 3 día de envejecimiento bicapa aplicado por la técnica dip-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min y d) 10min..... | 37 |
| Figura 15 Recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento depositados por dip coating: a) Curva de evolución del OCP y b) Curvas de polarización anódica potenciodinámica. | 38 |
| Figura 16 Micrografías SEM del recubrimiento de 3 día de envejecimiento monocapa aplicado por la técnica spray-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min, b) 10min. | 40 |
| Figura 17 Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie con recubrimientos bicapa con pretratamientos a tiempos de inmersión de: 1min a) 2D b) 3D ,y 10min c) 2D d) 3D..... | 40 |
| Figura 18 Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 3 día de envejecimiento monocapa aplicado por la técnica spray-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min y b) 10min. . | 41 |
| Figura 19 a) curva de evolución del OCP y b) curva de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos depositados por spray. | 42 |

Figura 20 a) Recubrimiento monocapa dip-coating de 1 día de envejecimiento, b) Recubrimiento bicapa dip-coating de 3 días de envejecimiento, c) Recubrimiento monocapa spray-coating de 3 días de envejecimiento..... 45

Lista de Apéndices

| | Pág. |
|---|-------------|
| Ápndice A. Caracterización microestructural del recubrimiento base monocapa de 1 día de envejecimiento | |

Resumen

Título: Efecto del grabado químico en el desarrollo de sistemas superhidrofóbicos sobre la aleación AA7075 para aplicaciones aeronáuticas*

Autores: Paula Andrea Téllez González, Julissa Andrea Pérez Rivera**

Palabras Clave: AA7075, Grabado químico, Sol-gel, Dip-coating, Spray-coating, Recubrimientos híbridos, Corrosión, hidrofobicidad

Descripción: La acumulación de hielo en las aeronaves ocurre cuando las gotas de agua microscópicas impactan el avión durante el vuelo y se convierten en una capa de hielo; para reducir o retrasar su acumulación se implementa el uso de fluidos químicos “deshielo” y/o “antihielo” que contienen aditivos que tienen un impacto ambiental grave ya que se degradan lentamente en el ambiente o producen subproductos tóxicos. Una alternativa para mitigar el impacto de estas metodologías es el diseño de sistemas superficiales superhidrofóbicos, con el fin de evitar que las gotas de agua se adhieran a la superficie. Esta investigación evalúa el efecto de un grabado químico a diferentes tiempos y temperaturas seguido de la síntesis y deposición de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS a diferentes tiempos de envejecimiento por medio de la técnica dip-coating y spray-coating, se caracterizaron tanto el material base como los recubrimientos depositados por SEM-EDX, evaluando la resistencia a la corrosión por ensayos de polarización anódica potenciodinámica y la mojabilidad por medición del ángulo de contacto. Con los resultados obtenidos se concluye que el desempeño de los recubrimientos se ven influenciados directamente por el pretratamiento químico, ya que genera la disolución de partículas intermetálicas favoreciendo el comportamiento frente a la corrosión y disminuyendo el grado de humectabilidad de la superficie con el incremento en el tiempo de grabado, esto se refleja principalmente con la técnica spray coating que logra aumentar la resistencia contra la corrosión y el ángulo de contacto, parámetros importantes en el desarrollo de sistemas superhidrofóbicos. Sin embargo, debe mantenerse un método de deposición y tiempo de envejecimiento adecuado para evitar defectos en las películas híbridas. En este sentido, esta investigación logra una base para continuar con el estudio de sistemas superhidrofóbicos para aplicaciones aeronáuticas.

* Trabajo de Grado. Modalidad Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fernando Viejo Abrante. Ph.D en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Ana Emilse Coy Echeverría. Ph.D en Ciencia y Tecnología de Materiales, Laura Marcela Rueda Reyes. Mag en Ingeniería de Materiales

Abstract

Title: Effect of chemical etching on the development of superhydrophobic systems on AA7075 alloy for aeronautical applications *

Authors: Paula Andrea Téllez González, Julissa Andrea Pérez Rivera **

Key Words: AA7075, Chemical etching, Sol-gel, Dip-coating, Spray-coating, Hybrid coatings, Corrosion, hydrophobicity

Description: The ice accumulation on aircrafts occurs when microscopic water droplets impact the aircraft during the flight and become an ice layer. In order to reduce or delay this accumulation the use of chemical fluids “deicing” and “anti-icing” is implemented, they contain additives that have a serious environmental impact as they degrade slowly in the air or produce toxic byproducts. An alternative to mitigate the impact of these methodologies is the design of superhydrophobic systems in order to prevent water droplets adhere to the surface. This research evaluates the effect of chemical etching at different times and temperatures followed by the synthesis and deposition of hybrid sol-gel base coatings TEOS-GPTMS at different aging times by dip-coating and spray-coating techniques. Both the base material and the coatings deposited were characterized by SEM-EDX and the corrosion resistance was evaluated by polarization tests. Subsequently, the wettability properties were determined by contact angle measurement. From the results obtained, it is concluded that the coatings performance is directly influenced by the chemical pretreatment since it generates the dissolution of intermetallic particles improving the behavior against corrosion and decreasing the surface wettability degree with the increase in the etching time, this is mainly reflected with the spray coating technique that manages to increase the resistance against corrosion and the contact angle, important parameters in the development of superhydrophobic systems. However, a suitable deposition method and aging time must be maintained to prevent coatings from failing. In this way an important base is obtained to continue with the study of superhydrophobic systems for aeronautical applications.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Fernando Viejo Abrante. Ph.D in Materials Science and Technology. Co-directors: Ana Emilse Coy Echeverría. Ph.D in Materials Science and Technology, Laura Marcela Rueda Reyes. Master in – Material Engineering

Introducción

Dentro de la industria aeronáutica, el desarrollo de estrategias que permitan la reducción y eliminación de formación de hielo es de vital importancia para la seguridad del vuelo, ya que dicha formación genera una disminución del rendimiento aerodinámico (Huang et al., 2019)(Lynch & Khodadoust, 2001). En este sentido, todas las aerolíneas siguen el concepto de aeronave limpia ISO11076, asegurando que no haya contaminación congelada (hielo, nieve o escarcha) y se protejan las superficies críticas de la aeronave durante el despegue (Parent & Ilinca, 2011)(Freeman et al., 2015).

Actualmente, se emplean sistemas de protección contra el hielo (“ice protection systems, IPS por sus siglas en inglés”) sobre las superficies de los aviones. Estas estrategias engloban diferentes métodos que van desde mecánicos o térmicos, hasta químicos (Saleema et al., 2011)(De Pauw & Dolatabadi, 2017). Particularmente, entre los métodos químicos, la aplicación de fluidos de deshielo y antihielo para aeronaves (ADAF, “Aircraft deicing and anti-icing fluids”) denominados colectivamente anticongelantes, es requerida en los aeropuertos como precaución de seguridad (Maintenance et al., 2015)(Czernkovich, 2004).

Sin embargo, el destino de los ADAF utilizados es variable, ya que pueden llegar a través de los desagües pluviales hasta las aguas superficiales receptoras y viajar al sistema de aguas subterráneas (Corsi et al., 2006). La presencia en los efluentes de estos compuestos anticongelantes varía dependiendo de las condiciones climáticas, pero incluso a concentraciones bajas pueden llegar a tener repercusiones ambientales en la flora y fauna acuática, debido a que son fuente de toxicidad y contaminación orgánica (Freeman et al., 2015). Los ADAF contienen un paquete de aditivos como etoxilatos de alquilfenol y los denominados triazoles, los cuales retrasan o reducen la acumulación de hielo y funcionan como inhibidores de corrosión. Sin embargo, se degradan

lentamente en el ambiente natural o producen subproductos altamente tóxicos; además, también contienen metales pesados como plomo, cadmio o cromo en niveles elevados que hacen su clasificación como residuo peligroso (McNeill & Cancilla, 2009).

Como dato, el Escuadrón de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha estimado que anualmente se descargan 35 millones de kilogramos de ADAF a dichas corrientes de agua (J.C. Lourenço et al., 2019)(J. C. Lourenço et al., 2015)(X. Chen et al., 2012). Ya más específicamente, en un estudio realizado por Steven R. Corsi et al (Corsi et al., 2006) que buscaba investigar los efectos de la escorrentía ADAF en las corrientes receptoras, se caracterizaron los componentes anticongelantes y descongelantes de los aviones en el aeropuerto internacional general Mitchel (GMIA) en los Estados Unidos y se detectó una concentración total de glicol que alcanzaba máximos de 16.000 [mg/L] (DQO máximo de 35.500 [mg/L]) con una concentración media total de 5.490 [mg/L] (mediana DQO de 11.600 [mg/L]).

En el caso de la actividad aeroportuaria colombiana, las estadísticas operacionales de la aerocivil registran anualmente 21.000 vuelos salientes en el aeropuerto Olaya Herrera de la ciudad de Medellín, 38.000 vuelos en el aeropuerto José María Córdova de Rionegro, y 157.000 vuelos en el aeropuerto el Dorado de Bogotá (Aeronáutica Civil de Colombia, n.d.). Pese a que en el país no se presentan temporadas de invierno y los métodos de deshielo no se hacen necesarios, la presencia de trozos de hielo o agua líquida sobreenfriada en las nubes, siguen significando fuentes importantes de deposición de hielo durante el vuelo que afectan la estabilidad de la aeronave (Piscitelli et al., 2019), por lo que es necesaria la implementación de aditivos anticongelantes antes y durante el vuelo. Desafortunadamente, en la actualidad, los aeropuertos colombianos no cuentan con sistemas de recolección y tratamiento para estos fluidos.

Una posible alternativa de solución al empleo de ADAF es el diseño de recubrimientos hielofóbicos, que ha generado un gran interés en el campo científico durante las últimas dos décadas, debido a una comprensión más profunda de la nucleación del hielo y la adhesión del hielo, al avance de los nanomateriales y los métodos de fabricación de los mismos (Huang et al., 2019). Un enfoque para este tipo de recubrimientos es buscar una superficie repelente al agua, es decir, un recubrimiento superhidrofóbico, donde se espera que, al no mojarse la superficie, la adherencia del hielo sea mínima o no se adhiera (Wu et al., 2019). El término superhidrofóbico se atribuye a superficies con altos ángulos de contacto ($>150^\circ$) y bajos ángulos de histéresis ($<10^\circ$), condiciones en las cuales las gotas de agua saldrían con casi cero humectación (Kim et al., 2018). Para el diseño de este tipo de superficies se ha utilizado un enfoque basado en la combinación de un proceso de modificación superficial, utilizando técnicas como la texturización por láser o ataque con reactivos químicos (grabado químico); seguido de una disminución de la energía superficial aplicando recubrimientos con base en ácidos grasos o en compuestos fluorados, con el fin de llegar al estado de Cassie-Baxter que asegura la propiedad de superhidrofobia.

Con respecto a los métodos anteriores, el procesamiento con tecnología láser permite obtener diseños a la medida de diferentes patrones de modificación superficial de la aleación (Susoff et al., 2013). No obstante, esta técnica conlleva altos costos económicos que dificulta su implementación a escala industrial. En este sentido, aparece el grabado químico, caracterizado por ser un método más sencillo y económico, ya que se realiza por inmersión del material en un medio químico convencionalmente alcalino o ácido. Para las aleaciones de aluminio, material por excelencia empleado en aeronáutica, se emplean reactivos como NaOH, HCl, HNO₃, HF, combinaciones de ellos ya estandarizadas o en diferentes etapas (Zheng et al., 2016)(Esmailirad et al., 2016)(Sumit Barthwal, 2019). La texturización de la superficie del material dependerá de

factores tales como tiempo y temperatura del tratamiento, así como la reactividad del material frente al agente químico, por lo que la composición y microestructura de la aleación juegan un papel clave en el proceso (Kim et al., 2018)(Lomga et al., 2017).

Con respecto a la aplicación de recubrimientos, los ácidos grasos resultan ser más económicos que otro tipo de compuestos y exhiben excelente respuesta en términos de hidrofobicidad. En este sentido, J. Lomga et.al realizó un proceso de modificación superficial en dos etapas que consistió en un cambio en la rugosidad por grabado químico en una solución de NaOH, seguido de inmersión en una solución de ácido láurico para la obtención del recubrimiento. Las superficies obtenidas mostraron un ángulo de contacto de 172° y un ángulo de histéresis de 5° . No obstante, este tipo de recubrimientos presentó problemas en cuanto a durabilidad, debido a su baja resistencia al desgaste y rápida degradación (Lomga et al., 2017)(Zhang et al., 2012)(Zheng et al., 2016).

Como solución a dicho inconveniente se propone el diseño de recubrimientos sol-gel fluorados (Antonini et al., 2011). En este sentido, N.Saleema et al utilizaron un cambio en la rugosidad mediante grabado químico con HCl seguido de la aplicación de dos recubrimientos fluorados con Fluorinert FC-75 sobre la aleación de aluminio AA6061 (AlMg-Si), empleando como precursores el tetrabutoxititanio (TBOT) y el acetato de zinc dihidratado. De esta manera, obtuvieron superficies superhidrofóbicas que no mostraron adhesión del hielo después de las pruebas de hielofobicidad. Además, llegaron a la conclusión de que la energía necesaria de purga del motor para mantener el borde delantero del ala libre de hielo se reducía alrededor de un 80% (Saleema et al., 2011)(Antonini et al., 2011). Sin embargo, no se realizaron pruebas para evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento, factor importante a tener en cuenta dadas las condiciones ambientales habituales durante el vuelo.

Particularmente, los recubrimientos híbridos sol-gel diseñados a partir del precursor inorgánico TEOS (tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) y el precursor orgánico GPTMS (3glicidoxipropiltrimetoxisilano) han demostrado brindar una buena protección contra la corrosión y mejores propiedades mecánicas (Rodič et al., 2014)(Hernández et al., 2014). Además, este tipo de sistemas se procesa a bajas temperaturas de curado lo que resulta conveniente para las aleaciones de aluminio, brinda estabilidad térmica, tiene un bajo costo de procesamiento y permite la deposición de películas sobre grandes áreas de un amplio rango de superficies diferentes (Cervantes, 2015)(Kunst et al., 2014)(Nieves et al., 2017). Particularmente, se destacan aquellos que incluyen aditivos base flúor y que resultan además en un comportamiento superhidrofóbico y anti-hielo (Zheng et al., 2016).

Con relación a lo anterior, M. Susoff et al, investigaron diversos recubrimientos híbridos sol-gel sobre aluminio puro sin ningún tratamiento previo, utilizando TEOS y GPTMS como precursores y agregando aditivos fluorados (Fluorolink S10 y Fluoroetelomer-V). Los resultados de la investigación demostraron una disminución de la adhesión del hielo, obteniendo un factor de reducción de adhesión del hielo (ARF) de aproximadamente 20 (Susoff et al., 2013).

Las investigaciones anteriores muestran que los recubrimientos fluorurados incluyendo grabado químico como pretratamiento permiten obtener una respuesta hidrofóbica sobre superficies de aluminio para el uso en la industria aeronáutica. Sin embargo, los resultados obtenidos no pueden ser extrapolados a otras aleaciones de aluminio de mayor referencia, entre ellas la aleación AA7075 (Al-Zn-Cu-Mg), comúnmente utilizada en aeronáutica por ofrecer alta resistencia mecánica y buena maquinabilidad (Lourenço et al., 2015). Lo anterior debido a que su composición y microestructura exhiben características y propiedades químicas diferentes a las ya estudiadas.

Con base en lo anterior, se identifica la necesidad de diseñar un sistema superhidrofóbico sobre la aleación AA7075, por medio de tratamiento superficial por grabado químico y un recubrimiento híbrido fluorado, empleando el método sol-gel, que cumpla con las propiedades de repelencia al agua y además proporcione una buena resistencia a la corrosión. Específicamente, dentro de este trabajo de grado se evaluará el efecto del empleo del grabado químico en medio alcalino como pretratamiento para incrementar la rugosidad superficial, previo a la deposición de un recubrimiento híbrido basado en el sistema TEOS-GPTMS, de manera que mejore la hidrofobicidad y resistencia a la corrosión de la aleación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto del grabado químico en medio alcalino sobre el comportamiento frente a la corrosión y superhidrofobicidad de un recubrimiento híbrido base TEOS-GPTMS depositado sobre la aleación de aluminio AA7075.

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar la influencia del tiempo y la temperatura del pretratamiento alcalino sobre la morfología de la superficie de aleación grabada.

Evaluar la influencia del pretratamiento químico sobre la morfología de recubrimientos TEOS-GPTMS depositados posteriormente.

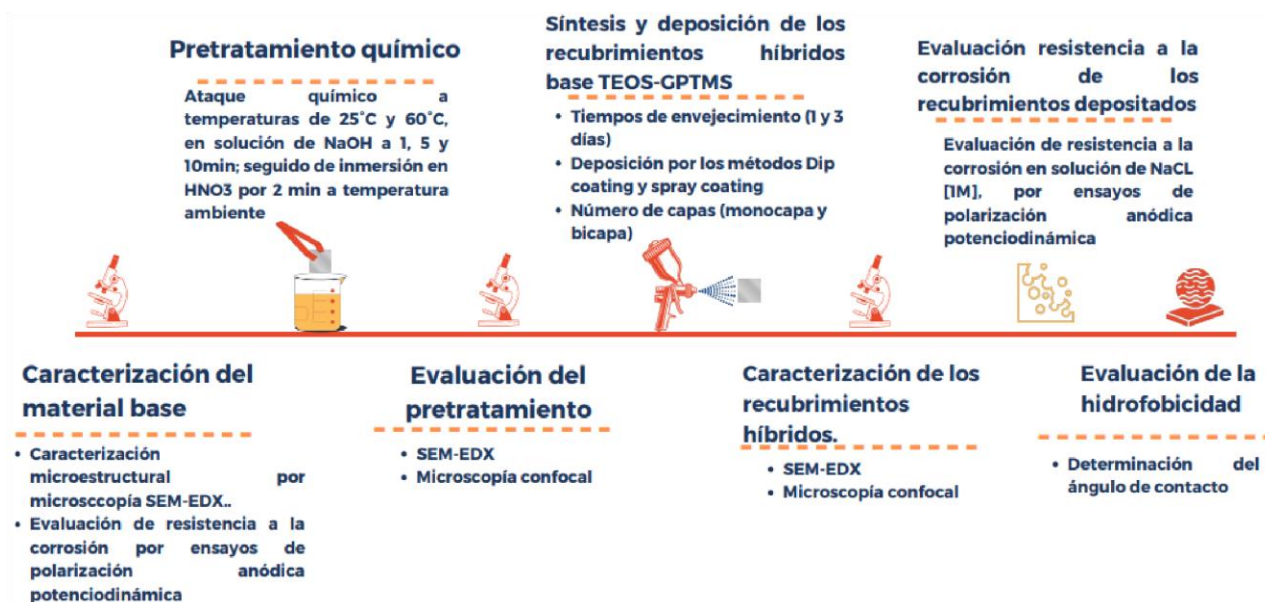
Determinar el efecto del pretratamiento químico sobre el desempeño frente a la corrosión y grado de hidrofobicidad de los recubrimientos TEOS-GPTMS.

2. Metodología

La Figura 1 ilustra el esquema general de la metodología utilizada para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

Figura 1

Esquema metodología general empleada en el desarrollo del proyecto.



2.1 Caracterización del material base

El material base empleado en el presente proyecto fue la aleación de aluminio AA7075 que fue suministrada en forma de láminas de 2 [mm] de espesor y cortadas posteriormente con diferentes dimensiones dependiendo de su empleo durante el desarrollo del trabajo de grado. Su composición química se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición química elemental (%peso) de la aleación de aluminio AA7075

| Elemento | Zn | Cu | Mg | Fe | Si | Ni | Cr | Ti |
|-----------|---------|---------|---------|-----|-----|-----|-----|------|
| % en peso | 5.0-7.0 | 1.4-2.0 | 1.8-2.8 | 0.5 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.05 |

Nota: Tomado de Utyaganova et al., 2021.

2.2 Pretratamiento por grabado químico

Para el pretratamiento químico las muestras se prepararon superficialmente mediante un proceso de desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio hasta granulometría P1200. El grabado químico se llevó a cabo por medio de un proceso de “etching desmutting”, comúnmente

empleado en la industria de aluminio como procedimiento de remoción de contaminantes y homogeneización superficial. La primera etapa del proceso consiste en sumergir la aleación de aluminio en una solución de 60 [g/L] de NaOH, seguido de una segunda etapa de inmersión en una solución de HNO₃ al 65% a temperatura ambiente durante 2 [min] (S. Y. Chen et al., 2021). Como variables de estudio se evaluaron el tiempo (hasta 10 [min]) y la temperatura de inmersión en la primera etapa (25 y 60 °C).

2.3 Síntesis y deposición de los recubrimientos híbridos

Para la preparación de los soles se utilizó el precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y de películas orgánicas 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). La síntesis se realizó en medio ácido empleando etanol como solvente bajo condiciones establecidas en trabajos de investigación anteriores realizados (Rondon, 2018) dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales, GIMAT en el que se estableció la relación TEOS/GTPMS 1:1 y ácido acético al 0,4[% vol.] como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Las películas se depositaron mediante dos técnicas. La primera, dip coating, aplicando recubrimientos monocapa con tiempo de 1 [d] de envejecimiento, y recubrimientos bicapa de 3 [d] de envejecimiento, sumergiendo las muestras verticalmente en los soles a una velocidad de inmersión-extracción 2 [mm/s], con un tiempo de inmersión de 120 [s] y un tiempo de extracción de 40 [s] para los recubrimientos bicapa.

La segunda técnica empleada fue spray coating, depositando recubrimientos monocapa de 3 [d] de envejecimiento mediante pulverización con aire a una velocidad de avance aproximada de 80 [mm/s], presión de 4 [bar] y a una distancia entre la pistola y el sustrato de 15 [cm]. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en dos etapas que consistió en 1 [h] a 60 [°C]

seguido de 2 [h] a 100 [°C], con el fin de evaporar completamente el solvente y agua, así como realizar el tratamiento de curado del recubrimiento.

2.4 Caracterización microestructural

2.4.1 Material base

Previo a la caracterización, el material se preparó superficialmente mediante desbaste progresivo con papel abrasivo de carburo de silicio hasta granulometría P1200, seguido de pulido con pasta de diamante de 3 [μm]; y ataque químico en solución Keller (solución acuosa de HF-HCl-H NO₃) por 45 [s] (ASTM Standard, 2015). La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta FG650 ambiental que cuenta con dos detectores, uno de dispersión de energía de rayos X (EDX) que permite un análisis elemental semicuantitativo de los elementos químicos y cualitativo a nivel microestructural, y un detector de electrones retrodispersados (BSE) tipo SSD que permite el análisis de superficies mediante contraste de número atómico promedio de las fases presentes.

2.4.2 Grabado químico y recubrimientos híbridos

La modificación de la superficie tras el pretratamiento fue evaluada mediante SEM-EDX. Además, se analizó la rugosidad obtenida en la superficie por medio del microscopio óptico confocal 3D HIROX KH770. Por otro lado, para la caracterización microestructural de los recubrimientos sol-gel depositados, se analizaron características como composición, continuidad y uniformidad del recubrimiento, empleando SEM-EDX.

2.4.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión electroquímica

Para la evaluación del comportamiento frente a la corrosión se llevaron a cabo ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica. Los ensayos fueron realizados en el

potenciostato galvanostato GAMRY INTERFACE 1010T conectado a una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el contra electrodo de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a analizar. La solución empleada para la evaluación fue NaCl 1[M] a temperatura ambiente simulando un ambiente corrosivo con un área de exposición al medio agresivo de 1 [cm²]. El ensayo de polarización potenciodinámica se llevó a cabo por medio de un barrido de potencial desde -100 [mV] hasta 2000 [mV] con respecto al potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), con una velocidad de barrido de 0,3 [mV/s] y una densidad de corriente límite de 1 [mA/cm²] (Hernández et al., 2014). Mediante el ensayo se lograron obtener parámetros electroquímicos determinantes de un proceso de corrosión como lo son: el potencial de corrosión (E_{corr}) al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que se estableció en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo y es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión (ASTM Standard, 2012).

2.4.4 Determinación de ángulo de contacto

Las propiedades de humectabilidad de las superficies obtenidas fueron determinadas por medio de la medición del ángulo de contacto con apoyo del CIDEMAT de la Universidad de Antioquia, para lo cual se empleó el goniómetro Ramé-Hart modelo 250 standard asegurando una distancia de aproximadamente $\frac{3}{4}$ de la distancia total que se observa en la ventana de la cámara y utilizando un volumen de gota de agua de 4[μ L].

3. Análisis de resultados

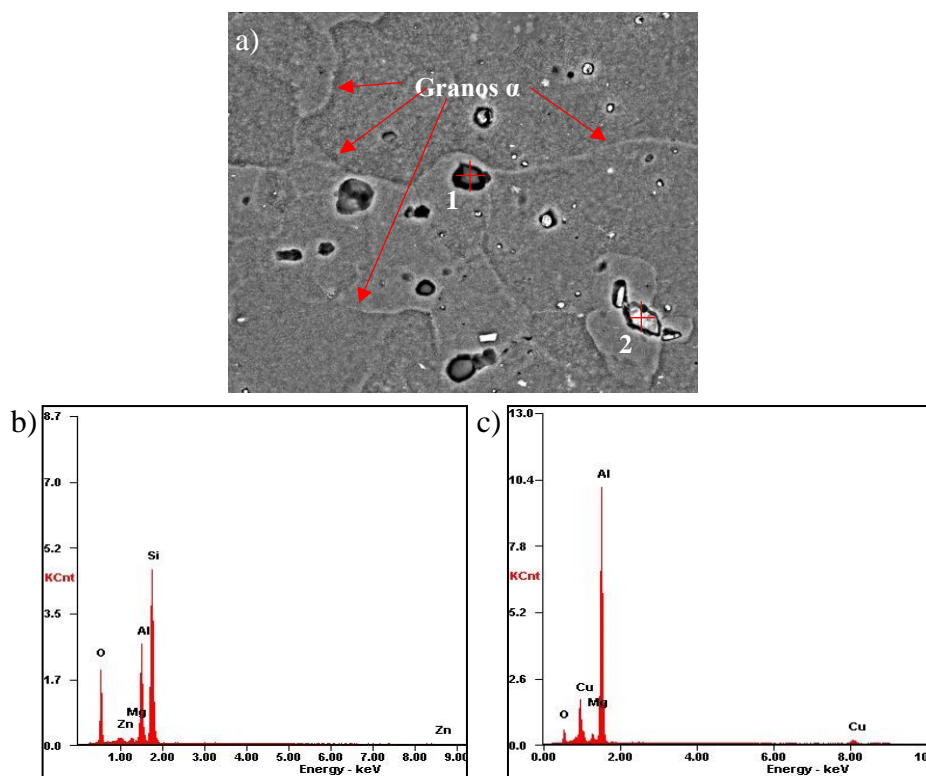
3.1 Caracterización del material base

3.1.1 Caracterización microestructural

La micrografía SEM-EDX tomada con electrones retrodispersados ilustrada en la Figura 2a muestra la microestructura de la aleación AA7075 revelada por medio de reactivo Keller, en donde se pueden observar los granos alfa de la matriz de aluminio y, además, se logran identificar dos tipos de fases intermetálicas secundarias distribuidas por toda la matriz, las cuales se diferencian por la tonalidad de color. Los análisis EDX muestran que los compuestos intermetálicos de color más oscuro corresponden a la fase $\text{Al}(\text{Zn},\text{Mg},\text{Si})$ y aquellos que presentan un color más claro corresponden a la fase $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$ (Figura 2a) y 2b)).

Figura 2

Análisis SEM- EDX aleación AA7075: a) microestructura AA7075 a 4000x, Análisis EDX de las fases intermetálicas secundarias: b) $\text{Al}(\text{Mg},\text{Zn},\text{Si})$, c) $\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$.

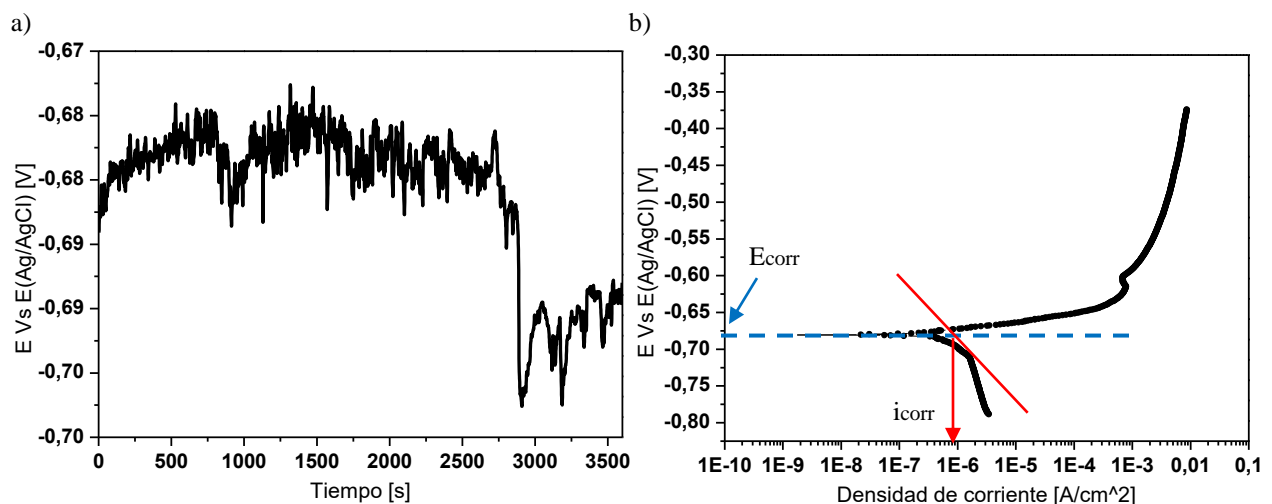


4.1.2 Caracterización electroquímica

Los resultados del ensayo electroquímico de polarización anódica potenciodinámica después 1[h] de inmersión en solución de NaCl [0.1M] a temperatura ambiente se muestran en la Figura 3. En la curva de evolución del OCP (Figura 3a) se evidencia la presencia de una región inicial de oscilación de potencial, que puede atribuirse a los procesos de corrosión microgalvánicos causados por la existencia de fases de distinta naturaleza en el material. Posteriormente, se identifica una caída de potencial de 15[mV], demostrando que en este punto el material comienza a sufrir procesos de corrosión por picadura de carácter irreversible. Adicional a esto, en la curva de polarización anódica potenciodinámica (Figura 3b) no se logra distinguir el potencial de picadura (E_{pic}), ya que éste se asemeja al potencial de corrosión (E_{corr}) con un valor de -0,68 [V], lo que implica que el sistema, al entrar en el medio salino, sufre de corrosión por picadura sin necesidad de llegar a polarizarlo. En este sentido, se establece que $E_{corr} \cong E_{pic}$, mientras que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de la aleación AA7075 corresponde a 9×10^{-7} [A/cm²].

Figura 3

a) Curva de evolución de OCP y b) Curva de polarización anódica potenciodinámica de la aleación AA7075.



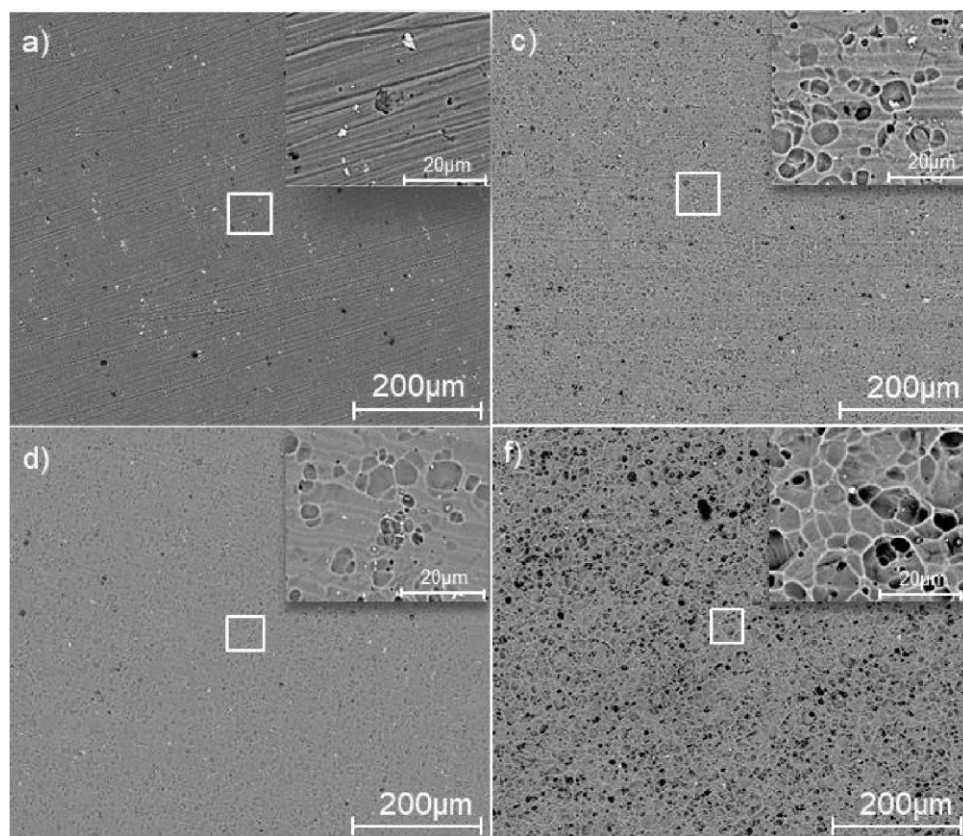
4.2 Caracterización del pretratamiento químico

En la Figura 4 se presentan las micrografías electrónicas de las superficies de las muestras atacadas en solución de NaOH de 60 [g/L] a 1 y 10 [min], y posterior inmersión en solución de HNO₃ al 65% en función de la temperatura de la solución (25 y 60 [°C]).

Se evidencia cómo tiempos más prolongados de pretratamiento generan un incremento de la rugosidad superficial del material. Sin embargo, el aumento de la temperatura provoca una mayor disolución de la superficie metálica llegando a eliminar incluso las líneas de desbaste originales.

Figura 4

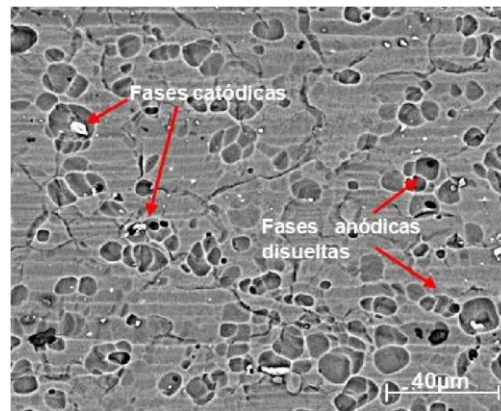
Micrografías electrónicas BSED de la superficie de la aleación después de los tratamientos a: 25 °C con inmersiones de a) 1min b) 10min y 60°C por c) 1min d) 10min.



Por otra parte, el análisis superficial por microscopía electrónica de barrido, permitió determinar que las fases intermetálicas Al(Zn,Mg,Si) presentan tendencia a disolverse debido a la naturaleza anódica, lo que favorece la aparición de pequeños orificios en la superficie (Jin et al., 2020); mientras que los precipitados de la fase Al(Cu,Fe,Mn), caracterizados por su naturaleza catódica, generan pares galvánicos donde se disuelve la matriz de aluminio adyacente a dichos precipitados (Figura 5)(Tiringer et al., 2017)(Moffitt et al., 2001).

Figura 5

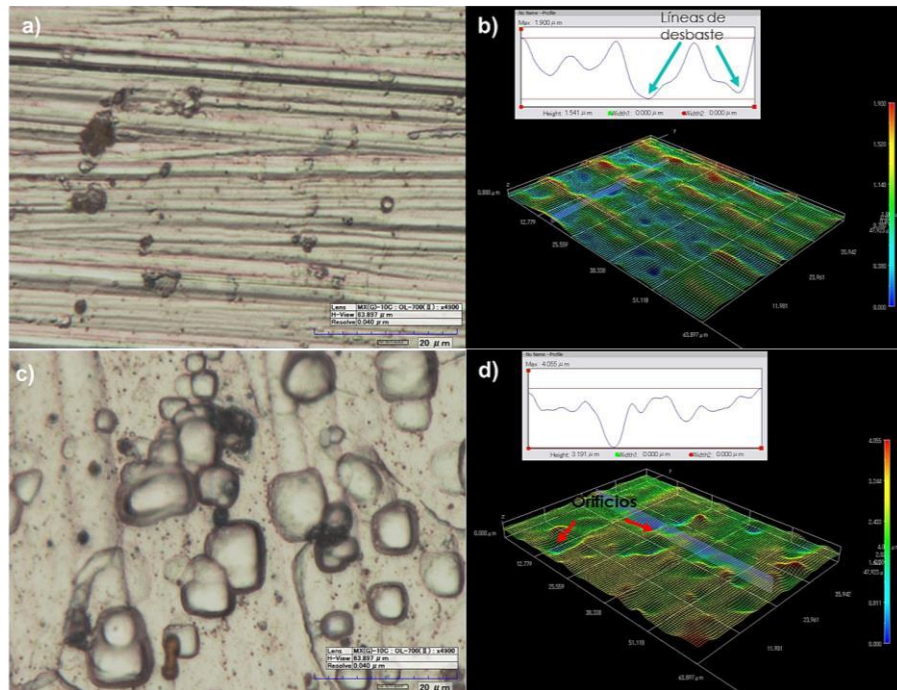
Micrografía electrónica BSED a 2000x de la superficie de la aleación AA7075 después de grabado químico a temperatura ambiente por 10min (A10).



Es posible visualizar en la inmersión por 1 [min] (Figura 6a)), las líneas del desbaste producto de la preparación mecánica previa del material, que pueden alcanzar unos cambios de altura de hasta 1.5 [μm]; sin embargo, a 10 [min] de inmersión, al tener un mayor tiempo de ataque, estas líneas son menos notorias, resaltándose la rugosidad inherente al pretratamiento, en donde se forman orificios con diferente profundidad de hasta 3 [μm], atribuido a la disolución de la matriz de aluminio así como las fases intermetálicas anódicas presentes (Figura 6b)).

Figura 6

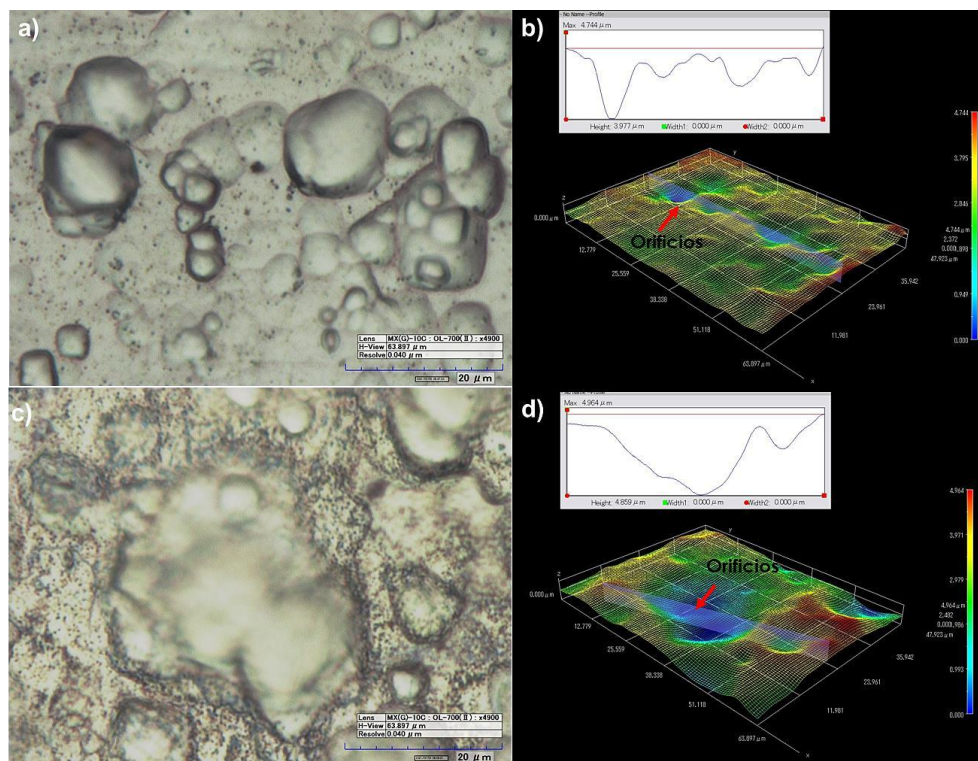
Micrografías ópticas 2D Y 3D a 4900X después de los pretratamientos químicos a 25°C: a) 1min (2D), b) 1min (3D), c) 10min (2D) y d) 10min (3D).



Las micrografías ópticas 2D y de 3D de las superficies tratadas a 60°C se muestran en la Figura 7. En este caso, para los tratamientos a 1 y 10 [min], se alcanzan orificios de mayor diámetro y profundidad (por encima de 4 [μm]), demostrando así que, al proporcionar un ataque más agresivo causado por el aumento en la temperatura, se logra una mayor disolución tanto de partículas intermetálicas como de la matriz de la aleación, eliminando completamente las líneas de desbaste y proporcionando una mayor rugosidad.

Figura 7

Micrografías ópticas 2D y 3D a 4900X después de los pretratamientos químicos a 60°C: a) 1min (2D), b) 1min (3D), c) 10min (2D) y d) 10min (3D).



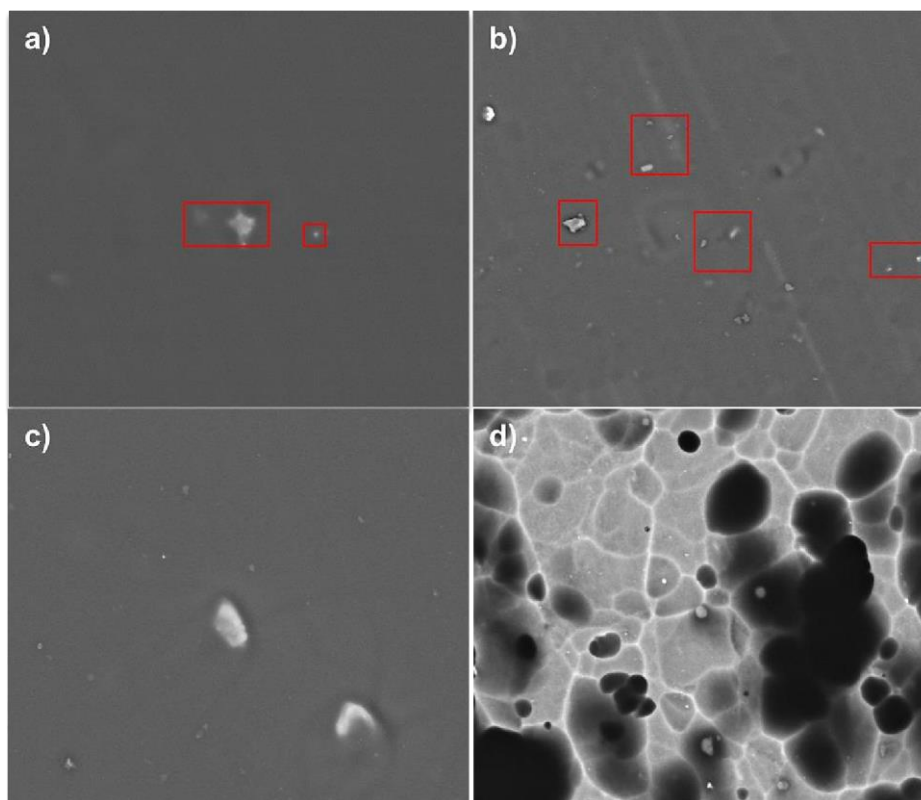
4.3 Caracterización de los recubrimientos híbridos de 1 día de envejecimiento depositados por dip-coating

4.3.1 Caracterización microestructural

Las micrografías SEM del recubrimiento híbrido sol-gel monocapa de 1 día de envejecimiento, depositados mediante la técnica dip-coating después de los diferentes pretratamientos (Figura 8), muestran que aquel depositado sobre el grabado a temperatura ambiente resulta en una superficie uniforme. No obstante, aparecen algunas zonas puntuales parcialmente desprotegidas (Figura 8 (a)-(c)), lo que da indicios de que el espesor del recubrimiento no es lo suficientemente adecuado para poder cubrir el material completamente. A modo comparativo, en el Figura A1 del Anexo se presenta la micrografía SEM del recubrimiento base híbrido sol-gel aplicado directamente sobre la aleación sin pretratamiento.

Figura 8

Micrografías electrónicas de las superficies obtenidas con recubrimiento monocapa de Idía de envejecimiento tras los tratamientos a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por: a) 1min b) 10min y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por: c) 1min d) 10min

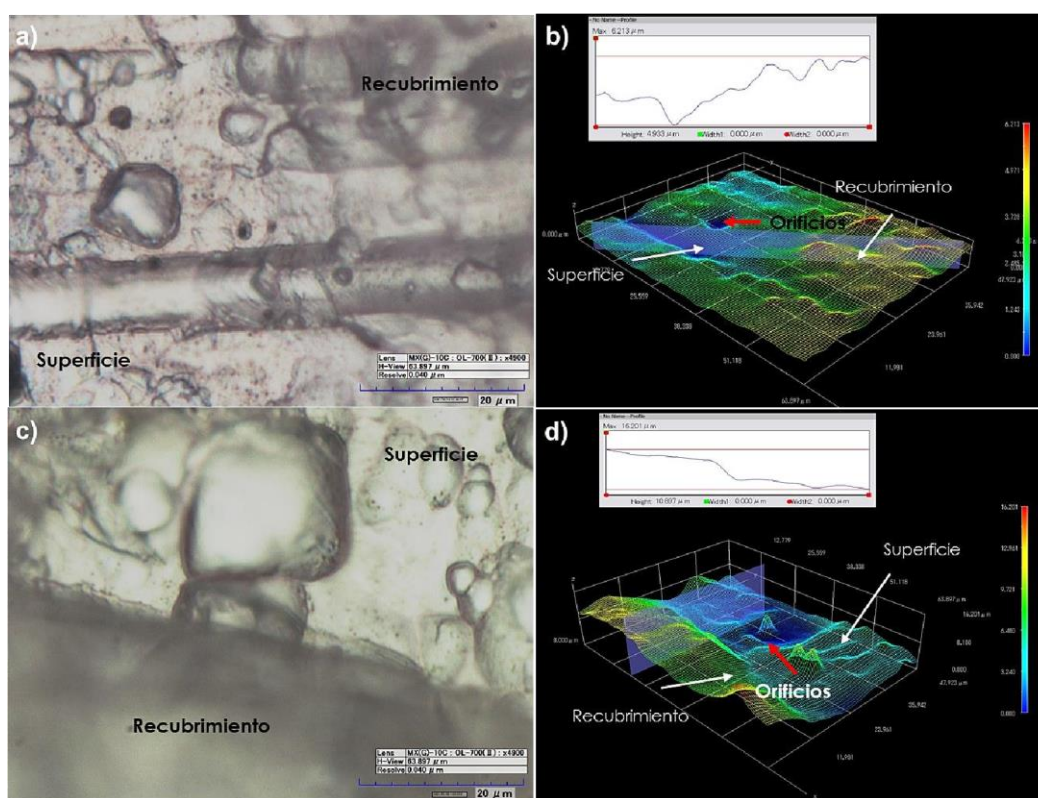


Sin embargo, al aumentar la temperatura a $60[{}^{\circ}\text{C}]$, se puede evidenciar como el recubrimiento se deposita preferencialmente en las zonas más profundas de la aleación grabada (Figuras 8(c) y (d)), resultado de la formación de una superficie de mayor rugosidad. En ese sentido, se evidencia que el recubrimiento no se logra adaptar a la morfología superficial del material, lo cual puede ser debido principalmente a dos factores: en primer lugar, tiempos cortos de envejecimiento resultan en soles con alta presencia de precursor no hidrolizado y, consecuentemente, con baja humectabilidad y viscosidad, ocasionando la falta de continuidad y protección en algunas zonas; en segundo lugar, el empleo de la técnica dip coating que parece tender a homogeneizar la superficie, favoreciendo la deposición del recubrimiento en las áreas de mayor profundidad.

En la Figura 9 se presentan las micrografías ópticas 2D y 3D de la interfaz recubrimientosuperficie, correspondientes a las superficies recubiertas con una película de 1 día de envejecimiento con previo tratamiento por 10 [min] a 25 y 60 [°C], respectivamente, en donde se muestra cómo el recubrimiento no se adapta a la morfología del material, sino que por el contrario tiende a homogeneizar la superficie depositándose inicialmente en las zonas más profundas.

Figura 9

Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie recubierta con sol de 1 día después del pretratamiento químico por 10 min a 25°C: a) 2D b) 3D y 60°C: c) 2D y d) 3D.

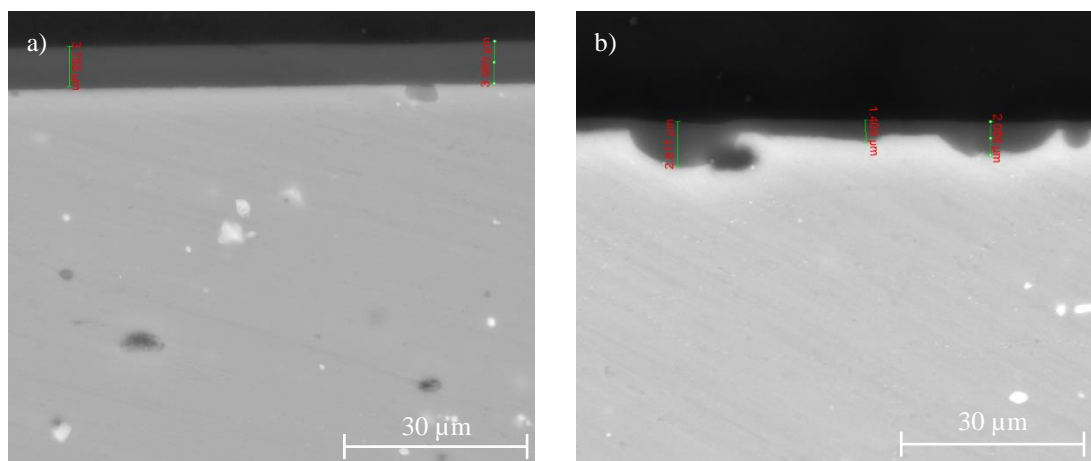


Las micrografías transversales de los recubrimientos monocapa depositados después de proporcionar el ataque por 1 y 10 [min] a temperatura de 25 [°C], revelan en el caso del pretratamiento por 1 [min], que presenta uniformidad a lo largo del material y un espesor que se

encuentra comprendido entre 3-4 [μm] (figura 10-a)). Para el recubrimiento aplicado después de realizar el ataque por 10 [min], se puede observar que el espesor del recubrimiento es menor y varía adaptándose a la rugosidad del material, en donde se encuentran espesores de aproximadamente 1,5 y 3 [μm] en las zonas de menor y mayor profundidad, respectivamente (figura 10-b)). El anterior resultado confirma que la deposición mediante dip-coating tiende a homogeneizar superficialmente el recubrimiento, reduciendo el efecto del grabado químico y su impacto en el carácter hidrofóbico del material.

Figura 10

Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 1 día de envejecimiento aplicado por la técnica dip-coating con pretratamientos a temperatura de 25°C por tiempos de: a) 1min y b) 10min



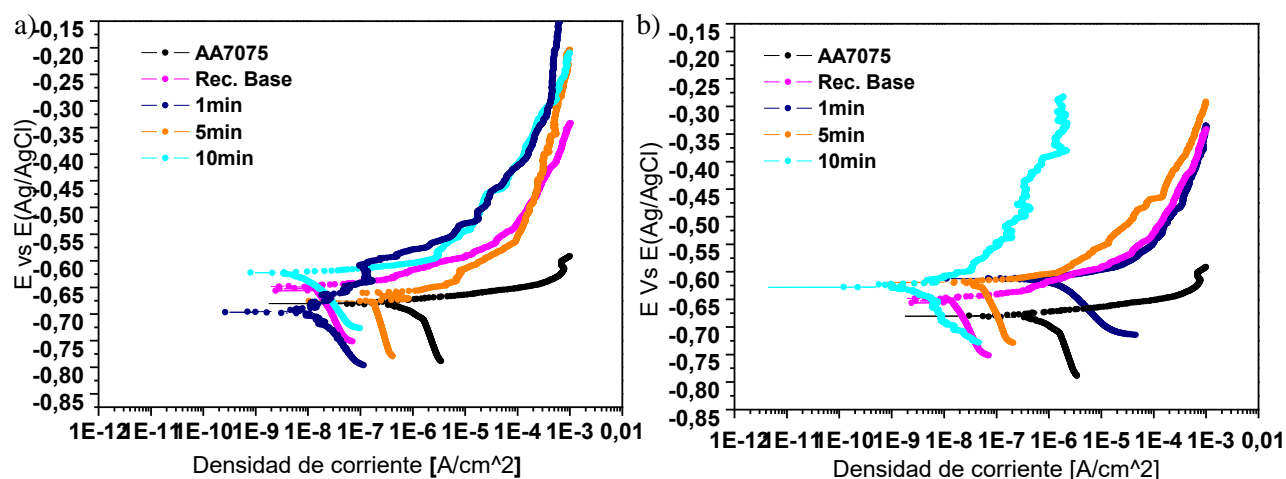
4.3.2 Caracterización Electroquímica

La Figura 11 y Tabla 3 muestran los resultados de las pruebas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos monocapa depositados tras 1 [d] de envejecimiento aplicados en función del tipo de pretratamiento en comparación con la aleación base AA7075 y el recubrimiento sol-gel sin pretratamiento. En primer lugar, se puede observar que la curva de polarización del recubrimiento base experimenta un desplazamiento hacia la izquierda respecto a

la aleación base, reduciendo la i_{corr} en un orden de magnitud ($3,17\text{E-}08 [\text{A}/\text{cm}^2]$), lo que significa una leve mejora en la resistencia a la corrosión de la superficie. Sin embargo, se mantiene $E_{\text{corr}} \cong E_{\text{pic}}$, indicando que el material no es pasivo y la capa protectora sigue presentando zonas defectuosas (posiblemente áreas puntuales sin recubrir de acuerdo con la caracterización realizada previamente), donde puede originarse el ataque localizado por picadura. Por su parte, los tratamientos aplicados a temperatura ambiente logran disminuir la i_{corr} en un orden de magnitud, excepto por el tratamiento de 5[min], ya que presenta algunas zonas desprotegidas por donde la solución puede atacar y la disolución de partículas no alcanza a ser suficiente para favorecer su comportamiento a la corrosión.

Figura 11

Curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos monocapa de 1 día de envejecimiento a temperatura de: a) 25°C y b) 60°C



En cuanto a los tratamientos realizados a 60[°C] (figura 11-b)), se puede evidenciar que el incremento en la temperatura del pretratamiento tiende a aumentar el valor de E_{corr} , obteniendo un valor promedio de $-0,62 [\text{V}]$ para los tres tiempos de ataque. Esta tendencia se atribuye a la disolución de partículas anódicas que hace que la superficie del material se vuelva cada vez más

noble. Por otra parte, también se observa que i_{corr} tiende a disminuir empezando con un valor de $1,07 \times 10^{-6}$ [A/cm²] para 1 minuto de ataque y alcanzando $5,5 \times 10^{-9}$ [A/cm²] con 10 minutos de ataque. Dicha reducción viene acompañada con la definición de una región de pasivación que, debido a la presencia de defectos en la superficie del recubrimiento, podría asociarse específicamente al pretratamiento químico y no como tal al recubrimiento.

Tabla 2

Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos de 1 día de envejecimiento.

| Tratamiento a 25°C | Ecorr [V] | icorr [A/cm²] | Tratamiento a 60°C | Ecorr [V] | icorr [A/cm²] |
|-------------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------|
| Material base | -0,680 | 9,0 E-7 | Rec. base | -0,646 | 3,2 E-08 |
| 1min | -0,682 | 7,2 E-08 | 1min | -0,612 | 1,1 E-06 |
| 5min | -0,677 | 2,9 E-07 | 5min | -0,619 | 5,3 E-08 |
| 10min | -0,622 | 3,1 E-08 | 10min | -0,627 | 5,5 E-09 |

No obstante, se decidió descartar los tratamientos realizados a temperatura de 60[°C] para etapas posteriores de la investigación ya que, después del pretratamiento aplicado, presentaron un aspecto superficial no uniforme con secciones de diferente color afectando la estética del material.

Por otro lado, debido al bajo espesor del recubrimiento, se decidió aumentar el tiempo de envejecimiento del sol con el fin de favorecer el avance de las reacciones de condensación e incrementar la viscosidad y el espesor del recubrimiento, además de adicionar una nueva capa para asegurar una mayor área recubierta.

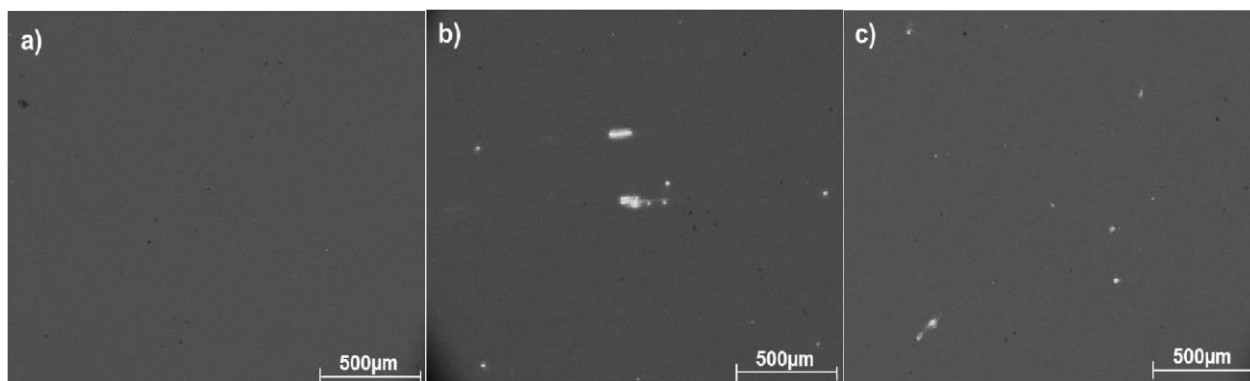
4.4 Caracterización de los recubrimientos híbridos bicapa de 3 días de envejecimiento depositados por dip-coating

4.4.1 Caracterización microestructural

El aumento del tiempo de envejecimiento permitió incrementar la viscosidad y, por ende, el espesor del recubrimiento (ver Figura 12), también influenciado por la adición de una capa, generando una superficie más homogénea y cubriendo los defectos que no fueron alcanzados por los recubrimientos monocapa.

Figura 12

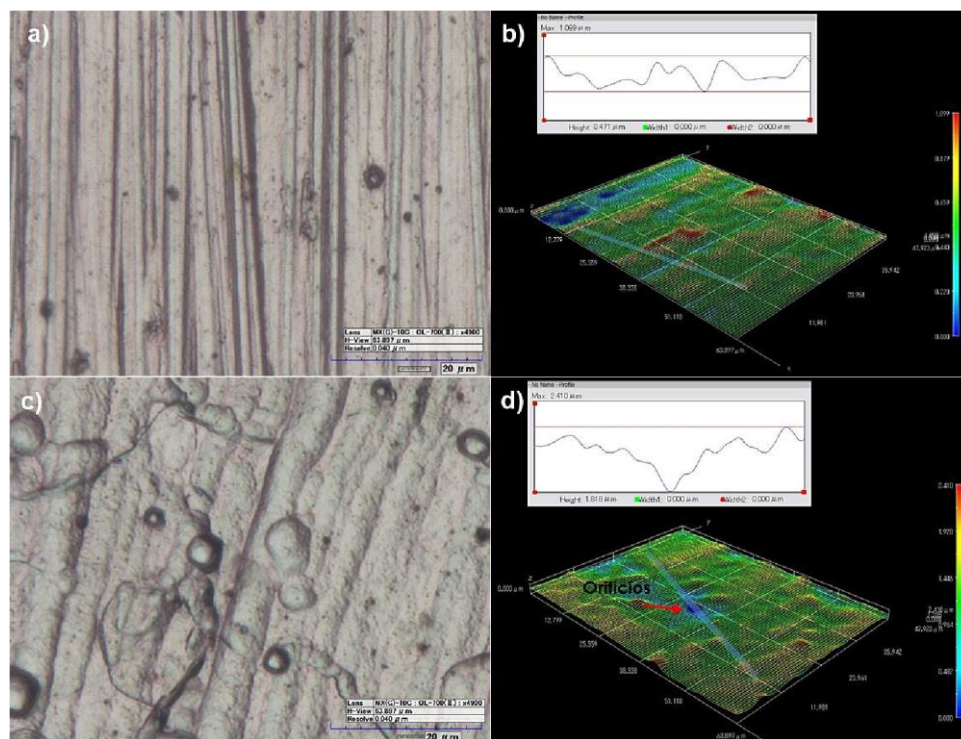
Micrografía electrónica de las superficies de AA7075 con recubrimiento bicapa de 3 días de envejecimiento con previo ataque químico a temperatura de 25°C por tiempos de: a) Recubrimiento base, b) 1min y c) 10min



Por otro lado, en las micrografías 2D y 3D (Figura 13) se puede observar que la deposición de los recubrimientos de 3 [d] de envejecimiento permite obtener una superficie más uniforme, generando una disminución en la profundidad de los orificios comprobando así el aumento en el espesor del recubrimiento.

Figura 13

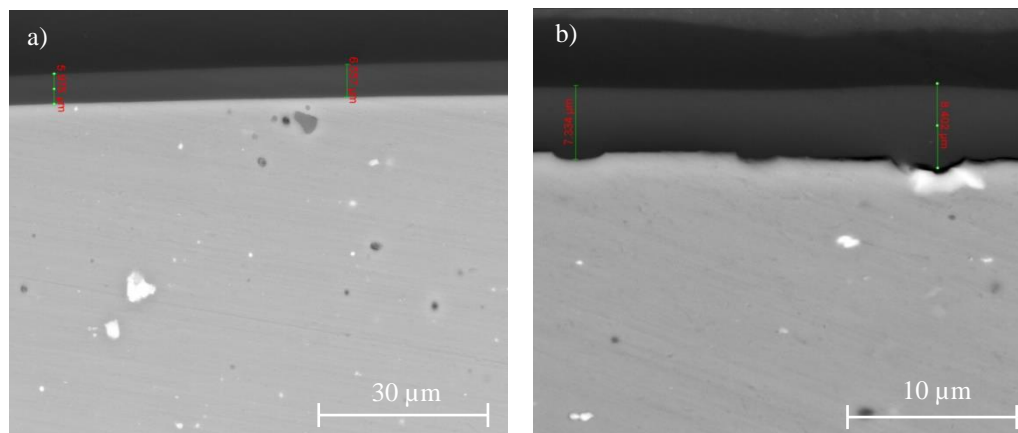
Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie con recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento: a) 1 min (2D), b) 1min (3D), c) 10min (2D), d) 10min(3D)



En concordancia con lo anterior, las micrografías transversales de los recubrimientos bicapa depositados muestran que, en el caso del pretratamiento por 1 [min], éste presenta uniformidad a lo largo del material y un espesor que se encuentra comprendido entre 67 [μm]; mientras que después de realizar el ataque por 10 [min] se obtuvo un espesor entre 5-9 [μm], evidenciándose que la primera capa tiende a cubrir los orificios generados y la segunda se encarga de proporcionar mayor uniformidad (Figura 14).

Figura 14

Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 3 día de envejecimiento bicapa aplicado por la técnica dip-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min y d) 10min

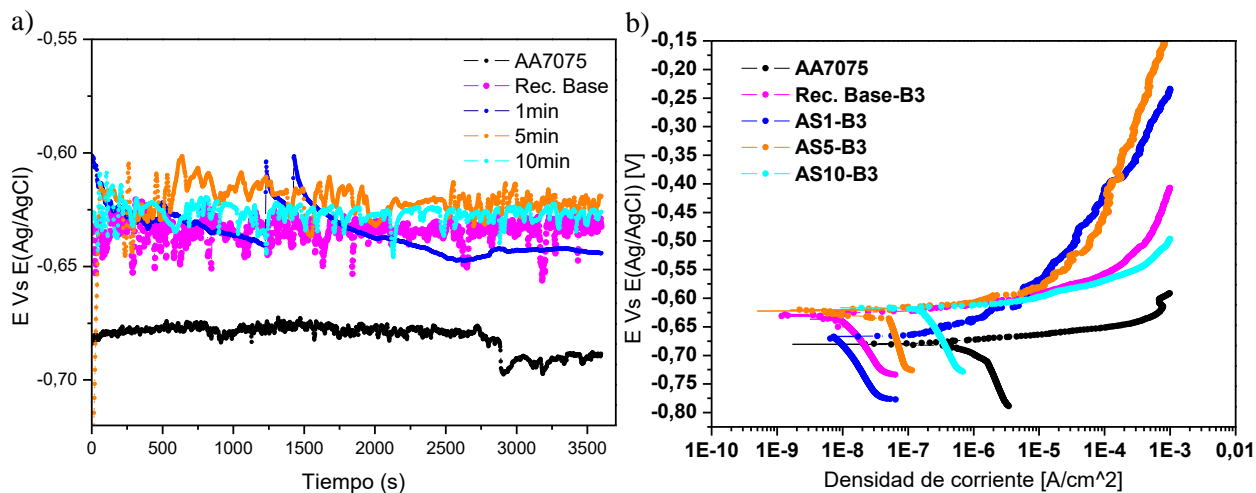


4.4.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Los resultados de las pruebas de polarización anódica de los recubrimientos bicapa de 3 [d] de envejecimiento se presentan en la Figura 15 y Tabla 3. El aumento del tiempo de envejecimiento y el número de capas se ve reflejado en la curva de evolución del OCP con un incremento en el potencial de corrosión, obteniendo una superficie más noble en comparación con la aleación base. Sin embargo, durante el tiempo de inmersión (1 [h]), se observó un comportamiento inestable producido por un proceso continuo corrosión, posiblemente asociado a la presencia de defectos superficiales en el recubrimiento. En cuanto a las curvas de polarización, se muestra una ligera disminución de i_{corr} para el recubrimiento base, en comparación con el resultado a 1 [d] de envejecimiento, pasando de $3,17 \times 10^{-8}$ [A/cm²] a $9,62 \times 10^{-9}$ [A/cm²], debido a una mejor deposición de la barrera protectora.

Figura 15

Recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento depositados por dip coating: a) Curva de evolución del OCP y b) Curvas de polarización anódica potenciostática.



No obstante, el incremento en el número de capas muestra un comportamiento opuesto a la tendencia identificada con los tratamientos anteriores, ya que con el aumento del tiempo del ataque químico aumenta i_{corr} , desde $8,76 \times 10^{-9}$ [A/cm²] para 1 min de ataque a $1,65 \times 10^{-7}$ [A/cm²] para 10 min, hecho que indica que cuanto más rugosa resulta la superficie, menor efectividad presenta la barrera protectora. Lo anterior posiblemente se debe a que, al aplicar un sistema bicapa que además es de mayor viscosidad, el recubrimiento tiende presentar problemas de agrietamiento y de adaptabilidad a la rugosidad superficial.

Tabla 3

Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos bicapa de 3 días de envejecimiento.

| E_{corr} [V] | | | | i_{corr} [A/cm ²] | | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|--|----------|----------|----------|
| Rec. Base | 1min | 5min | 10min | Rec. Base | 1min | 5min | 10min |
| -0,630 | -0,669 | -0,625 | -0,617 | 9,62E-09 | 8,76E-09 | 6,25E-08 | 1,65E-07 |

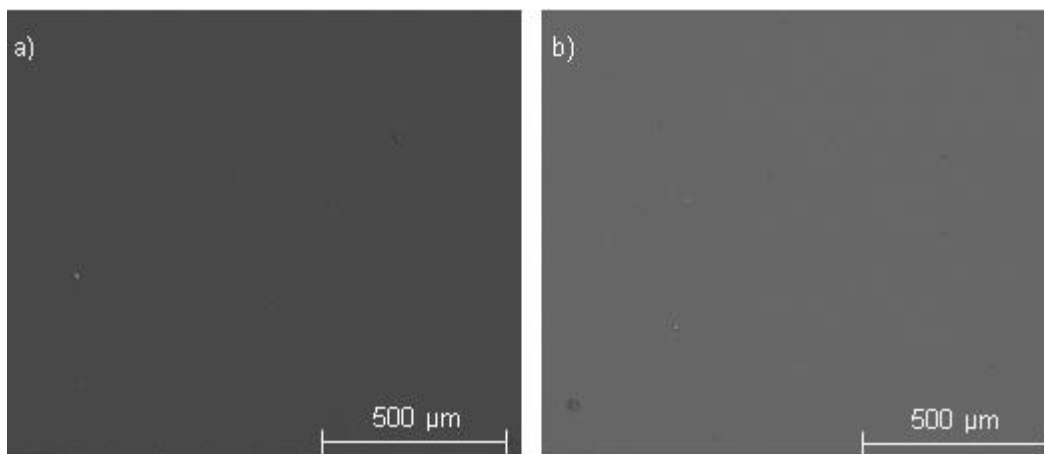
4.5 Caracterización de los recubrimientos híbridos de 3 días de envejecimiento depositados por spray-coating

4.5.1 Caracterización microestructural

Las micrografías SEM del recubrimiento de 3 [d] de envejecimiento depositado sobre la superficie pretratada usando el método de spray-coating (Figura 16), muestran superficies homogéneas y uniformes para los dos tiempos de ataque, lo que demuestra que este método de deposición proporciona mayor cobertura en comparación con la técnica de dip-coating.

Figura 16

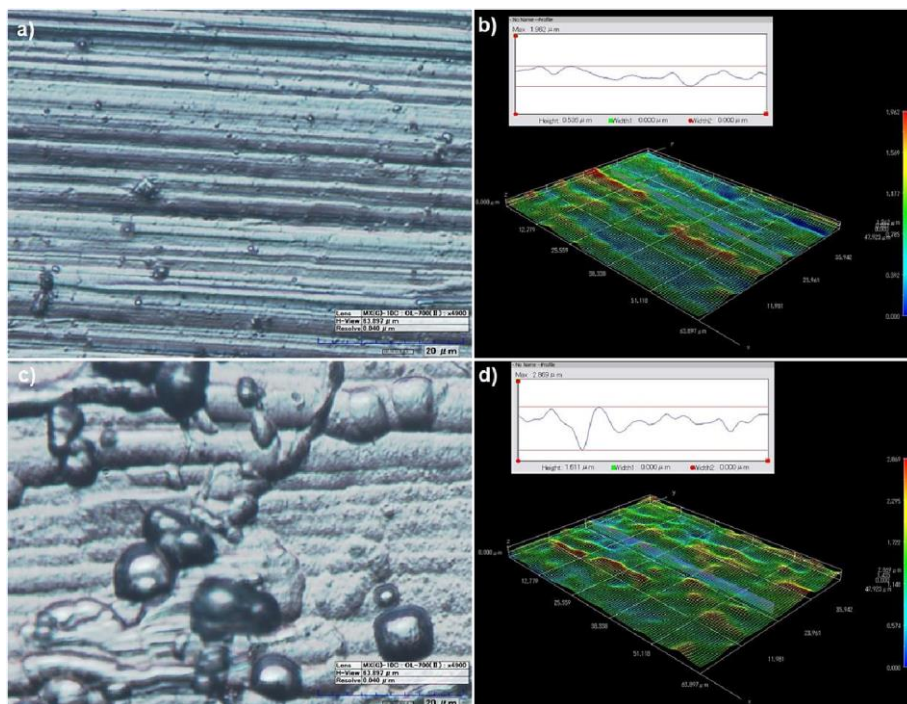
Micrografías SEM del recubrimiento de 3 día de envejecimiento monocapa aplicado por la técnica spray-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min, b) 10min.



Adicionalmente, se presentan las micrografías ópticas 2D y 3D de las superficies tratadas y posteriormente recubiertas (Figura 17), donde se puede observar cómo la deposición del recubrimiento presenta una tendencia a suavizar la superficie, disminuyendo la rugosidad impartida por el pretratamiento y, por lo tanto, proporcionando uniformidad a la superficie.

Figura 17

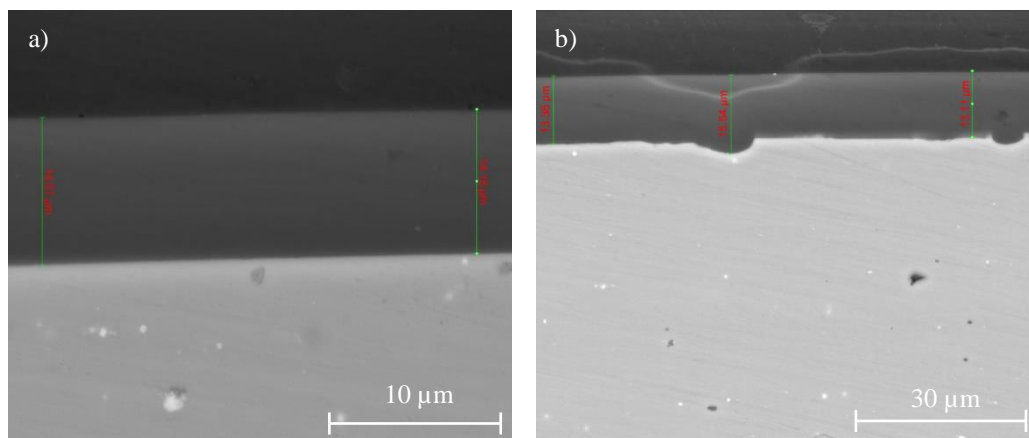
Micrografías ópticas 2D y 3D de la superficie con recubrimientos bicapa con pretratamientos a tiempos de inmersión de: 1min a)2D b)3D, y 10min c)2D d)3D.



Por otro lado, en las micrografías transversales de los recubrimientos se puede apreciar que, para el primer tiempo, se alcanza un espesor de aproximadamente 14 [μm] y para el segundo, valores entre 13 y 15 [μm], en ambos casos mayores que los alcanzados por dip-coating tanto monocapa como bicapa (Figura 18). Además, se observa uniformidad a lo largo del material para los dos tiempos de ataque.

Figura 18

Micrografías SEM transversales del recubrimiento de 3 día de envejecimiento monocapa aplicado por la técnica spray-coating con pretratamientos por tiempos de: a) 1min y b) 10min.

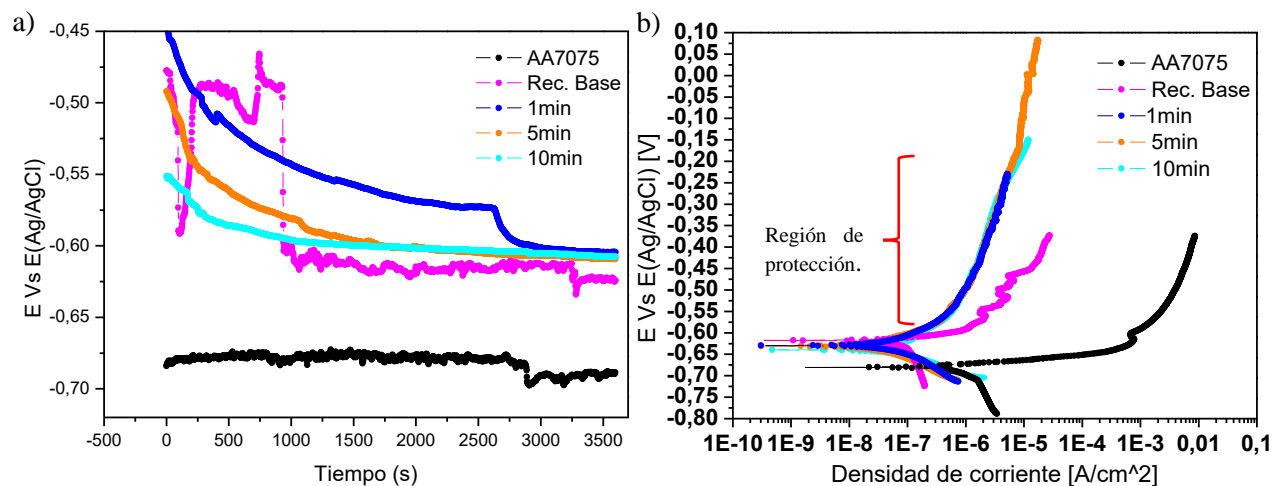


4.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

En las curvas de evolución del OCP obtenidas del recubrimiento depositado por spray coating después de una hora de inmersión en medio salino se evidenció, por un lado, una naturaleza más noble de la superficie con potenciales muy superiores a la aleación base; y, por otro lado que, a medida que se incrementa el tiempo de grabado químico, el valor de OCP presenta un comportamiento cada vez más estable, posiblemente relacionado a la formación de una película más homogénea y uniforme, y a la remoción de compuestos intermetálicos generadores de pares galvánicos que incrementan la actividad electroquímica de la superficie (ver Figura 19-a)).

Figura 19

a) curva de evolución del OCP y b) curva de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos depositados por spray.



Adicional a esto, las curvas de polarización anódica potenciodinámica (Figura 19-b)), muestran un comportamiento uniforme para todas las muestras grabadas químicamente con un valor de i_{corr} en torno a 10^{-8} [A/cm²], un orden de magnitud por debajo del recubrimiento base. Además, a diferencia del dip coating, la aleación recubierta por spray no presenta corrosión por picadura y aparece una región de protección, lo que indica una mejor calidad del recubrimiento depositado, probablemente debido a la combinación de una mejor deposición y aumento del espesor del recubrimiento, unido a la remoción de pares galvánicos en la superficie del material.

Tabla 4

Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de los recubrimientos monocapa spray de 3 días de envejecimiento

| <i>E_{corr} [V]</i> | | | | <i>i_{corr} [A/cm²]</i> | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|--------------|--|-------------|-------------|--------------|
| Rec. Base | 1min | 5min | 10min | Rec. Base | 1min | 5min | 10min |
| -0,616 | -0,640 | -0,631 | -0,622 | 1,01E-07 | 7,32E-08 | 4,72E-08 | 7,49E-08 |

4.6 Determinación del ángulo de contacto

En la Figura 20 se observan los resultados de la medición del ángulo de contacto para cada uno de los tratamientos aplicados. Para el caso de los recubrimientos monocapa de 1 [d] de envejecimiento depositado por dip coating, se obtuvieron valores que no llegan a alcanzar 70° , ya que el bajo grado de hidrólisis y condensación de este sol hace que la red sea muy hidrofílica. Inicialmente, para el recubrimiento base se consiguió un ángulo de contacto $56,6^\circ$ (Figura 20-a)), que tuvo un leve aumento con la implementación del pretratamiento por grabado químico llegando a un ángulo de $67,6^\circ$ para el grabado realizado por 5 [min] lo que demuestra un efecto positivo de la rugosidad obtenida. No obstante, para 10[min] el ángulo decae a $61,0^\circ$, posiblemente debido a que el grado de rugosidad para este último tiempo de ataque es tan elevado que el recubrimiento tiende a depositarse en las regiones de mayor profundidad dejando zonas superficiales parcialmente desprotegidas.

Al incrementar el tiempo de envejecimiento y el número de capas empleando el mismo método de deposición, se puede observar inicialmente un aumento significativo en el ángulo obtenido para el recubrimiento base ($80,8^\circ$), ya que en este caso el recubrimiento es de mayor espesor y además logra una mejor cobertura. A pesar de esto, con cada tiempo de ataque se evidenció una caída en el valor del ángulo de contacto (Figura 20-b)) lo que representa mayor grado de humectabilidad. Este comportamiento es atribuido a que, la mayor viscosidad del sol sumada al aumento en el espesor por el número de capas, no son adecuados para este método de deposición, ya que tiende a acumularse en algunas zonas de la superficie y con el incremento en el tiempo de ataque (mayor rugosidad) presenta problemas para adaptarse a la morfología del material generando tensiones que pueden provocar agrietamiento. Es necesario resaltar que no se presenta la medición para la superficie atacada por 10 [min] y posteriormente recubierta, ya que

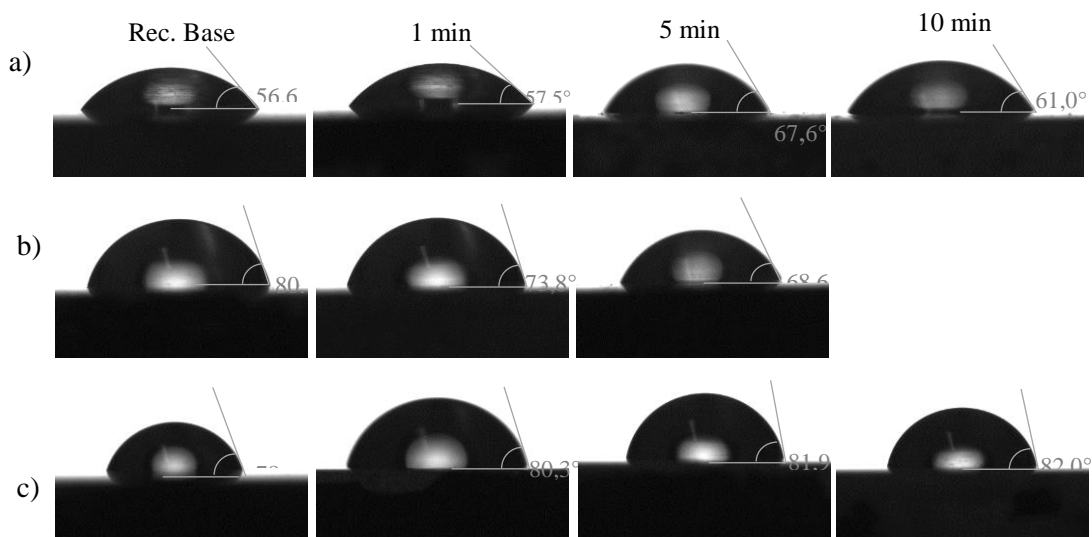
los resultados obtenidos no fueron confiables debido a las características heterogéneas del recubrimiento.

Con respecto al spray coating (Figura 20-c)), se consiguió un ángulo de $78,7^\circ$ para el recubrimiento base, valor que fue aumentando ligeramente con cada tiempo de ataque empleado, alcanzando valores de $80,3^\circ$, $81,9^\circ$ y $82,0^\circ$ para 1,5 y 10 [min] de ataque, respectivamente. Este comportamiento se debe a que el aumento en el espesor del recubrimiento mediante spray coating logra que el material no se vea afectado por los defectos superficiales y además presente una mejor deposición evitando que se genere agrietamiento en el recubrimiento.

Finalmente, es importante resaltar que los resultados obtenidos mediante la medición de ángulo de contacto son coherentes con lo observado en los ensayos electroquímicos.

Figura 20

a) Recubrimiento monocapa dip-coating de 1 día de envejecimiento, b) Recubrimiento bicapa dip-coating de 3 días de envejecimiento, c) Recubrimiento monocapa spray-coating de 3 días de envejecimiento



5. Conclusiones

La aleación AA7075 presenta dos tipos de fases intermetálicas secundarias en su matriz, las cuales afectan negativamente al comportamiento frente a la corrosión del material generando procesos de corrosión migrogalvánicos que provocan la inestabilidad del material al entrar en contacto con el medio salino.

El pretratamiento químico aplicado sobre la aleación permite la disolución de partículas de naturaleza anódica generando un cambio en la morfología de la superficie que incrementa la rugosidad y provoca la aparición de orificios. En este sentido, a medida que se incrementa el tiempo y la temperatura de ataque disminuye la actividad electroquímica del material dando lugar a una superficie más noble.

Los recubrimientos depositados brindan un mejor grado de protección en solución salina con la implementación del pretratamiento químico, demostrando una disminución de la densidad de corriente respecto al recubrimiento base y la aleación sin ningún tratamiento. Particularmente, los recubrimientos depositados por spray coating presentaron mayor resistencia contra la corrosión al aparecer una zona de protección que logra mantener su estado superficial durante el tiempo de inmersión.

El aumento en el tiempo de envejecimiento y el número de capas afectó el comportamiento electroquímico y de humectabilidad del recubrimiento depositado por dip coating debido a que el grado de viscosidad obtenido genera problemas de adaptabilidad al acumularse en algunas zonas, lo que puede provocar agrietamiento de la barrera protectora con el aumento en la rugosidad de la superficie.

El grabado químico previo a la deposición de la barrera protectora logra disminuir las propiedades de humectabilidad de la superficie aumentando el ángulo de contacto obtenido con el incremento en el tiempo de ataque. Específicamente, las películas depositadas por spray lograron aumentar significativamente este parámetro respecto a la aleación base, siendo esta condición la que se acerca más a una propiedad de hidrofobicidad con un ángulo de 82° .

6. Recomendaciones

Analizar las condiciones del grabado, implementando distintas concentraciones y tiempos de inmersión en las soluciones de ataque que favorezca la obtención de superficies limpias al aumentar la temperatura de inmersión, y poder aprovechar sus mejores propiedades electroquímicas.

Con el fin de complementar este estudio, se plantea la modificación de la síntesis del recubrimiento con el propósito de alcanzar las propiedades de superhidrofobicidad en el material a través del uso de compuestos que permitan reducir la energía superficial.

Evaluar el comportamiento hielofóbico y a la radiación UV de los sistemas diseñados, así como la realización de ensayos de corrosión por tiempos de inmersión más prolongados para comprender el mecanismo de degradación de los recubrimientos y las propiedades alcanzadas con el grabado químico.

Referencias Bibliográficas

- Aeronautica Civil de Colombia. (n.d.). Estadísticas Operacionales. Retrieved May 4, 2021, from <https://www.aerocivil.gov.co/atencion/estadisticas-de-las-actividades-aeronauticas/Paginas/estadisticas-operacionales.aspx>
- Antonini, C., Innocenti, M., Horn, T., Marengo, M., & Amirfazli, A. (2011). Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Regions Science and Technology*, 67(1–2), 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.006>
- ASTM Standard. (2015). E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 07(Reapproved 2015), 1–22.
- ASTM Standards. (2012). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements. ASTM Standards, i(Reapproved 2010), 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0003-14R19.2>
- Chen, S. Y., Huang, C. Y., & Lin, C. S. (2021). Microstructure inhomogeneity of the constituent particles of 7075-T6 aluminum alloy after alkaline cleaning and desmutting. *Corrosion Science*, 184(October 2020), 109354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109354>
- Chen, X., Liu, Z., Lin, M., Ning, A., & Zeng, S. (2012). Enhanced fatigue crack propagation resistance in an Al-Zn-Mg-Cu alloy by retrogression and reaging treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21(11), 2345–2353. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0169-4>
- Corsi, S. R., Geis, S. W., Loyo-Rosales, J. E., Rice, C. P., Sheesley, R. J., Failey, G. G., & Cancilla, D. A. (2006). Characterization of aircraft deicer and anti-icer components and toxicity in

- airport snowbanks and snowmelt runoff. *Environmental Science and Technology*, 40(10), 3195–3202. <https://doi.org/10.1021/es052028m>
- Czernkovich, N. (2004). *Understanding In-Flight Icing*. Transport Canada Aviation Safety Seminar, 1–21.
- De Pauw, D., & Dolatabadi, A. (2017). Effect of superhydrophobic coating on the anti-icing and deicing of an airfoil. *Journal of Aircraft*, 54(2), 490–499. <https://doi.org/10.2514/1.C033828>
- Esmailirad, A., Rukosuyev, M. V., Jun, M. B. G., & van Veggel, F. C. J. M. (2016). A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable super-hydrophobic aluminum alloy surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 285, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.023>
- Freeman, A. I., Surridge, B. W. J., Matthews, M., Stewart, M., & Haygarth, P. M. (2015). Understanding and managing de-icer contamination of airport surface waters: A synthesis and future perspectives. *Environmental Technology and Innovation*, 3, 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.01.001>
- Hernández Barrios, C. A., Hernández Eugenio, L. M., Coy Echeverría, A. E., Duarte Peñaranda, N. Z., Peña Ballesteros, D. Y., & Abrante, F. V. (2014). Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. *Iteckne*, 10(2). <https://doi.org/10.15332/iteckne.v10i2.403>
- Huang, X., Tepylo, N., Pommier-Budinger, V., Budinger, M., Bonaccorso, E., Villedieu, P., & Bennani, L. (2019). A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid

- coating/active ice protection system for aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 105(July 2018), 74–97. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2019.01.002>
- Jin, Z., Cai, C., Hashimoto, T., Yuan, Y., Kang, D. H., Hunter, J., & Zhou, X. (2020). Alkaline etching and desmutting of aluminium alloy: The behaviour of Mg₂Si particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155834>
- Kim, J. H., Mirzaei, A., Kim, H. W., & Kim, S. S. (2018). Realization of superhydrophobic aluminum surfaces with novel micro-terrace nano-leaf hierarchical structure. *Applied Surface Science*, 451(April), 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.187>
- Kunst, S. R., Cardoso, H. R. P., Oliveira, C. T., Santana, J. A., Sarmiento, V. H. V., Muller, I. L., & Malfatti, C. F. (2014). Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science*, 298, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.182>
- Lomga, J., Varshney, P., Nanda, D., Satapathy, M., Mohapatra, S. S., & Kumar, A. (2017). Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning and anti-fogging properties for aluminium surfaces. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.243>
- Lourenço, J. C., Faria, M. I. S. T., Robin, A., Prisco, L. P., & Puccini, M. C. (2015). Influence of process parameters on localized corrosion of AA7075 alloy during the production of aeronautic components. *Materials and Corrosion*, 66(12), 1498–1503. <https://doi.org/10.1002/maco.201508402>
- Lourenço, Júlio Cesar, Robin, A. L. M., Faria, M. I. S. T., Prisco, L. P., Puccini, M. C., & de Oliveira, L. D. (2019). Corrosion behavior of AA7075-T73 aluminum alloy during

- machining of aeronautical components. *Materials Research*, 22(4), 3–9.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0218>
- Lynch, F. T., & Khodadoust, A. (2001). Effects of ice accretions on aircraft aerodynamics. *Progress in Aerospace Sciences*, 37(8), 669–767. [https://doi.org/10.1016/S0376-0421\(01\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0376-0421(01)00018-5)
- Maintenance, F. O. R., Airport, O. F., & Program, C. (2015). Federal Aviation Administration Flight in Icing Conditions, U.S. Department of Transportation. Advisory Circular No 91-74B.
- María Luisa Rojas Cervantes. (2015). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. [https://books.google.com.co/books?id=F-OkjCUfe0MC&pg=PT14&dq=etapas+del+proceso+sol+gel&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiU0ovq8onMAhXEGx4KHVmiAkIQ6AEIHZAB#v=onepage&q=etapas del proceso sol gel&f=false](https://books.google.com.co/books?id=F-OkjCUfe0MC&pg=PT14&dq=etapas+del+proceso+sol+gel&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiU0ovq8onMAhXEGx4KHVmiAkIQ6AEIHZAB#v=onepage&q=etapas%20del%20proceso%20sol%20gel&f=false)
- McNeill, K. S., & Cancilla, D. A. (2009). Detection of triazole deicing additives in soil samples from airports with low, mid, and large volume aircraft deicing activities. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(3), 265–269.
<https://doi.org/10.1007/s00128-008-9626-z>
- Moffitt, C. E., Wieliczka, D. M., & Yasuda, H. K. (2001). An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning. In *Surface and Coatings Technology* (Vol. 137).
- Nieves, C., Remolina, E. N., Hernández, C. A., Rueda, L. M., Coy, A. E., & Viejo, F. (2017). Síntesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos

- híbridos Sol-Gel base TEOS/MPS sobre la aleación AA2050-T8. *Revista de Metalurgia*, 53(4), 1–12. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.106>
- Parent, O., & Ilinca, A. (2011). Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review. *Cold Regions Science and Technology*, 65(1), 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.01.005>
- Piscitelli, F., Tescione, F., Mazzola, L., Bruno, G., & Lavorgna, M. (2019). On a simplified method to produce hydrophobic coatings for aeronautical applications. *Applied Surface Science*, 472, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.062>
- Rodič, P., Iskra, J., & Milošev, I. (2014). A hybrid organic-inorganic sol-gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison's solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(1), 90–103. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3278-8>
- Rondon, A. (2018). DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS MULTICAPA BARRERA- BIOVIDRIO BASE TEOS-GPTMS CON ADICIÓN DE CALCIO COMO ELEMENTO MODIFICADOR DE RED SOBRE EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L.
- Saleema, N., Farzaneh, M., Paynter, R. W., & Sarkar, D. K. (2011). Prevention of ice accretion on aluminum surfaces by enhancing their hydrophobic properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*. <https://doi.org/10.1163/016942410X508064>
- Sumit Barthwal, S. L. (2019). Robust and Chemically Stable Superhydrophobic Aluminum-Alloy Surface with Enhanced Corrosion-Resistance Properties.pdf.
- Susoff, M., Siegmann, K., Pfaffenroth, C., & Hirayama, M. (2013). Evaluation of icephobic coatings - Screening of different coatings and influence of roughness. *Applied Surface Science*, 282, 870–879. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.073>

- Teknika. (n.d.). ALUMINIO AERONÁUTICO. Retrieved May 4, 2021, from <https://www.teknika4.com/es/aluminio-7075>
- Utyaganova, V., Filippov, A., Tarasov, S., Shamarin, N., Gurianov, D., Vorontsov, A., Chumaevskii, A., Fortuna, S., Savchenko, N., Rubtsov, V., & Kolubaev, E. (2021). Characterization of AA7075/AA5356 gradient transition zone in an electron beam wire-feed additive manufactured sample. *Materials Characterization*, 172(November 2020), 110867. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110867>
- Jin, Z., Cai, C., Hashimoto, T., Yuan, Y., Kang, D. H., Hunter, J., & Zhou, X. (2020). Alkaline etching and desmutting of aluminium alloy: The behaviour of Mg₂Si particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155834>
- Moffitt, C. E., Wieliczka, D. M., & Yasuda, H. K. (2001). An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning. In *Surface and Coatings Technology* (Vol. 137).
- Tiringer, U., Kovač, J., & Milošev, I. (2017). Effects of mechanical and chemical pre-treatments on the morphology and composition of surfaces of aluminium alloys 7075-T6 and 2024-T3. *Corrosion Science*, 119, 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.018>
- Wu, X., Silberschmidt, V. V., Hu, Z. T., & Chen, Z. (2019). When superhydrophobic coatings are icephobic: Role of surface topology. *Surface and Coatings Technology*, 358(August 2018), 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.039>
- Zhang, Y., Yu, X., Wu, H., & Wu, J. (2012). Facile fabrication of superhydrophobic nanostructures on aluminum foils with controlled-condensation and delayed-icing effects. *Applied Surface Science*, 258(20), 8253–8257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.032>

Zheng, S., Li, C., Fu, Q., Hu, W., Xiang, T., Wang, Q., Du, M., Liu, X., & Chen, Z. (2016). Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications. *Materials and Design*, 93, 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.155>

Ápndice

Ápndice A. Caracterización microestructural del recubrimiento base monocapa de 1 día de envejecimiento

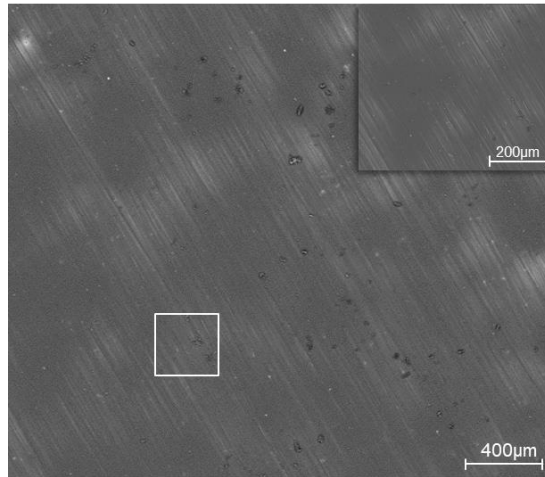


Figura A1. Micrografía electrónica de la superficie de AA7075 con recubrimiento monocapa de 1 día de envejecimiento.