

**Estudio del carácter hidrofóbico de recubrimientos de níquel modificados  
químicamente**

**Juan Pablo Arciniegas Sanabria, Pierre Anthony Bruges Barrios**

**Trabajo de grado, modalidad: proyecto de investigación para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**director:**

**Sergio Ismael Blanco Vásquez**

**Doctor en Ingeniería**



**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Bucaramanga**

**2019**

### **Dedicatoria**

*Este logro va dedicado a Dios, porque a pesar de las adversidades me has ayudado a cumplir diferentes metas que me he propuesto a lo largo de mi vida.*

*A mis padres Rafael Arciniegas y Olga Sanabria por darme la vida, dedicarme amor, por creer en mí, por todo el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida y que gracias a eso me siento feliz y me siento orgulloso de ellos.*

*A mi novia Leidy Marcela Rueda por compartir a mi lado 9 años de relación en los cuales me sigue brindando su amor, cariño, dedicación, apoyo, comprensión, por siempre creer en mí a pesar de las circunstancias, ayudarme a que podemos lograr lo que a veces creemos imposible y hacerme sentir como un hombre muy afortunado.*

*A mis hermanos Oscar Andrés y Cristian Julián por las diferentes historias que hemos pasado y comprender lo importante que es para mí el estudio.*

*A mi amigo Pierre por ofrecerme una grandiosa amistad, vivir diferentes historias, por confiar en mí, y enseñarme a que se puede soñar cada vez más lejos.*

**JUAN ARCINIEGAS**

**Dedicatoria**

*A mis padres Hortensia Barrios y Pedro Bruges, por su esfuerzo y apoyo incondicional durante esta etapa e incluso toda mi vida, para guiarme con sus consejos a ser un buen profesional y ser humano.*

*A mi amigo Juan Arciniegas con quien compartí gran parte de mi carrera y fue un excelente compañero de equipo a lo largo de la universidad.*

*A el Profesor Sergio Blanco y Viviana Guiza por sus consejos y amistad más allá de lo académico.*

*A mis compañeros José Jiménez, Andrés Quintana, Steven Duran, Carlos Restrepo, Tania Castellanos, Michael Rojas, Melissa Rodríguez, entre muchos otros, por brindarme su amistad, gratas experiencias que siempre recordare.*

*Por último, pero no menos importante a Dios por darme entendimiento a pesar de las adversidades y a mí mismo por no dejar que nada me desvié de mis objetivos.*

**PIERRE BRUGES**

### **Agradecimientos**

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander por acogernos durante estos 5 años de formación profesional.

A nuestro director Sergio Blanco, por sus enseñanzas, apoyo y orientación en la realización de este proyecto.

A los técnicos Sergio González y Domingo Carreño por su buena actitud, colaboración y disponibilidad ya que siempre estuvieron para ayudarnos durante todo el proceso.

A todos los miembros del grupo de investigación (GIBIM) y del semillero de recubrimientos multifuncionales.

Al Laboratorio de Electroquímica y su director Ángel Meléndez por su ayuda en la medición de ángulos de contacto.

Al laboratorio de Microscopia Electrónica y su microscopista Carlos Villareal por su colaboración en las tomas de micrografías.

A todos los integrantes de la escuela de Ingeniería metalúrgica por sus conocimientos, enseñanzas y buenos valores.

**Tabla de Contenido**

Introducción .....	16
1 Objetivos .....	17
1.1 Objetivo general.....	17
1.2 Objetivos específicos .....	17
2 Fundamentación teórica y antecedentes.....	18
2.1 Estructuras Hidrofóbicas.....	18
2.2 Electrodeposición con control de morfología geométrica .....	18
2.3 Electrodeposición con estructuras jerárquicas .....	19
2.4 Recubrimiento con modificación química .....	19
3 Metodología experimental .....	20
3.1 Preparación de muestras, electrolito y pruebas preliminares.....	21
3.2 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto.....	23
3.3 Caracterización morfológica y electroquímica del recubrimiento.....	23
4 Resultados y discusión.....	25
4.1 Voltamperometría Cíclica.....	25
4.2 Deposición Potenciostática .....	26
4.3 Análisis del tiempo de deposición .....	27
4.4 Análisis de la granulometría sobre el recubrimiento. ....	27
4.5 Temperatura de la deposición potenciostática. ....	28
4.6 Implementación de la agitación .....	28
4.7 Evolución de hidrógeno en el recubrimiento. ....	29
4.8 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto.....	29
4.8.1 Modificación superficial .....	29
4.8.2 Temperatura de modificación .....	32

4.8.3 Oxidación Superficial .....	33
4.8.4 Temperatura de oxidación.....	34
4.8.5 Oxidación y modificación.....	34
4.9 Caracterización morfológica y electroquímica .....	35
4.9.1 Caracterización morfológica.....	35
4.9.2 Caracterización electroquímica.....	37
5. Conclusiones .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
6. Recomendaciones .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Referencias bibliográficas.....	43
Apéndices .....	45

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Concentración de los electrolitos de trabajo para las pruebas de electrodeposición ..	21
Tabla 2. Parámetros para la deposición potencioestática de recubrimientos.....	22
Tabla 3. Parámetros para la modificación superficial.....	23
Tabla 4. Ensayos electroquímicos en las probetas en base a las diferentes condiciones.....	24
Tabla 5. Potenciales de trabajo para la deposición potencioestática. ....	27
Tabla 6. Variación del ángulo de contacto vs al tiempo, a 1.25% wt de mod y 10 min.....	31
Tabla 7. Comparación valores obtenidos para diferentes condiciones en las voltametrías de barrido lineal .....	39
Tabla 8. Conversión de los potenciales iniciales de reducción.....	45
Tabla 9. Pureza reactivos de trabajo. ....	47
Tabla 10. Relación t vs n para hallar la medida del 95% cofidencia. ....	51

**Lista de Figuras**

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental. ....	20
Figura 2. Representación esquemática del montaje empleado, a) Electrodo de trabajo, b) Electrodo de referencia Ag/AgCl, c) Electrodo auxiliar de grafito, d) Polo a tierra. ....	22
Figura 3. Voltametrías Cíclicas a una velocidad de 50 mV/s de ambas soluciones de níquel especificadas en la tabla 1. ....	26
Figura 4. Cronoamperogramas y estereoscopías de recubrimiento de níquel en solución 1, a) - 950 mV, b) - 900 mV, ....	27
Figura 5. Cronoamperogramas y estereoscopías de recubrimiento de níquel en solución 2, a) - 1100mV, b) - 1050 mV, c) -1000mV. ....	27
Figura 6. Cronoamperogramas a diferentes tipos de desbaste. ....	28
Figura 7. Muestra la variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo después de realizada la modificación superficial a diferentes concentraciones de ácido esteárico y tiempos de modificación, a) 10 min, b) 20 min. ....	30
Figura 8. EDS para la muestra con recubrimiento y modificación. ....	31
Figura 9. Influencia de la temperatura de modificación a una concentración de 1.25%wt sobre el ángulo de contacto. ....	32
Figura 10. Esquema de una gota de agua sobre la diferente topografía de una superficie a) jerárquica 1er orden, b) Jerárquica de 2do orden. ....	33
Figura 11. Diagramas de Pourbaix del sistema Ni- H <sub>2</sub> O a 25°C realizado ....	33
Figura 12. Variación del ángulo de contacto con el tiempo con una oxidación a 1M de KOH a 50°C. ....	34
Figura 13. Gráficos de variación del ángulo de contacto en función a la temperatura de oxidación, a) T.amb, b) 50 °C. ....	34

Figura 14.Ángulo de contacto vs tiempo a una concentración de 1 M KOH a 50°C y 1 %wt de ácido esteárico como modificador superficial. ....	35
Figura 15.Micrografías de la superficie del recubrimiento, a) recubrimiento de Níquel, b) Recubrimiento con oxidación química, c) Recubrimiento con tratamiento de modificación,.	36
Figura 16. Diagrama de Nyquist para diferentes tipos de recubrimiento. ....	38
Figura 17. Curvas de polarización para diferentes recubrimientos.....	38
Figura 18. Diagramas de Pourbaix a 25°C en agua de a) Níquel, b) Hierro. ....	45
Figura 19.a) Montaje experimental para procedimientos de deposición en acero b) Sistema utilizado para la realización de voltametrías cíclicas c) Montaje experimental para ensayos de cronoamperometrías.....	46
Figura 20.Curva de polarización para la obtención de parámetros $E_{corr}$ , $i_{corr}$ y pendiente anódica. ....	48
Figura 21.Micrografía acero recubierto y modificado con una magnificación de 10000X.....	50

**Lista de Apéndice**

<b>Apéndice A.</b> Explicación de la selección del Cu para las voltametrías cíclicas por medio del diagrama de Pourbaix. ....	39
<b>Apéndice B.</b> Montaje experimental del proceso de deposición potencioestática.....	40
<b>Apéndice C.</b> Cálculos de las soluciones de trabajo .....	40
<b>Apéndice D.</b> Cálculo de $E_{corr}$ , $I_{corr}$ , Pendiente anódica en las condiciones de trabajo establecidas en base a la Norma ASTM G5 - 14.....	42
<b>Apéndice E.</b> Cálculo del tamaño de grano promedio en base a la norma ASTM E112-96 por método de Heyn.....	43

### Resumen

**TÍTULO:** ESTUDIO DEL CARÁCTER HIDROFÓBICO DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL MODIFICADOS QUÍMICAMENTE\*

**AUTORES:** JUAN PABLO ARCINIEGAS SANABRIA, PIERRE ANTHONY BRUGES BARRIOS\*\*

**PALABRAS CLAVES:** ELECTRODEPOSICIÓN, HIDROFOBICIDAD, MODIFICACIÓN QUÍMICA, ÁNGULO DE CONTACTO, RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

#### DESCRIPCIÓN:

En la ingeniería de superficies, la hidrofobicidad de los materiales ha sido considerado como un factor clave de estudio, puesto que esta propiedad limita el contacto de la superficie con el medio ambiente y ayuda a disminuir la corrosión en los materiales, ya que conlleva a generar grandes pérdidas económicas y estructurales.

A raíz de esto se decidió desarrollar un estudio de la resistencia a la corrosión y el carácter hidrofóbico de recubrimientos de níquel modificados químicamente. Para esto se realizaron voltametrías cíclicas con el propósito de definir un potencial de trabajo adecuado para lograr la reducción del níquel.

Una vez obtenido dicho potencial se realizó cronoamperometrías variando tiempo de deposición y temperatura. Con el fin de obtener recubrimientos homogéneos que más adelante se modificaron superficialmente. El modificar la superficie del material permitió alcanzar características hidrofóbicas que se evaluaron mediante técnicas de SEM y Angulo de contacto

Con este procedimiento se logró obtener recubrimientos con un ángulo de contacto de 146 grados. Adicionalmente, por medio de la evaluación electroquímica, se confirmó que al aplicar el recubrimiento se redujo la velocidad de corrosión del metal base. Estos resultados proporcionan apoyo a la premisa de que se puede realizar recubrimientos hidrofóbicos por un método económico, que genere un recubrimiento de carácter hidrofóbico, adherente y estable electroquímicamente.

\*Proyecto de Grado (modalidad investigación)

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr.Sergio Ismael Blanco Vázquez.

**Abstract****TITLE:** STUDY OF HYDROPHOBIC CHARACTER IN NICKEL COATINGS

MODIFIED CHEMICALLY \*

**AUTHORS:** JUAN PABLO ARCINIEGAS SANABRIA, PIERRE ANTHONY BRUGES BARRIOS\*\***KEY WORDS:** ELECTRODEPOSITION, HIDROPHOBICITY, CHEMICAL MODIFIC, CONTACT ANGLE, CORROSION RESISTANCE.**DESCRIPTION:**

According to surfaces engineering, hydrophobicity of materials has been considered as one study key feature, since this property restricts the contact between the surface and the environment, and it helps to reduce corrosion in materials as this gives rise to great structural and economic losses.

Consequently, it was decided to undertake a study about the corrosion resistance and the hydrophobic nature of nickel coatings modified chemically. For that purpose, cyclic voltammetry was carried out in two solutions, in order to define an adequate working potential to achieve the nickel reduction.

Once such potential was obtained, potentiostatic depositions were carried out varying the deposition time and the granulometry of the sandpaper used for roughing, in order to obtain homogeneous coatings. Once obtained the working solution and the best conditions of deposition, the samples were oxidized in a KOH solution at 50 °C for 60 minutes, to finally modify them superficially via immersion in a solution of ethanol and stearic acid. To modify the material surface allowed to achieve the hydrophobic characteristics that were evaluated through SEM and contact angle techniques.

With this methodology, coatings were obtained with a 146° contact angle. Additionally, through electrochemical techniques such as Open Circuit Potential (OCP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Linear Scanning Voltammetry (LSV), was possible to confirm that applying the coating reduced the corrosion rate on the base metal. These results provide support premise that it is feasible to develop hydrophobic coatings via an economical method, which results in a coating of hydrophobic nature, adherent and electrochemically stable.

\* Degree Project (research mode).

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Dr. Sergio Ismael Blanco Vásquez.

### **Introducción**

En la actualidad el deterioro de materiales constituye una de las mayores problemáticas a nivel mundial, generando en ciertos países pérdidas anuales equivalentes aproximadamente al 5% del PBI (Tafur, Lastra, Herrera & Arroyave, 2016). Dichas pérdidas se ven reflejadas en la detención de las operaciones industriales y los elevados costos de mantenimiento. Incluso, la corrosión de los materiales puede ocasionar pérdidas irremediables como vidas humanas o afectación del medio ambiente. A causa de esto, se utilizan distintos métodos para mitigar la corrosión tales como son recubrimientos, inhibidores, protección catódica, entre otros.

En este sentido, al ser los recubrimientos una herramienta versátil debido a su disponibilidad y usos en diversos compuestos, se acude a su uso en aceros al carbono, que a pesar de tener buenas propiedades mecánicas su estabilidad electroquímica se ve comprometida con el medio, provocando así la pérdida de material.

La hidrofobicidad está completamente ligada a la rugosidad de la superficie, en base a esto se han empleado métodos en laboratorio tales como deposición química de vapor (CVD), grabado de plasma, Deposición capa a capa (LBL), entre otras, con el fin de generar esta característica. Dichos métodos brindan superficies de alta calidad, pero a un elevado costo, específicamente en maquinaria, además de una producción a baja escala debido al tamaño del equipo. Por tal motivo se ha acudido al uso de la electrodeposición.

En base a lo expuesto, el propósito del presente trabajo de grado es crear superficies hidrofóbicas mediante técnicas de deposición, oxidación y modificación superficial de un recubrimiento de Níquel electrodepositado sobre varillas de acero AISI SAE 1020, con el fin de cumplir los requerimientos de resistencia a la corrosión e hidrofobicidad mediante una técnica de bajo costo.

## 1 Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Estudiar el carácter hidrofóbico de recubrimientos de níquel modificados químicamente.

### 1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar electroquímicamente recubrimientos de níquel y modificar su morfología superficial mediante procesos químicos.
- Caracterizar fisicoquímicamente los recubrimientos obtenidos mediante SEM-EDS y medición del ángulo de contacto.
- Caracterizar electroquímicamente la estabilidad de los recubrimientos en soluciones salinas mediante técnicas de potencial de circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría lineal.

## 2 Fundamentación teórica y antecedentes

### 2.1 Estructuras Hidrofóbicas

La morfología superficial es un parámetro determinante para un recubrimiento hidrofóbico, por esta razón, hoy en día existen diversos estudios relacionados con recubrimientos bioinspirados en la superficie de las plantas. Un fenómeno conocido como efecto loto, provoca propiedades de auto limpieza junto a superficies superhidrofóbicas gracias a su jerarquía micro – nanométrica, logrando como resultado ángulos de contacto superiores a  $150^\circ$  (Khorsand, Raeissi & Ashrafizadeh, 2014).

Existen diferentes modelos presentados por Cassie-Baxter y Wenzel, donde argumentan que la presencia de aire en la interfaz gota-superficie está ligada a la morfología, la cual se asocia directamente con la rugosidad, provocando así una menor interacción entre fases (Zhang, Yang, Chen, Liu, Zhang & Li, 2015).

Los modelos mencionados anteriormente pueden presentar morfologías con distintas geometrías tales como pilares cónicos, pilares cuadrados, esferas, entre otras. Las implementaciones de los modelos hidrofóbicos se veían restringidos al desconocer las dimensiones reales de la topografía superficial (Milne & Amirfazli , 2012).; sin embargo, la creación del Microscopio Electrónica de Barrido (SEM) permite analizar las superficies de una forma real.

### 2.2 Electrodeposición con control de morfología geométrica

La realización de recubrimientos con una morfología geométrica definida ayuda a disminuir la interacción entre un fluido y su superficie. En los procesos de deposición potenciostática de níquel existen estudios donde se observa como la variación en la concentración de compuestos tales como NaCl,  $H_3BO_3$  en conjunto con una densidad de corriente aplicada, logran una

morfología de pilares cónicos con ángulos de contacto máximo de  $158 \pm 3^\circ$  (Lee, Jung & Ko, 2016)

### **2.3 Electrodeposición con estructuras jerárquicas**

Las estructuras jerárquicas es un término usado para referirse a los niveles de morfología que existen en una superficie, en el caso de las superficies hidrofóbicas se tienen en consideración una variación conocida como segundo orden jerárquico (micro -nanométrica) en los modelos de Cassie Baxter y Wenzel (Hejazi, Moghadam, Rohatgi & Nosonovsky, 2014 ). Esto inspiró la elaboración de recubrimientos de níquel con dicho tipo de estructura jerárquica. Variando parámetros como la densidad de corriente y el tiempo, sin realizar una modificación posterior se alcanzó un ángulo de contacto de  $155.7 \pm 0.6^\circ$  con una gota de  $4 \mu\text{L}$  obteniendo así un aumento del  $5.3 \pm 2^\circ$  con el segundo orden jerárquico aplicado (Khorsand, Raeissi, & Ashrafizadeh, 2014).

### **2.4 Recubrimiento con modificación química**

Se ha desarrollado métodos sencillos y amigable con el ambiente para la obtención de recubrimientos de níquel hidrofóbicos por medio de deposición potenciostática. La deposición en conjunto con un pretratamiento superficial en una solución de sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) junto a un modificador superficial como el ácido esteárico permiten la obtención de un ángulo de contacto máximo igual a  $154.4^\circ$  (Tan, J., Hao, J., An, Z., & Liu, C, 2017).

### 3 Metodología experimental

El procedimiento experimental se dividió en cinco etapas fundamentales: i) Preparación de muestras a partir de varillas de acero AISI SAE 1020, de electrolitos y realización de pruebas preliminares; ii) Electrodeposición; iii) Oxidación química, modificación superficial y análisis ángulo de contacto; iv) Caracterización morfológica del recubrimiento y v) Caracterización electroquímica. La figura 1 muestra el procedimiento experimental seguido:

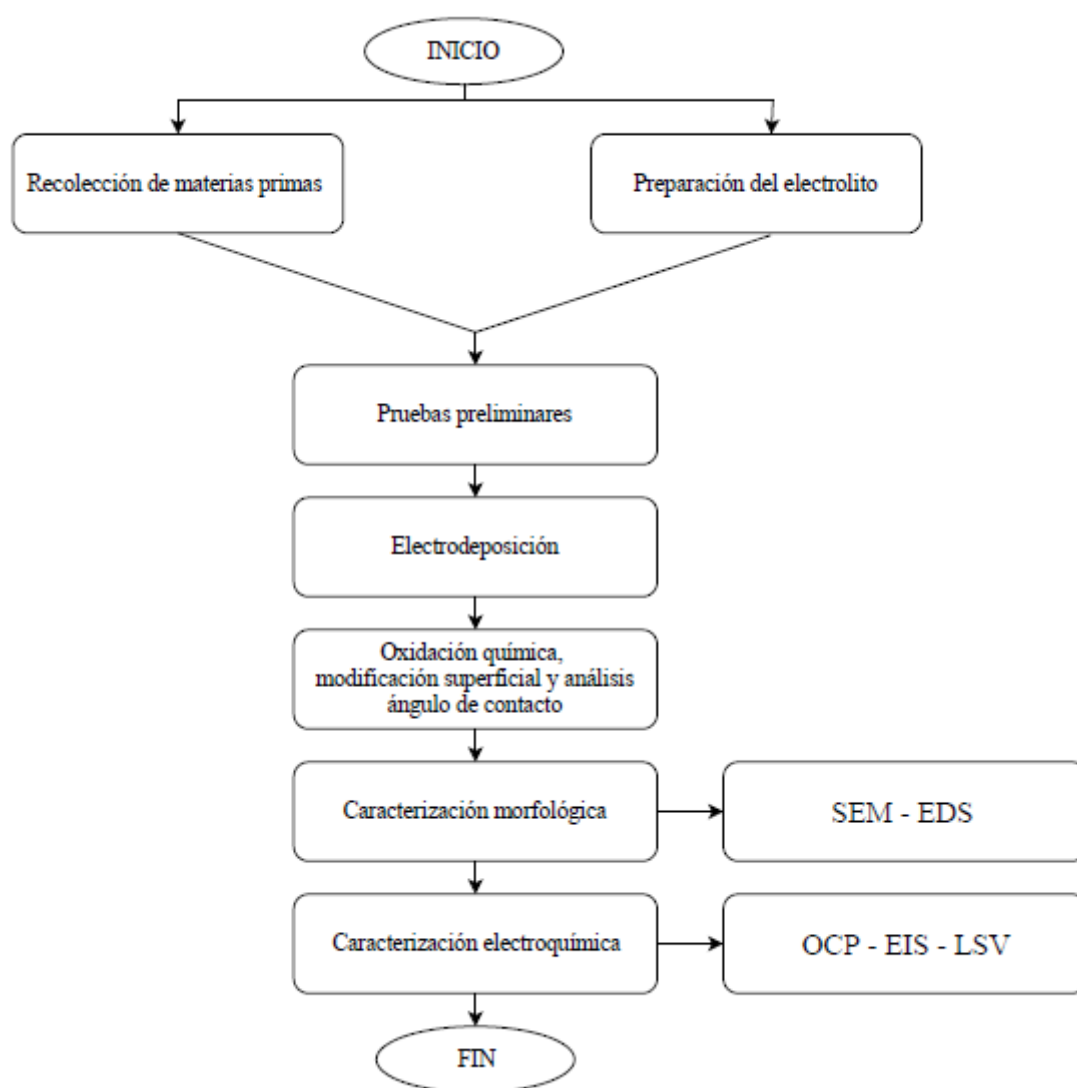


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

### 3.1 Preparación de muestras, electrolito y pruebas preliminares

Las muestras a electro-depositar fueron tomadas de una varilla de acero AISI SAE 1020. Se cortaron cilindros con dimensiones de 1cm de espesor y 1.27 cm de diámetro. Las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio a granulometrías de No.600; No.1200. Posteriormente se soldó cada muestra a un alambre de cobre calibre 12 por medio de soldadura con estaño, con el fin de mejorar el contacto eléctrico. Luego, se sumergieron las muestras en un recipiente con etanol dentro de un baño de ultrasonido por 10 minutos para eliminar cualquier residuo que afecte la adhesión del recubrimiento. Por último, se aisló la superficie de metal sobrante con el propósito de establecer un área de estudio.

Inicialmente se realizaron dos electrolitos diferentes en base de cloruro de Níquel Hexahidratado ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) y ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), cuya composición se muestra en la tabla 1. Uno de estos electrolitos contenía sulfato de Níquel Hexahidratado ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) para observar la influencia de dicho reactivo en el pH de la solución. Estas condiciones fueron seleccionadas tras consultar diferentes investigaciones. Para la solución 1 (Schlesinger & Paunovic,2011) y solución 2 (Chen, Tian, Hu & Li,2013). Cabe resaltar que no se utilizaron aditivos en los electrolitos para evitar posibles interferencias en pasos posteriores.

Tabla 1.

*Concentración de los electrolitos de trabajo para las pruebas de electrodeposición*

Solución	pH	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$H_3BO_3$	Unidades
1	$1.72 \pm 0.13$	0.856	0.126	0.485	mol/L
		225	30	30	g/L
2	$3.70 \pm 0.07$	-	0.500	0.300	mol/L
		-	118.825	18.575	g/L

La voltametría es un ensayo que consiste en la aplicación de un barrido de potencial en un rango definido, con el fin de estudiar los procesos de oxidación y reducción dentro del sistema. Se realizaron voltametrías cíclicas como prueba preliminar para cada una de las soluciones con el equipo Autolab PGSTAT-101 sobre alambres de cobre calibre 12 para analizar los

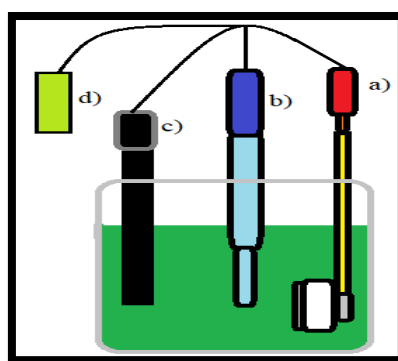
potenciales de reducción sin presencia de óxidos del hierro, resultados que se analizan en el Apéndice A. Las voltametrías se llevaron a cabo a diferentes velocidades de barrido (10-20-30-40-50 mV/s) para escoger un rango de potencial de trabajo adecuado, en el cual, se evite la evolución de burbujas de hidrogeno.

Los primeros recubrimientos se realizaron en una celda electroquímica que contenía un electrodo de referencia Ag/AgCl, barra de grafito como electrodo auxiliar y alambres de cobre con sección transversal de  $0.033 \text{ cm}^2$  esquematizado en la figura 2 para ambas soluciones. Posteriormente, se estudió la deposición potencioestática aplicando diferentes parámetros mostrados en la tabla 2.

Tabla 2.

*Parámetros para la deposición potencioestática de recubrimientos.*

Parámetros	Solución 1	Solución 2	Unidades
Potencial	-850 ; -900 ; -950	-1000 ; -1050 ; -1100	mV
Tiempo	600 - 1800	600 - 1800	Seg
Desbaste	600 ; 1200	600 ; 1200	-
Temperatura	30	30	°C
Agitación	500	300	Rpm



*Figura 2.* Representación esquemática del montaje empleado, a) Electrodo de trabajo, b) Electrodo de referencia Ag/AgCl, c) Electrodo auxiliar de grafito, d) Polo a tierra.

Una vez obtenidas las mejores condiciones de trabajo se implementaron las probetas de acero AISI SAE 1020 como electrodos. Representación real del montaje experimental en el Apéndice B.

### 3.2 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto.

Una vez escogidos los parámetros de electrodeposición y la solución de trabajo adecuada se realizó un proceso de oxidación química, a partir de una solución de KOH 1 M y agua desionizada, variando la temperatura del baño entre 25 – 50 °C durante 60 min. Con el propósito de generar óxidos estables en la superficie del recubrimiento.

Obtenidas las mejores condiciones de electrodeposición y oxidación química se efectuó la modificación superficial a partir de una solución de ácido esteárico en etanol a diferentes condiciones (Tan, Hao, An & Liu, 2017) mostradas en la tabla 3.

Tabla 3.

*Parámetros para la modificación superficial.*

Parámetros	Solución 2	Unidades
Concentración	0.25 ; 0.50 ; 0.65 ; 1 ; 1.25	%wt
Tiempo	10 ; 20	Min
Temperatura	T.amb ; 50	°C

Finalizado las etapas anteriores se procede a medir los ángulos de contacto usando el equipo Dataphysics OCA 15 EC, con la finalidad de llevar un control del proceso en la obtención de una superficie hidrofóbica. Se realizaron mediciones a las distintas superficies obtenidas analizando la relación entre el ángulo de contacto de los diferentes ensayos en función del tiempo.

### 3.3 Caracterización morfológica y electroquímica del recubrimiento.

Las muestras fueron analizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX) para determinar la morfología y composición de los recubrimientos de níquel.

Por último, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos en un potenciostato/galvanostato Gamry 750, usando un electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo auxiliar de grafito y como

electrodos de trabajo probetas de acero 1020 a las condiciones mostradas en la tabla 4, en una solución de 3.5 %wt de NaCl.

Tabla 4.

*Ensayos electroquímicos en las probetas en base a las diferentes condiciones.*

Muestra	Acero desnudo	Recubrimiento de Niquel	Oxidación Química	Modificación Superficial
1	✓			
2	✓	✓		
3	✓	✓	✓	
4	✓	✓	✓	✓

Las pruebas de OCP se llevaron a cabo por 1 hora, seguidas del EIS con la aplicación de un potencial periódico de  $\pm 10$  mV respecto al OCP, una frecuencia de 100000 hasta 0.01 Hz y para culminar se realizó la prueba de LSV con un potencial aplicado de -30 mV hasta 1000 mV con respecto al OCP.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Voltamperometría Cíclica

Con el objetivo de estudiar la reducción electroquímica del níquel sin tener la interferencia de la posible oxidación del electrodo de acero, se evaluaron las dos soluciones utilizando electrodos de cobre, cuyo potencial de oxidación es más positivo que el acero. Se llevaron a cabo pruebas de voltametrías cíclicas en las dos soluciones correspondientes a la tabla 1. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 3, en ambos casos los ensayos se realizaron teniendo como potencial inicial  $-350 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , evitando así la posible oxidación del electrodo de cobre. Para las dos soluciones se visualiza que la reducción de níquel inicia a diferentes potenciales, presentándose a  $-780 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  para la solución 1 y a  $-658 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  para la solución 2. Esta diferencia en la respuesta observada por las dos soluciones puede estar relacionada con la movilidad de los iones presentes en solución, al tener la solución 2 una menor concentración de ácido bórico, se tienen menos iones productos de su disociación, y por ende una menor contribución a la fuerza iónica, favoreciendo entonces el transporte de los iones de níquel por efecto del campo eléctrico. En la figura 3 se observa una diferencia entre las dos curvas, en la cual, la curva correspondiente a la solución 1 presenta mayor ruido que la curva dos, esto se debe a que este electrolito es más ácido y por lo tanto se favorece la reacción de evolución de hidrógeno, donde la formación, crecimiento y desprendimiento de burbujas de  $\text{H}_2$  en la superficie del electrodo genera un cambio del área electroquímicamente activa afectando así la señal de respuesta. Considerando estos factores se definieron los rangos de potencial para evaluar la electrodeposición potencioestática, de tal forma que el rango de trabajo definido para la solución 1 va desde  $-850 \text{ mV}$  hasta  $-950 \text{ mV}$ , mientras que la solución 2 va desde  $-1000 \text{ mV}$  hasta  $-1100 \text{ mV}$ . Se presentan las siguientes reacciones presentes en el proceso:

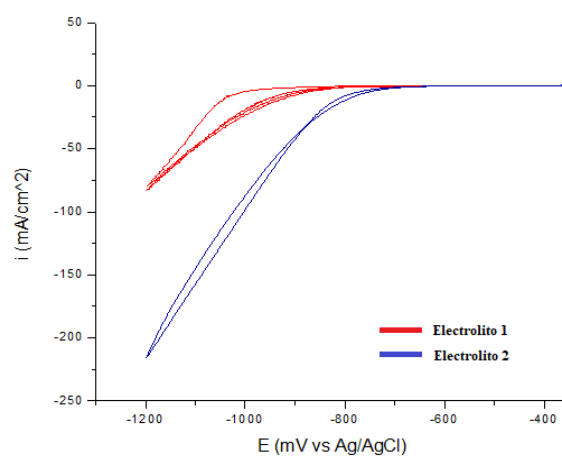
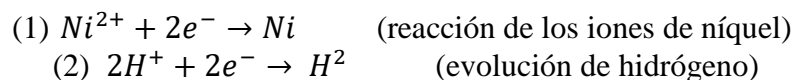


Figura 3. Voltametrías Cíclicas a una velocidad de 50 mV/s de ambas soluciones de níquel especificadas en la tabla 1.

#### 4.2 Deposición Potenciostática

Inicialmente se utilizaron los rangos de potencial de trabajo obtenidos en la sección anterior para cada una de las soluciones, con el propósito de efectuar ensayos de deposición potenciostática de níquel en cobre, con una variación de potencial cada -50 mV como se muestra en la tabla 5. La figura 4 corresponde a electrodeposiciones de níquel realizadas en la solución 1 a un tiempo de 600 segundos y granulometría No.600; en la cual, se observa que a -850mV y -900 mV los depósitos presentan homogeneidad, mientras que a -950 mV se observan porosidades (cuadrantes rojos); por consiguiente, se escoge un potencial de -900 mV para la solución 1 como potencial de trabajo, debido a que necesitara un menor tiempo de deposición con respecto al potencial de -850 mV. Por otro lado, la figura 5 corresponde a los recubrimientos realizados en la solución 2, tomando como referencia lo explicado anteriormente se seleccionó -1000mV como potencial de trabajo.

Tabla 5.

Potenciales de trabajo para la deposición potenciostática.

Solución	Potencial 1	Potencial 2	Potencial 3	Unidades
1	-850	-900	-950	mV
2	-1000	-1050	-1100	mV

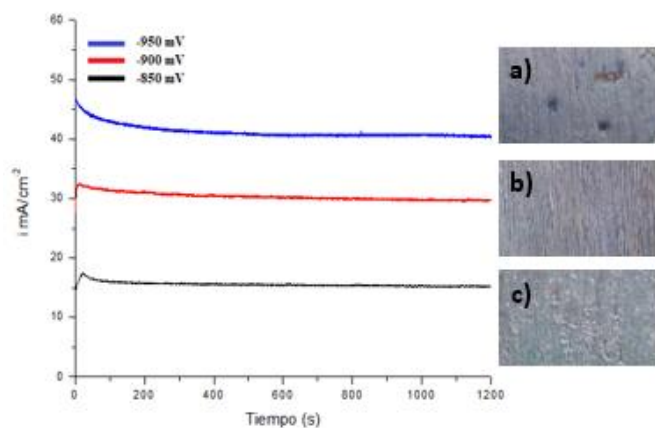


Figura 4. Cronoamperogramas y estereoscopías de recubrimiento de níquel en solución 1, a) -950 mV, b) -900 mV,

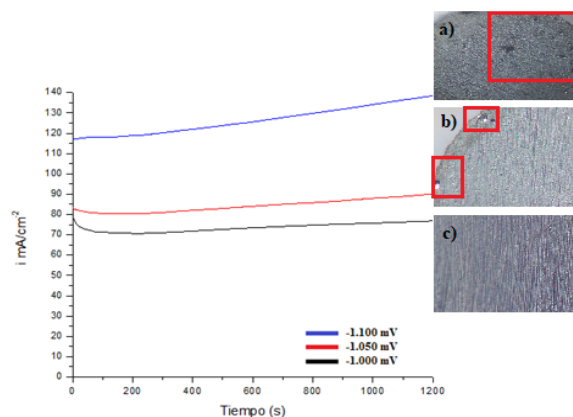


Figura 5. Cronoamperogramas y estereoscopías de recubrimiento de níquel en solución 2, a) -1100mV, b) -1050 mV, c) -1000mV.

### 4.3 Análisis del tiempo de deposición

Una vez determinados los posibles potenciales para realizar la electrodeposición se inició el estudio sobre electrodos de acero, evitando los potenciales donde este podría oxidarse. El tiempo de deposición es un factor importante para garantizar que toda la superficie del acero presente un recubrimiento homogéneo, por consiguiente, se hicieron depósitos en acero a tiempos de 10, 20 y 30 minutos respectivamente, con el potencial definido en el inciso anterior para ambos electrolitos. Obteniéndose en los dos casos que realizando la deposición durante 10 minutos el recubrimiento no cubre de forma homogénea la superficie del electrodo, y a 30 minutos se observaban proyecciones tridimensionales del depósito, por lo tanto, se eligió un tiempo de 20 minutos para los ensayos que se realizaron a continuación.

### 4.4 Análisis de la granulometría sobre el recubrimiento.

En la figura 6 se observa la respuesta cronoamperométrica obtenida al depositar potenciostáticamente níquel sobre electrodos de acero utilizando la solución 1, variando la

rugosidad del electrodo. Esta variación se realizó modificando la granulometría del papel de lijado utilizado para el acabado final, por lo cual se utilizó papel No.600 y No.1200. De lo anterior, la figura 6 presenta una leve variación en la densidad de corriente, siendo que a mayor granulometría se presenta un aumento en la densidad de corriente, debido a que el área real del acero desbastado es menor a granulometrías de lija mayor.

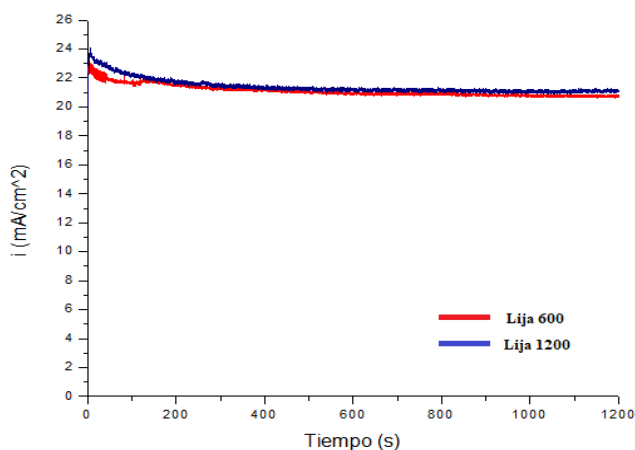


Figura 6. Cronoamperogramas a diferentes tipos de desbaste.

Por otra parte, se presenta una zona en donde la densidad de corriente permanece constante durante un periodo de tiempo, lo cual es un indicativo que el crecimiento del recubrimiento se presenta de forma homogénea. Sin embargo, se eligió la granulometría No.1200 como parámetro de trabajo puesto que la superficie recubierta presenta una menor cantidad de poros generados por la evolución de hidrogeno.

#### 4.5 Temperatura de la deposición potenciostática.

Para evitar una variación generada por la temperatura externa del sistema se implementó una plancha de calentamiento marca AREC Ref. F20510011 para mantener la temperatura constante a 30°C durante el proceso de deposición.

#### 4.6 Implementación de la agitación

Para disminuir la adherencia de burbujas generadas por la reacción de evolución de hidrógeno en la superficie del acero durante el proceso de electrodeposición se consideró como solución

implementar agitación como se muestra en la tabla 2, con el fin de facilitar el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno.

#### **4.7 Evolución de hidrógeno en el recubrimiento.**

El principal inconveniente presentado en el proceso de electrodeposición de níquel utilizando soluciones ácidas corresponde a la evolución de hidrógeno, la cual puede aislar parte de la superficie del acero con respecto al electrolito, provocando como resultado un recubrimiento no homogéneo; pese a que se mitigó la cantidad de poros en los recubrimientos generados por la solución 1 con las variables explicadas anteriormente, un pH de  $1.72 \pm 0.13$  no es favorable para realizar este tipo de procedimientos, por lo que cual se estableció la solución 2 como la mejor alternativa para las pruebas posteriores puesto que genera recubrimientos con una mínima cantidad de poros.

#### **4.8 Oxidación química, modificación superficial y ángulo de contacto.**

**4.8.1 Modificación superficial.** Con el objetivo de determinar el efecto del tratamiento con ácido esteárico en la hidrofobicidad del niquelado se evaluó la variación del ángulo después de realizar el tratamiento. Se estudió el efecto al variar la concentración del ácido esteárico entre 0.25 y 1.25 % en peso y el tiempo de tratamiento de modificación, 10 minutos (figura 7.a) y 20 minutos (figura 7.b). Una vez modificadas las superficies niqueladas se estudió la variación del ángulo de contacto durante 30 días

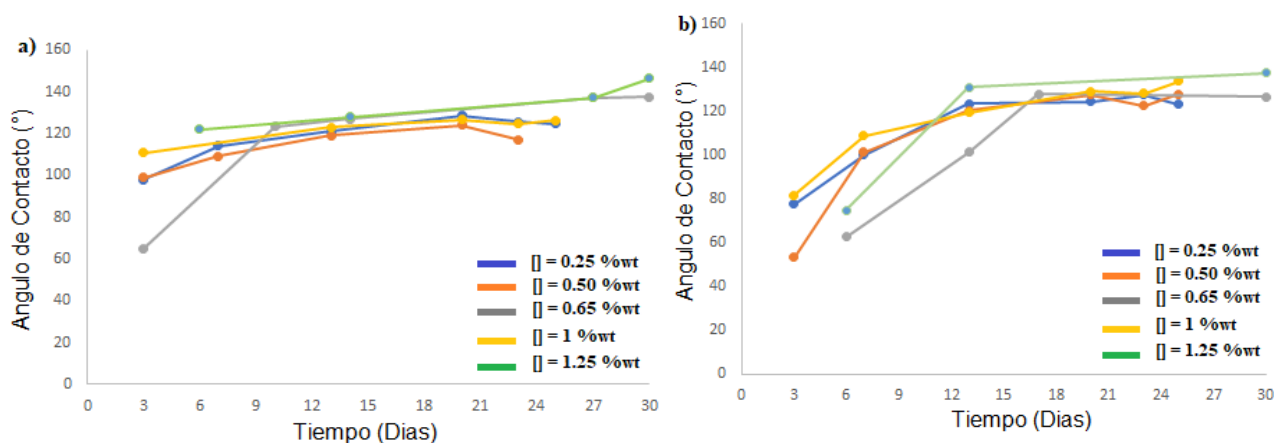




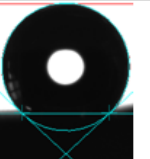

Figura 7. Muestra la variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo después de realizada la modificación superficial a diferentes concentraciones de ácido esteárico y tiempos de modificación, a) 10 min, b) 20 min.

De la figura 7 se observa una tendencia al crecimiento de ángulo de contacto con el transcurso de los días. Además, se presenta un carácter más hidrofóbico tras un breve periodo de tiempo (6 días) en probetas modificadas a un tiempo de 10 minutos con respecto a las de 20 minutos.

Por otro lado, se obtuvieron los mejores resultados a aproximadamente 30 días de realizada la modificación, a una concentración de 1.25 %wt de ácido esteárico para ambos tiempos de modificación, siendo  $146.3^\circ$  el valor máximo de ángulo de contacto a 10 minutos de inmersión como se muestra en la tabla 6. Esta mejoría de la hidrofobicidad del recubrimiento en el transcurso de los días puede estar relacionada con una posible modificación de los óxidos superficiales por efecto del medioambiente, estas variaciones que podrían ser negativas en un recubrimiento convencional mejoran las características esperadas del recubrimiento modificado.

Tabla 6.

Variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo, a 1.25%wt de modificador y 10 min.

Ángulo de contacto	122.05°	128°	137.3	146.3
Figura de la gota sobre la superficie				
Días	6	14	27	30

Nota: Realizadas con un  $\mu\text{L}$  de agua

Asimismo, se puede atribuir dicha mejoría a la presencia de carbono y oxígeno mostrados en la figura 8. Puesto que el ácido Esteárico da paso a la formación de enlaces tipo  $\text{CH}_3$  Y  $\text{CH}_2$  ((Tan, Hao, An & Liu , 2017)) los cuales al ser provenientes del ácido graso (Acido esteárico) se adhieren a la superficie del níquel formando una estructura jerárquica (Hu, Zen, Gong & Deng , 2009) la cual incrementa el carácter hidrofóbico del recubrimiento.

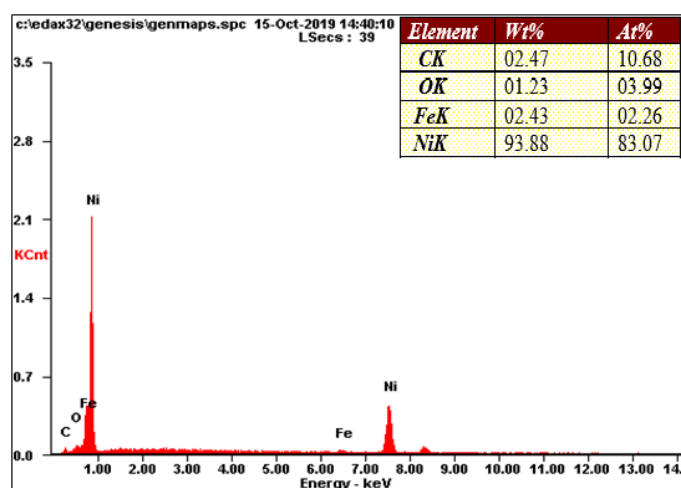
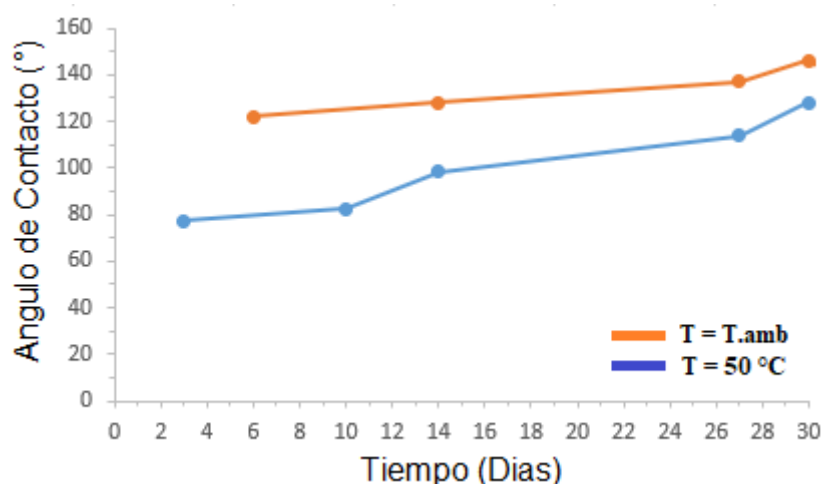


Figura 8.EDS para la muestra con recubrimiento y modificación.

**4.8.2 Temperatura de modificación.** Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de modificación se analizó la variación del ángulo de contacto al realizar el tratamiento a 50°C, obteniendo como resultado la figura 9, en la cual, se observa un aumento en el ángulo de contacto con el pasar del tiempo, logrando inicialmente un ángulo hidrofílico que después de 15 días se convirtió en hidrofóbico, no obstante, el máximo ángulo alcanzado a los 30 días fue de 128.5°, por lo tanto, se considera que la mejor condición de modificación ocurre a temperatura ambiente. Esta disminución del ángulo de contacto con el aumento de la temperatura posiblemente esté relacionada con una variación en el equilibrio superficial entre las especies solubles y las especies estables en el depósito, incrementándose la disolución de las especies y disminuyendo la estabilidad de los productos que dan la topografía hidrofóbica.



*Figura 9.* Influencia de la temperatura de modificación a una concentración de 1.25% wt sobre el ángulo de contacto.

El modelo de Cassie Baxter ilustrado en la figura 10, donde 10.a) representa una gota de agua sobre una superficie con topografía no homogénea y espacios de aire en la interfaz líquido- sólido mientras 10.b) indica el mismo modelo con la adición de una estructura jerárquica de 2do orden que aumenta el carácter hidrofóbico.

En base a lo expuesto, pudo suceder que el aumento de la temperatura generara la disolución de especies que formaban dicha estructura ocasionando así una disminución del ángulo de contacto obtenido como se muestra en la figura 9.

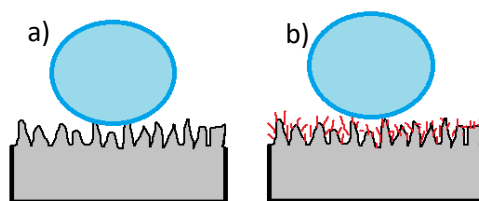


Figura 10. Esquema de una gota de agua sobre la diferente topografía de una superficie a) jerárquica 1er orden, b) Jerárquica de 2do orden.

**4.8.3 Oxidación Superficial.** Otra manera de modificar la topografía superficial de los recubrimientos de níquel es realizar un proceso de oxidación controlada en soluciones básicas como se menciona en la sección 4.3. El medio oxidante se realizó en un 1M de KOH diluido en agua desionizada, obteniendo un pH de 14 como se muestra en la ecuación (6).

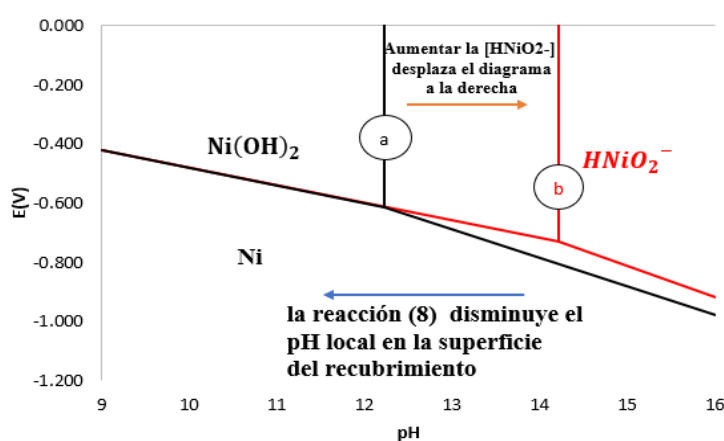
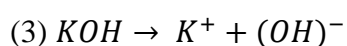


Figura 11. Diagramas de Pourbaix del sistema Ni- H<sub>2</sub>O a 25°C realizado a) [HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>] = 1 \* 10<sup>-6</sup> M, b) [HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>] = 1 \* 10<sup>-4</sup> M



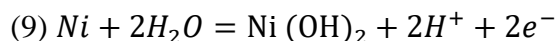
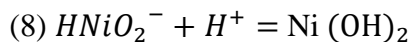
$$(4) pH = 14 - pOH = 14 - \log[(OH)^-]$$

$$(5) pH = 14 - \log [1M] = 14$$

$$(6) pH \text{ (solución oxidante)} = 14$$

La figura 11 muestra el desplazamiento del diagrama de Pourbaix al presentarse la reacción de disociación del recubrimiento de níquel como se ilustra en la ecuación (4) en la cual se obtiene iones de HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> y protones de hidrogeno, estos iones provocan una disminución del pH local de la superficie del recubrimiento, por otro lado el aumento de los iones de HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup> provoca un desplazamiento de las líneas de equilibrio entre dos especies hacia la derecha; lo

anterior a un pH de 14 se genera la obtención de hidróxido de níquel  $\text{Ni(OH)}_2$  generados por la ecuación (8) y (9) .



**4.8.4 Temperatura de oxidación.** Se fijó una condición de  $50^\circ\text{C}$  para el ensayo de solo oxidación debido a que los ángulos de contacto obtenidos aumentaron desde un carácter hidrofílico a hidrofóbico con el pasar del tiempo como se muestra en la figura 12.

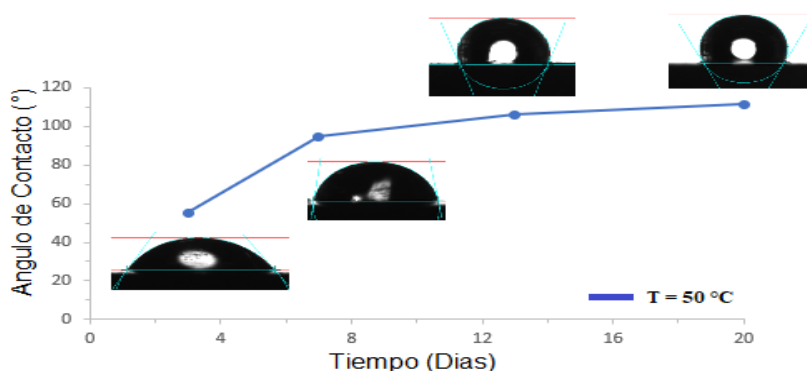


Figura 12. Variación del ángulo de contacto con el tiempo con una oxidación a 1M de KOH a  $50^\circ\text{C}$ .

**4.8.5 Oxidación y modificación.** Posteriormente se observó la influencia del proceso de oxidación con los parámetros mostrados en la sección 4.3 a diferentes concentraciones de modificación como se muestra en la figura 13.

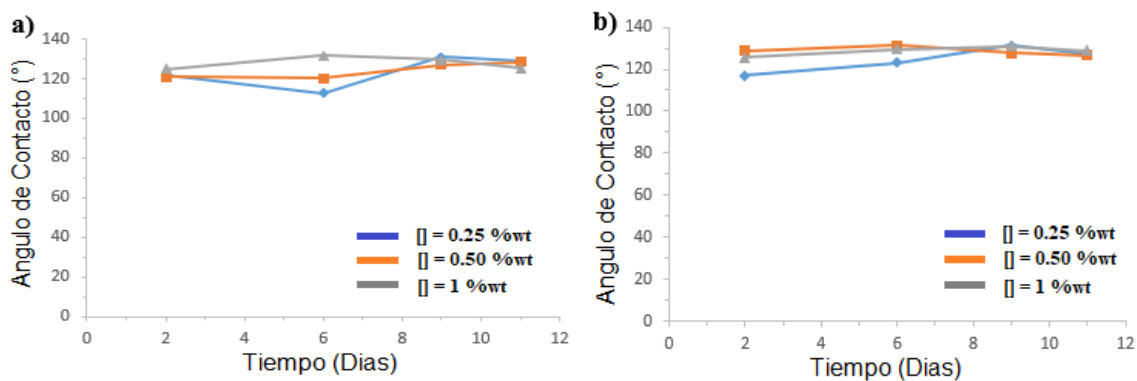


Figura 13. Gráficos de variación del ángulo de contacto en función a la temperatura de oxidación, a) T.amb, b)  $50^\circ\text{C}$ .

En la figura 13 se observa que el proceso de oxidación genera que en pocos días las superficies de las probetas presenten características hidrofóbicas. Cabe resaltar que la oxidación con KOH disminuye el carácter hidrofóbico generado al modificar con del ácido esteérico, no obstante, genera una estabilidad hidrofóbica constante con el tiempo, la cual es una característica de interés para la fabricación de recubrimientos anticorrosivos.

En base a la sección anterior y la figura 13.b) se escogió como concentración de modificación 1% wt la cual presenta un ángulo de contacto con características hidrofóbicas estables, como se muestra en la figura 14. El valor medido de ángulo de contacto estable es de  $128.81^\circ \pm 2.26^\circ$ .

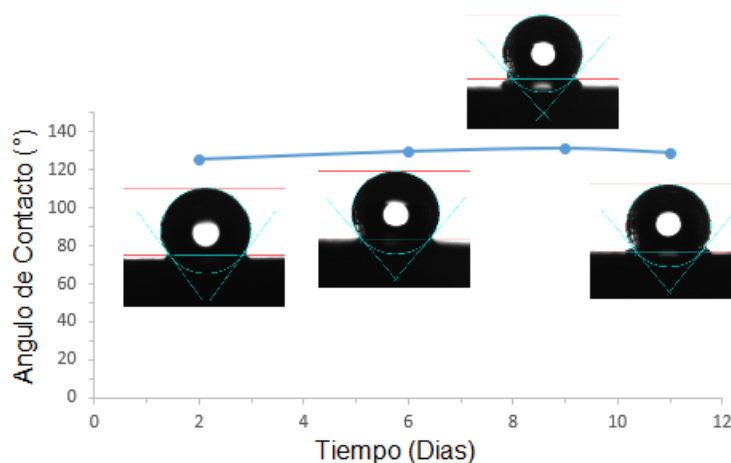


Figura 14. Ángulo de contacto vs tiempo a una concentración de 1 M KOH a 50°C y 1 % wt de ácido esteérico como modificador superficial.

#### 4.9 Caracterización morfológica y electroquímica

**4.9.1 Caracterización morfológica.** Las distintas micrografías presentadas en la figura 15 muestran una superficie homogénea a lo largo de toda la superficie a pesar de presentar variaciones en las condiciones de trabajo. La figura 15.b) comparada con 15.a) presento una disolución del recubrimiento de Ni a 500x. Además, se presenta una transformación en los granos del recubrimiento observando granos irregulares lo cual pudo ocurrir debido a la formación de hidróxido de Níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) (Sección 5.8.3) generando una disminución de la tensión superficial y por ende el aumento en el carácter hidrofóbico. La figura 15.c) presenta una morfología geométrica parecido a granos agudos con un tamaño menor a los exhibidos en

la figura 15.a) pudiendo inferir que el recubrimiento presenta una estructura jerárquica, la cual favorece la acumulación de espacios vacíos en la interfaz sólido-líquido como se explica en la (sección 5.8.2). Por último, la combinación de oxidación con modificación superficial presenta una topografía más homogénea, puesto que la oxidación contribuye a la generación de una superficie con poco crecimiento tridimensional comparada con las demás condiciones. No obstante, se mantiene una morfología de granos irregulares con tamaño variable que contribuye a la premisa de obtener una superficie homogénea, pero con topografía irregular que generan un carácter hidrofóbico en la totalidad de la superficie.

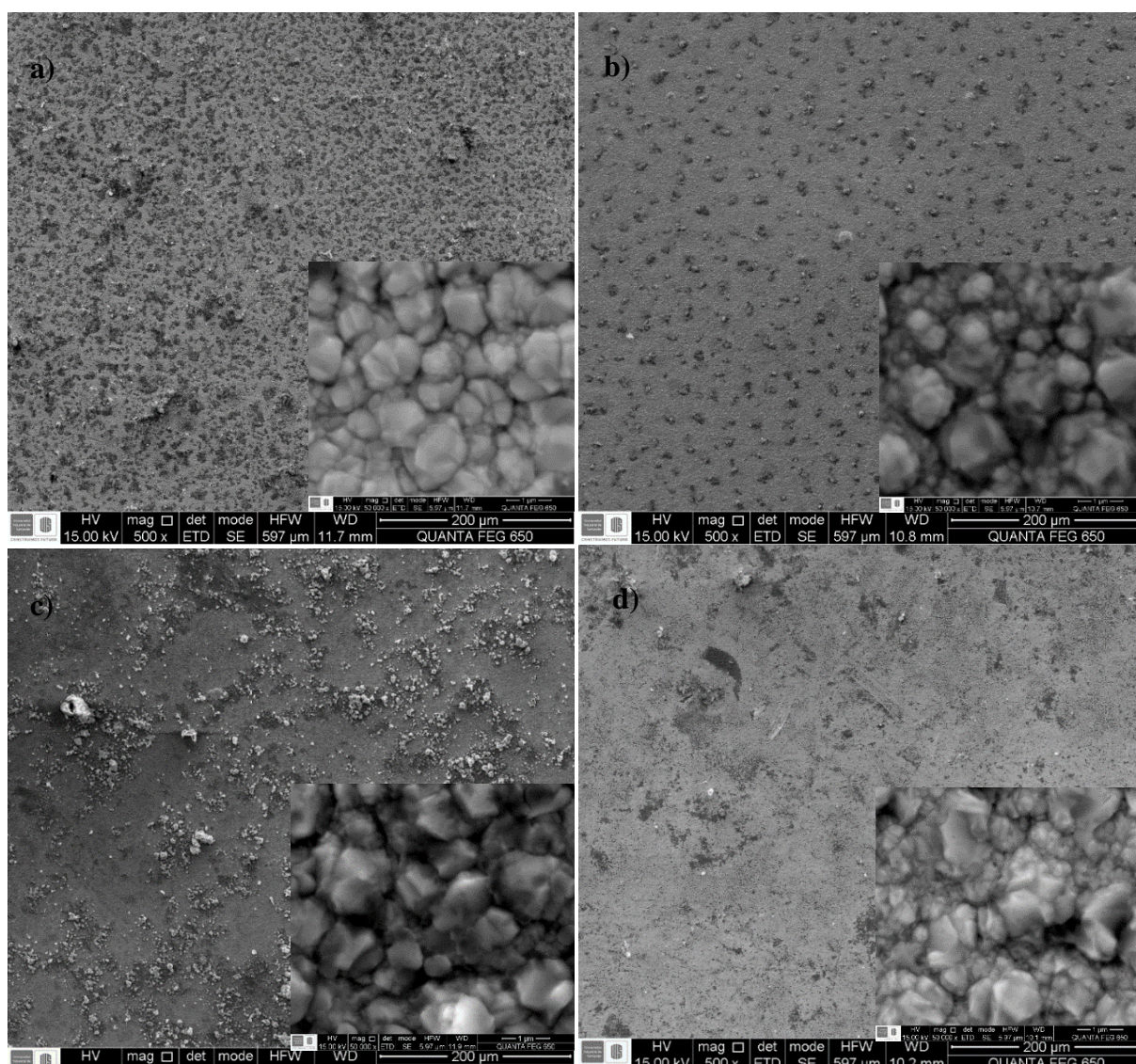


Figura 15. Micrografías de la superficie del recubrimiento, a) Solo recubrimiento de Níquel, b) Recubrimiento con oxidación química, c) Recubrimiento con tratamiento de modificación, d) Recubrimiento oxidado y modificado.

**4.9.2 Caracterización electroquímica.** Habiendo establecido cada uno de los mejores parámetros para la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos se procedió a la realización de la caracterización electroquímica. Inicialmente se buscó conocer la estabilidad electroquímica de los electrodos recubiertos al ser sumergidos en una solución de NaCl 3.5%, por lo que se realizó la medición del potencial a circuito abierto (OCP) en las condiciones mencionadas en la sección 4.4, con el propósito de conocer el potencial de equilibrio en los diferentes tipos de recubrimientos.

Paso siguiente se evaluaron los recubrimientos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En la figura 16 se muestra el diagrama de Nyquist, donde se presentan los resultados correspondientes a los recubrimientos modificados, comparados con el acero niquelado sin ningún tratamiento adicional. Considerando que los recubrimientos cubren homogéneamente la superficie del electrodo y que los tratamientos de modificación y oxidación conllevan a un cambio en la morfología y topografía de la superficie, se puede interpretar el resultado obtenido como la respuesta de un sistema multicapa. En el caso del acero niquelado (curva negra, figura 16) la proyección del semicírculo obtenido en el eje  $Z'$  cruza el eje en  $2200 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , siendo esta la resistencia total del sistema [acero+ niquelado]. Este valor es aproximadamente 6 veces mayor que el correspondiente al acero desnudo (Hernández, Blanco & Coy, 2017), comprobando la cobertura del niquelado y el efecto barrera de esta capa. Este valor aumentó 4 veces al tratar el recubrimiento con el proceso de oxidación en KOH, obteniéndose una resistencia total de  $9000 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  al proyectar el semicírculo sobre el eje x. Esta diferencia se relaciona con dos características del recubrimiento, primero al aumentar la hidrofobicidad del recubrimiento se dificulta su mojado y por lo tanto el proceso corrosivo, adicionalmente, la capa de óxido estable actúa como barrera retardando el movimiento de especies activas entre el metal y el electrolito además de reducir la

conductividad electrónica por su condición aislante. Finalmente, para el recubrimiento oxidado en KOH y modificado en ácido esteárico (curva azul) se obtiene un aumento de la resistencia total de más de 10 veces en comparación con el niquelado sin modificar, y más de 60 veces que la obtenida para el acero desnudo, alcanzando un valor de  $22500 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , evidenciando su carácter protector y la estabilidad del recubrimiento durante la realización del experimento.

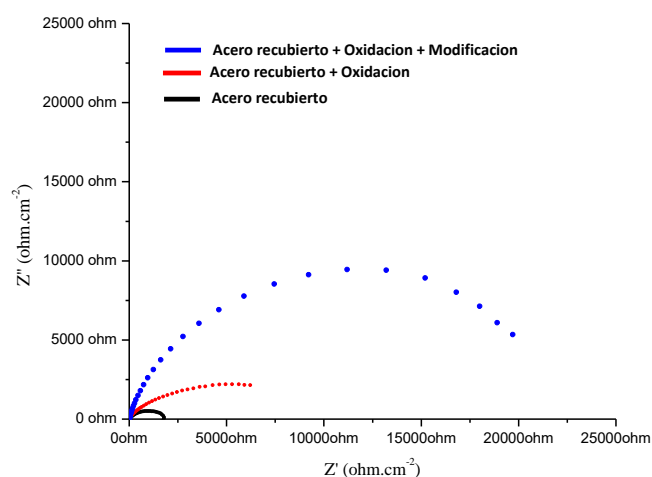


Figura 16. Diagrama de Nyquist para diferentes tipos de recubrimiento.

Por último, se obtuvieron las curvas de polarización mostradas en la figura 17, donde se observa un aumento en el potencial de corrosión a medida que se presenta la oxidación y modificación superficial sobre el recubrimiento.

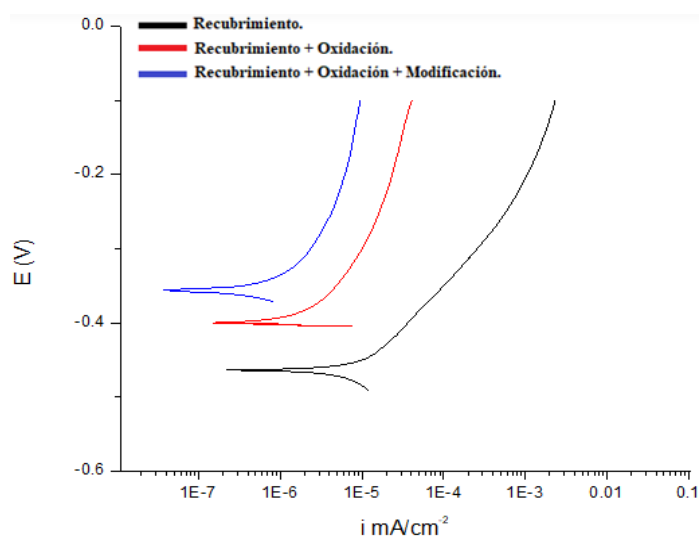


Figura 17. Curvas de polarización para diferentes recubrimientos.

En base a los gráficos se encuentra la corriente anódica y curva de Tafel anódica, las cuales se obtienen de trazar una recta tangente sobre cada una de las curvas de polarización como se muestra en el Apéndice D.

Tomando como referencia que los recubrimientos presentan óxidos en la superficie solo se evalúa la rama anódica, debido a que evaluar la rama catódica implicaría la degradación del recubrimiento, generando así que este pierda sus características protectoras.

Comparando los valores obtenidos en la tabla 7, se puede inferir que los recubrimientos obtenidos presentan un control mixto debido a que los valores obtenidos por la pendiente anódica no corresponden a el valor de 59 mV/década para el movimiento de 2 electrones presente en los elementos de interés como se muestra en las ecuaciones de la sección 3.1. Además, tomando como referencia la pendiente de Tafel de un acero desnudo (74.35 mV/década), junto a la relación que a mayor pendiente de Tafel menor es el número de electrones, se puede atribuir que el aplicar las variaciones de nuestros recubrimientos se obtiene una mejoría en la resistencia a la corrosión debido a la disminución de electrones transferidos, por consiguiente, el sustrato se encuentra protegido.

Tabla 7.

*Comparación valores obtenidos para diferentes condiciones en las voltametrías de barrido lineal*

Muestra	E.corr [mV]	icorr [mA/cm <sup>2</sup> ]	Pendiente Anódica [mV/década]	R.Tot [Ω · cm <sup>-2</sup> ]
Acero + Ni	-464	8.00E-06	94	2200
Acero + Ni + Oxi.	-392	1.00E-06	83	9000
Acero + Ni + Oxi. + Mod.	-354	7.00E-07	122	22500

## 5 Conclusiones

Se realizaron recubrimientos de níquel con carácter hidrofóbico sobre un acero AISI SAE 1020 por medio de deposiciones potencioestáticas, oxidaciones químicas y un tratamiento de modificación superficial. Con el fin de comprender los mejores parámetros para alcanzar el mayor ángulo de contacto, el cual, se presentó a un potencial de -1000 mV vs (Ag/AgCl) implementando la solución 2 a una concentración de 1.25%wt de ácido esteárico por 10 minutos a temperatura ambiente. Obteniendo una respuesta de 146.3° de ángulo de contacto después de 30 días de realizada la modificación.

Se comprendió la relación existe entre el ángulo de contacto y el tiempo transcurrido desde la realización de los recubrimientos níquel, donde se observó un incremento del carácter hidrofóbico en los primeros días de haber realizado los tratamientos de modificación superficial, de esta manera, se obtuvo que los recubrimientos oxidados y modificados presentan un menor ángulo de contacto en comparación con las muestras modificadas, sin embargo, presentan una superficie homogénea con una topografía irregular exhibida en las micrografías obtenidas por SEM. A la muestra oxidada y modificada se le atribuye los mejores resultados en las pruebas electroquímicas, por tal motivo se debería profundizar en dichos estudios puesto que son una herramienta importante en la fabricación de recubrimientos anticorrosivos.

Un incremento en el carácter hidrofóbico de recubrimientos metálicos por medio de deposiciones controladas y modificaciones químicas ayudan al incremento de la resistencia a la corrosión, puesto que esto disminuye la interacción entre la interface del medio oxidante y el recubrimiento, dificultando así la transferencia de carga sobre la superficie, esto se refuta por medio de los resultados de Icorr provenientes de las pruebas de LSV, donde al presentarse un aumento en el ángulo de contacto ya sea por medio de la oxidación únicamente o la oxidación más la modificación el Icorr presenta valores menores.

Este trabajo de grado permitió comprender que la implementación de características bioinspiradas en recubrimientos, no solo genera que se presente una superficie hidrofóbica, sino que también permite potenciar su resistencia a la corrosión y por ende su durabilidad.

## 6 Recomendaciones

Se recomienda calcular el espesor del recubrimiento mediante la visualización de la sección transversal por medio de SEM para determinar si es un valor adecuado para las aplicaciones industriales.

Evaluar el comportamiento del recubrimiento en un ambiente con presencia de bacterias con el fin de establecer la resistencia a la corrosión en medios microbiológicos.

Realizar ensayos de difracción de rayos X (DRX) en los recubrimientos modificados químicamente antes y después de las pruebas electroquímicas con el objetivo de conocer los tipos de óxidos generados por los procesos químicos y los ensayos de corrosión.

Se recomienda realizar el ensayo de espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el fin de caracterizar diferentes compuestos e identificar los grupos funcionales presentes en la superficie generados por la modificación superficial.

### Referencias Bibliográficas

- ASTM E112-96. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International 2004.
- Chen, Z., Tian, F., Hu, A., & Li, M. (2013). A facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic acid. *Surface and Coatings Technology*, 231, 88-92.
- Hejazi, V., Moghadam, A. D., Rohatgi, P., & Nosonovsky, M. (2014). Beyond Wenzel and Cassie–Baxter: second-order effects on the wetting of rough surfaces. *Langmuir*, 30(31), 9423-9429
- Hernández. J (2017). Obtención mediante técnicas electroquímicas de recubrimientos compuestos de cobre nano estructurados de carácter hidrofóbico. universidad industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Hu, Z., Zen, X., Gong, J., & Deng, Y. (2009). Water resistance improvement of paper by superhydrophobic modification with microsized CaCO<sub>3</sub> and fatty acid coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 351(1-3), 65-70.
- Khorsand, S., Raeissi, K., & Ashrafizadeh, F. (2014). Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Applied Surface Science*, 305, 498-505
- Lee, J. M., Jung, K. K., & Ko, J. S. (2016). Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation of nickel nanostructure. *Journal of materials science*, 51(6), 3036-3044.
- Milne, A. J. B., & Amirfazli, A. (2012). The Cassie equation: How it is meant to be used. *Advances in colloid and interface science*, 170(1-2), 48-55.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. NACE, 307.

Schlesinger, M., & Paunovic, M. (Eds.). (2011). *Modern electroplating* (Vol. 55). John Wiley & Sons. Pag 83.

Tafur, J. C., Lastra, J. D., Herrera, F. J., & Arroyave, C. E. (2016). Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia. *Contaduría Universidad de Antioquia*, (33), 95-132.

Tan, J., Hao, J., An, Z., & Liu, C. (2017). Simple fabrication of superhydrophobic nickel surface on steel substrate via electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12(1), 40-49.

Tan, J., Hao, J., An, Z., & Liu, C. (2017). Simple fabrication of superhydrophobic nickel surface on steel substrate via electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12(1), 40-49.

Zhang, H., Yang, J., Chen, B., Liu, C., Zhang, M., & Li, C. (2015). Fabrication of superhydrophobic textured steel surface for anti-corrosion and tribological properties. *Applied Surface Science*, 359, 905-910.



Teniendo en cuenta que las dos soluciones de trabajo presentan un pH ácido y utilizando los resultados de la tabla 8 con respecto al ENH se trazaron los potenciales de reducción sobre la figura 18, donde suponiendo que las voltametrías cíclicas se realizaran en acero se observaría a esos potenciales de trabajo y pH que el hierro se presenta en forma iónica, lo que ocasiona que este se oxida como se muestra en la figura 18.b) mientras que en la figura 18.a) el níquel a las mismas condiciones se reduce, por lo que esto afectaría los resultados generados por las voltametrías cíclicas, en base a lo anterior, se utilizó un material más noble como sustrato (Cobre) para evitar este tipo de interferencia.

### Apéndice B. Montaje experimental del proceso de deposición potencioestática

Montajes experimentales empleados en el proceso de electrodeposición.

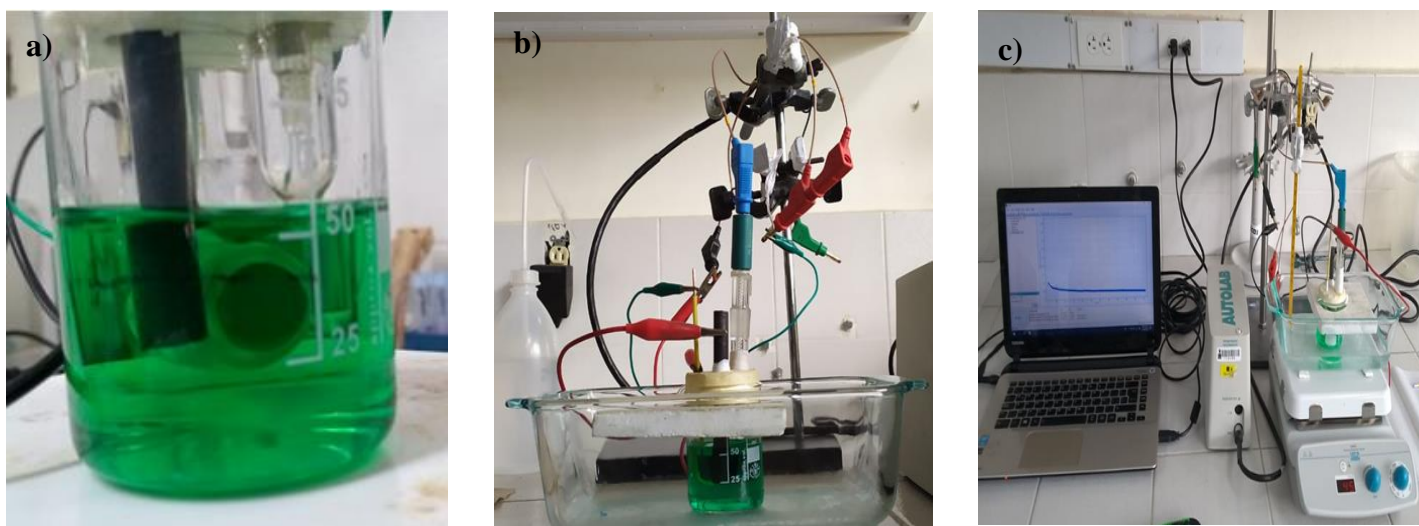


Figura 19.a) Montaje experimental para procedimientos de deposición en acero b) Sistema utilizado para la realización de voltametrías cíclicas c) Montaje experimental para ensayos de cronoamperometrías.

### Apéndice C. Cálculos de las soluciones de trabajo

Para calcular la cantidad de compuestos necesarios para fabricar 100 ml de solución en agua desionizada, se tuvo en cuenta la pureza de los reactivos Tabla 9 y la cantidad de compuesto mencionado en la tabla 1, obtenido como resultado lo mostrado a continuación.

Tabla 9.

Pureza reactivos de trabajo.

Compuesto	Pureza (%)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
$\text{H}_3\text{BO}_3$	99.8

Para el **electrolito 1**.

1. Cálculo de la cantidad de sulfato de níquel hexahidratado.

$$225 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{concentración}) * 0.1\text{L} * \frac{1}{98\%(\text{pureza})} = 22.959 \text{ g NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

2. Cálculo de la cantidad de cloruro de níquel hexahidratado.

$$30 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{concentración}) * 0.1\text{L} * \frac{1}{98\%(\text{pureza})} = 3.061 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

3. Cálculo de la cantidad de ácido bórico.

$$45 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{H}_3\text{BO}_3(\text{concentración}) * 0.1\text{L} * \frac{1}{99.8\%(\text{pureza})} = 4.509 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

Para el **electrolito 2**

1. Cálculo de la cantidad de cloruro de níquel hexahidratado.

$$0.5\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{concentración}) * 0.1\text{L} * \frac{1}{98\%(\text{pureza})} = 0.051 \text{ moles NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.051 \text{ moles NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} * \frac{237.71 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 12.123 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

2. Cálculo de la cantidad de ácido bórico.

$$0.3\text{M H}_3\text{BO}_3(\text{concentración}) * 0.1\text{L} * \frac{1}{99.8\%(\text{pureza})} = 0.03006 \text{ Moles H}_3\text{BO}_3$$

$$0.03006 \text{ Moles H}_3\text{BO}_3 * \frac{61.83 \text{ g H}_3\text{BO}_3}{1 \text{ Mol H}_3\text{BO}_3} = 1.858 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

**Apéndice D.** Cálculo de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Pendiente anódica en las condiciones de trabajo establecidas, empleados para la comparación de la resistencia a la corrosión en base a la Norma ASTM G5 - 14.

Primero se procede al cálculo de las pendientes de Tafel. Para esto se grafica la curva de polarización y se traza una línea horizontal a  $+30$  mV respecto al OCP obtenido gráficamente.

Posterior a esto se señalan 2 líneas verticales que denoten el pasar de 1 década debido a que las unidades se expresan en mV/Década. Como se observa en la figura 20.

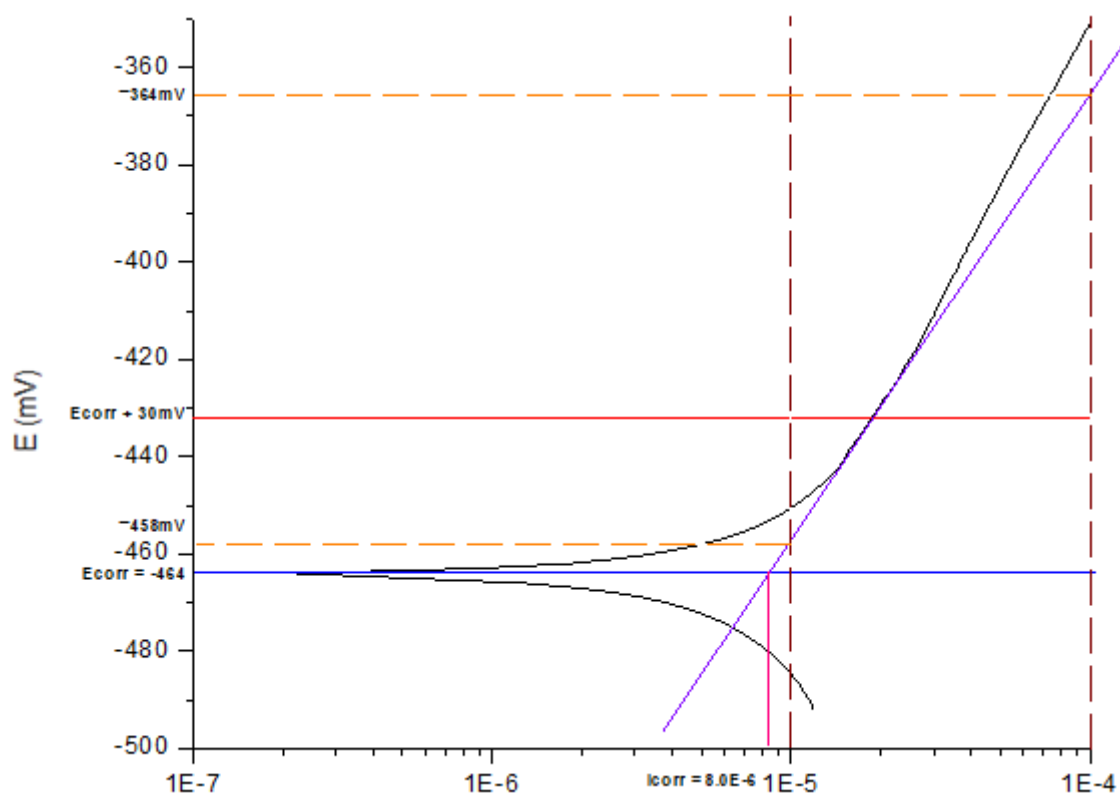


Figura 20. Curva de polarización para la obtención de parámetros  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y pendiente anódica.

Una vez realizado el procedimiento mencionado anteriormente se traza una línea tangente a la curva de polarización que pase por el punto de  $+30$  mV respecto OCP. El intercepto entre las líneas verticales que denotan 1 década y la recta tangente permiten encontrar los potenciales

en el eje Y con los cuales obtendremos el valor de la pendiente anódica. Los valores obtenidos se expresan a continuación:

$$\frac{mV}{dec} = \frac{-458 - (-364)}{1} = -94 \text{ mV/dec}$$

$$E_{corr} = -464$$

$$i_{corr} = 8.0E - 06$$

Este procedimiento fue aplicado para cada una de las muestras de trabajo obteniendo así los valores de la tabla.

Tomando como referencia la tabla 7 y la pendiente de Tafel obtenida 94 [mV/Dec], se obtiene que el valor calculado no corresponde a la transferencia de 1 o 2 electrones los cuales se obtienen de la ecuación de Butler Voltmert, por lo tanto, el control de la reacción de corrosión no es cinética. No obstante, al tener una pequeña diferencia entre el valor experimental y teórico es posible que el control obtenido sea de tipo mixto.

**Apéndice E.** Cálculo del tamaño de grano promedio en base a la norma ASTM E112-96 por método de Heyn.

Para realizar este cálculo se debe tomar como consideraciones lo siguiente: Se realizan 1 o varias líneas rectas con el fin de obtener los interceptos.

Las condiciones se deben hacer cumpliendo con una longitud de línea estándar y magnificación definida. En base a esto se seleccionó la muestra (Recubrimiento + Modificación) mostrada en la figura 21 con una escala de 5 $\mu$ m

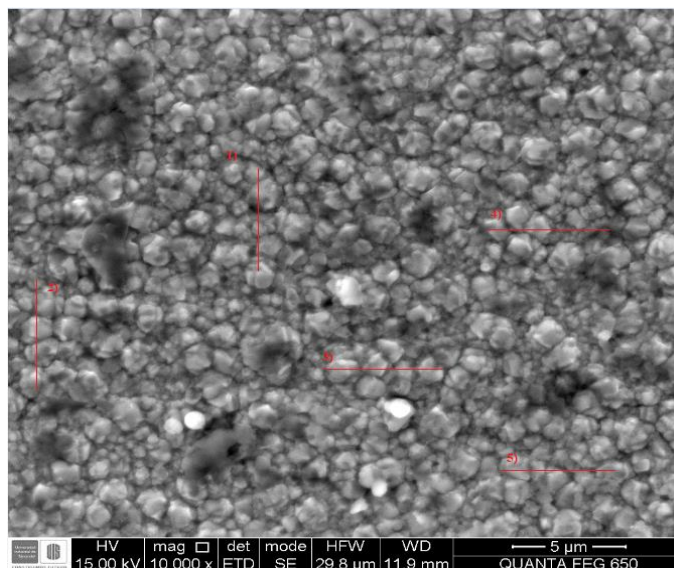


Figura 21. Micrografía acero recubierto y modificado con una magnificación de 10000X

Posteriormente se hizo líneas en 5 zonas de ensayo diferentes para encontrar los interceptó definidos como el segmento de línea sobrepuesto sobre 1 grano. Se obtuvieron los siguientes resultados para cada zona de trabajo.

Línea 1 = 6 Interceptos	} No. Interceptos = 24
Línea 2 = 4 Interceptos	
Línea 3 = 4 Interceptos	
Línea 4 = 6 Interceptos	
Línea 5 = 5 Interceptos	

Obtenido el número total de interceptos se procede a calcular la media mediante la ecuación:

$$X = \frac{\sum X_i}{n} \text{ Dónde: } X_i = \text{Interceptos de cada medición; } n = \text{No. de mediciones.}$$

$$X = \frac{24}{5} = 4.8 \approx 5 \text{ granos/Medición}$$

Posteriormente obtenido la media se calcula la desviación estándar:

$$s = \left[ \frac{(6-5)^2 + (4-5)^2 + (4-5)^2 + (6-5)^2 + (4-5)^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$s = 1.118$$

Obtenido los valores anteriores y con la tabla 10 que relaciona el valor de t en función de n se calcula el intervalo de 95% de confianza de la medida:

Tabla 10.

*Relación t vs n para hallar la medida del 95%Confidencia. Adaptada de ASTM E112-96. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International 2004.*

No. of Fields, n	t	No. of Fields, n	t
5	2.776	13	2.179
6	2.571	14	2.160
7	2.447	15	2.145
8	2.365	16	2.131
9	2.306	17	2.120
10	2.262	18	2.110
11	2.228	19	2.101
12	2.201	20	2.093

$$95\% C.I = \frac{(2.776*1.118)}{\sqrt{5}} = 1.38$$

Posterior se calcula el porcentaje de precisión(%RA):

$$\%RA = \frac{1.38}{5} * 100 = 27,6\%$$

El valor permisible de %RA por la norma para determinar el tamaño de grano es %RA<10%. En conclusión, la morfología de las superficies presenta tamaños de grano variable, por lo cual no se pudo determinar un tamaño de grano promedio. En base a esto se cumple la premisa de buscar una superficie hidrofóbica por la fabricación de un recubrimiento con morfología no homogénea y alta rugosidad.