

**OBTENCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE
RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE COBRE NANO ESTRUCTURADOS DE
CARÁCTER HIDROFÓBICO**

JESÚS ALBERTO HERNÁNDEZ PEDROZO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

**OBTENCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE
RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE COBRE NANO ESTRUCTURADOS DE
CARÁCTER HIDROFÓBICO**

JESÚS ALBERTO HERNÁNDEZ PEDROZO

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

Director:

**SERGIO ISMAEL BLANCO VASQUEZ
DOCTOR EN INGENIERIA**

Codirectora:

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA
DOCTORA EN CIENCIAS Y TECNOLOGIA DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios y a la virgen, por permitirme alcanzar este punto y ayudarme a cumplir este nuevo logro que espero me abra muchas puertas.

A mis padres Cecilio Hernández y Mariela Pedrozo, por creer en mí y apoyarme para que pudiera cumplir esta meta.

A mis hermanos Rafael, Leonard, Juan y Ángela por brindarme todo su apoyo y mi sobrina Rafaella que es mi motivación.

A toda mi familia y amigos que siempre han estado allí para colaborarme.

A todas las personas que compartieron conmigo durante esta etapa y que de alguna forma también contribuyeron con este logro.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por ser mi segunda casa durante estos 5 años de formación académica y profesional.

Al profesor Sergio Blanco y la profesora Ana Emilse Coy por su apoyo y confianza durante el desarrollo del proyecto, al semillero de investigación en Síntesis y evaluación de recubrimientos protectores contra la corrosión que fueron un soporte con sus críticas y consejos potenciando los avances de cada etapa.

Al técnico Ambrosio Carrillo por su tiempo y colaboración en el laboratorio durante el desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio de Electroquímica y a su director el doctor Ángel Meléndez por su ayuda en la medición ángulos de contacto; además agradecer al Laboratorio de Microscopia y su director el Dr. Carlos Reyes por la ayuda en las pruebas de microscopia electrónica de barrido en el análisis morfológico.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	18
2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS, DE ELECTROLITO Y PRUEBAS PRELIMINARES	19
2.2 ELECTRODEPOSICIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA.....	20
2.3. ANÁLISIS POR ÁNGULO DE CONTACTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	21
2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO.....	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRA, ELECTROLITO Y PRUEBAS PRELIMINARES	23
3.2. ELECTRODEPOSICIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA.....	25
3.3 ANÁLISIS POR ÁNGULO DE CONTACTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	27
3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO.....	29

3.4.1 Caracterización morfológica.....	29
3.4.2 Caracterización electroquímica.....	31
4. CONCLUSIONES	34
5. RECOMENDACIONES.....	35
BIBLIOGRAFÍA.....	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentración de electrolitos para pruebas preliminares y trabajo.....	19
Tabla 2. Comparación de depósitos obtenidos en cada electrolito.....	24
Tabla 3. Comparación de depósitos obtenidos con cada potencial.....	26
Tabla 4. Tabla de valores de ángulos de contacto para el recubrimiento con modificación de 30 y un 60 min, con oxidación previa a diferentes tiempos.....	28
Tabla 5. Comparación de valores obtenidos de las voltametrías de barrido lineal.	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general del procedimiento experimental	18
Figura 2. Voltametría cíclica del acero en la solución de recubrimiento con y sin adición de cloruros.	23
Figura 3. Voltametrías cíclicas sin adición de cloruros a diferentes velocidades de barrido.	25
Figura 4. Curvas cronoamperométrica durante el proceso de electrodeposición a diferentes potenciales.	26
Figura 5. Medición de ángulo de contacto con diferentes tiempos de oxidación.	27
Figura 6. Medición de ángulo de contacto de superficies con oxidación y modificación superficial.	28
Figura 7. Comparación del ángulo de contacto para oxidación y oxidación-modificación en diferentes tiempos.	29
Figura 8. Micrografías electrónicas de la superficie de recubrimiento: a) electrodepositado b) electro depositado con oxidación química, c) análisis EDX de las partículas poligonales, d) electro-depositado con oxidación química y con tratamiento de modificación.	30
Figura 9. Diagramas de Nyquist para el acero recubierto y acero sin tratar.	32
Figura 10. Voltametrías de barrido lineal para el acero recubierto y acero sin tratar.	33

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE COBRE NANO ESTRUCTURADOS DE CARÁCTER HIDROFÓBICO*

AUTORES: HERNÁNDEZ PEDROZO, JESÚS ALBERTO**

PALABRAS CLAVES: electrodeposición, oxidación química, hidrofobicidad, ángulo de contacto.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión es un fenómeno de degradación natural que sufren los materiales metálicos cuando están sometidos a ciertas condiciones que generan el encuentro de los cuatro componentes necesarios para que se desarrolle un proceso corrosivo, los cuales son un ánodo, cátodo, contacto eléctrico y un electrolito, causando la pérdida de material y también de sus propiedades. Por tal motivo este trabajo de grado se buscó producir un recubrimiento protector contra la corrosión, que permita extender y/o garantizar la vida útil del componente, por lo cual se buscó producir un recubrimiento hidrofóbico por medio de técnicas electroquímicas el cual cumplirá con la función de separar el material del medio electrolítico y de esta forma inhibir los procesos corrosivos garantizando la extensión de la vida residual de superficies en servicio. El procedimiento consistió en electrodeposición de iones de cobre para obtener un recubrimiento de cobre, el cual sería sometido a un proceso de oxidación química en una solución de KOH y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 60°C por diferentes tiempos, para finalmente ser modificado superficialmente por inmersión en una solución de etanol y ácido esteárico, lo que garantizó que la superficie presente ángulos de contacto de hasta 129° además de mostrar repelencia al agua, impidiendo ser mojada al estar sometida a un chorro de agua. También por medio de técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltametrías de barrido lineal (LSV) permitiendo observar la protección barrera que lleva a cabo el recubrimiento producido, además de la reducción de la velocidad de corrosión que se vio reflejada con la disminución de la corriente de corrosión. Por último, se encontró que el comportamiento hidrofóbico de la superficie recubierta es consecuencia de la morfología producida por la secuencia de procedimientos realizados que produjeron la creación de una superficie de dos escalas tipo piedra pómez.

* Proyecto de Grado (modalidad investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Codirector: Dra., Ana Emilse Coy Echeverría

ABSTRACT

TITLE: OBTAINING THROUGH ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES OF NANO STRUCTURED COPPER COMPOSITE COATINGS OF HYDROPHOBIC CHARACTER*

AUTHOR: JESÚS ALBERTO HERNÁNDEZ PEDROZO**

KEY WORDS: electrodeposition, chemical oxidation, hydrophobicity, contact angle.

DESCRIPTION:

Corrosion is a phenomenon of natural degradation suffered by metallic materials when they are subjected to certain conditions that generate the meeting of the four components necessary for a corrosive process to develop, which are an anode, cathode, electrical contact and an electrolyte, causing the loss of material and also of its properties. For this reason this work of degree was sought to produce a protective coating against corrosion, which allows to extend and / or guarantee the useful life of the component, for which it was sought to produce a hydrophobic coating by means of electrochemical techniques which will fulfill the function to separate the material from the electrolytic medium and in this way inhibit the corrosive processes guaranteeing the extension of the residual life of surfaces in service. The procedure consisted of electrodeposition of copper ions to obtain a copper coating, which would be subjected to a chemical oxidation process in a solution of KOH and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 60°C for different times, to finally be modified superficially by immersion in a solution of ethanol and stearic acid, which guaranteed that the surface presents contact angles of up to 129° in addition to showing water repellency, preventing it from being wetted by being subjected to a water jet. Also by electrochemical techniques of open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltametry (LSV) allowing to observe the barrier protection carried out by the produced coating, in addition to the reduction of the speed of corrosion that was reflected with the decrease of the corrosion current. Finally, it was found that the hydrophobic behavior of the coated surface is a consequence of the morphology produced by the sequence of procedures performed that produced the creation of a surface of two pumice-like scales.

* Degree Project (research mode).

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Dr. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Co-director: Dra., Ana Emilse Coy Echeverría.

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes retos de la industria en la actualidad ha sido evitar o controlar la degradación de componentes o equipos metálicos como consecuencia de procesos corrosivos que se ven reflejados en paradas abruptas de operaciones en muchas industrias generando pérdidas millonarias e incluso pérdidas irreparables como vidas humanas o ecosistemas. Además, a causa de esto, en las últimas décadas se ha invertido grandes capitales en estudios para disminuir los daños por corrosión debido a los altos costos que representa el mantenimiento y reparación de componentes en degradación a causa de procesos corrosivos; donde los métodos más utilizados para la mitigación de la corrosión son las técnicas de protección catódica, aplicación de inhibidores y recubrimientos, siendo estos últimos los más utilizados por su economía y forma de aplicación.

Al ser los recubrimientos la técnica de mitigación de corrosión más utilizada se han desarrollado una gran variedad de ellos para distintos medios, a base de diversos compuestos sintéticos o naturales, poliméricos o metálicos. Sin importar cuál sea la forma de protección que use el recubrimiento estos se pueden ver afectados y degradados por agentes que están presentes en medios húmedos como partículas abrasivas o microorganismos como las bacterias que pueden iniciar o acelerar los procesos corrosivos provocando la pérdida masiva de material y de manera consecutiva la falla de componentes.

Teniendo en cuenta que en muchos casos el componente deteriorado por la corrosión cumple el papel tanto de ánodo como de cátodo impidiendo eliminar el flujo eléctrico entre ellos, la solución principal para el control de la corrosión sería evitar el contacto con el medio electrolítico. En este sentido, y gracias a la observación de la naturaleza, se ha encontrado que existen superficies repelentes de líquidos, es decir, que no pueden ser mojadas con facilidad, mostrándose éste

efecto como una solución potencial para dicho problema. Esto ha conllevado a que se desarrollen un gran número de investigaciones relacionadas con la obtención de la propiedad de hidrofobicidad. Esta propiedad se caracteriza porque el ángulo de contacto que forma la gota con la superficie es mayor a noventa grados ($>90^\circ$). Para explicar este fenómeno, varios modelos han sido planteados. Por ejemplo, los modelos de Cassie-Baxter y de Wenzel explican que existe la formación de bolsas de aire entre la gota y la superficie que disminuyen el contacto entre estas, y que esto está directamente relacionado con la rugosidad de la superficie^{1, 2, 3}.

La rugosidad de las superficies que conlleva a la hidrofobicidad, inspiradas en la naturaleza, se ha intentado reproducir a escala de laboratorio por diversas técnicas, algunas siendo muy costosas, como lo son litografía, tratamiento por plasma, deposición química de vapor, deposición capa por capa (LBL), montaje coloidal y agregación, entre otras. Las superficies obtenidas han replicado estructuras a escala micro, nano o mixta, necesaria para presentar la hidrofobicidad⁴. Sin embargo, debido al elevado costo de estas técnicas o la complejidad del proceso, se ha investigado en métodos más económico, como la electrodeposición-oxidación.

En el 2013 Zhang y colaboradores⁵, buscaron replicar superficies con características hidrofóbicas usando un proceso de oxidación sobre un sustrato de cobre, en el cual tomaron láminas de cobre con una pureza de 99.99%, a las que

¹ YAN, Yu Ying; GAO, Nan; BARTHLOTT, Wilhelm. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 2011, vol. 169, no 2, p. 80-105.

² BORMASHENKO, Edward, et al. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of penna, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition. *Journal of colloid and interface science*, 2007, vol. 311, no 1, p. 212-216.

³ JUNG, Yong Chae; BHUSHAN, Bharat. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, no 12, p. 1057-1060.

⁴ YAN, Yu Ying; GAO, Nan; BARTHLOTT, Wilhelm. *Op. Cit.* 2011, vol. 169, no 2, p. 80-105.

⁵ ZHANG, Yan, et al. Optimum conditions for fabricating superhydrophobic surface on copper plates via controlled surface oxidation and dehydration processes. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, p. 898-902.

se le aplicó limpieza con ácido clorhídrico, oxidación superficial y modificación de la capa oxidada con el uso de ácido láurico, obteniendo un aumento en los ángulos de contacto estáticos que iban desde 134° hasta 161° y de histéresis de 2.5°. Sin embargo, no pudieron controlar el crecimiento y distribución de la morfología característica de las superficies hidrofóbicas.

Posteriormente, en el 2015 Liu y colaboradores⁶, aplicaron un recubrimiento por electrodeposición de cobre sobre cobre con la finalidad de tener buena adherencia. Además, realizaron el proceso de modificación del recubrimiento mediante la inmersión de la muestra en ácido esteárico, lo que conllevó a obtener una superficie hidrofóbica. Ellos encontraron que el ácido esteárico promovía la formación de microbandas de Cu en zigzag, donde el ángulo de contacto estático aumentaba directamente con el aumento de la rugosidad generado por la microbandas, con valores de hasta 167°±1.8 y de histéresis de 2.8±0.5. Además, se evaluó la resistencia a la corrosión del recubrimiento por medio de técnicas electroquímicas en una solución de NaCl al 3.5%; los resultados mostraron un aumento de dos órdenes de magnitud inicialmente en la corriente de corrosión comparada con el material desnudo.

En el 2016 Hao Li⁷, por medio de electrodeposición recubrieron un sustrato de acero con una aleación de Cu-Zn (latón). El electrolito utilizado para el proceso tenía la siguiente composición: 20 g / L de CuSO₄ · 5H₂O, 23 g / L de ZnSO₄ · 7H₂O, 100 g / L de C₄O₆H₄ KNA · 4H₂O y 50 g / L de NaOH a 23°C por 60 min. Posteriormente, realizaron oxidación química de la capa recubierta, mediante inmersión en una solución de 2,5 mol / L de KOH y 0,12 mol / L de (NH₄)₂ S₂O₈ a 60 ° C, para obtener morfología de una superficie hidrofóbica. La capa oxidada se analizó por

⁶ LIU, Lijun, et al. Hierarchical growth of Cu zigzag microstrips on Cu foil for superhydrophobicity and corrosion resistance. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 281, p. 804-812.

⁷ LI, Hao; YU, Sirong. Fabrication and theoretical explanation of the superhydrophobic Cu Zn coating with dandelion-like CuO microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, p. 195-205.

microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) mostrando una estructura de diente de león. Mediante análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) se estimó la composición elemental, donde se encontró que la mayor parte de la superficie había presencia de CuO. Esta superficie generó ángulos de contacto de 156.81° .

En este sentido, el propósito del presente trabajo de grado es crear superficies hidrofóbicas nanoestructuradas mediante la deposición, oxidación y modificación de un recubrimiento de cobre electrodepositado sobre una tubería de acero, con la finalidad de inhibir el contacto entre el sustrato y el electrolito, permitiendo de esta forma controlar o mitigar los procesos corrosivos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener mediante técnicas electroquímicas recubrimientos compuestos de cobre nano estructurados de carácter hidrofóbico.

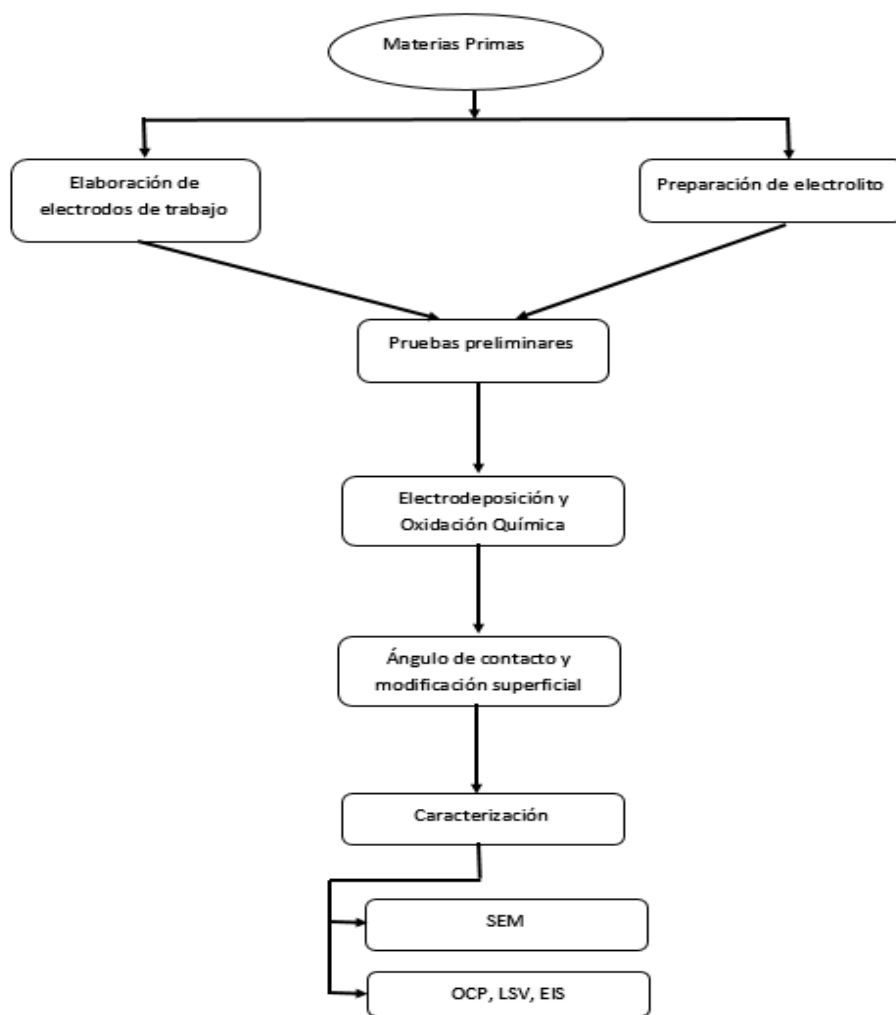
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la síntesis de recubrimientos hidrofóbicos mediante electrodeposición y oxidación química de cobre.
- Determinar las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar la estabilidad de los recubrimientos hidrofóbicos obtenidos mediante medición de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización lineal.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se dividió en cuatro etapas importantes: i) preparación de muestras a partir de tubería API 5L, de electrolitos y realización de pruebas preliminares; ii) electrodeposición y oxidación química, iii) análisis por ángulo de contacto y modificación superficial; y iv) caracterización electroquímica y morfológica del recubrimiento. La Figura 1 muestra el esquema general del procedimiento experimental seguido.

Figura 1. Esquema general del procedimiento experimental



2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS, DE ELECTROLITO Y PRUEBAS PRELIMINARES

Las muestras a electro-depositar fueron tomadas de una sección de tubería API 5L. Se cortaron tiras longitudinales con dimensiones de 1 cm x 5 cm por 0.5 cm, las cuales fueron enviadas a rectificar en sus dos caras principales para facilidad en el control del área a recubrir. Las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio hasta granulometría No.1200. Posteriormente se soldó a cada muestra un alambre de cobre por medio de un caudín y estaño para facilitar el manejo y las conexiones en el montaje experimental de las celdas de electrodeposición.

Inicialmente se prepararon dos electrolitos a base de sulfato de cobre y ácido sulfúrico, cuya composición se muestra en la Tabla 1. A uno de estos electrolitos se le adicionó NaCl para ver la influencia de los iones de cloro como aditivo acelerante.⁸

Tabla 1. Concentración de electrolitos para pruebas preliminares y trabajo.

Reactivos	Concentración 1	Concentración 2
Sulfato de cobre (CuSO ₄)	200g/l	200g/l
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	45ml/l	45ml/l
Cloruros (NaCl)	0	40mg/l

Las pruebas preliminares consistieron en realizar voltametrías cíclicas; técnica que consiste en aplicar un barrido de potencial en un rango establecido, mientras se registran los valores de la corriente. Esto permite analizar los diferentes procesos que ocurren dentro del sistema y, por medio de las curvas obtenidas, se puede limitar un rango de potencial apropiado para realizar la electrodeposición y evitar

⁸ SCHLESINGER, Mordechay; PAUNOVIC, Milan (ed.). Modern electroplating. John Wiley & Sons, 2011.

reacciones que perjudiquen ésta. La capa depositada en este proceso fue analizada para cada electrolito, comparando de forma visual los rasgos de adherencia, homogeneidad y rugosidad presentado por los depósitos de cada electrolito; esto permitió elegir el electrolito a emplear. Una vez escogido el electrolito, se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 30 y 40 mV/s) para escoger límites de potenciales de trabajo convenientes, donde se puedan evitar la ocurrencia de reacciones que afecten con la electrodeposición como la evolución de hidrógeno o la oxidación del electrodo de trabajo.

2.2 ELECTRODEPOSICIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA

El proceso de electrodeposición se realizó usando como celda un matraz de tres bocas, lo que permitió ubicar en cada una de ellas un electrodo. Como electrodo auxiliar se empleó una barra de grafito, como electrodo de trabajo las muestras de acero API 5L y como electrodo de referencia se utilizó un alambre de cobre como pseudo electrodo debido que el electrolito era una solución saturada de cobre, permitiendo facilitar el montaje. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo en un potencióstato GAMRY 750, perteneciente al laboratorio del grupo de investigación en corrosión (GIC). Con el montaje realizado se electro-depositó cobre sobre el acero por medio de cronoamperometrias; técnica que consiste en aplicar un potencial constante, mientras se mide el comportamiento de la corriente versus el tiempo; el potencial se aplica para que ocurra la reacción de reducción de los iones de cobre. Se realizaron electrodeposiciones por media hora, con varios potenciales dentro del rango de trabajo establecido en las voltametrías. Posteriormente se escogió el potencial que presentó las mejores condiciones de recubrimiento y, finalmente, con el potencial elegido, se realizaron cronoamperometrías de una hora para analizar si existía algún cambio respecto a las electro-depositadas de media hora, además del espesor.

Con los parámetros para la electrodeposición definidos de las pruebas de voltametría cíclica se siguió con un proceso de oxidación química, a partir de una solución de KOH 2.5mol/L y $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ 0.1Mol/L a 60°C⁹, dentro de un baño termostato para el control de la temperatura, variando el tiempo de oxidación (30, 60, 90 y 120 minutos).

2.3. ANÁLISIS POR ÁNGULO DE CONTACTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Terminado el proceso de electrodeposición y oxidación química se realizó la medición del ángulo de contacto usando el equipo Dataphysics OCA 15 EC perteneciente al Laboratorio de Electroquímica, con la finalidad de llevar un control del avance del proceso de creación de la superficie hidrofóbica. Una vez realizada la medición del ángulo se continuó con la modificación superficial a partir de la solución preparada con ácido esteárico en etanol¹⁰, a diferentes tiempos, los cuales fueron de media y una hora. Finalmente, se hizo la medición del ángulo de contacto a las muestras modificadas para ver el grado de hidrofobicidad de la superficie.

2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO

Con la finalidad de conocer y caracterizar la morfología del recubrimiento, se realizó el estudio por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el microscopio Quanta 650 FEG ambiental, equipado con detectores de energías

⁹ LI, Hao; YU, Sirong. Fabrication and theoretical explanation of the superhydrophobic Cu Zn coating with dandelion-like CuO microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, p. 195-205.

¹⁰ LIU, Lijun, et al. Hierarchical growth of Cu zigzag microstrips on Cu foil for superhydrophobicity and corrosion resistance. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 281, p. 804-812.

dispersivas de rayos x (EDX) y electrones retrodispersados (BSE) para la obtención de imágenes, facilitado por el laboratorio de Microscopia de la UIS- Guatiguará.

La caracterización de la resistencia a la corrosión se llevó a cabo mediante las pruebas electroquímicas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltametría de barrido lineal (LSV). Los ensayos fueron realizados en un potenciostato GAMRY 750, usando un electrodo auxiliar de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, como electrodo de trabajo el acero recubierto y como electrolito una solución de NaCl al 3.5%. Las pruebas de OCP se llevaron a cabo por una hora, seguida del EIS con la aplicación de un potencial periódico de $\pm 10\text{mV}$ respecto al OCP, con una frecuencia de 100000 hasta 0.01 Hz. Posteriormente, se midió nuevamente el OCP para comprobar la estabilización del potencial del sistema y finalmente se realizó la prueba de LSV con un potencial aplicado de -20 mV hasta 300mV con respecto al OCP.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

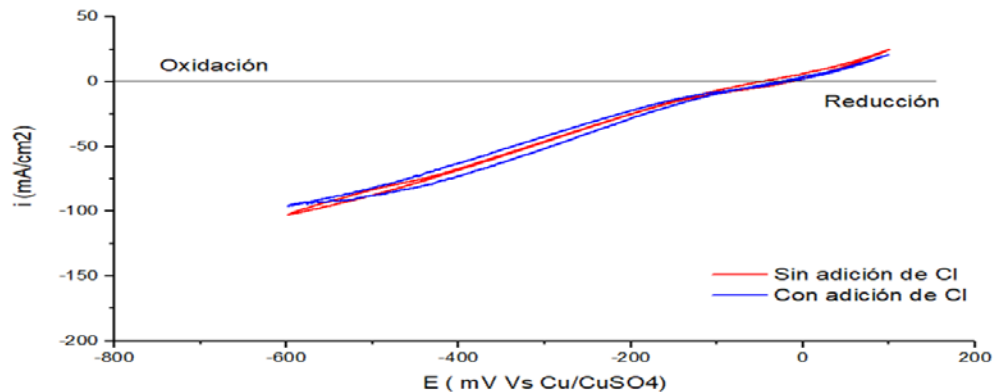
3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRA, ELECTROLITO Y PRUEBAS PRELIMINARES

Con las probetas elaboradas como se especifica en la sección 2.1 y los dos electrolitos de prueba de los cuales se muestra la composición en la Tabla 1, se realizaron voltametrías cíclicas obteniendo la gráfica que se muestra en la Figura 2, donde se observa el comportamiento de la corriente durante el barrido de potencial iniciado en cero (0) subiendo hasta +100mV, bajar hasta -600mV y culminar en cero, todo respecto al electrodo de referencia cobre sulfato de cobre.

Con las voltametrías se puede conocer en que rango de potencial se presentas las siguientes reacciones y definir las condiciones adecuadas de electrodeposición.

- (1) $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ (reducción de iones de cobre)
- (2) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ (oxidación del electrodo de trabajo)
- (3) $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H^2$ (evolución de hidrogeno)

Figura 2. Voltametría cíclica del acero en la solución de recubrimiento con y sin adición de cloruros.



De la voltametría cíclica realizada con cada electrolito se infiere que la diferencia de la corriente presentada por la aplicación del potencial no es muy diferente en cada sistema, excepto para los potenciales cercanos a -600mV donde la curva con adición de cloruros presenta menor corriente. Además, durante el barrido inverso de potencial, la corriente en el sistema sin cloruros presenta los mismos valores de corriente que tenía durante el barrido inicial, indicando que el proceso de reducción sigue ocurriendo de la misma manera. Caso contrario ocurre en la curva del sistema con adición de cloruros, donde la corriente del proceso inverso es menor a la primera parte del ciclo, lo que podría indicar que las reacciones de reducción ocurren en menor proporción sobre la superficie.

Asimismo, se compararon los depósitos de cobre de cada sistema, de los cuales las mejores condiciones en adherencia, rugosidad y homogeneidad las presentó el electrolito sin adición de cloruros como se muestra en la Tabla 2.

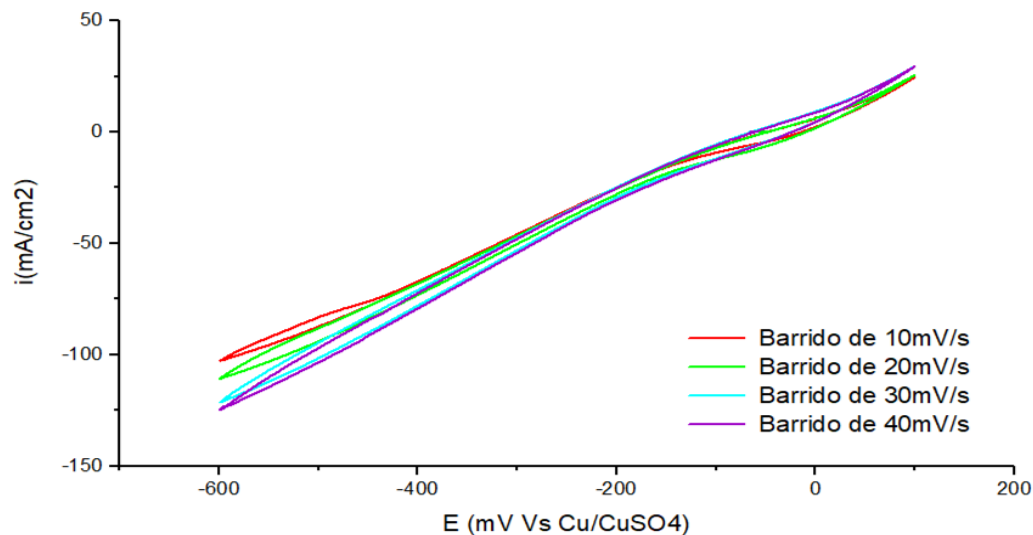
Tabla 2. Comparación de depósitos obtenidos en cada electrolito.

Electrolito	Adherencia	Rugosidad	Homogeneidad
Sin adición de cl	✓	✓	✓
Con adición de c		✓	

Debido a que el electrolito sin adición de cloruros presentó mejor comportamiento en la voltametría cíclica y en los depósitos obtenidos, se fijó éste como la solución de trabajo. Posteriormente se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido como se especifica en la sección 2.1. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, donde, a potenciales mayores a 400 mV, se aprecia un comportamiento muy similar para las diferentes velocidades, mientras que para potenciales menores a -400mV se ven diferencias notables en las corrientes, siendo mayor con el aumento de la velocidad. Es así como se eligió que

el potencial con el que se debería realizar la electrodeposición debería ser mayor a -400mV.

Figura 3. Voltametrías cíclicas sin adición de cloruros a diferentes velocidades de barrido.



3.2. ELECTRODEPOSICIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA

La electrodeposición se realizó por cronoamperometría, aplicando diferentes valores de potencial de -300 mV, -15mV y -100mV, con respecto al electrodo Cu/CuSO₄. Las curvas cronoamperométricas obtenidas del proceso de electrodeposición se muestran en la Figura 4. Del área bajo cada curva se puede hallar la carga (Q) y por medio de la ley de Faraday se puede tener una idea aproximada de la masa depositada con cada potencial. En este sentido, se puede observar que el potencial que mayor cantidad de masa depositó fue el de -300mV seguido por el de -150, y en menor proporción al de -100 mV. Sin embargo, se generó pérdida de adherencia con el incremento de la masa depositada como se

aprecia en la Tabla 3, donde se hace evidente que con el potencial de -100 mV se obtuvo el recubrimiento con las mejores condiciones. Con el análisis a los depósitos formados se decidió tomar este potencial como el de trabajo para continuar con las pruebas posteriores. Con la electrodeposición definida se realizó oxidación química por inmersión como se especifica en la sección 2.2 en tiempos de 30, 60, 90 y 120 minutos a 60°C .

Figura 4. Curvas cronoamperométrica durante el proceso de electrodeposición a diferentes potenciales.

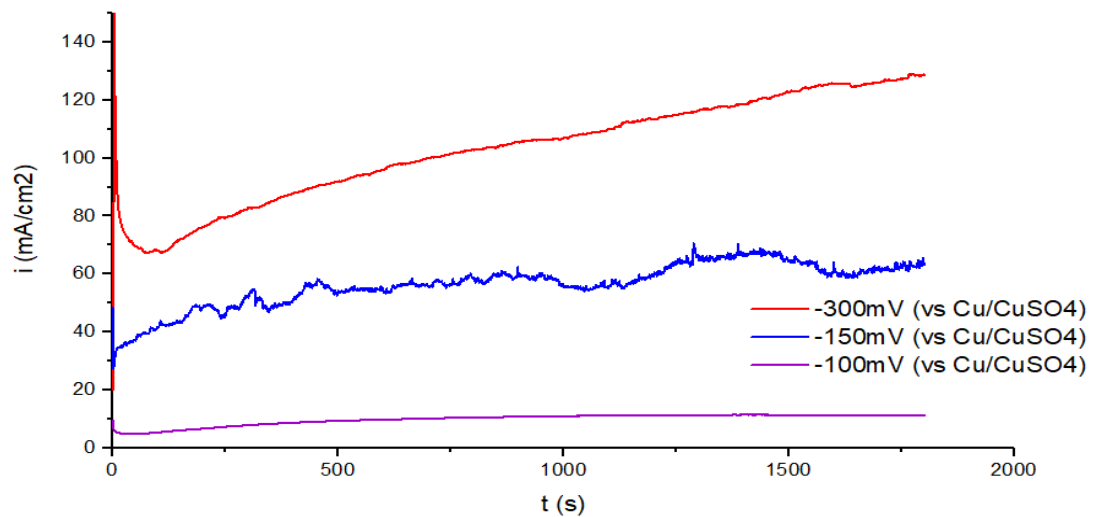
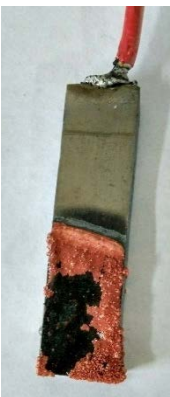




Tabla 3. Comparación de depósitos obtenidos con cada potencial.

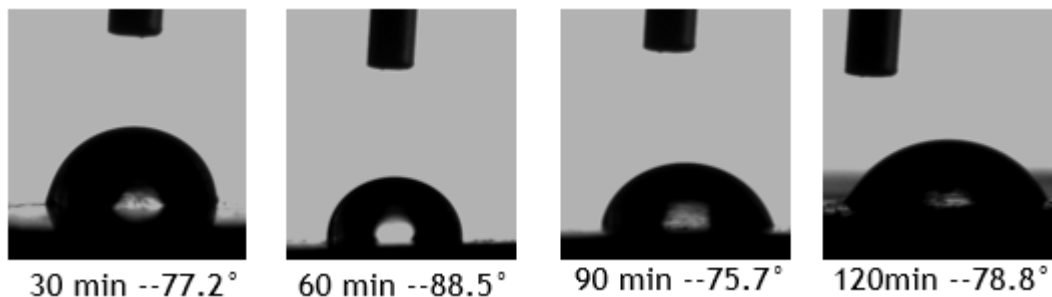
-300mV	-150mV	-100mV
		

3.3 ANÁLISIS POR ÁNGULO DE CONTACTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Realizado el proceso de oxidación química se procedió a medir el ángulo de contacto para conocer el efecto de la oxidación y el comportamiento hidrofílico o hidrofóbico de las superficies tratadas.

En la Figura 5 se puede ver el comportamiento de una gota de un microlitro sobre la superficie del acero con recubrimiento a diferentes tiempos de oxidación y los respectivos valores de ángulo de contacto. Se puede observar que la mejor condición la presentó la superficie con tiempo de oxidación del recubrimiento de una hora, con un ángulo de contacto de 88.5° , lo que indica que el proceso a este tiempo estaría modificando la morfología de la forma deseada hasta el punto de ser casi hidrofóbico en una hora de oxidación química, disminuyendo el valor para tiempos mayores lo que podría ser consecuencia que al aumentar el tiempo la estructura homogenice el tamaño de los granos y caiga el ángulo de contacto.

Figura 5. Medición de ángulo de contacto con diferentes tiempos de oxidación.



Concluido el proceso de oxidación química y medición de ángulo de contacto se continuó con la modificación superficial sobre los recubrimientos oxidados. El proceso de modificación superficial consistió en la inmersión de las probetas a temperatura ambiente en una solución de etanol con 0.5%Wt de ácido esteárico, se realizó la modificación sobre todas las condiciones de oxidación con el fin de

conocer el efecto de este procedimiento sobre la morfología obtenida en el proceso anterior. Los tiempos de estudio para esta última etapa de desarrollo del recubrimiento fueron de 30 y 60 minutos. Para posteriormente realizar la medición de ángulo de contacto y obtener los valores que se muestran en la Figura 6 y en la Tabla 4. En todos los casos se observó un aumento significativo en el valor del ángulo de contacto, quedando la gota observada casi totalmente esférica. Los mayores valores registrados los presentaron las superficies con una hora de modificación.

Figura 6. Medición de ángulo de contacto de superficies con oxidación y modificación superficial.

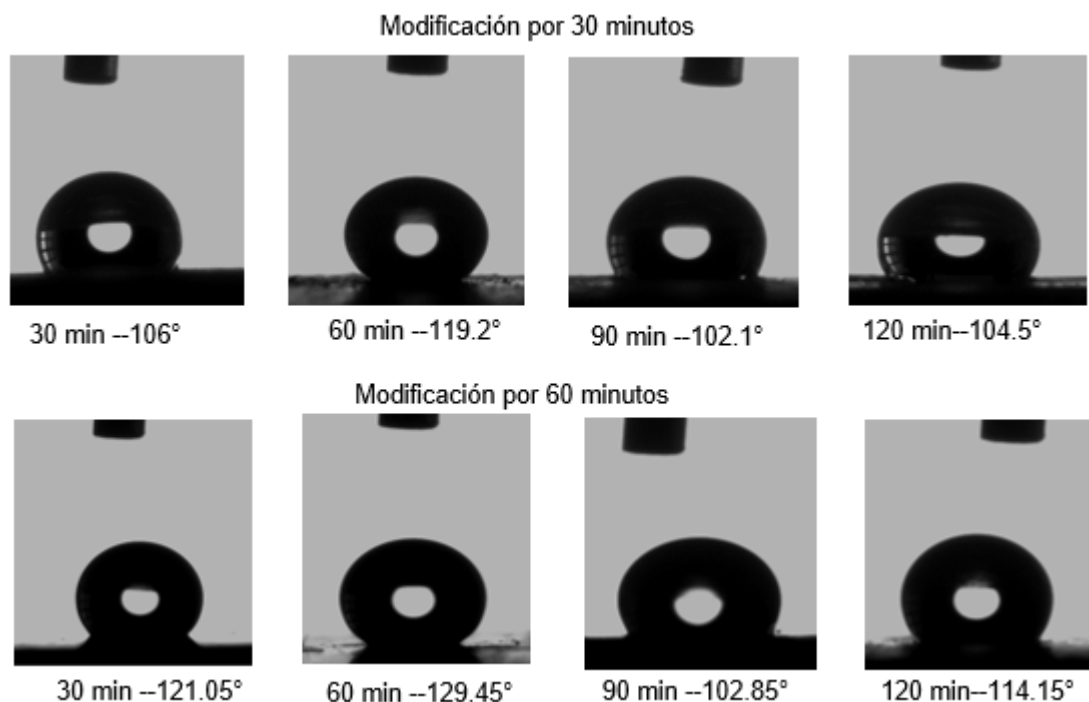
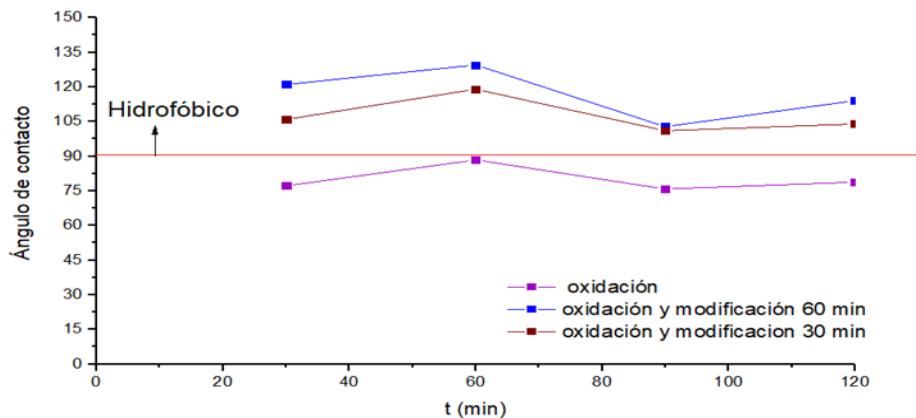


Tabla 4. Tabla de valores de ángulos de contacto para el recubrimiento con modificación de 30 y un 60 min, con oxidación previa a diferentes tiempos.

Oxidación 30 min		Oxidación 60 min		Oxidación 90 min		Oxidación 120 min	
MOD 30'	MOD 60'	MOD 30'	MOD 60'	MOD 30'	MOD 60'	MOD 30'	MOD 60'
106°	121.1°	119.2°	129.5°	102.1°	102.9°	104.5°	114.2°

De este análisis se puede deducir que el tratamiento de oxidación produce valores de ángulo de contacto cercanos al inicio del valor que caracteriza a las superficies hidrofóbicas, 90°; mientras que si se realiza el proceso de modificación a las muestras oxidadas éstas superan de forma significativa dicho valor, considerando así como hidrofóbicas todas las superficies modificadas (ver Figura 7). En la cual el mejor comportamiento lo presentó la muestra con una hora de oxidación y una hora de modificación, cuyo valor promedio fue de 129,5°.

Figura 7. Comparación del ángulo de contacto para oxidación y oxidación-modificación en diferentes tiempos.

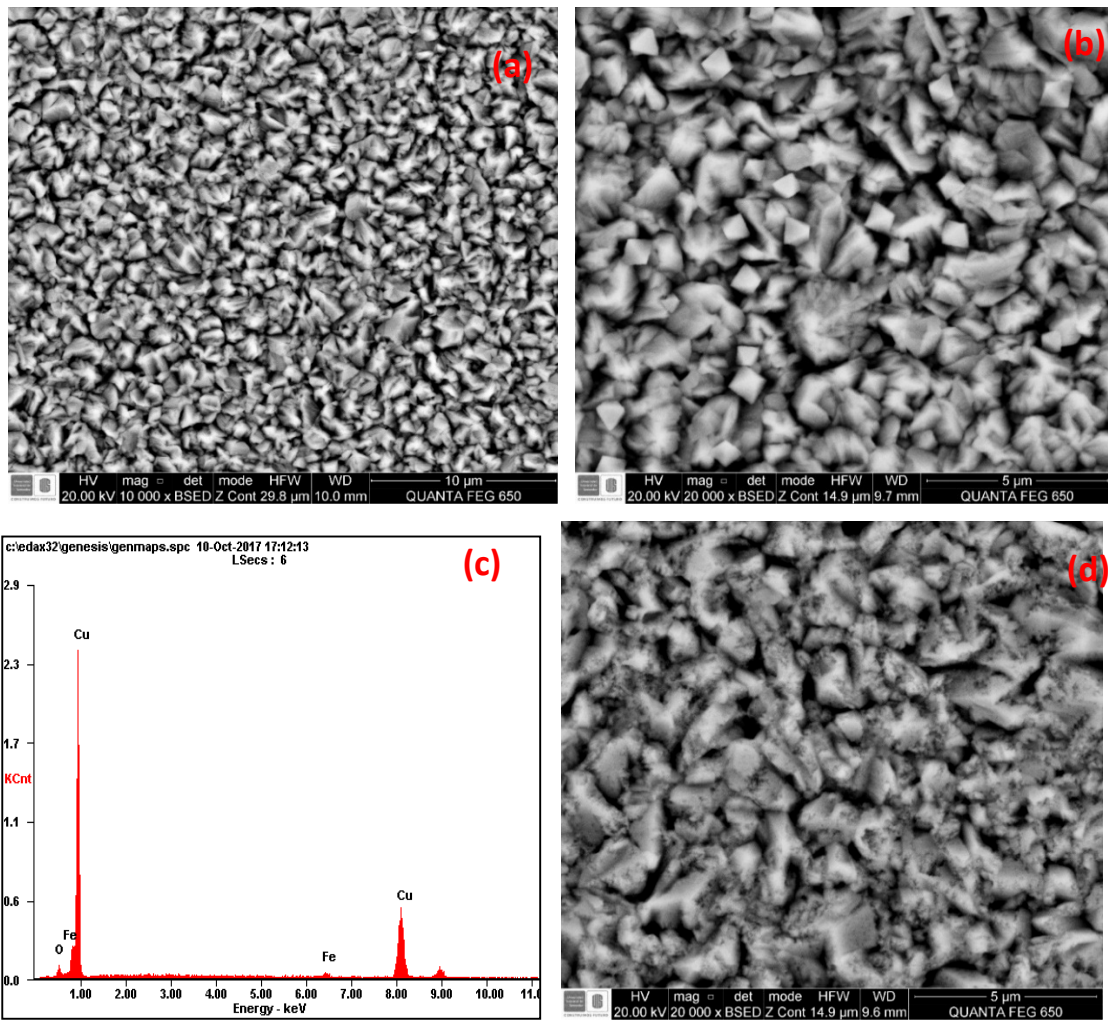


3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELECTROQUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO

3.4.1 Caracterización morfológica. El análisis morfológico de los recubrimientos depositados sobre el acero API 5L, realizado mediante SEM-EDS reveló cambios en la morfología superficial en cada proceso al que se sometió. La superficie del recubrimiento electro-depositado presentó granos de cobre homogéneamente distribuidos, de tamaño micrométrico (ver Figura 8 a). Sobre esta superficie, al ser sometida a procesos de oxidación química, se formaron cristales poligonales de alrededor de 800 nanómetros aprox., siendo los cristales más pequeños en comparación al resto de la superficie (ver Figura 8 b), que según el análisis EDX

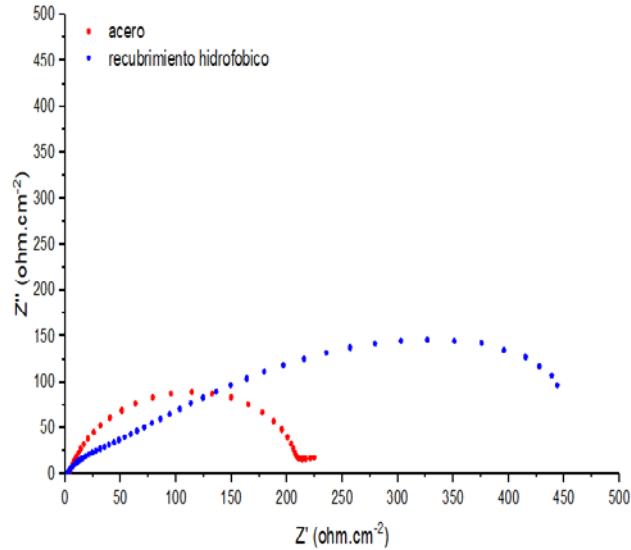
corresponden a cristales de óxido de cobre (ver Figura 8 c). Finalmente, el proceso de modificación superficial ocasionó una disolución de la superficie generando una estructura tipo piedra pómez, formada por granos micrométricos y nano-poros. Se puede considerar que esta estructura de tipo jerárquico de dos tamaños formada en el recubrimiento tiene las condiciones morfológicas necesarias para presentar hidrofobicidad.

Figura 8. Micrografías electrónicas de la superficie de recubrimiento: a) electro-depositado b) electro depositado con oxidación química, c) análisis EDX de las partículas poligonales, d) electro-depositado con oxidación química y con tratamiento de modificación.



3.4.2 Caracterización electroquímica. Obtenida la superficie con condiciones hidrófobas se continuó con la última etapa del procedimiento que consistió en el análisis de la estabilidad electroquímica de los recubrimientos mediante la medición del potencial a circuito abierto (OCP) por una hora como se indicó en la metodología, con la finalidad de conocer el potencial de equilibrio tanto del acero recubierto y acero desnudo el cual nos permite conocer el potencial de corrosión, el cual será un punto de referencia para determinar si al aplicar un potencial diferente en nuestra superficie ocurren las reacciones de oxidación o reducción. Además, al comparar los valores de potencial para cada electrodo, los cuales fueron de -591.35mV y -524.84mV para el acero desnudo y acero recubierto respectivamente, se puede ver el aumento de 66.5 mV (tabla 5) lo que me indica que el potencial el recubrimiento es menos activo que el acero desnudo, debido que el aumenta la resistencia a la transferencia de carga impidiendo la polarización de sitios anódicos de la superficie e inhibiendo el número de electrones en las reacciones de oxidación. Después de estabilizar el potencial a circuito abierto , se continuo con la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica aplicando una perturbación de potencial de $+ o - 10\text{ mV}$ respecto al potencial del OCP, con una frecuencia desde 100000 herz hasta 0.01herz , de donde se obtuvo el diagrama de Nyquist que se muestra, del cual en nuestro eje horizontal tenemos la impedancia real relacionada con los procesos resistivos y en el vertical la impedancia imaginaria que hace referencia con los procesos capacitivos. En el grafico (Figura 9) se observa la curva del acero desnudo como una semiesfera de color rojo con la forma esperada, y la azul es el acero recubierto el cual posee un doble arco capacitivo siendo el más pequeño la resistencia a la trasferencia de carga del acero y el semicírculo más grande es del recubrimiento mostrando mayor resistencia a la transferencia de carga, donde al proyectarse en el eje x seria la resistencia total a la transferencia de carga, también se observa que la curva del acero recubierto es achatada, esto es consecuencia que al ser nuestro recubrimiento hidrofóbico disminuye el contacto con la superficie y por lo tanto solo permite la transferencia en los defectos que este pueda presentar, generando una protección por efecto barrera.

Figura 9. Diagramas de Nyquist para el acero recubierto y acero sin tratar.



Para terminar el análisis electroquímico se realizó nuevamente una prueba de potencial a circuito abierto, para seguir con la última prueba que sería la voltametría de barrido lineal LSV, que consiste en la aplicación de un barrido de potencial desde -20mV hasta 300mV con respecto al OCP, para obtener las curvas de polarización en la Figura 10, las cuales mostraron un aumento en el potencial de corrosión con el recubrimiento y una disminución de la corriente de corrosión (i_{corr}). La corriente anódica se obtienen de trazar una recta tangente a la curva de polarización de potenciales mayores al potencial de circuito abierto (0-300mV respecto a OCP) y determinar su intercepto con el potencial de corrosión, obteniendo un i_{corr} de 0.03 mA/cm^2 y 0.016 mA/cm^2 para el acero desnudo y acero recubierto respectivamente, lo que equivale a una reducción en la velocidad de corrosión del acero recubierto o en otras palabras menor pérdida de material y alargando la vida útil del acero en aproximadamente 5.98, mpy usando el recubrimiento (tabla 5). Además de que la pendiente anódica que muestra el acero desnudo es menor que la poseída por el acero recubierto la cual se calculó de la gráfica con el valor de la pendiente en la recta tangente utilizada para determinar el i_{corr} (Tabla 5), donde el acero desnudo

posee una pendiente de 74.37 mV/década y el acero recubierto 106.69 mV/década. Apoyados en la definición de la pendiente de Tafel que dice que el valor de la pendiente es inversamente proporcional al número de electrones se puede deducir que hay una disminución de electrones transferidos al aplicar el recubrimiento, garantizando la mejoría de las condiciones de resistencia a la corrosión al aplicar el recubrimiento, ya que este estaría realizando un efecto barrera, protegiendo el sustrato.

Figura 10. Voltametrías de barrido lineal para el acero recubierto y acero sin tratar.

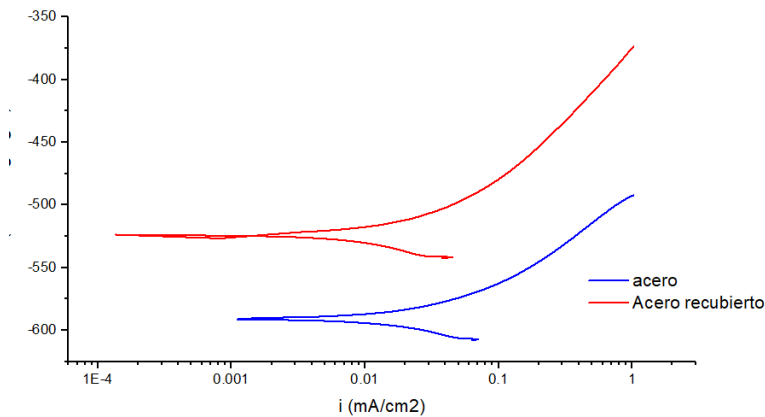


Tabla 5. Comparación de valores obtenidos de las voltametrías de barrido lineal.

	E-corrosión (mV)	i-corrosión (mA/cm ²)	Pendiente anódica (mV/década)	Velocidad de corrosión (mpy)
Acero	-591.35	0.03	74.37	13.67
Acero recubierto	-524.84	0.016	106.69	7.68

4. CONCLUSIONES

Se produjeron recubrimientos de cobre por medio de electrodeposición, oxidación química y modificación superficial de comportamiento hidrofóbico, los cuales presentan morfología a dos escalas formada por granos cobre y nano-poros.

El recubrimiento obtenido presenta las mejores condiciones de repelencia al agua, ángulos de hasta 129° con la electrodeposición a -100mV (vs Cu/CuSO_4), oxidación química por una hora y modificación superficial por una hora.

El recubrimiento mostró mejoras en la resistencia a la corrosión disminuyendo la transferencia de carga sobre la superficie, y se confirma con el cálculo de i_{corr} del acero recubierto y acero desnudo a partir de la voltametría de barrido lineal donde se muestra una disminución de la velocidad de corrosión en aproximadamente 6 mpy, a causa de la protección por efecto barrera que realiza el recubrimiento.

Durante el proceso de obtención del recubrimiento hidrofóbico la morfología sufrió varios cambios desde una superficie con solo granos de cobre homogéneamente distribuidos por la electrodeposición, seguida de una superficie con granos de cobre y cristales poligonales de óxido de cobre de 800 nanómetros en promedio obtenidos en la oxidación química, para finalmente lograr producir la superficie jerárquica de dos escalas micro y nanométrica tipo piedra pómez.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda y es de gran importancia no reutilizar la solución de oxidación química debido que la temperatura y tiempo del proceso cambian su concentración, por lo tanto, es recomendado cambiar la solución con cada prueba realizada.
- De igual forma también se recomienda cambiar la solución de modificación superficial, debido a que ésta concentración podría estar cambiando con el proceso, además cambiar la solución después de terminar un proceso mejora la reproducibilidad de los resultados.
- La solución de electrodeposición se puede reutilizar varias veces siempre que se tenga un control de la concentración para mantener siempre el control cinético del proceso para garantizar las condiciones de adherencia y espesor del recubrimiento (13 micras aprox.).
- Se recomienda realizar análisis morfológico con otro equipo de SEM de forma particular debido que el equipo presente tiene fugas en la cámara de vacío y dificulta el uso de electrones secundarios, quedando las imágenes con menos definición en comparación de las que se pueden obtener por secundarios

BIBLIOGRAFÍA

BORMASHENKO, Edward, et al. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennaes, Cassie–Baxter wetting hypothesis and Cassie–Wenzel capillarity-induced wetting transition. *Journal of colloid and interface science*, 2007, vol. 311, no 1, p. 212-216.

JUNG, Yong Chae; BHUSHAN, Bharat. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, no 12, p. 1057-1060.

LI, Hao; YU, Sirong. Fabrication and theoretical explanation of the superhydrophobic Cu Zn coating with dandelion-like CuO microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, p. 195-205.

LIU, Lijun, et al. Hierarchical growth of Cu zigzag microstrips on Cu foil for superhydrophobicity and corrosion resistance. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 281, p. 804-812.

SCHLESINGER, Mordechai; PAUNOVIC, Milan (ed.). *Modern electroplating*. John Wiley & Sons, 2011.

YAN, Yu Ying; GAO, Nan; BARTHLOTT, Wilhelm. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 2011, vol. 169, no 2, p. 80-105.

ZHANG, Yan, et al. Optimum conditions for fabricating superhydrophobic surface on copper plates via controlled surface oxidation and dehydration processes. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, p. 898-902.