



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN  
ELECTROQUÍMICA, S.C.

---

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE INTEMPERISMO NATURAL Y  
ACELERADO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIES  
REFLECTANTES DE PLATA CON RECUBRIMIENTO PROTECTOR  
PARA CONCENTRADORES DE ENERGÍA SOLAR

# Tesis

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Doctor en Ciencia y Tecnología*  
*con la Especialidad en Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Coraquetzali Magdalena López



Santiago de Querétaro, Qro., México, noviembre del 2020.



CENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Subdirector de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de la alumna CORAQUETZALI MAGDALENO LÓPEZ una vez leída y revisada la Tesis **“ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE INTEMPERISMO NATURAL Y ACELERADO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIES REFLECTANTES DE PLATA CON RECUBRIMIENTO PROTECTOR PARA CONCENTRADORES DE ENERGÍA SOLAR”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 20 días del mes de octubre del año dos mil veinte.

Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez  
Presidente

Dr. José Rufino Díaz Uribe  
Secretario

Dra. Julieta Torres González  
Vocal

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez  
vocal

Dr. Yunny Meas Vong  
Vocal




CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Subdirector de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial de la alumna CORAQUETZALI MAGDALENO LÓPEZ una vez leída y revisada la Tesis “**ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE INTEMPERISMO NATURAL Y ACELERADO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIES REFLECTANTES DE PLATA CON RECUBRIMIENTO PROTECTOR PARA CONCENTRADORES DE ENERGÍA SOLAR**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 20 días del mes de octubre del año dos mil veinte.




Dr. Yunny Meas Vong



Dr. René Antaño López



Dr. Jorge Morales Hernández



Dr. José de Jesús Pérez Bueno



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDTEQ), bajo la dirección del  
Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

## *AGRADECIMIENTOS*

En primer lugar, quiero agradecer al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (**CIDETEQ, S.C.**) por haberme concedido el privilegio de desarrollar mi tesis doctoral y a todo el personal que fue parte de los servicios brindados.

Agradezco al Gobierno Mexicano, a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca nacional de doctorado que me fue otorgada.

Agradezco el apoyo económico recibido por parte de CONACYT-SENER a través del proyecto del Centro Mexicano de Innovación de Energía Solar (CeMIE-Sol) coordinado por el instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), dentro del proyecto **CeMIE-Sol No. 207450 P-18** Con título: Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica, por medio del cual fue posible el desarrollo de esta investigación.

Así mismo agradezco al CONACYT por el apoyo a través del proyecto con No. **QRO-2014-C03-250295** y título: Diseño, construcción y puesta en marcha de un campo experimental de energías híbridas solar, eólica y bioenergéticos.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, por brindarme todo su apoyo, enseñanza y confianza, en los momentos buenos y malos. Es difícil describir en pocas palabras la persona admirable y respetable que es usted y el ambiente de armonía que crea entre sus estudiantes.

Agradezco al comité tutorial, Dr. Yunny Meas Vong, Dr. Jorge Morales Hernández y Dr. René Antaño López, así como a los miembros del jurado de examen, Dra. Julieta Torres, Dr. Gregorio Vargas, Dr. Rufino Díaz, Dr. Abraham Chávez y Dra. Linda González, por sus valiosas observaciones realizadas que me permitieron la mejora de este trabajo de tesis y por toda su confianza brindada.

A todos mis seres amados (familia, amigos, etc.), por todo su apoyo, confianza, paciencia durante el proceso de esta tesis y de toda mi vida.

## RESUMEN

La durabilidad de los espejos solares es un parámetro de gran importancia en el desarrollo de plantas de energía solar concentrada (CSP). El presente trabajo se centra en estudiar la durabilidad y la resistencia de estos espejos solares mediante pruebas de intemperismo ambiental y acelerado, así como comprender los procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en la superficie para controlar la degradación del material en el futuro. Se evaluó el comportamiento a la corrosión de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección mediante tres sistemas de superficie reflectante: Ag sin recubrimiento, Ag/recubrimiento de SiO<sub>2</sub> por plasma a presión atmosférica (llamada primera superficie) y Ag/recubrimiento de pintura (llamada segunda superficie). Se utilizaron láminas de policarbonato (PC) como sustrato sobre los que se depositó plata metálica mediante la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP). Debido a la baja energía superficial y las propiedades de adhesión limitadas del PC, este estudio llevó a cabo la funcionalización de la superficie del PC mediante el tratamiento de flama y plasma para mejorar la adhesión interfacial entre sustrato y recubrimiento. La superficie del PC presentó propiedades más hidrofílicas, de modo que se obtuvo una mejora en la adhesión. Se llevaron a cabo pruebas de intemperismo ambiental y acelerado (en cámaras de niebla salina 5% y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M). Se analizó la composición y la estructura de las características de corrosión en los espejos. Se utilizaron técnicas de caracterización para determinar los factores relevantes de una superficie altamente reflectante (Espectroscopía XPS, microscopio digital óptico, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X, etc.). Los resultados mostraron que las superficies reflectantes sin recubrimiento de protección están significativamente corroídas por las atmósferas contaminantes encontrándose varios defectos de corrosión en las muestras analizadas. Los análisis MEB, XPS y DRX muestran que los principales productos de corrosión formados fueron Ag<sub>2</sub>S, AgCl, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entre otros. Cuando se expone al ambiente, la plata forma películas de corrosión que consisten principalmente en AgCl, Ag<sub>2</sub>S y Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En las muestras expuestas a la atmósfera de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se observó que el principal problema fue el empañamiento de la superficie iniciándose por la formación de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como erupciones en la superficie, causando mayor porcentaje de degradación en la superficie sin recubrimiento. Para las superficies con recubrimiento, los iones corrosivos se difundieron a través de la capa protectora de SiO<sub>2</sub> y pintura hasta la capa reflectante los cuales reaccionaron químicamente

con la plata, presentando más resistencia el recubrimiento de pintura. En las muestras expuestas a la atmósfera de niebla salina, el compuesto de AgCl fue el producto de corrosión dominante. La formación de canales conectó la capa de plata con su entorno a través de la capa de protección defectuosa de SiO<sub>2</sub> y permitió la entrada de iones Cl<sup>-</sup> y el crecimiento de AgCl. De igual forma, el recubrimiento de pintura presentó mayor resistencia a la permeación de los iones cloruro. Inicialmente se pudo obtener una alta reflectancia (95%), la cual fue disminuyendo cuando las muestras se expusieron a diferentes atmósferas contaminantes y a través del tiempo de exposición. También se observó que la capa de pintura en comparación con la capa de SiO<sub>2</sub> puede servir como una buena barrera de protección con buena reflectancia cuando se deposita sobre la superficie de la plata. Se realizaron pruebas electroquímicas con el objetivo de medir el comportamiento de estos materiales a la corrosión. Las técnicas electroquímicas que se utilizaron fueron curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica para investigar la velocidad de corrosión en entornos simulados a nivel laboratorio con soluciones de NaCl al 3.5% y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Estas técnicas dieron evidencia que el recubrimiento con mayor resistencia a la corrosión fue la pintura y que el SiO<sub>2</sub> proporciona una protección moderada contra la corrosión. Se investigó el efecto de la corrosión en la morfología de la superficie y la correlación con los cambios electrónicos (función trabajo) de las superficies para comprender a fondo el mecanismo responsable del proceso corrosivo. Los resultados experimentales mostraron que los valores de función trabajo cambiaron con respecto al tiempo de exposición y al medio de corrosión, la mayoría de los valores de función trabajo fue disminuyendo con el aumento de tiempo de exposición. Se puede decir que los cambios están relacionados con la rugosidad de la superficie, por lo que se midió la correlación entre estos parámetros, los resultados mostraron que la velocidad de corrosión de las superficies estudiadas aumentó con un aumento en la rugosidad de la superficie, mientras que la función trabajo electrónica fue disminuyendo para la mayoría de los casos. El estudio sugiere que la superficie reflectante con el recubrimiento de pintura es candidata adecuada, dependiendo del propósito de tecnología CSP en cuestión y las condiciones ambientales específicas.

**Palabras clave:** energía solar, superficie reflectante, intemperismo, corrosión, recubrimiento.

## ABSTRACT

The durability of solar mirrors is a parameter of great importance in the development of concentrated solar power plants (CSP). The present work focuses on studying the durability and resistance of these solar mirrors through environmental and accelerated weathering tests, as well as understanding the physicochemical processes that take place at the surface to control the degradation of the material in the future. The corrosion behavior of the silver surface with and without protective coating was evaluated using three reflective surface systems: Ag without coating, Ag/SiO<sub>2</sub> coating by plasma at atmospheric pressure (called first surface), and Ag/paint coating (called second surface). Polycarbonate (PC) sheets were used as a substrate on which metallic silver was deposited by the Dynamic Chemical Plating (DCP). Due to the low surface energy and limited adhesion properties of PC, this study carried out functionalization of PC surface by flame and plasma treatment to improve interfacial adhesion between substrate and coating. The surface of the PC exhibited more hydrophilic properties so that an improvement in adhesion was obtained. Accelerated and environmental weathering tests were carried out (in 5% salt spray chambers and 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The composition and structure of the corrosion characteristics in the mirrors were analyzed. Characterization techniques were used to determine the relevant factors of a highly reflective surface, such as XPS spectroscopy, digital optical microscope, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, etc. The results showed that the reflective surfaces without protective coating are significantly corroded by the polluting atmospheres, finding several corrosion defects in the analyzed samples. The SEM, XPS, and XRD analyzes show that the main corrosion products formed were Ag<sub>2</sub>S, AgCl, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, among others. When exposed to the environment, silver forms corrosion films consisting mainly of AgCl, Ag<sub>2</sub>S, with some Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In the samples exposed to the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atmosphere, it was observed that the main problem was the fogging of the surface, starting with the formation of Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as eruptions on the surface, causing a higher percentage of degradation in the uncoated surface. For coated surfaces, corrosive ions diffused through the protective SiO<sub>2</sub> layer and paint to the reflective layer, which chemically reacted with the silver, making the paint coating more resistant. In samples exposed to the salt fog atmosphere, the AgCl compound was the dominant corrosion product. Channel formation connected the silver layer to its environment through the defective SiO<sub>2</sub> protection layer and allowed Cl<sup>-</sup> ions to enter and AgCl to grow.



Likewise, the paint coating showed increased resistance to the chloride ions permeation. Initially, a high reflectance (95%) was obtained, which was decreasing when the samples were exposed to different polluting atmospheres and throughout the exposure time. It was also observed that the paint coating compared to the SiO<sub>2</sub> coating can serve as a highly protective barrier with high reflectance when deposited on the silver surface. Electrochemical tests were done with the objective of measuring the corrosion behavior of these materials. The electrochemical techniques that were used were polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy to investigate the corrosion rate in simulated environments at the laboratory level with solutions of 3.5% NaCl and 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. These techniques showed that the coating with the highest resistance to corrosion was that with paint and that SiO<sub>2</sub> provides moderate protection against corrosion. The effect of corrosion on surface morphology and the correlation with electronic changes (work function) of surfaces was investigated to fully understand the mechanism responsible for the corrosive process. The experimental results showed that the work function values changed with respect to the exposure time and the corrosion environment. Also, most of the work function values decreased with increasing exposure time. It could be said that the changes are related to the surface roughness, so the correlation between these was measured. The results showed that the corrosion rate of the studied surfaces increased with an increase in the surface roughness, while the electronic work function was decreasing for most of the cases. The study suggests that the reflective surface with the paint coating is a suitable candidate, depending on the purpose of the CSP technology and the specific environmental conditions.

**Keywords:** solar energy, reflective surface, weathering, corrosion, coating.

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Energía solar por concentración	3
2.2 Reflectores solares	6
2.3 Corrosión	9
2.3.1 Corrosión atmosférica	9
2.3.2 Corrosión atmosférica de la plata	11
2.3.2.1 Química de la corrosión atmosférica de la plata	11
2.3.2.2 Mecanismos químicos de la corrosión de plata	13
2.3.2.3 Óxidos y carbonatos	14
2.3.2.4 Sulfuros y Sulfatos	15
2.3.2.5 Cloruros	18
2.3.2.6 La morfología de las capas de corrosión atmosférica en plata	18
2.4 Intemperismo natural y acelerado	20
2.5 Recubrimientos de protección	23
2.5.1 Recubrimientos orgánicos	24
2.5.1.1 Poliuretanos	25
2.5.2 Recubrimientos Inorgánicos	26
2.5.3 Deposición de recubrimiento por la técnica de plasma a presión atmosférica (APPJ)	27
2.6 Adherencia superficial	28
2.6.1 Materiales poliméricos	29
2.6.2 Adherencia de sistemas poliméricos	30

2.6.3 Tratamiento con plasma	31
2.6.4 Tratamiento con flama	32
2.6.5 Humectabilidad y ángulo de contacto	34
2.7 Parámetros de la superficie	35
2.7.1 Función trabajo electrónica (WF, por sus siglas en ingles) de la superficie	36
2.7.2 Formación de dipolos en la interfaz	37
2.7.3 Cambios en la función trabajo inducidos por adsorbatos	38
2.7.4 Relación de la función trabajo y el potencial electroquímico	39
2.7.5 Rugosidad de la superficie	41
2.7.6 Energía libre de superficie	42
2.7.7 Correlación entre la corrosión, función trabajo y morfología de la superficie.	42
2.8 Evaluación de la corrosión por medio de técnicas electroquímicas.	43
3. DEFINICIÓN DEL PROYECTO	46
4. JUSTIFICACIÓN	48
5. HIPÓTESIS	50
6. OBJETIVOS	50
6.1 Objetivo general	50
6.2 Objetivos específicos	50
7. METODOLOGÍA	52
7.1 Elaboración de la superficie metálica reflectante	52
7.1.1 Limpieza	53
7.1.2 Tratamiento de la superficie	53
7.1.3 Activación y enjuague	54
7.1.4 Proyección de las soluciones	54
7.1.5 Enjuague y secado	55
7.2 Elaboración y depósito del recubrimiento protector	55
7.3 Intemperismo ambiental e intemperismo acelerado	58
7.3.1 Intemperismo ambiental	59
7.3.2 Intemperismo acelerado	60
7.4 Técnicas de Caracterización de la superficie	61
7.4.1 Propiedades fisicoquímicas	61

7.4.1.1 Adherencia	61
7.4.1.2 Caracterización de hidrofobicidad-hidrofilicidad	62
7.4.1.3 Análisis de morfología y estructura	63
7.4.1.4 Difracción de rayos X	64
7.4.1.5 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X	65
7.4.1.6 Perfilometría mecánica	65
7.4.1.7 Reflectividad	66
7.4.2 Mediciones de la función trabajo.	66
7.4.3 Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión	68
<b>8. RESULTADOS</b>	<b>69</b>
8.1 Topografía de la superficie	69
8.2 Medición del ángulo de contacto	71
8.3 Química de la superficie	73
8.4 Propiedades de adhesión	75
8.5 Intemperismo natural y acelerado	79
8.5.1 Inspección visual	80
8.5.2 Análisis de morfología de superficie y análisis químico elemental	81
8.5.2.1 Proceso de degradación de la plata en atmósfera acelerada que contiene H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	85
8.5.2.2 Proceso de degradación de la plata en atmósfera humidificada que contiene NaCl 5%	88
8.5.3 Comparación entre el intemperismo natural y acelerado	92
8.6 Cambios de reflectancia durante la corrosión de superficies metálicas reflectantes	93
8.7 Análisis XPS de productos de corrosión de las superficies reflectantes metálicas	101
8.9 Identificación de fases de compuestos de corrosión mediante DRX	113
8.10 Caracterización electroquímica	115
8.10.1 Curvas de Polarización	115
8.10.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica	119
8.11 Evaluación de las propiedades morfológicas y electrónicas de la superficie y su relación con el proceso de corrosión	127
8.11.1 Rugosidad promedio vs. tiempo de exposición	127
8.11.2 Valores de la función trabajo (FT) vs. tiempo de exposición	130

8.11.3 Correlación entre la función trabajo y la rugosidad de la superficie	134
8.11.4 Correlación entre el tiempo de exposición a las pruebas de intemperismo, los parámetros de superficie (función trabajo y rugosidad) y el porcentaje de reflectancia.	137
8.12 Vías de formación de compuestos corrosivos sobre la capa de protección.	143
9. CONCLUSIONES	145
10. PERSPECTIVAS	150
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
GLOSARIO DE TÉRMINOS USADOS EN LA TESIS	171
ANEXOS	174

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición promedio de atmósferas naturales [62].	10
<b>Tabla 2.</b> Minerales y otras sustancias cristalinas que se encuentran en la corrosión de la plata [10].	13
<b>Tabla 3.</b> Parámetros usados para el tratamiento de superficie por plasma a presión atmosférica y flama.	54
<b>Tabla 4.</b> Parámetros usados para la aplicación del recubrimiento de SiO <sub>2</sub> por plasma a presión atmosférica.	57
<b>Tabla 5.</b> Parámetros del sitio de exposición donde se realizaron las pruebas de intemperismo ambiental.	60
<b>Tabla 6.</b> Valores de ángulo de contacto en diferentes momentos después de que el líquido caiga sobre la superficie para muestras tratadas y no tratadas.	72
<b>Tabla 7.</b> Valores de adhesión de tratamientos superficiales con flama y plasma sobre sustratos de policarbonato con o sin pretratamiento con flama, Base Coat (BC) y Top Coat (TP).	77
<b>Tabla 8.</b> Pruebas de adhesión con cinta Scotch en los diferentes tipos de superficie (ASTM D-3359).	78
<b>Tabla 9.</b> Fotografías de las muestras de la superficie reflectante con y sin recubrimiento, expuesta a pruebas aceleradas (NaCl 5% y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M) durante los diferentes periodos de tiempo (12, 48 y 96 h).	81
<b>Tabla 10.</b> Comparación entre pruebas de envejecimiento natural y acelerado.	93
<b>Tabla 11.</b> Energías de enlace de los espectros XPS de Ag elemental y de los productos de corrosión elemental de Ag con y sin recubrimiento de protección expuestas a los diferentes medios corrosivos.	110
<b>Tabla 12.</b> Parámetros electroquímicos y velocidad de corrosión del ajuste de las curvas de polarización en soluciones de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M y NaCl al 3,5% en peso.	117
<b>Tabla 13.</b> Parámetros de los resultados simulados de espectroscopia de impedancia electroquímica de las muestras de plata sin recubrimiento y con recubrimiento de SiO <sub>2</sub> en dos diferentes medios.	123

<b>Tabla 14.</b> Parámetros de los resultados simulados de espectroscopia de impedancia electroquímica de las muestras de plata con recubrimiento de pintura en dos diferentes medios.	125
<b>Tabla 15.</b> Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera ambiental.	127
<b>Tabla 16.</b> Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera corrosiva de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M.	128
<b>Tabla 17.</b> Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera corrosiva de NaCl 5%.	128
<b>Tabla 18.</b> Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera ambiental.	130
<b>Tabla 19.</b> Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	131
<b>Tabla 20.</b> Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en NaCl 5%.	131
<b>Tabla 21.</b> Velocidad de corrosión con respecto a la rugosidad en diferentes superficies expuestas a un medio de sulfatos durante 48 horas.	136
<b>Tabla 22.</b> Velocidad de corrosión con respecto a la rugosidad en diferentes superficies expuestas a un medio salino durante 48 horas.	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagramas de sistemas de seguimiento de un solo eje: a) colector cilíndrico parabólico y b) colector Fresnel. 5
- Figura 2.** Diagrama de sistemas de seguimiento de dos ejes: a) torre central y b) plato parabólico. 5
- Figura 3.** Diagrama de equilibrio de potencial-pH para el sistema Ag-H<sub>2</sub>O a 25% calculado para una concentración de plata en disolución 1 μM. Las líneas discontinuas indican las condiciones limitantes dentro de las cuales el agua es estable [58]. 15
- Figura 4.** Representación esquemática de los procesos potencialmente involucrados en la química del azufre en la corrosión atmosférica de la plata. La atmósfera está en la parte superior de este diagrama, una capa de agua superficial está en el centro y el metal corrosivo está en la parte inferior. 16
- Figura 5.** Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Ag-S-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C, para una actividad de azufre de 0.1 M, una actividad de cloro de 0.05 M, una concentración de carbono total de 0.01 M, y una concentración de plata disuelta de 1 μM. 19
- Figura 6.** Esquema de los recubrimientos multicapa. La capa superior actúa como una barrera contra el medio ambiente, mientras que la capa base es hidrofílica y es un depósito base. 24
- Figura 7.** Clasificación de técnicas de tratamiento de polímeros. 31
- Figura 8.** Tratamiento superficial de un material polimérico por APPJ. Se integran diferentes grupos funcionales en la superficie del polímero del aire de arrastre. 32
- Figura 9.** Descripción esquemática del proceso de combustión [173]. 34
- Figura 10.** Ilustración de ángulos de contacto formados por gotas de líquido sésil sobre una superficie sólida homogénea y lisa [175]. 35
- Figura 11.** Diagrama esquemático de la función trabajo ( $\Phi$ ). Donde el nivel de Fermi ( $E_F$ ) se define como el nivel de energía más alto ocupado por los electrones, y la función trabajo real  $W_F$  considera el efecto de las microestructuras de la superficie y del material [185]. 37
- Figura 12.** Esquema de la energía Fermi, potencial Volta y función de trabajo. 40
- Figura 13.** Diagrama del proceso de metalizado DCP. 53



<b>Figura 14.</b> Diseño de experimento de las diferentes variantes a evaluar para los recubrimientos de protección: técnicas de aplicación y sustratos.	55
<b>Figura 15.</b> Configuración de la superficie: recubrimiento SiO <sub>2</sub> -capa metálica-sustrato.	56
<b>Figura 16.</b> Configuración de la superficie: sustrato - capa metálica - pintura o barniz protector.	57
<b>Figura 17.</b> Configuración de la superficie sin recubrimiento.	58
<b>Figura 18.</b> Diseño de experimento de las diferentes variantes a evaluar: comparación entre intemperismo ambiental y acelerado.	59
<b>Figura 19.</b> Esquema de la preparación de la probeta para la prueba de adhesión por Pull-off.	62
<b>Figura 20.</b> Drop Shape Analyzer–DSA30.	63
<b>Figura 21.</b> Microscopio digital óptico Keyence VHX-5000.	64
<b>Figura 22.</b> K-Alpha™ X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System	65
<b>Figura 23.</b> Parte del espectro adquirido de Ag utilizando radiación monocromática de Al K $\alpha$ [239].	67
<b>Figura 24.</b> Topografía de la superficie por microscopía digital óptica de la superficie de policarbonato antes y después del tratamiento para mejorar la adhesión: a) sin tratamiento, b) tratamiento APPJ y c) tratamiento Flama.	70
<b>Figura 25.</b> Variación de los valores del ángulo de contacto para una superficie sin tratamiento y con tratamiento con flama y plasma en función del tiempo de deposición de la gota de agua.	73
<b>Figura 26.</b> Espectros XPS de alta resolución de la región C1s: a) superficie sin tratamiento, b) superficie con tratamiento APPJ, c) superficie con tratamiento de flama, y d) peso y porcentaje atómico correspondiente a los enlaces.	74
<b>Figura 27.</b> a) Plataforma adherida sobre la superficie del recubrimiento, b) superficie sin tratamiento después de la de la falla adhesiva con la prueba pull-off, c) superficie con tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba pull-off, d) superficie sin tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba de cinta scotch y e) superficie con tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba de cinta scotch, en la interfaz pintura/plata/PC.	76

- Figura 28.** Morfología de la superficie reflectante de plata con y sin recubrimiento de protección: a) muestras antes de ser sometidas a las pruebas de intemperismo acelerado, b) superficie limpia de Ag y b) superficie limpia de Ag con recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. 79
- Figura 29.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera ambiental. 83
- Figura 30.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera ambiental: a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura. 84
- Figura 31.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera acelerada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 87
- Figura 32.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura. 88
- Figura 33.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera acelerada de NaCl 5%. 90
- Figura 34.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera de NaCl 5%: a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura. 91
- Figura 35.** a) Trayectoria de degradación propuesta para una superficie de plata recubierta en un medio NaCl, b) Esquema del crecimiento de compuestos de corrosión a través de micro-canales y la evolución desde la superficie del recubrimiento y hasta la capa metálica en un medio NaCl. 91
- Figura 36.** Imágenes de microscopio de puntos de corrosión más comunes en superficies reflectoras de plata después de 96 horas de prueba a intemperismo acelerado y después de seis meses a intemperismo ambiental; a) superficie reflectante expuesta al ambiente, b) superficie reflectante con recubrimiento de SiO<sub>2</sub>

- expuesta al ambiente, c) superficie reflectante con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en NaCl 5%, d) superficie reflectante con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. 92
- Figura 37.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata sin recubrimiento protector expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, c) Ag/NaCl 5%. 95
- Figura 38.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata con recubrimiento protector de SiO<sub>2</sub> expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, c) Ag/NaCl 5%. 98
- Figura 39.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata con recubrimiento protector de pintura expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, c) Ag/NaCl 5%. 100
- Figura 40.** Espectros XPS de alta resolución de Ag3d de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección expuestas a los tres medios corrosivos: a) intemperie ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%. 102
- Figura 41.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica sin recubrimiento expuesta a intemperie ambiental; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s. 105
- Figura 42.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> expuesta a intemperie acelerada en medios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s. 107
- Figura 43.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica con recubrimiento de pintura expuesta a intemperie acelerada en medios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s. 109
- Figura 44.** Posibles vías de las reacciones durante la degradación atmosférica de plata. Los iones Ag<sup>+</sup> se difunden en la solución acuosa. Las especies que se muestran en los recuadros rectangulares están presentes como componentes de la solución, las de los óvalos son precipitadas en la superficie. 111
- Figura 45.** Representación esquemática de las posibles vías que conducen a la formación de Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y/o Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Ag expuesta a intemperie ambiental. 112
- Figura 46.** Patrones DRX de las superficies metálicas reflectantes de Ag: a) Ag limpia, b) intemperismo ambiental y acelerado (I) atmósfera ambiental, (II) NaCl 5% y (III) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. 114

- Figura 47.** Curvas de polarización de superficies metálicas de a) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> 0.1M, b) Ag/NaCl 3.5%, c), Ag/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M d) Ag/SiO<sub>2</sub>/NaCl 3.5%, e) Ag/Pintura/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y f) Ag/Pintura/NaCl 3.5%. 116
- Figura 48.** Diagramas de Nyquist para muestras de plata sin recubrimiento calculadas a dos diferentes tiempos (0 y 48h) y en dos diferentes medios, a) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) Ag/NaCl y muestras de plata con recubrimiento; c) Ag/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y d) Ag/SiO<sub>2</sub>/NaCl. 121
- Figura 49.** Circuitos equivalentes propuestos para los resultados de impedancia. 122
- Figura 50.** Diagramas de Nyquist para muestras de plata con recubrimiento calculadas a dos diferentes tiempos (0 y 48h) y en dos diferentes medios): a) Ag/Pintura/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y b) Ag/Pintura/NaCl 3.5%. 124
- Figura 51.** Circuitos equivalentes propuestos para el ajuste de los resultados de impedancia de la superficie de Ag con recubrimiento de pintura. 125
- Figura 52.** Cambio en la función trabajo de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección después de ser sometidas a pruebas con atmósferas corrosivas: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%. 132
- Figura 53.** Variaciones en la función trabajo con respecto a la rugosidad de las diferentes superficies y en diferente atmósfera corrosiva: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%. 135
- Figura 54.** Evolución de la reflectancia en función del tiempo de exposición a pruebas con atmósferas corrosivas: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%l de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección. 138
- Figura 55.** Variaciones en la rugosidad con respecto a la reflectividad de las superficies metálica de plata con y sin recubrimiento de protección expuesta a diferentes atmósferas corrosivas, a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. y c) NaCl 5%. 140
- Figura 56.** Variaciones en la función trabajo con respecto a la reflectividad de la superficie metálica de plata con y sin recubrimiento de protección expuesta a diferentes atmósferas corrosivas, a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. y c) NaCl 5%. 142

## 1. INTRODUCCIÓN

El despliegue de tecnologías de concentración de energía solar térmica (CST) ha experimentado un notable aumento en los últimos años [1, 2]. Ya sea para la producción de electricidad en plantas de energía solar de concentración (CSP) o para el suministro de calor de procesos industriales, las tecnologías de concentración de energía solar térmica tienen una importante contribución renovable y respetuosas con el medio ambiente [3]. Uno de los principales desafíos que deben enfrentar las instalaciones de CST es el mantenimiento de las propiedades óptimas de sus componentes a lo largo del tiempo. Específicamente, el rendimiento confiable de los reflectores solares es un aspecto vital para mantener una alta eficiencia de conversión de la energía solar a la térmica en un sistema solar de concentración [4]. La durabilidad de los reflectores solares es uno de los factores cruciales en el funcionamiento adecuado de cualquier instalación de CSP. Las plantas a veces se encuentran cerca de industrias afectadas por atmósferas muy contaminadas, lo que puede impulsar la corrosión de los reflectores solares.

La durabilidad es el período de tiempo durante el cual un producto en su entorno de servicio sobrevivirá antes de requerir reemplazo o mantenimiento. La resistencia a la intemperie de los reflectores solares expuestos a todas estas tensiones debe evaluarse para predecir si una tecnología está adaptada o no a un sitio de implantación. Se sabe que las atmósferas corrosivas que se encuentran a intemperie interactúan con la capa reflectantes de los reflectores solares y causan su degradación [5, 6].

La capa reflectante es la parte más crítica de los reflectores solares porque es responsable del proceso de reflexión y contiene metales puros que se corroen fácilmente si se exponen a la atmósfera. Entre los metales utilizados como base para los reflectores solares, la plata (Ag) y el aluminio (Al) son los mejores. Con una reflectividad hemisférica del 96 % y 92 %, la plata es conocida por ser uno de los mejores reflectores solares [7]. Sin embargo, puede empañarse, oxidarse y/o corroerse bajo condiciones atmosféricas. Por lo tanto, debe ser protegida.

Los principales mecanismos de corrosión de los reflectores de plata y aluminio se han descrito en los últimos años [8, 9]. Los efectos individuales de los gases contaminantes en

los reflectores ya se han probado en simulaciones de intemperismo acelerado en condiciones ambientales extremas [10, 11] y atmósferas húmedas [12].

El sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) se ha sabido por mucho tiempo que es el principal responsable de sulfuración de plata, dado que la plata es muy sensible a este gas, incluso a concentraciones muy bajas [13]. El dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y el cloruro ( $Cl^-$ ) también son contaminantes atmosféricos, que desempeñan un papel importante en la acidificación atmosférica los cuales degradan fácilmente a la plata en presencia de humedad [14-17]. Otra especie gaseosa frecuente tanto en ciudades como en fábricas es el  $NO_2$ , principalmente derivado de la combustión de combustibles fósiles, el cual puede mejorar significativamente la sulfuración de plata [18].

Los concentradores solares deben cumplir una serie de requisitos en cuanto a sus condiciones ópticas, durabilidad, costos, problemas ambientales, etc. En primer lugar, se busca mejorar su reflectancia. Un aspecto crucial es que los concentradores solares están permanentemente expuestos a condiciones ambientales que potencialmente causan estrés y degradación a lo largo del tiempo, tales como: humedad, polvo, abrasión, radiación UV, temperaturas elevadas, etc. Para la mayoría de los concentradores solares, la exposición a intemperie puede conducir a la pérdida de la reflectancia. Es por tanto significativo el análisis de concentradores solares expuestos a condiciones de intemperie, así como mediante simulaciones de las condiciones anteriores y la búsqueda de mejorar tantos los materiales como los procesos para aumentar el tiempo de vida útil de estas estructuras.

El objetivo de cualquier prueba de intemperismo acelerado es aumentar la tasa de degradación de las propiedades del material. Deben desarrollarse metodologías para evaluar la vida útil de las nuevas tecnologías que utilizan reflectores solares. El proyecto de investigación da lugar a realizar un estudio del comportamiento en condiciones de intemperie de superficies de plata con recubrimiento protector, en las que se busca asociar las propiedades electrónicas (función trabajo) y morfológicas con los procesos de cambios fisicoquímicos en su superficie. Además, se profundizará en la química, las propiedades morfológicas y estructurales de los recubrimientos aplicados a la superficie de plata y la interacción entre ambos.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Energía solar por concentración**

La energía es el factor más importante para el desarrollo económico y la prosperidad de cualquier país. Está directamente relacionada con los desafíos globales que enfrenta el mundo: pobreza, cambio ambiental global y seguridad alimentaria [19]. La creciente crisis energética es uno de los principales problemas del siglo XXI [20]. La demanda de energía aumenta a un ritmo proporcional a la población y al crecimiento económico de un país.

La actual situación energética mundial, liderada por los combustibles fósiles, tiene serias preocupaciones, como los impactos en las condiciones climáticas regionales, la degradación ambiental, el agotamiento de los recursos de combustible y la seguridad energética. Por lo tanto, es indispensable adoptar fuentes de energía renovables para el desarrollo global de un sistema de generación de electricidad sostenible. En los últimos tiempos, las fuentes de energía renovable han ganado una gran importancia debido a su aceptación social a nivel mundial y la capacidad de proporcionar una generación de energía sostenible para satisfacer las necesidades mundiales de electricidad. Sobre la base de la innovación tecnológica reciente y las amplias iniciativas de investigación realizadas por investigadores de todo el mundo, la energía solar disponible de forma natural ha demostrado un inmenso potencial para satisfacer las futuras demandas energéticas del mundo [21,22].

El desarrollo de una innovación tecnológica de energía solar asequible, interminable y limpia tiene enormes beneficios a largo plazo, ya que mejora la seguridad energética de los países al ser una fuente independiente de las importaciones, lo que resulta en una mayor durabilidad, riesgos ambientales mínimos y un costo reducido [20,23,2]. Para 2040, se espera que las energías renovables sean más del 20% de la producción total de energía [24,25].

El despliegue de tecnologías CST ha experimentado un notable aumento en los últimos años. Ya sea para la producción de electricidad en plantas de concentración de energía solar (CSP) o para el suministro de calor de proceso industrial, las aplicaciones CST se consideran un importante contribuyente renovable y respetuoso con el medio ambiente para la combinación energética [26-28].

La explotación de la energía solar puede llevarse a cabo utilizando dos tecnologías diferentes:

- Fotovoltaica (PV) donde la energía es generada por el efecto fotovoltaico. Este efecto se produce cuando la luz solar incide en las celdas solares, que generan electricidad en ciertos semiconductores. Esta electricidad puede almacenarse o enviarse a la red eléctrica [29,30].
- Energía solar concentrada (CSP) donde la energía se genera al calentar un fluido utilizando concentradores y espejos. En este campo, España y Estados Unidos son los mayores productores [31].

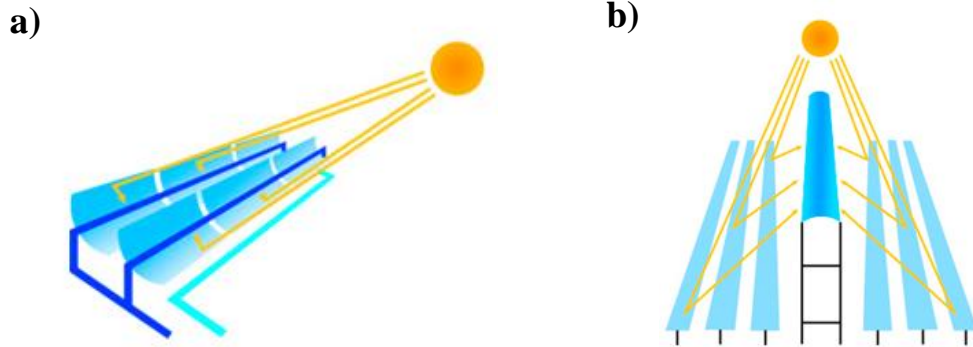
Los sistemas CSP utilizan espejos y lentes para concentrar una gran área de energía solar disponible de forma natural en un área pequeña. El haz de luz concentrado se puede utilizar para generar la energía eléctrica una vez que se convierte en calor a través de una utilización eficiente del ciclo termodinámico [32-36]. Las características principales de las plantas de energía solar que utilizan la tecnología CSP son las siguientes [37]:

- Se pueden lograr altas eficiencias porque la tecnología CSP utiliza el ciclo termodinámico con entrada de alta temperatura.
- La tecnología CSP usa solo el componente directo de la radiación solar entrante, pero implica la pérdida de los componentes difusos y reflejados.

Las plantas de energía solar por concentración utilizan principalmente dos sistemas:

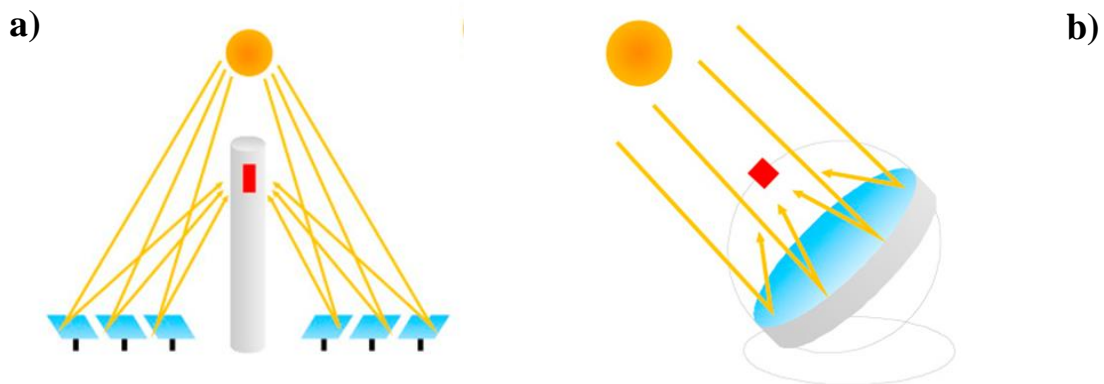
(1) Tecnologías de seguimiento en un solo eje (concentración 2D). Se basan en sistemas de concentración de foco lineal en los que los reflectores primarios relativamente largos rastrean alrededor de un solo eje para mantener la imagen del sol enfocada en un receptor o receptor lineal. En el receptor, la luz solar se concentra aumentando la entalpía de un fluido de transferencia de calor circulante interno. Después de la recolección, el calor se convierte en electricidad mediante un ciclo termodinámico o se almacena en un sistema de almacenamiento de calor para su uso posterior. Ejemplos típicos son los colectores cilindro-parabólicos (Figura 1a) y los colectores lineal Fresnel (Figura 1b).





**Figura 1.** Diagramas de sistemas de seguimiento de un solo eje: a) colector cilíndrico parabólico y b) colector Fresnel.

(2) Tecnologías de seguimiento de dos ejes (concentración 3D). Aquí el proceso es similar al de un solo eje. La peculiaridad es que, el foco es un punto en lugar de una línea. Ejemplos representativos son los sistemas receptores centrales, también llamados torres centrales, que utilizan reflectores de heliostatos (Figura 2a) y sistemas de platos parabólicos, típicamente utilizados con un motor Stirling (Figura 2b).



**Figura 2.** Diagrama de sistemas de seguimiento de dos ejes: a) torre central y b) plato parabólico.

Todos los componentes activos de los sistemas CSP dependen de la reflexión, la absorción, la transmisión y la reemisión de luz, que son fenómenos afectados por muchos factores, entre ellos [38, 39]:

-Propiedades físicas y químicas de los materiales (como índice de refracción, estructura, resistencia de unión, color, emisividad, conductividad y pureza).

-La longitud de onda de la luz, su intensidad y su ángulo de incidencia.

-Características de la superficie o textura.

## **2.2 Reflectores solares**

Los reflectores solares son uno de los componentes principales de las plantas CSP. Cualquier imperfección en estos reflectores (p. Ej., El desprendimiento de la capa reflectante) tiene un impacto en su rendimiento óptico, lo que afecta la eficiencia de la planta [40].

Hay muchos factores que podrían afectar la reflectancia y la vida económica de un reflector solar. Por lo tanto, los métodos de fabricación de reflectores, como las formas de determinar las propiedades, deben mantenerse sustancialmente intactas durante el tiempo de vida de un reflector [41]. Numerosas investigaciones se han esforzado constantemente por lograr un espejo solar con la reflectancia ideal. Aunque todavía no se ha logrado ésta, ya se han encontrado varios materiales para las superficies reflectantes de espejos a través de diferentes métodos, cada uno de los cuales tiene sus propias ventajas y desventajas.

Los reflectores deben cumplir una serie de requisitos [42]:

- ♣ Deben reflejar tanto como sea posible la radiación solar incidente útil en los absorbedores térmicos solares.
- ♣ El material reflector y su estructura de apoyo debe ser de bajo costo en comparación con las celdas solares o absorbentes térmicos sobre la que el reflector concentra la radiación.
- ♣ La alta reflectancia debe mantenerse durante toda la vida útil del receptor, que es a menudo más de 20 años.

- ♣ Si es necesario, la superficie debe limpiarse fácilmente sin dañar sus propiedades ópticas y el mantenimiento no debe ser caro.
- ♣ La construcción debe ser mecánicamente fuerte para resistir vientos fuertes, tormentas de nieve, vibraciones, etc.
- ♣ El reflector de preferencia debe ser ligero y fácil de montar.
- ♣ El material reflector debe ser amigable con el medio ambiente y no debe contener compuestos peligrosos.
- ♣ El aspecto visual del reflector debe ser estético, ya que los concentradores solares a menudo son grandes y deben colocarse completamente visible en los espacios abiertos de modo que la abertura del concentrador no esté a la sombra de los objetos en los alrededores.

El requisito óptico que debe cumplirse para materiales reflectores en aplicaciones de energía solar térmica es una alta reflectancia en todo el rango de longitudes de onda del espectro solar (300-2500 nm).

Las condiciones ambientales imponen demandas estrictas sobre estos materiales, cuya superficie se deteriorará más o menos después de la exposición al medio ambiente. La pérdida de reflectividad solar puede ser resultado de la erosión o la oxidación de la superficie, la acumulación de suciedad en el reflector, etc. [43, 44]. Aunque la degradación causada por la acumulación de polvo en la superficie reflectante es esencialmente reversible, la oxidación de la superficie no lo es [42]. Muchos estudios han indicado la pérdida de reflectancia como uno de los factores perjudiciales más importantes en la productividad de plantas de CSP, la reflectancia puede disminuir en aproximadamente 10-15% [45,46]. La vida útil esperada ideal para los componentes de la tecnología CSP es de 20 a 25 años [47].

Los espejos comerciales suelen ser espejos de segunda superficie, lo que significa que el recubrimiento reflectante se coloca en la parte inferior de un sustrato transparente. El inconveniente de estos es que la reflectividad solar total se reduce a través de las pérdidas de absorción y los reflejos internos del sustrato [48]. Un espejo de primera superficie, por otro lado, tiene la capa reflectante depositada en la parte frontal del sustrato, por lo tanto, la luz se refleja directamente en la superficie superior. Además, en el caso de los espejos de primera superficie, se puede usar cualquier sustrato como plástico o láminas metálicas, lo que

conducirá a posibles mejoras del producto, como un peso más ligero y propiedades a prueba de roturas [49].

El rendimiento confiable de los reflectores solares es un aspecto vital para mantener una alta eficiencia de conversión de solar a térmica en un sistema solar de concentración [4], que puede verse comprometido si la instalación solar se encuentra cerca de un sitio altamente contaminante. Se sabe que las diferentes atmósferas a las que normalmente son expuestos pueden llegar a ser muy corrosivas las cuales interactúan con la capa reflectante de los reflectores solares y causan su degradación [6].

Actualmente, los mejores materiales candidatos para los espejos de concentración solar son el vidrio y las películas de polímero plateado. Los espejos de vidrio comúnmente utilizados tienen un espesor de 1 a 4 mm [50,51,32]. En el espejo de vidrio de primera superficie, el vidrio desempeña el papel de un sustrato que está recubierto por películas protectoras apropiadas y la película reflectante se coloca en la parte frontal del espejo, mientras que, en el espejo de vidrio de segunda superficie, el vidrio desempeña el papel de un sustrato que está recubierto por películas protectoras apropiadas y la película reflectante se coloca en la parte posterior del espejo y está protegida por otras capas [2,52].

Las limitaciones de los espejos de vidrio incluyen peso, fragilidad y costos elevados. Como una opción apropiada para construir concentradores solares duraderos, con mayor flexibilidad en el diseño del sistema, de bajo costo y livianos, muchos investigadores han estudiado reflectores de polímero plateado desde hace mucho tiempo [53-55].

Básicamente, tres capas están presentes en los reflectores solares: capa reflectora (espejo), sustrato y soporte estructural. El material reflector debe tener una buena reflectancia especular que se define como el grado en que un espejo es capaz de transferir radiación dirigida a la superficie del receptor objetivo.

La plata es el mejor candidato como recubrimiento reflectante, debido a su alta reflectancia especular del 96% dentro del rango de 280–3300 nm, con una reflexión particularmente alta en las regiones visible e infrarroja y su alto potencial de ionización [49,56] La desventaja de la plata es que se empaña y corroe bajo la exposición a la atmósfera, debido a la presencia de contaminantes atmosféricos [57,58] y tiene poca adhesión a los sustratos de vidrio. Por lo

tanto, los espejos de la primera superficie de plata requieren una superficie transparente y robusta y una capa protectora depositada en la parte superior.

## **2.3 Corrosión**

Por definición, la corrosión es la interacción fisicoquímica metal-ambiente, que causa cambios en las características del metal y, ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones [59,60]. Conforme se consume gradualmente el metal, se forma un subproducto de este proceso. La principal causa de corrosión es la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema. Como resultado, el metal tiene una fuerte afinidad para volver a su origen, en forma de óxido de menor energía [61]. Este regreso a la forma de óxido original se define como corrosión. La corrosión ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en el agua o en el aire húmedo que contiene especies corrosivas en concentraciones de partes por millón [62].

Por lo general, hay tres tipos de productos de corrosión: iones disueltos, películas porosas y películas compactas [63]. Cuando la corrosión ocurre en un ambiente ácido, los productos de corrosión predominantes son los iones disueltos. En condiciones neutras o básicas, y a menudo húmedas, la corrosión producirá películas porosas gruesas ( $\approx 1-300 \mu\text{m}$ ) y películas delgadas (1-3 nm), típicamente una capa de óxido la cual es denominada película pasiva y actúa como una pequeña barrera para el medio ambiente [64].

### **2.3.1 Corrosión atmosférica**

La corrosión atmosférica es la degradación de los materiales causada por el aire y los contaminantes contenidos en él. Se puede definir con precisión como un proceso electroquímico que depende de la presencia de electrolitos que pueden ser lluvia, rocío, humedad o nieve derretida. La corrosión atmosférica tiene lugar en condiciones húmedas, donde la humedad relativa atmosférica excede la humedad relativa de equilibrio sobre cualquier solución saturada que esté presente en la superficie del metal [65,66].

La corrosión atmosférica es la más predominante de todas las otras formas de corrosión. La importancia de la corrosión atmosférica se ejemplifica por el hecho de que el costo de protección contra la corrosión atmosférica es aproximadamente el 50% del costo total de

todas las demás medidas de corrosión. Ninguna otra forma de corrosión afecta los materiales con más fuerza que la corrosión atmosférica [67-70].

El tipo de agente oxidante está determinado por las condiciones ambientales (por ejemplo, humedad relativa, acidez, temperatura). En condiciones húmedas, en condiciones básicas o neutrales el agente oxidante es típicamente oxígeno disuelto ( $O_2$ ), mientras que los protones solvatados ( $H^+$ ) desempeñan este papel en condiciones ácidas. A altas temperaturas y condiciones secas, el agente oxidante incluye compuestos gaseosos como oxígeno molecular ( $O_2$ ), vapor de agua ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), dióxido de azufre ( $SO_2$ ) o especies que contienen sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) [71].

La Tabla 1 proporciona valores de las emisiones anuales de algunos contaminantes en atmósferas típicas.

**Tabla 1.** Composición promedio de atmósferas naturales [62].

<b>Nitrógeno (<math>N_2</math>)</b>	78.1%	<b>Monóxido de nitrógeno (NO)</b>	0.3 ppm
<b>Oxígeno (<math>O_2</math>)</b>	20.9%	<b>Amoniaco (<math>NH_3</math>)</b>	<0.1 ppm
<b>Vapor de agua</b>	0-5%	<b>Dióxido de azufre (<math>SO_2</math>)</b>	$10^{-3}$ ppm
<b>Argón</b>	0.93%	<b>Óxido de nitrógeno (<math>NO_x</math>)</b>	$10^{-3}$ ppm
<b>Dióxido de carbono (<math>CO_2</math>)</b>	380 ppm	<b>Sulfuro de hidrogeno (<math>H_2S</math>)</b>	$10^{-3}$ ppm
<b>Hidrocarburos</b>	2 ppm	<b>Otros gases raros</b>	30 ppm
<b>Hidrogeno (<math>H_2</math>)</b>	0.5 ppm		

Los contaminantes tienen diferentes orígenes como el volcánico, el rocío marino o el polvo transportado por el viento, los escapes de la combustión de combustibles fósiles (carbono, petróleo, gas), las emisiones industriales (por ejemplo, químicas, metalúrgicas, industrias del cemento) etc. Finalmente, algunas sustancias son el resultado de una reacción entre los contaminantes y la atmósfera, provocada por el ozono o la radiación ultravioleta. Los

contaminantes pueden acumularse en las superficies como depósitos secos (que contribuyen al 70% del total, aproximadamente) o como fase líquida (pequeñas gotas de lluvia o niebla, que constituyen el 30% restante) [62].

### **2.3.2 Corrosión atmosférica de la plata**

El conocimiento de las reacciones que ocurren entre una superficie y su atmósfera circundante es de gran importancia para la comprensión del mecanismo de la corrosión.

Una superficie metálica limpia expuesta a la atmósfera ambiental se cubre inmediatamente con una fina película de agua. El espesor de la película de agua en la superficie, que es de gran importancia para las reacciones que se producen, depende de diferentes factores, como la humedad relativa (HR), la rugosidad de la superficie y la temperatura [72]. Después de la disolución de los productos de reacción en la película de agua, precipitan tras la sobresaturación [72,73].

Por lo tanto, es de interés fundamental comprender la química que se produce en las superficies para poder controlar la degradación del material en un futuro próximo. Esto implica estudiar las reacciones ocurridas in situ y de manera resuelta en el tiempo para desarrollar métodos y estrategias para reducir o incluso detener y prevenir esos ataques atmosféricos [74].

La plata se utiliza para la producción de espejos solares debido a sus propiedades ópticas y su alto potencial de ionización. El fenómeno de corrosión de la plata en condiciones atmosféricas se denomina frecuentemente deslustre o empañamiento [75,76]. Este proceso depende de muchos factores naturales antes mencionados.

#### **2.3.2.1 Química de la corrosión atmosférica de la plata**

Se ha adquirido una considerable experiencia a lo largo de los años con respecto al comportamiento de la plata en la atmósfera interior y exterior, tanto en formas puras como aleadas, pero la comprensión de los procesos químicos involucrados en la degradación sigue siendo rudimentaria. Los estudios de laboratorio con atmósferas de prueba complejas que simulan condiciones del mundo real han sido pocos, al igual que estudios analíticos detallados de muestras expuestas en sitios de campo. La comprensión de los procesos

requiere argumentos detallados de las relaciones entre las propiedades químicas de la superficie metálica alterada y los componentes atmosféricos responsables de esos cambios.

La corrosión atmosférica de la plata ocurre en presencia de humedad. La cantidad de humedad adsorbida en una superficie de plata ligeramente es cubierta por su óxido nativo. Estos datos dan una dependencia de las monocapas de agua que pueden expresarse como

$$\ln(ml) = 2.73 p/p_0 - 0.366 \quad \text{Ec. 1}$$

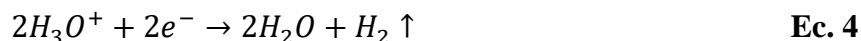
donde  $ml$  indica el número de monocapas de agua adsorbidas en la superficie y  $p/p_0$  la presión relativa. Este comportamiento monótono es típico del observado para la adsorción de agua en las superficies de diferentes metales [77,73]. Alrededor de ocho monocapas de agua están presentes a un 90% de humedad relativa. El papel crucial de la capa de agua sobre la superficie metálica es proporcionar un medio para la absorción de gases atmosféricos y la posterior disolución de la plata. El paso de oxidación para la disolución se puede representar como [78]:



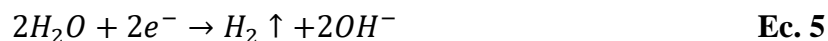
En solución ácida, esta reacción se equilibra con la reducción de oxígeno y el desprendimiento de hidrógeno.



y



y en solución neutra (probablemente un estado relativamente poco común para la plata expuesta a la atmósfera) por



y





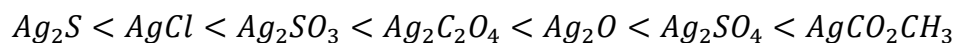
### 2.3.2.2 Mecanismos químicos de la corrosión de plata

Al iniciar un estudio de la química de la corrosión atmosférica de plata, es interesante identificar posibles productos de corrosión [72]. En consecuencia, los iones o moléculas que se han detectado como posibles participantes en la química de la corrosión se utilizaron para examinar la caracterización mineralógica y química. La lista resultante de especies candidatas se presenta en la Tabla 2. En dicha tabla se incluye información sobre tipos de cristales, fórmulas químicas y productos de solubilidad. La información en esta tabla presupone que los productos de corrosión de plata son principalmente cristalinos en lugar de amorfos.

**Tabla 2.** *Minerales y otras sustancias cristalinas que se encuentran en la corrosión de la plata [10].*

Sustancia	Sistema cristalino	Fórmula	Producto de solubilidad ( $K_{sp}$ )
<b>Metal/óxidos</b>			
<b>Plata</b>	Cúbico	Ag	
<b>Óxido de plata</b>	Cúbico	Ag <sub>2</sub> O	2.6 E-8
<b>Sulfuros, sulfitos y sulfatos</b>			
<b>Acantita</b>	Monoclínica	Ag <sub>2</sub> S	6.0 E-50
<b>Argentita</b>	Cúbico	Ag <sub>2</sub> S	
<b>Sulfito de plata</b>	Monoclínica	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.5 E-14
<b>Sulfato de plata</b>	Ortorrónica	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6 E-5
<b>Cloruro y nitrato</b>			
<b>Clorargirita</b>	Cúbico	AgCl	1.8 E-10
<b>Nitrato de plata</b>	Ortorrónica	AgNO <sub>3</sub>	1.6 E-10

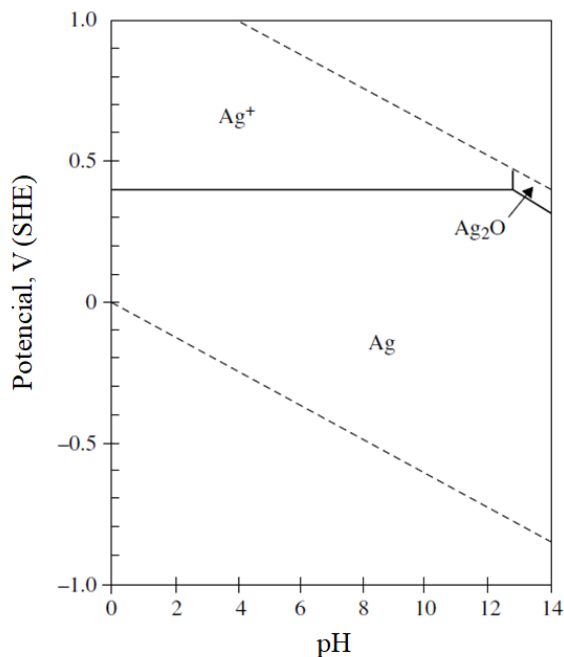
Es potencialmente significativo que el orden de solubilidad para una estructura unitaria de las sustancias (es decir, teniendo en cuenta el número de componentes iónicos) sea el siguiente:



El mineral más común detectado es la acantita,  $Ag_2S$ . Mucho menos abundante, pero detectado por varios grupos de investigación, es la clorargirita,  $AgCl$ . Estos componentes también se ven comúnmente como productos en experimentos de laboratorio que involucran gases corrosivos mixtos [79,10].

### 2.3.2.3 Óxidos y carbonatos

La nobleza de la plata se muestra en el diagrama de equilibrio potencial-pH en la Figura 3. A diferencia de muchos metales, la plata seca no forma un óxido superficial significativo a temperatura y presión ambiente. En condiciones húmedas, el  $Ag_2O$  es estable solo en una región estrecha de la Figura 1, a pH alto y en presencia de oxidantes fuertes. Los procesos de corrosión atmosférica comienzan así en una superficie compuesta de una capa de óxido muy delgada a insignificante sobre el metal mismo. El dióxido de carbono atmosférico ( $CO_2$ ), es bastante abundante y se disuelve en capas superficiales acuosas sobre plata para producir soluciones débilmente ácidas. Sin embargo, el carbonato de plata es bastante soluble, y el carbonato de plata cristalino se espera solo en soluciones fuertemente alcalinas [58].



**Figura 3.** Diagrama de equilibrio de potencial-pH para el sistema Ag-H<sub>2</sub>O a 25% calculado para una concentración de plata en disolución 1 μM. Las líneas discontinuas indican las condiciones limitantes dentro de las cuales el agua es estable [58].

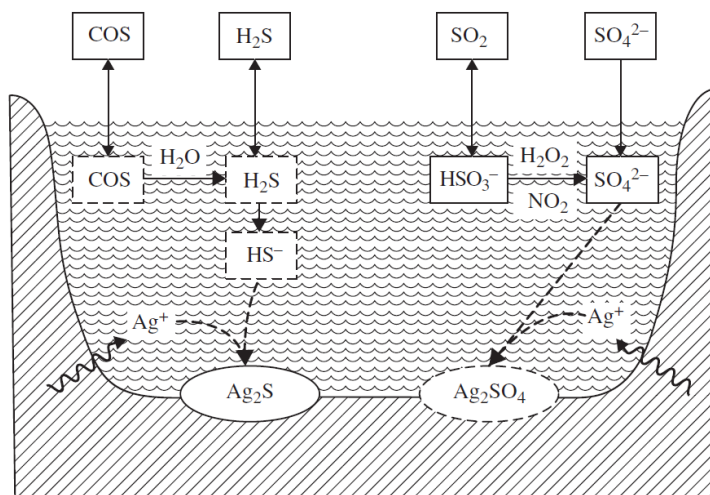
#### 2.3.2.4 Sulfuros y Sulfatos

El componente principal de las capas de corrosión en la plata es la acantita (Ag<sub>2</sub>S). Muchos estudios de laboratorio han intentado resolver los detalles de la cinética y procesos involucrados en el ataque de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) en la plata [80-84].

Algunas de las posibles reacciones químicas que involucran especies de azufre se muestran en la Figura 4. La formación de sulfuro de plata está claramente relacionada con la presencia de azufre reducido en la atmósfera interior. Se espera que el ion HS<sup>-</sup> sea el principal constituyente de la solución de azufre reducido a un pH casi neutro, ya sea de H<sub>2</sub>S o COS, el HS<sup>-</sup> puede reaccionar directamente con iones de plata o se puede sorber en la superficie, reaccionando posteriormente para formar la sal de sulfuro [18].

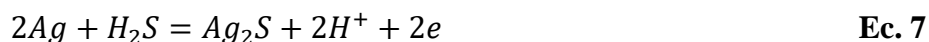
El azufre oxidado se suministra fácilmente mediante dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el sulfato en partículas en suspensión en el aire. En el primero, la oxidación a sulfato en solución se logra

fácilmente por reacción con peróxido de hidrógeno disuelto ( $H_2O_2$ ) u ozono disuelto ( $O_3$ ). El ion sulfato o bisulfato (dependiendo del pH de la solución) puede entonces formar sulfato de plata sólido, aunque existe poca evidencia para el proceso o el producto [85]. El sulfato de plata puede formarse por contacto con  $SO_2$  en aire húmedo, pero solo a concentraciones de dos a tres órdenes de magnitud más altas que las típicas ambientales.



**Figura 4.** Representación esquemática de los procesos potencialmente involucrados en la química del azufre en la corrosión atmosférica de la plata. La atmósfera está en la parte superior de este diagrama, una capa de agua superficial está en el centro y el metal corrosivo está en la parte inferior.

Numerosos investigadores han estudiado la transformación de plata a sulfuro de plata ( $Ag_2S$ ) [86,87]. Las siguientes ecuaciones representan la transformación de fase de la plata a varios productos corroídos en presencia de especies que contienen azufre.



$$E = -0.03 - 0.059pH - 0.0295 \log P_{H_2S} \quad \text{Ec. 8}$$



$$E = -0.27 - 0.0295 pH - 0.0295 \log a_{HS^-} \quad \text{Ec. 10}$$



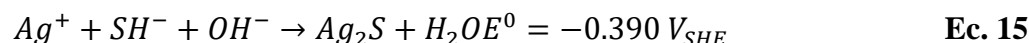
$$E = -0.68 - 0.0295 a_{s-} \quad \text{Ec. 12}$$



$$E = 0.31 - 0.059 pH - 0.0295 \log P_{H_2S} \quad \text{Ec. 14}$$

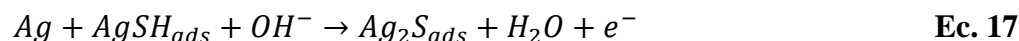
donde las presiones están en unidades de atmósfera y el potencial está en unidades de voltios.

Para obtener descripciones más detalladas del proceso de deslustre, a menudo se proponen dos mecanismos. Huong y Parson [88] sugieren la formación de sulfuro de plata a través de la siguiente reacción:



De acuerdo con este mecanismo, se forma una capa de sulfuro de plata adsorbido en la superficie de plata. Es el resultado de la reacción entre los iones  $SH^+$  y  $Ag^+$  presuntamente disueltos en la superficie del metal plateado.

El segundo mecanismo fue propuesto por Birss y Wright [89]. Consiste en dos reacciones de transferencia de electrones individuales consecutivas, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



La primera reacción, la Ec. 16, relativamente rápida, conduce a la formación de  $AgSH_{ads}$  como una superficie intermedia. Durante la segunda reacción (Ec. 17) el intermedio se difunde rápidamente en la superficie para reaccionar con  $OH^-$  y formar sulfuro de plata. Además, considerando el diagrama E-pH para el sistema Ag-S- $H_2O$  [Figura 5] puede producirse una mayor oxidación de plata o sulfuro de plata y conducir a la formación de óxidos de plata como  $Ag_2O$  y  $AgO$  [90, 76].

### 2.3.2.5 Cloruros

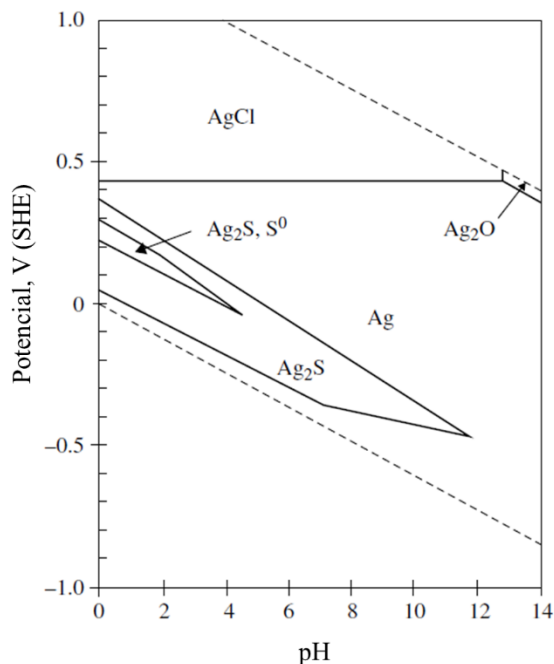
La mayoría de las investigaciones están de acuerdo en que la plata es bastante sensible al cloro molecular. En el caso del ácido clorhídrico (HCl), un gas atmosférico común pero mucho más difícil de tratar en el laboratorio, existe una modesta sensibilidad de la plata al HCl gaseoso en el aire húmedo. Una vez que el cloro ingresa a la capa superficial acuosa en la plata, ya sea mediante la incorporación de HCl gaseoso o mediante la deposición de partículas en suspensión que contienen cloruro, se puede formar un producto sólido por precipitación del complejo iónico acuoso  $AgCl$  [91-93]. Alternativamente, el ion cloruro se puede sorber sobre la superficie de plata y formar cloruro de plata tras la evaporación de la capa acuosa (Ec. 18).



En la Figura 5, se muestra el diagrama de potencial-pH para las condiciones más cercanas a las obtenidas durante la corrosión atmosférica de la plata. Cabe destacar dos características del diagrama: existen grandes campos de estabilidad para la plata pura, para  $Ag_2S$  y para  $AgCl$ . Dado que la mayor parte del agua expuesta al aire y al polvo tendrá un potencial redox de unas pocas décimas de voltio y un pH en el rango de 2-6, se anticipa que la plata y su sulfuro serán las especies predominantes que se encuentren en las superficies de plata. Bajo condiciones oxidantes extremas, también se anticipa  $AgCl$  [59, 94].

### 2.3.2.6 La morfología de las capas de corrosión atmosférica en plata

La plata no tiende a formar una película uniforme cuando se corroe. Los estudios de laboratorio demuestran la presencia de "protuberancias" y "dendritas" en las capas de corrosión. Las películas de sulfuro de plata a veces son adherentes y a veces no. El crecimiento no uniforme también ocurre en la atmósfera ambiental, con presencia de "aglomeraciones", "dendritas", "nódulos" y "bigotes". A diferencia de las películas obtenidas en laboratorio, las películas de corrosión formadas por la exposición a ambientes no controlados a menudo se adhieren tenazmente a la superficie [95].



**Figura 5.** Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema  $\text{Ag-S-Cl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 25 °C, para una actividad de azufre de 0.1 M, una actividad de cloro de 0.05 M, una concentración de carbono total de 0.01 M, y una concentración de plata disuelta de 1  $\mu\text{M}$ .

Dado que se han identificado los principales productos de corrosión, es interesante analizar las fuentes de las especies químicas responsables de la corrosión. En el caso de la acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), las especies atmosféricas asociadas son claramente  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{COS}$ . Dado que el aire exterior se introduce en el interior mediante infiltración, el azufre reducido de estas fuentes está fácilmente presente en el entorno interior [96-98].

Por otra parte, tanto el cloro gaseoso como el particulado se pueden depositar en atmósferas interiores. En el exterior, el cloro se genera por la combustión del carbón, la incineración de desechos, la volatilización de la sal marina, la inyección de aerosoles de sal marina en el aire por acción de las olas y los volcanes. El cloruro particulado parece ser más importante para la corrosión de plata que el cloro gaseoso, pero las condiciones locales específicas determinarán qué fuente es más contaminante [92].

## 2.4 Intemperismo natural y acelerado

Para estudiar la durabilidad de los espejos solares, se deben considerar dos alternativas: una es estudiar la durabilidad en diferentes sitios de prueba de exposición natural [99] y la otra es desarrollar procedimientos de prueba de intemperismo acelerado en los que los niveles de estrés de uno o más factores de degradación se mantienen más altos en relación con las condiciones de uso [100].

Para verificar los factores de durabilidad siempre es necesario formular las siguientes preguntas: ¿Qué pruebas de intemperismo acelerado deben realizarse? ¿Por cuánto tiempo/cuántos ciclos? ¿Cómo se correlacionan los resultados de la prueba con los sitios de exposición al ambiente natural? Debido a la complejidad de la degradación del material y la gran cantidad de parámetros ambientales relevantes que influyen en este proceso, ninguna de estas preguntas puede responderse fácilmente. Para derivar una correlación con el exterior, las muestras de las pruebas de intemperismo acelerado deben compararse con las muestras de las pruebas de exposición al ambiente natural. Dichas correlaciones generalmente dependen del material y del sitio.

Las pruebas de intemperismo natural son útiles y necesarias para observar y analizar los mecanismos de degradación en condiciones climáticas naturales. Sin embargo, requiere mucho tiempo antes de obtener degradaciones notables y es complejo, en este caso, evaluar y comprender la degradación vinculada a un solo factor de estrés, ya que las muestras están expuestas a una mezcla de parámetros climáticos que conducen a varios mecanismos de degradación simultáneos. Para acelerar la aparición de fenómenos de degradación y disociar el efecto de cada parámetro climático que influye, a menudo se adoptan pruebas de intemperismo en un ambiente controlado [101-103], las cuales permiten probar, en cámaras específicas, el efecto de algunos parámetros climáticos como la radiación UV, la humedad, la temperatura, las tormentas de viento, etc. [104-106].

Se han realizado una serie de estudios para entender la correlación entre las pruebas de intemperismo acelerado y exposición al ambiente natural. Fernández-García, *et al.* [50] analizaron la eficacia de los experimentos de laboratorio acelerados utilizando tres espejos comerciales para probar la corrosión de la superficie y los bordes relacionados con el



intemperismo y el uso. Este estudio comparó la degradación de los espejos reales después de dos años con ciclos de envejecimiento acelerado de hasta 3000 h. Llegaron a la conclusión de que algunos tipos de pruebas no pueden usarse para hacer estimaciones de vida y que los experimentos de envejecimiento acelerado solo pueden usarse para replicar períodos de exposición cortos.

Brogren *et al.* [107] analizaron varios materiales en una cámara de prueba de intemperismo acelerado durante 2000 h y en exteriores durante nueve meses para comparar los efectos del intemperismo. Luego midieron las propiedades ópticas de los espejos y mostraron sus resultados. Las pantallas muestran una reducción de reflectancia en todos los espejos, tanto en intemperismo acelerado como en exteriores.

Guerguer *et al.* [108] evaluaron la degradación en espejos de vidrio y poliméricos en dos ambientes diferentes: costa y desierto. Esta investigación comparó brevemente las condiciones ambientales y observó puntos de abrasión debido a partículas de arena en espejos poliméricos, delaminación causada por la expansión térmica de las diferentes capas, corrosión más grande en el sitio costero y ampollas microscópicas en la ubicación del desierto. Con respecto a los espejos de vidrio, la corrosión fue más lenta y solo apareció en la ubicación costera, comenzando en los bordes y mostrando algunas diferencias entre las muestras de espejos monolíticos y laminados.

La influencia de las atmósferas ácidas, ricas en dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), fue estudiada por Fernández-García *et al.* [14] en un conjunto de espejos de vidrio, aluminio y polímeros. Realizaron pruebas de laboratorio durante 50 ciclos de 24 h, obteniendo mediciones de corrosión y reflectancia, y la apariencia después de la prueba. Se observó la reducción más baja de corrosión y reflectancia en el vidrio, corrosión del aluminio y una ligera degradación de los espejos poliméricos.

Florian Sutter, *et al.* [52] realizaron un estudio donde se proponen criterios de aceptación útiles para las pruebas aceleradas definidas por la Asociación Española de Normalización (UNE), ayudando a interpretar los resultados de degradación obtenidos. Los criterios se determinaron analizando los datos recopilados sobre envejecimiento acelerado en los últimos 5 años en el laboratorio OPAC (Optical Aging Characterization Laboratory at Plataforma

Solar de Almería, España). Los datos pueden usarse para comparar las propiedades de reflectancia inicial (antes del intemperismo) y el rendimiento durante las pruebas de durabilidad acelerada.

La deducción de una estimación del tiempo de vida del servicio basada en estas pruebas es una tarea difícil, que requiere que las condiciones de prueba aceleradas sean lo más representativas posible para las condiciones exteriores. A pesar de que no hay disponibles modelos satisfactorios para espejos de vidrio plateado, el intemperismo acelerado sigue siendo una herramienta útil cuando se trata de comparar la durabilidad esperada de diferentes materiales, clasificando el rendimiento del material en condiciones climáticas definidas. Además, puede usarse como una herramienta de control de calidad en la producción en marcha, detectando posibles problemas en las líneas de recubrimiento [35].

Cuando se seleccionan los sitios de exposición, debe entenderse la variabilidad de las condiciones de exposición. Las exposiciones al aire libre son una función variable de las condiciones reales en constante cambio debido al ciclo del día, la variabilidad estacional de las condiciones climáticas y la variabilidad de año a año. Si las condiciones de cada experimento están bien definidas y, si el mecanismo y la cinética de degradación se entienden bien, existe una alta probabilidad de que los resultados de varios experimentos se correlacionen entre sí.

Las condiciones seleccionadas de intemperismo acelerado deben producir mecanismos de degradación idénticos a los que hacen que el material se degrade en condiciones naturales. El método de evaluación de la degradación en estas condiciones también debe elegirse cuidadosamente para garantizar la identificación de las mismas propiedades que probablemente cambian con la exposición natural [109].

Sin embargo, un problema que se ha discutido durante mucho tiempo es que generalmente no existe una buena correlación entre las pruebas de intemperismo acelerado y la degradación en el campo [106]. Se pueden encontrar algunas correlaciones parciales, pero nunca se ha verificado una correspondencia satisfactoria.

## 2.5 Recubrimientos de protección

La aplicación de recubrimientos protectores es uno de los principales enfoques para combatir la degradación corrosiva de diferentes sistemas metálicos. Los recubrimientos protectores pueden estar compuestos de capas de polímeros orgánicos, inorgánicos o híbridos aplicados utilizando diversas técnicas. La función principal de los recubrimientos protectores es asegurar una barrera física entre la superficie metálica y el ambiente, limitando la penetración de las especies corrosivas [110].

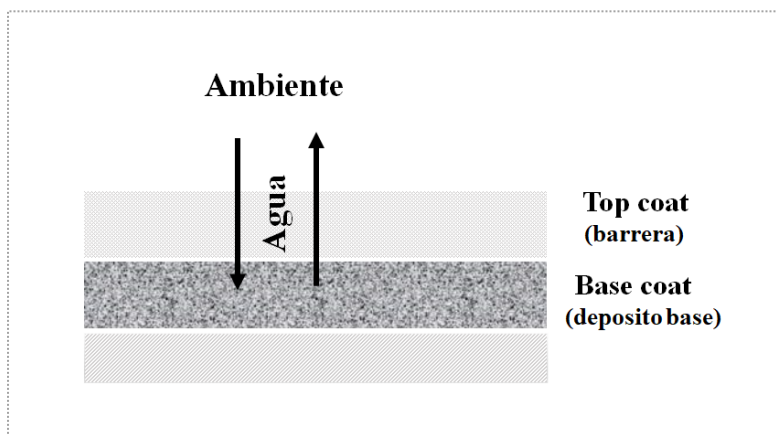
Se han desarrollado varios esquemas de recubrimiento protector para proteger los espejos plateados del deslustre y la corrosión durante la exposición ambiental a largo plazo [111,112]. En particular, la parte donde está expuesta la capa reflectante metálica, debe protegerse contra el medio ambiente (humedad, contaminantes, ozono, radiación UV) [113]. Para evitar la falla temprana de la superficie reflectante, las capas de plata se protegen comúnmente mediante recubrimientos como pinturas, capas de sol-gel, etc. Se informa que mejoran el rendimiento, reducen los costos de operación o mantenimiento, aumentan la vida útil de los componentes y podrían permitir el uso de materiales más baratos, como plásticos, para los sustratos subyacentes [114-118].

Un sistema de recubrimiento de protección contra la corrosión consta de varias capas para fines específicos. Básicamente, consta de tres capas, que incluyen lo siguiente [119]:

- Capa de imprimación (primera capa de un sistema de recubrimiento)
- Capa intermedia (capa entre la imprimación y la capa superior)
- Capa final (capa final de un sistema de recubrimiento)

Los sistemas de recubrimiento pueden proporcionar protección contra la corrosión de sustratos metálicos mediante efecto barrera, efecto inhibidor o efecto metálico anódicamente activo (efecto galvánico). Los recubrimientos de protección de barrera causan privación de oxígeno o inhibición de resistencia. Los recubrimientos inhibidores alteran la química en la superficie del sustrato metálico. Los recubrimientos metálicos anódicamente activos generalmente están hechos de zinc, que se corroe como sacrificio y forma un producto de corrosión que brinda protección similar a un efecto barrera [120]. El mecanismo de los

recubrimientos orgánicos para la protección de sustratos metálicos puede atribuirse a una barrera. La Figura 6 muestra una imagen esquemática de los sistemas de recubrimiento.



**Figura 6.** Esquema de los recubrimientos multicapa. La capa superior actúa como una barrera contra el medio ambiente, mientras que la capa base es hidrofílica y es un depósito base.

los criterios que se utilizarán para un buen recubrimiento anticorrosivo de protección de la superficie de plata deberían ser:

- ofrecer alta protección contra el empañamiento;
- bajo impacto ambiental;
- altamente transparente, para que no se presente mucha pérdida de reflectancia debido a la segunda transmitancia que tiene que sufrir la luz solar para alcanzar la capa reflectante.
- bajo costo de materiales y alto rendimiento del proceso (bajo espesor);
- facilidad de reparación del recubrimiento;
- durabilidad del recubrimiento, incluida su capacidad para resistir la manipulación;

Los recubrimientos apropiados deben ser lo más delgados posibles, para que no afecten la apariencia atractiva de la superficie de la plata.

### **2.5.1 Recubrimientos orgánicos**

Existen varios recubrimientos basados en materiales orgánicos, que proporcionan películas hidrofóbicas que son resistentes al deslustre del recubrimiento de plata en pruebas aceleradas.

Los recubrimientos orgánicos protegen la plata formando una barrera física. El principal problema con estas capas es el hecho de que casi siempre son visibles y, si son demasiado delgadas, no son lo suficientemente protectoras [121].

Este tipo de recubrimientos tienen una alta resistencia a la conductividad iónica y, por lo tanto, ofrecen buenas propiedades de barrera y retardan la difusión de especies químicas como el agua, los iones corrosivos o el oxígeno hacia y desde la superficie del metal [122,123]. Sin embargo, pueden existir limitaciones a estas propiedades de barrera debido a la permeabilidad del agua y el oxígeno en el recubrimiento [124,125].

Por lo tanto, el papel de la permeabilidad del agua a través de los recubrimientos orgánicos es de gran importancia. Hagan y Funke [126] han señalado en su estudio que la permeabilidad al agua no es normalmente el paso de control de la velocidad en la corrosión, pero puede ser un factor determinante de la velocidad de adhesión. Las propiedades de barrera de los recubrimientos orgánicos funcionan mediante el mecanismo de impermeabilidad iónica [127].

Se debe prestar la atención adecuada a factores importantes tales como preparaciones de sustrato, selección de imprimación y recubrimiento superior para evitar fallas en el recubrimiento [128,129]. Por lo tanto, un recubrimiento confiable debe ser rentable y exhibir las siguientes características: superhidrofóbico, resistencia a la corrosión en medios corrosivos, durabilidad, buena adherencia al sustrato, respetuoso con el medio ambiente, flexibilidad y fácil aplicación [130,131].

#### **2.5.1.1 Poliuretanos**

Los recubrimientos de epoxi (EP) o poliuretano (PU) son polímeros orgánicos que se crean a través de reacciones químicas entre las resinas de EP o PU y los co-reactivos/endurecedores/curativos. Los sistemas de recubrimiento de poliuretano se utilizan con frecuencia como solución anticorrosiva en la industria en alta mar. Por lo general, se aplica en un sistema multicapa, que consiste en una imprimación, 2–3 capas intermedias y una capa superior. Por lo general, la imprimación se aplica directamente sobre la superficie limpia del material metálico, donde humedece la superficie, proporciona adhesión para las capas aplicadas posteriormente e inhibe la corrosión. Las capas inferiores (capas intermedias)

se aplican para construir el espesor total de la película del sistema de recubrimiento [132]. Un mayor espesor total de película seca del sistema de recubrimiento generalmente da como resultado una vida de protección más larga del sustrato metálico. Finalmente, se aplica una capa superior para proporcionar el aspecto requerido y la resistencia superficial al sistema de recubrimiento [133].

### **2.5.2 Recubrimientos Inorgánicos**

Los recubrimientos inorgánicos, son los más resistentes a la abrasión, además de presentar una alta resistencia a los rayos UV, lo que los hace altamente duraderos. Estos recubrimientos presentan una flexibilidad muy baja, lo que dificulta su aplicación en superficies curvas. Por lo que para poder utilizarlos en esta aplicación es necesario hacer el depósito del recubrimiento sobre la superficie con la forma final requerida.

Uno de los recubrimientos más utilizados y estudiados para aplicaciones en concentradores solares es el  $\text{SiO}_2$ , gracias a sus propiedades protectoras contra la corrosión y el estudio tan extenso que se ha realizado para conseguirlo mediante la técnica sol-gel. El  $\text{SiO}_2$ , puede mejorar la resistencia a la oxidación y a la corrosión a diferentes temperaturas debido a su alta resistencia al calor y química [113,134].

Durante su vida útil, estos sistemas están expuestos a la luz ultravioleta, la humedad y el calor, lo que resulta en la intemperie y reduce su vida útil [104]. Se encontró que la velocidad de transporte está limitada por la penetración a través de la capa superior y que la mayor parte del agua se acumula en la capa base. El daño del recubrimiento y la corrosión del sustrato pueden manifestarse en una variedad de modos diferentes, pero la falla del recubrimiento generalmente implica una secuencia de eventos en serie:

1. Formación de defectos
2. Absorción de iones de agua y oxígeno del medio ambiente.
3. Pérdida de adherencia, condensación de electrolito a granel en la interfaz metálica de recubrimiento.
4. Iniciación y propagación de la corrosión del sustrato.

Pueden existir otros defectos en el recubrimiento como resultado de imperfecciones que surgen en el momento de la aplicación del recubrimiento. Estos defectos pueden incluir polvo arrastrado, suciedad, humedad, aceite o grasa, falta de cobertura de la superficie o falta de adhesión o sustrato. Pueden ocurrir defectos mecánicos debido a la abrasión o al impacto. Los defectos químicos pueden surgir por exposición a ácidos o solventes. La estructura defectuosa en un sistema de recubrimiento inorgánico es importante porque determina el curso del daño por corrosión posterior [135].

Sin embargo, aunque los recubrimientos pueden ayudar a prevenir la corrosión de los reflectores solares, la corrosión sigue siendo un problema donde el aire o la humedad pueden penetrar en las capas protectoras, por ejemplo, como resultado de daños mecánicos o químicos, fallas de fabricación o pérdida de adherencia. Una limpieza cuidadosa antes de la deposición de casi cualquier recubrimiento puede reducir en gran medida las fallas de fabricación, como agujeros y mejorar la adhesión. Sellar los bordes de los espejos con recubrimientos también puede ayudar a reducir la corrosión causada por la penetración de aire o vapor de agua [34].

### **2.5.3 Deposición de recubrimiento por la técnica de plasma a presión atmosférica (APPJ)**

APPJ es un método conveniente para la deposición de películas delgadas en una amplia variedad de sustratos. La deposición de recubrimientos mediante esta técnica es más complicada que el tratamiento superficial. Para lograr la polimerización en plasma, se deben introducir precursores de monómeros orgánicos en la zona de plasma que conducen a la deposición de la película [136]. Estos compuestos orgánicos serán convertidos por el plasma en fragmentos moleculares cargados, neutros y especies atómicas. Todos estos fragmentos pueden promover la generación de películas delgadas como resultado de la recombinación en las superficies que confinan el plasma. Como precursores pueden usarse silicio-orgánico, compuestos orgánicos de metal o varias soluciones [137,138].

Durante los últimos años, se ha prestado cada vez más atención a la tecnología por plasma a presión atmosférica que se aplica para depositar películas de óxido en sustratos [137,139], debido a su flexibilidad de proceso, bajo costo y el potencial para aplicaciones de gran área

en diferentes procesos. Varios autores han investigado ampliamente el problema y han encontrado que las películas de SiO<sub>2</sub> mejoran la resistencia a la corrosión al actuar como una barrera protectora sobre el metal [140,141].

## **2.6 Adherencia superficial**

Todos los materiales sólidos interactúan con su entorno a través de su superficie. La composición física y química de estas superficies determina la naturaleza de las interacciones. La química superficial influirá en factores tales como la tasa de corrosión, la actividad catalítica, las propiedades adhesivas, la humectabilidad, el potencial de contacto y los mecanismos de falla. Por lo tanto, las superficies influyen en muchas propiedades cruciales importantes del sólido [142].

La adherencia es la interacción interatómica e intermolecular en la interfaz de dos superficies [143]. Describir el mecanismo de adherencia en términos simples es difícil debido a la complejidad y la comprensión del tema [144]. Una gama de mecanismos de adhesión, basados en diversos fenómenos de difusión, mecánica, molecular y química y termodinámica, son actualmente objeto de debate en la literatura [145]. Se sabe que los mecanismos de adhesión dependen de las características de la superficie de los materiales.

Una propiedad importante que determina el rendimiento de un recubrimiento es su fuerza de adhesión con el sustrato y es bien sabido que al modificar adecuadamente (controlando parámetros como distancia, velocidad, etc.) la topografía de la superficie del sustrato se puede lograr una mejor adherencia [146].

Al aplicar recubrimientos a sustratos poliméricos para adaptar sus superficies a aplicaciones particulares, en primer lugar, se debe considerar la adherencia de la película. La adherencia de los recubrimientos es un fenómeno complejo que depende de la energía de la superficie, los enlaces químicos, la rugosidad de la superficie, la limpieza y la resistencia mecánica. Por lo tanto, se debe esperar una excelente adhesión de las superficies poliméricas funcionalizadas, rugosas, limpias y reticuladas, lo que permite una unión covalente del recubrimiento. Si un recubrimiento finalmente se adhiere dentro de ciertas condiciones (y por lo tanto es adecuado para su aplicación) depende de la fuerza de adhesión (fuerza de unión), que es la cantidad de energía requerida para separar el recubrimiento del sustrato. Por



lo tanto, la fuerza de adhesión se puede considerar como la fuerza máxima por ancho de la muestra que el sistema de película/sustrato puede soportar sin mostrar una falla de la película.

Además de estos requisitos del depósito de la película, el tipo de sustrato y su pretratamiento son cruciales para obtener una alta resistencia al desprendimiento (adherencia y cohesión) de la capa metálica. Primero, se debe limpiar la superficie del sustrato, y segundo, se debe funcionalizar para obtener un enlace químico entre los átomos metálicos y el polímero [147].

Existen diversos pretratamientos para mejorar la adherencia de las capas metálicas [148]. Dado que la unión adhesiva es un fenómeno superficial, la preparación previa a la unión adhesiva es la piedra angular del éxito. La preparación de la superficie (o tratamiento previo de la superficie) se lleva a cabo para hacer que las superficies adherentes sean fuertes y duraderas. La clave para un buen tratamiento previo de la superficie de muchos adherentes metálicos es generar un crecimiento de óxido estable y controlado en sus superficies.

La selección del método exacto de preparación de la superficie para un adherente particular requiere una evaluación cuidadosa.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de la superficie juegan un papel fundamental en la definición del rendimiento de los materiales. Entre estas propiedades, la humectabilidad y la adherencia son buscadas en varios campos industriales tales como automotriz, aeroespacial, construcción, ingeniería, biomedicina y biomateriales [149]. La atención se centra en aquellas aplicaciones que requieren la deposición de una capa o recubrimiento (por ejemplo, adhesivos, pinturas y barnices) sobre un sustrato polimérico, especialmente cuando la adhesión en sus interfaces es difícil de lograr debido a las diferencias inherentes de la superficie química de los dos polímeros en contacto.

### **2.6.1 Materiales poliméricos**

Los polímeros transparentes se usan ampliamente en numerosas aplicaciones, como la industria automotriz, instrumentos optoelectrónicos, microfluídicos, aplicaciones médicas, entre otras, debido a su flexibilidad, fácil procesamiento y su bajo costo. El policarbonato (PC) es uno de los polímeros transparentes más demandantes [150,151]. Las excelentes propiedades macroscópicas del PC como la resistencia a altas temperaturas, la ligereza y la

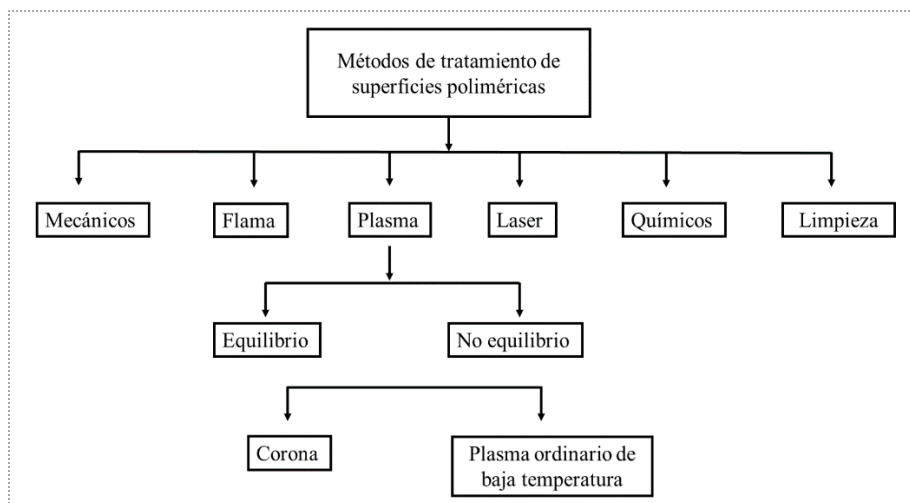
resistencia mecánica lo convierten en una alternativa adecuada para reemplazar los materiales de ingeniería convencionales como el vidrio y los metales [152]. Al igual que muchos otros materiales poliméricos, el PC tiene una mala humectabilidad que no es deseable para el procesamiento directo de la superficie. Por lo tanto, se requiere un procesamiento de superficie adecuado antes de aplicar cualquier recubrimiento en el PC [153, 154].

## **2.6.2 Adherencia de sistemas poliméricos**

Una diferencia importante y relevante entre metales y plásticos es su energía superficial. Los polímeros tienen una energía superficial inherentemente menor que los metales (suponiendo que estén libres de contaminantes) y tienden a formar enlaces de adhesión intrínsecamente pobres sin algún tipo de tratamiento.

En los últimos años, el interés del sector en cuanto al fenómeno de la adhesión se ha dirigido hacia los polímeros debido a sus propiedades de bajo costo y buenas propiedades mecánicas [151]. La adherencia entre la superficie del polímero y el recubrimiento está controlada por los grupos químicos cerca de la interfaz [155]. Esta puede mejorarse mediante una serie de estrategias que incluyen agregar un promotor de adherencia y métodos de tratamiento de superficie físicos que incluyen descarga corona, haces de iones o electrones, haces de fotones (láser, luz ultravioleta y rayos X), tratamiento por plasma y oxidación con flama, esto con el fin de promover la creación de grupos funcionales polares en la superficie y aumentar la energía superficial [156]. El componente polar de la energía superficial debe aumentarse en 15-20 dinas / cm para lograr una unión adhesiva adecuada en polímeros.

El aumento en la energía superficial del polímero ocurre a través de la oxidación superficial de las cadenas poliméricas. En general, los tratamientos superficiales pueden verse como una transferencia de energía a la superficie de los polímeros. En la Figura 7 se clasifican los diferentes tipos de tratamientos aplicados a las superficies poliméricas. En casi todos los casos, la disipación de la energía del tratamiento en la superficie plástica produce más de un cambio en la superficie. Sin embargo, existe la desventaja de que el efecto obtenido por el tratamiento de la superficie (es decir, la humectabilidad) es inestable y se degenera con el tiempo, lo que lleva a una vida útil más corta de la superficie tratada y la inestabilidad de almacenamiento.



**Figura 7.** Clasificación de técnicas de tratamiento de polímeros.

### 2.6.3 Tratamiento con plasma

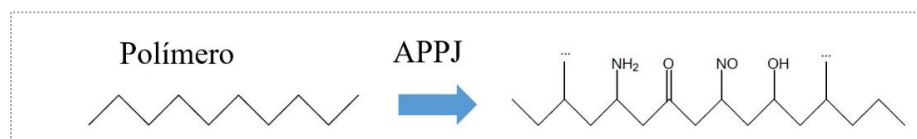
El tratamiento con plasma es una de las técnicas más versátiles en la modificación de la superficie, que puede alterar las capas superficiales de polímero más externas sin cambiar sus propiedades de volumen, aumentando la energía de superficie y la adhesión [157, 158]. El plasma generalmente se genera por ionización de un gas de alimentación (inerte o reactivo, por ejemplo, aire, argón, oxígeno o amoníaco), que produce iones positivos y negativos, electrones energéticos, fotones UV, junto con radicales libres activos. El efecto del tratamiento de superficies poliméricas con plasma puede variar desde ramificación y reticulación hasta grabado y funcionalización de grupos de superficie. El alcance de estos efectos depende principalmente de los parámetros de procesamiento, como el tiempo de tratamiento, la presión del gas, el tipo de gas de alimentación, la potencia de descarga, la frecuencia, etc.

El efecto químico del tratamiento con plasma consiste en la generación de electrones, iones y radicales libres que impactan la superficie con suficiente energía para romper los enlaces moleculares en la superficie de la mayoría de los sustratos plásticos. Esta escisión produce radicales libres en la superficie del polímero que reaccionan rápidamente en presencia de aire para formar diversos grupos funcionales químicos, como, -C-O, -OH, CO, C-OH, -C = O, -NH<sub>2</sub>, etc. (Figura 8). Estos grupos polares causan un aumento de la energía superficial,

mejora de las propiedades de humectación del material y la capacidad de adhesión de los polímeros [159-161]. Los tratamientos con plasma atmosférico son especialmente atractivos debido a un manejo más fácil de las muestras y una escalabilidad simple para el procesamiento industrial en línea.

Investigaciones recientes han atribuido la efectividad del tratamiento con plasma a la limpieza de la superficie, la reticulación de las cadenas de polímeros y la introducción de grupos funcionales polares que resultan en un aumento de la energía de la superficie [162-165].

La principal desventaja del tratamiento con plasma es que la modificación de la superficie inducida no es permanente y disminuye con el tiempo debido al reordenamiento de la superficie [166,167].



**Figura 8.** Tratamiento superficial de un material polimérico por APPJ. Se integran diferentes grupos funcionales en la superficie del polímero del aire de arrastre.

#### 2.6.4 Tratamiento con flama

El mecanismo del tratamiento con flama es la oxidación térmica de la superficie del polímero. La temperatura de la flama puede superar los 2000 °C. Puede limpiar la superficie y eliminar la capa límite débil al vaporizar la contaminación de la superficie [168].

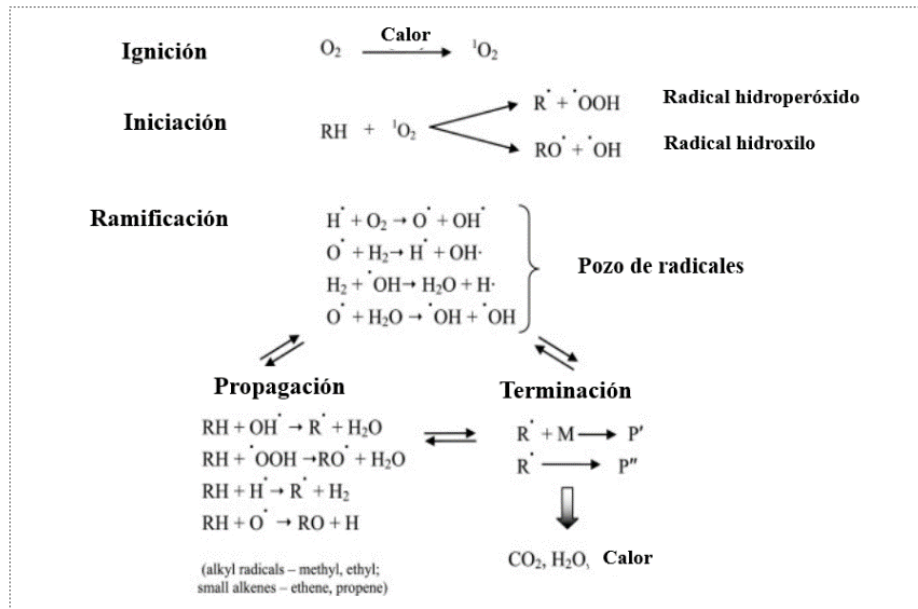
El tratamiento con flama es un proceso para mejorar la adhesión de las superficies poliméricas antes de la aplicación de recubrimientos y adhesivos. El sustrato polimérico (p. Ej., Película) se pasa sobre una flama oxidante formada por una mezcla rica en oxígeno de gas hidrocarbonado. Las variables que afectan el grado de oxidación incluyen las características de la flama (por ejemplo, exceso de oxígeno), así como la velocidad del movimiento del artículo [169,170]. La flama de gas contiene fragmentos excitados y especies

tales como oxígeno atómico O, NO, OH y otros que pueden extraer hidrógeno de la superficie del polímero que es reemplazado por grupos funcionales oxigenados (principalmente -C = O y -OH) [169,171].

El tratamiento con flama es el método de pretratamiento más utilizado. Es flexible y confiable si se controla cuidadosamente. Permite el tratamiento de superficies irregulares y curvas. Utiliza una mezcla de aire a 138 345 kPa y un gas combustible a una presión baja de 1.7 kPa. El gas puede ser butano, propano, gas natural (metano) y gas de carbón. Para que la flama sea efectiva, debe ser oxidante (representada por una flama azul).

La atracción de utilizar el tratamiento con flama en lugar de la descarga corona o el tratamiento con plasma radica en la facilidad con la que se pueden tratar las formas no uniformes (mediante quemadores controlados robóticamente) y la longevidad percibida del tratamiento conferido en el proceso de flameado. De hecho, el tratamiento con flama generalmente proporciona una mejor estabilidad que el tratamiento corona [172].

El proceso principal de la flama es por medio de la combustión, el cual es un proceso complejo que involucra muchas reacciones químicas entre un combustible (generalmente un hidrocarburo) y un oxidante (por ejemplo, el oxígeno en el aire) con la producción de calor y (aunque no siempre) de luz en forma de flama. La migración de especies químicas dentro de la flama produce una onda subsónica ( $40\text{--}45\text{ cm s}^{-1}$  en sistemas de aire/hidrocarburos) apoyada por la combustión [173]. Aunque se produce una gran variedad de reacciones químicas durante la combustión, que conducen a muchas especies radicales activas, en general se reconoce que el proceso general se puede resumir en unos pocos pasos principales, como se muestra esquemáticamente en la Figura 9.



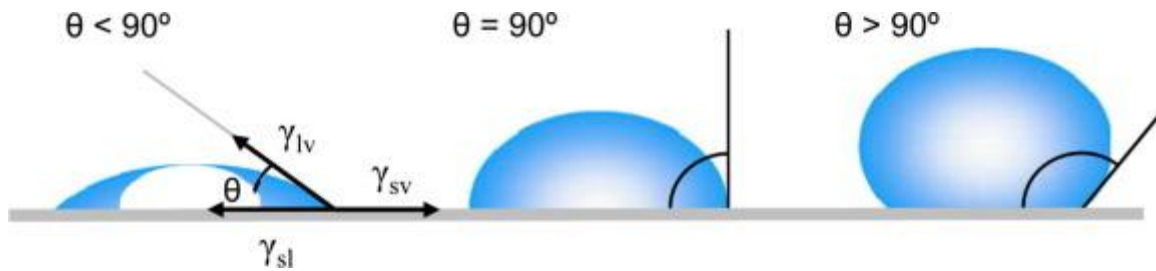
**Figura 9.** Descripción esquemática del proceso de combustión [173].

### 2.6.5 Humectabilidad y ángulo de contacto

La humectabilidad de superficies sólidas por materiales líquidos es un aspecto importante de la ciencia de los materiales y la química de la superficie, y en pistas sobre aplicaciones prácticas en la vida cotidiana y la industria. Idealmente, una vez que se coloca una gota en una superficie, forma una esfera o humedece la superficie por completo. El primer y el segundo caso se denominan hidrofóbicas e hidrofílicas, respectivamente [174].

En los estudios de humectación, generalmente el ángulo de contacto es uno de los datos más importantes que muestra la cantidad del valor de humectación cuando un líquido y un sólido están en contacto entre sí. Un ángulo de contacto pequeño indica que el líquido está humedeciendo el polímero de manera efectiva, mientras que los ángulos de contacto grandes muestran que la humectación es deficiente, considerando una gota de líquido colocada en una superficie horizontal (Figura 10). El ángulo de contacto se define como el ángulo formado por la intersección de la interfaz sólido-líquido y líquido-gaseoso. La Figura 10 muestra que el ángulo de contacto pequeño se forma cuando el líquido se distribuye en la superficie, mientras que los ángulos de contacto grandes se forman cuando hay un área de contacto más baja entre sólido y líquido [175].

Cada superficie tiene una tensión superficial crítica ( $\gamma_c$ ) de humectación. La tensión superficial crítica está en unidades de dinas/cm a 20 °C. Zisman y otros han escrito exhaustivamente sobre fenómenos de tensión superficial relacionados con la adhesión [176].



**Figura 10.** Ilustración de ángulos de contacto formados por gotas de líquido sésil sobre una superficie sólida homogénea y lisa [175].

## 2.7 Parámetros de la superficie

Una superficie sólida ideal es atómicamente plana y químicamente homogénea. Sin embargo, no existe tal superficie ideal, todas las superficies sólidas reales tienen una rugosidad superficial en escalas de longitud variable y también son químicamente heterogéneas en cierto grado debido a la presencia de impurezas o diferencias de policristalinidad [177].

La superficie de un sólido es un tipo de interfaz particularmente simple, en el que el sólido está en contacto con el medio circundante, es decir, la atmósfera o, en el caso ideal, el vacío. Una interfaz sólida se define como un pequeño número de capas atómicas que separan dos sólidos en contacto íntimo entre sí, donde las propiedades difieren significativamente de las del material a granel. Una película sólida depositada sobre un sustrato está limitada por una interfaz sólido-sólido y por su superficie. Las propiedades de una película están determinadas básicamente por las propiedades de sus interfaces [178].

Las configuraciones geométricas de la superficie como una característica estructural de un material juegan un papel importante en la determinación de sus propiedades físicas, químicas, electrónicas y mecánicas [179,180]. Es de importancia estudiar la relación inherente entre las configuraciones geométricas y los parámetros que caracterizan las propiedades físicas y químicas de la superficie [181].

De hecho, para un determinado parámetro (como la corrosión) su correlación con otros parámetros (como la rugosidad de la superficie, el desgaste, la absorción y la tasa de oxidación) es extremadamente complicada. Por ejemplo, la morfología de la superficie como característica de configuración de un material puede afectar sus propiedades físicas, químicas, electrónicas y mecánicas.

### **2.7.1 Función trabajo electrónica (WF, por sus siglas en ingles) de la superficie**

La función trabajo ( $\Phi$ ), es una de las propiedades importantes de las superficies sólidas.

La función trabajo, asociada con el nivel de Fermi [182,183], es uno de los parámetros más fundamentales de las propiedades electrónicas de las superficies metálicas. Teóricamente, la función trabajo se define como la energía mínima necesaria para eliminar un electrón de un sólido a un punto inmediatamente fuera de la superficie [184-189]. En el lenguaje químico esto corresponde a la energía de ionización, es decir, la energía requerida para quitar un electrón desde el orbital molecular ocupado más elevado (HOMO). De hecho, una definición más significativa físicamente de función trabajo es fuertemente en términos del dipolo de superficie ( $E_D$ ) y el nivel de Fermi ( $E_F$ ) (es decir,  $\Phi = E_D - E_F$ ). El dipolo de superficie depende sensiblemente de qué cara del cristal está expuesta, la presencia de defectos, la presencia de adsorbatos, etc. [190, 191].

Por lo tanto, el valor de la función trabajo de un material refleja cuán difícil es la transferencia y el transporte de un electrón, y el estudio relacionado es de gran importancia para la comprensión de una amplia gama de fenómenos superficiales como la oxidación de la superficie, la corrosión y el desgaste [181, 192-194].

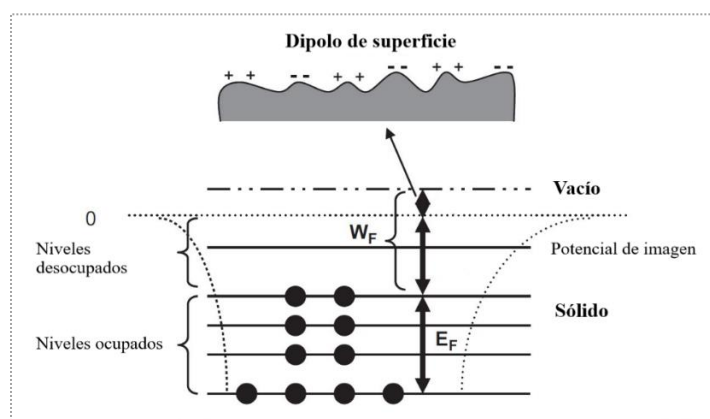
Una superficie metálica limpia se caracteriza por un valor constante y reproducible de su función de trabajo. Los cambios en la función trabajo (es decir, el potencial superficial) durante las reacciones superficiales se pueden usar para controlar el progreso de tales reacciones [195]. Esta propiedad electrónica fundamental de la superficie metálica es extremadamente sensible a las condiciones superficiales. Por lo tanto, cuando se mide esta propiedad, es esencial asegurarse de que la superficie esté químicamente limpia (es decir, libre de contaminantes e impurezas) y que tenga una estructura de superficie reproducible y bien caracterizada [196].



Prácticamente la función trabajo se compone de dos partes: el trabajo químico y la parte que tiene en cuenta el trabajo electrostático para transportar el electrón cargado a través de la capa dipolar de la superficie [197,198]. Para un material elegido, el primero es una propiedad inherente del material a granel, mientras que este último depende en gran medida de la distribución de cargas superficiales o del campo electrostático asociado con la morfología microscópica y los compuestos químicos en la superficie. Por lo tanto, es muy sensible a la condición de la superficie, y cualquier cambio en el carácter estructural o químico de la superficie de la muestra (por ejemplo, adsorción de átomos, moléculas o iones) alterará este valor [187, 188].

### 2.7.2 Formación de dipolos en la interfaz

Como se mencionó anteriormente, la función trabajo de la superficie está fuertemente asociada con el dipolo de la superficie ( $E_D$ ) y el nivel de fermi ( $E_F$ ), como se muestra en la Figura 11. El dipolo de la superficie depende sensiblemente de las capas superficiales superiores que se exponen en el aire, como defectos superficiales, oxidación de la superficie, etc. [185,190].



**Figura 11.** Diagrama esquemático de la función trabajo ( $\phi$ ). Donde el nivel de Fermi ( $E_F$ ) se define como el nivel de energía más alto ocupado por los electrones, y la función trabajo real  $W_F$  considera el efecto de las microestructuras de la superficie y del material [185].

Los orígenes de la formación de la capa dipolar son múltiples: polarización de moléculas, transferencia de carga a través de la interfaz, reordenamiento de carga o redistribución de la

nube de electrones [199], reacción química interfacial (quimisorción), alineación dipolar, fuerzas de imagen, entre muchos más.

Los electrones emitidos desde la superficie escapan de las capas superiores con una profundidad de unos pocos nanómetros. Para superficies metálicas, los electrones con la energía cinética más alta se originan en  $E_F$  y pueden usarse para calcular la función trabajo de la muestra [200].

### 2.7.3 Cambios en la función trabajo inducidos por adsorbatos

Los átomos y moléculas adsorbidos generalmente tienen una influencia significativa en la estructura electrónica de una superficie: reorganizan la carga electrónica dentro del enlace químico y también pueden agregar dipolos elementales. Por lo tanto, es necesario considerar la función trabajo de una superficie sólida con más detalle, en particular en presencia de una especie adsorbida.

En un experimento de fotoemisión, el estado inicial es el estado fundamental de un cristal neutro que contiene  $N$  electrones con energía  $E_N$ . En el estado final, un electrón se elimina al exterior, donde solo tiene energía electrostática descrita por el nivel de vacío  $E_{vac}$ . Se supone que el cristal con los electrones  $N-1$  restantes está en su nuevo estado fundamental con energía  $E_{N-1}$ . Obtenemos así para la función de trabajo a temperatura cero

$$\phi = E_{N-1} + E_{vac} - E_N \quad \text{Ec. 19}$$

Para temperaturas finitas, este proceso se describe como un cambio de estado termodinámico. La diferencia  $E_N - E_{N-1}$  debe ser reemplazada por la derivada de la energía libre  $F$  con respecto al número de electrones ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ). Esta derivada  $(\partial F / \partial N)_{T, V}$  es el potencial electroquímico de los electrones (o la energía de Fermi  $E_F$  a temperatura finita). Una expresión para la función trabajo a temperatura finita sería

$$\phi = E_{vac} - \mu = E_{vac} - E_F \quad \text{Ec. 20}$$

Incluso en una superficie limpia y bien definida en UHV, la interpretación microscópica de la función trabajo podría contener varias contribuciones.

En el caso de una fuerte quimisorción, la carga se desplaza del sustrato al átomo o molécula adsorbida, o viceversa, dando lugar a dipolos adicionales cuyo campo actúa sobre los electrones emitidos. Este efecto se describe mediante un cambio en la función trabajo  $e\Delta\phi$  debido a la adsorción. Incluso en el caso de la fisorción, se crean cargas de imagen justo debajo de la superficie. Los momentos dipolares resultantes dan lugar a cambios en la función trabajo [201].

Por otro lado, la medición de los cambios en la función trabajo después de la adsorción a menudo produce información interesante sobre diferentes especies adsorbidas. La adsorción de átomos o moléculas en una superficie sólida, es decir, los primeros pasos de la formación de una interfaz sólido-sólido, generalmente se asocia con un cambio en la función trabajo.

Las mediciones de la función trabajo generalmente se realizan in situ tanto por espectroscopía de fotoemisión (UPS y XPS) como por mediciones con sonda Kelvin. La última técnica, en particular, es útil para las mediciones en superficies metálicas, donde los efectos de la capa de carga espacial son insignificantes (extensión espacial de algunos Ångstroms).

#### **2.7.4 Relación de la función trabajo y el potencial electroquímico**

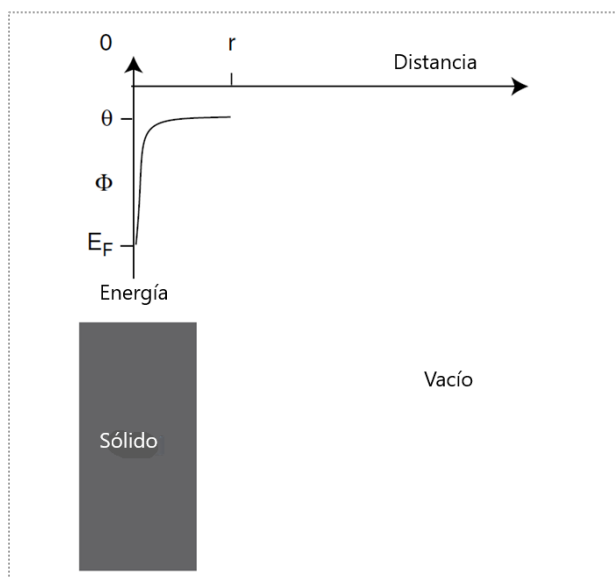
Existe una analogía entre la función trabajo en el vacío y el potencial electroquímico ( $\psi$ ) en la celda electroquímica: la función trabajo es la energía mínima requerida para eliminar un electrón de un sólido, es decir, extraer un electrón del nivel de Fermi en materiales sólidos [202].

Consideremos cómo se transporta un electrón entre dos medios en una situación experimental. Podemos comenzar con el caso más simple: un sólido metálico colocado en el vacío. Establecemos el potencial eléctrico en el infinito en el vacío para que sea cero. La función trabajo se basa en mediciones de trabajo mínimo, en las que una carga unitaria ( $q$ ), se retira del interior del cristal del sólido y se transfiere a través de la superficie a una región exterior, pero no muy lejos de la superficie. El potencial de la carga unitaria a esta distancia ( $r$ ) se llama potencial Volta  $\theta(r)$  [203].

La energía de un electrón en el nivel de Fermi ( $E_F$ ) en un sólido se expresa en electronvoltios como

$$E_F(eV) = -\psi - \theta(r) \quad \text{Ec. 21}$$

Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 12. Por definición, la energía Fermi es una verdadera propiedad del sólido e independiente de las condiciones específicas de la superficie. Sin embargo,  $E_F$  y  $\theta(r)$  están influenciados por medios externos, como una conexión a una fuente de voltaje. Sin embargo, la función trabajo no está influenciada por dichos medios externos, sino que, por otro lado, depende en gran medida de condiciones de superficie.



**Figura 12.** Esquema de la energía Fermi, potencial Volta y función de trabajo.

Existen similitudes y diferencias entre el comportamiento del cambio en la función trabajo y el del potencial electroquímico. Similar al cambio de la función trabajo, el potencial electroquímico está vinculado a las condiciones de la superficie a escala molecular, es decir, estructura de la superficie, moléculas adsorbidas. La adsorción de iones en la superficie puede conducir a la carga, lo que resulta en un cambio en el potencial electroquímico. Incluso cuando la energía de adsorción es pequeña, las moléculas de disolvente o iones en la superficie pueden influir. Además, la presencia de iones cerca de la superficie puede provocar la carga de la superficie [203].

Además, el potencial electroquímico también puede verse influenciado por medios externos. Si el electrodo está conectado a una fuente de voltaje, un campo eléctrico inducido atrae iones contrarios para neutralizar la carga de la superficie acompañado de un flujo de corriente de capacitancia. En otras palabras, podemos controlar el potencial electroquímico por el voltaje aplicado.

Cuando un metal se sumerge en una solución electrolítica acuosa que contiene iones, varios procesos en la interfaz afectan la distribución de densidad electrónica en la superficie. La adsorción de un ion en la superficie, o la presencia de iones cerca de la superficie, induce una carga superficial.

Una consecuencia de un cambio en la carga superficial es que la función trabajo se ve afectado. Una carga positiva obliga a la superficie a tener una función trabajo más grande, mientras que una carga negativa obliga a la superficie a tener una función trabajo más pequeña. En sistemas electroquímicos, la aplicación de un potencial externo puede cambiar la cantidad de carga superficial. Aquí el cambio en la función trabajo corresponde al cambio en el potencial electroquímico del electrodo. El comportamiento de reconstrucción en un entorno electroquímico muestra una tendencia similar a la del vacío [203].

### **2.7.5 Rugosidad de la superficie**

La rugosidad de la superficie (RS), es un parámetro básico de la condición de la superficie que influye significativamente en las propiedades químicas, físicas, dieléctricas y mecánicas medidas de los materiales "reales". Se define como la relación entre el área de la superficie real y el área del plano [177,204,205].

El efecto de la RS como parámetro geométrico generalmente se combina con el comportamiento fisicoquímico de las superficies [187]. Los parámetros de rugosidad varían con la escala sobre la cual se miden. Puede determinarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y otros métodos espectroscópicos, y también midiendo los ángulos de contacto de la superficie [177].

### **2.7.6 Energía libre de superficie**

La energía superficial y la función trabajo son parámetros muy importantes que pueden determinar diversas propiedades de los materiales [206].

La energía superficial, definida como la cantidad de energía requerida para dividir un cristal infinito en dos partes, es un parámetro muy fundamental de la superficie de los materiales. Es el trabajo requerido para formar un área unitaria de superficie. En términos generales, la energía de superficie se puede utilizar para interpretar la estabilidad de la superficie del cristal. Cuanto más pequeña es la energía de la superficie, más estable tiende a ser la superficie y más fácil es formar la superficie [206].

Crear una superficie cuesta energía debido a que los enlaces tienen que romperse. Así, al ir de un pedazo de materia a dos pedazos más pequeños, la energía total del sistema aumenta, la energía libre de superficie es siempre positiva.

### **2.7.7 Correlación entre la corrosión, función trabajo y morfología de la superficie.**

El comportamiento electroquímico de una superficie es extremadamente complicado e involucra diversos factores químicos, físicos y mecánicos.

Durante un proceso de corrosión, la pérdida de material ocurre a través de reacciones electroquímicas en la superficie. Desde el punto de vista termodinámico, el intercambio de electrones entre un metal y el medio ambiente constituye una corriente eléctrica en la superficie del metal. La corrosión está relacionada con el comportamiento electrónico de la superficie o la actividad electrónica [182], que puede caracterizarse por la función trabajo, que es un parámetro informativo para comprender mejor el comportamiento a la corrosión o la estabilidad electroquímica de un material [207]. Por lo tanto, es esencial investigar la relación entre el comportamiento electrónico, morfológico y el proceso corrosivo para comprender la sinergia de la corrosión.

Además, se han reportado los efectos de otros parámetros como la rugosidad de la superficie, la concentración de impurezas, la composición de la superficie, el tiempo de exposición, y la interacción interfacial sobre la corrosión de la superficie [208]. Se reporta en estudios recientes [209-211], la influencia de varios parámetros como la composición electrónica de

la superficie, el tiempo de exposición de la solución, la humedad relativa, la concentración de impurezas y las interacciones interfaciales con el potencial de corrosión de la superficie.

El mecanismo de corrosión a nivel de electrones no se ha entendido completamente, y algunos resultados son incluso controvertidos. Por ejemplo, Song, *et al.* [192] encontraron una disminución de la función trabajo con el incremento de la rugosidad de la superficie, mientras que Beierlein, *et al.* [212] observó un aumento en la función trabajo de una superficie altamente rugosa inducida por el tratamiento superficial de plasma de oxígeno. Por lo tanto, es muy necesario y significativo investigar la correlación inherente entre la morfología de la superficie y los parámetros relacionados.

En la función trabajo, como el electrón tiene que moverse a través de la región de la superficie, su energía se ve afectada por las características químicas, magnéticas, ópticas, eléctricas, mecánicas y morfológicas de la superficie. Por lo tanto, la función trabajo es un indicador extremadamente sensible del estado de la superficie y se ve fácilmente influenciado por las capas absorbidas o evaporadas, la carga superficial, los defectos superficiales, las capas de óxido, la contaminación superficial, etc. [181, 182, 213,214].

Otras investigaciones han demostrado que una función trabajo con valores bajos puede mejorar la actividad de los electrones y aumentar la velocidad de corrosión, mientras que valores más altos corresponden a una mayor resistencia a la corrosión [195-197].

## **2.8 Evaluación de la corrosión por medio de técnicas electroquímicas.**

Las mediciones electroquímicas son ampliamente utilizadas en estudios de corrosión. A partir de la medición de corriente y/o potencial, es posible investigar la cinética de varios procesos que tienen lugar en una interfaz metal/electrolito [215].

Las técnicas de corrosión electroquímica son esenciales para predecir la vida útil de los componentes metálicos. Miden las tasas de corrosión, el poder oxidante del medio y evalúan la efectividad de las estrategias de protección contra la corrosión [215-218]. Debido a que la corrosión ocurre a través de reacciones electroquímicas, estas técnicas son ideales para el estudio de los procesos de corrosión.

En estudios electroquímicos, una muestra de metal se sumerge en una solución típica del entorno del metal en el sistema en estudio. Se sumergen electrodos adicionales en la solución, y todos los electrodos están conectados a un dispositivo llamado potencióstato. Un potencióstato permite cambiar el potencial de la muestra de metal de manera controlada y medir la corriente que fluye en función del potencial aplicado [217,219].

Para caracterizar los diferentes productos de corrosión que se forman cuando superficies metálicas se exponen a la atmósfera, varios autores han utilizado técnicas electroquímicas como las curvas de polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés).

La técnica EIS se ha aplicado ampliamente en el estudio de la protección contra la corrosión de recubrimientos sobre metales. Es útil en la evaluación rápida de la calidad resistente a la corrosión de los recubrimientos y el rendimiento de las predicciones de vida útil. La reacción de corrosión de un metal en una solución electrolítica acuosa puede modelarse mediante circuitos equivalentes. El ajuste de los datos de EIS a los modelos de circuitos a menudo facilita la comprensión del comportamiento general de la corrosión y conduce a predicciones más precisas de las tasas de corrosión [220].

Aunque las películas delgadas o las capas de electrolito absorbidas dificultan el control electroquímico del proceso de corrosión atmosférica, se están adaptando varias modificaciones para tales fines. La técnica EIS tiene una gran ventaja como procedimiento no destructivo para el estudio de la corrosión atmosférica y se ha utilizado con éxito para estudiar el efecto de capas delgadas de electrolitos (10–1000  $\mu\text{m}$ ) [221-223].

En muchos casos, los espectros de impedancia permiten una observación temprana del deterioro de la película, mucho antes de que se produzcan cambios observables visualmente. Además, aunque es una técnica basada en soluciones, los datos del EIS se han correlacionado con la exposición atmosférica, como las pruebas continuas de niebla salina [93]. EIS también se ha utilizado para estudiar recubrimientos metálicos que experimentan una pérdida de adhesión [224].

EIS se ha aplicado para estudiar el deslustre de la capa de plata y para evaluar la eficacia de algunos inhibidores de la corrosión de la plata metálica [121, 225]. Las mediciones del EIS



se analizan a menudo mediante modelos de circuito eléctrico equivalente, que tiene en cuenta el proceso de difusión y la heterogeneidad de la superficie del electrodo de trabajo [226,227].

El comportamiento de protección contra la corrosión de un esquema de recubrimiento de espejo de plata recubierto de  $\text{SiN}_x$  se probó con EIS y pruebas ambientales aceleradas. Los datos de EIS obtenidos se ajustaron con diferentes modelos de circuitos equivalentes. Los resultados sugirieron que el recubrimiento de  $\text{SiN}_x$  de  $100\text{\AA}$  de espesor producido por pulverización catódica era poroso y actuaba como un condensador con fugas en la película de Ag, mientras que la adición de una capa intermedia de  $\text{NiCrN}_x$  con espesor de  $3\text{\AA}$  entre las películas de  $\text{SiN}_x$  y Ag dio como resultado un recubrimiento de  $\text{SiN}_x$  mucho más denso con un valor de impedancia de baja frecuencia de dos órdenes de magnitud más alto que sin la capa intermedia [228].

Ha, *et al.* [93] examinaron la precipitación y el crecimiento de capas de AgCl en la plata y su efecto sobre la disolución de ésta en una solución de NaCl 9 g/L. El crecimiento de las capas gruesas de AgCl se realizó mediante polarización potenciodinámica y galvanostática en solución de  $\text{Cl}^-$ . Se encontró que el AgCl se forma en la parte inferior de las rasgaduras de la superficie, que pueden ser los sitios menos efectivos para la difusión o los sitios favorables para la nucleación heterogénea.

### **3. DEFINICIÓN DEL PROYECTO**

Dadas las necesidades de investigación previamente identificadas en el campo de la durabilidad de los reflectores solares expuestos a intemperie ambiental, este trabajo de investigación tiene como objetivo contribuir al estudio tanto científico como tecnológico de los efectos de la corrosión en el envejecimiento de las superficies reflectantes utilizadas en sistemas CSP cuando son expuestas a condiciones de intemperie.

La durabilidad de los espejos de plata de primera superficie sigue siendo uno de los principales problemas en la comunidad óptica en ambientes hostiles. Existe un requisito tecnológico y económico cada vez mayor para proteger estas estructuras metálicas en ambientes agresivos. Específicamente, el rendimiento confiable de los reflectores solares es un aspecto vital para mantener una alta eficiencia de conversión de energía solar a térmica. El desarrollo de superficies altamente reflejantes con la durabilidad requerida es el primer paso.

El problema de mayor intensidad de la central térmica solar reside en la degradación de la superficie reflectante lo cual causa el decremento de la reflectividad. Las atmósferas industriales a los que son expuestos típicamente contienen contaminantes gaseosos que, en combinación con otros factores ambientales como la humedad relativa, la temperatura, partículas y la radiación UV promueven la corrosión.

Es bien sabido que la corrosión de la superficie es un fenómeno macroscópico, sin embargo, los procesos corrosivos que se llevan a cabo están asociados a la morfología de la superficie microscópica.

La idea fundamental de este trabajo es investigar el comportamiento a la corrosión de superficies reflectantes protegidas, realizando un estudio de la interfaz superficie reflectante/recubrimiento de protección/atmósfera y las reacciones que tienen lugar en esta interfaz involucrando el comportamiento electrónico y morfológico, ya que es de interés no solo desde una perspectiva fundamental sino también técnica. La caracterización de estas reacciones que ocurren durante los procesos de corrosión atmosférica en la interfaz superficie reflectante/recubrimiento de protección/atmósfera es crucial ya que solo el conocimiento

exacto de los mecanismos de intemperismo permite el desarrollo de acciones adecuadas para mejorar la durabilidad durante el tiempo de vida útil de este tipo de superficies.

El proceso de investigación es llevar a cabo una serie de pruebas de exposición real al aire libre y pruebas aceleradas en el laboratorio las cuales se utilizarán para simular la corrosión atmosférica de este tipo de superficies reflectantes y evaluar el comportamiento por medio del cambio de la morfología y de las propiedades electrónicas.

La principal fuerza impulsora detrás del estudio de las propiedades electrónicas es ver si existe una estrecha correlación entre la función trabajo y los parámetros de la superficie, y especialmente entender esta correlación utilizando una forma simple e intuitiva que sea adecuada para futuras investigaciones. Ya que la función trabajo será un indicador sensible de la morfología de la superficie y se puede aplicar a más campos.

#### 4. JUSTIFICACIÓN

Los concentradores solares juegan un papel muy importante en el ámbito de la explotación de la energía solar. Con el fin de profundizar en la eficacia de un concentrador a largo plazo, inicialmente deben ser conocidas las propiedades de los materiales y debe ser entendida la degradación de la superficie del material debido al envejecimiento o a las condiciones ambientales. Para los reflectores solares, la mejora de la eficiencia óptica es crítica. El desarrollo de superficies altamente reflectantes con la durabilidad requerida es el primer paso.

Para ello los estudios de investigación y desarrollo deben centrarse en desarrollar nuevos materiales y recubrimientos altamente reflectantes, con un bajo mantenimiento y sobre todo larga vida útil. Por lo tanto, los métodos de fabricación de reflectores, como las formas de determinar las propiedades favorables para los reflectores, deben mantener estas propiedades sustancialmente intactas durante el tiempo en que los reflectores pueden degradarse y estresarse por tormentas, ciclos de temperatura, humedad, radiación UV y partículas del ambiente.

Debido a que la superficie metálica de plata puede sufrir daños por las condiciones atmosféricas que se presentan cuando son expuestas a condiciones de intemperie, es de interés fundamental entender la naturaleza de los procesos químicos que ocurren con el fin de ser capaz de controlar la degradación del material en un futuro cercano. Esto implica el estudio de las reacciones que se producen in situ con el fin de desarrollar métodos y estrategias para reducir o incluso detener y prevenir esos ataques.

Resulta de gran importancia identificar los mecanismos de reacción que se llevan a cabo sobre la superficie, así mismo se requiere conocer la energía de los estados implicados, denominados estados de superficie, el estudio de los efectos sinérgicos con el fin de disminuir o incluso detener daños en las superficies de plata, lo cual conlleve a problemas de reflectividad. En los materiales reflectores se persigue la mejora de la reflectancia, especialmente que cumplan con buenas propiedades en el rango del espectro solar. Esta alta especularidad debe mantenerse durante todo el ciclo de vida de un concentrador solar.

Por lo anterior, en este estudio se investigó el comportamiento en condiciones de intemperie de superficies de plata con recubrimiento protector, en la que se busca asociar la correlación

de diferentes parámetros de la superficie tanto morfológicos como electrónicos con los procesos de cambios físicos, químicos y electroquímicos en la superficie y comprender el comportamiento de la degradación que causan el decremento de la reflectividad.

Durante el proceso de corrosión, la pérdida de material ocurre a través de reacciones electroquímicas en las superficies, lo que implica el movimiento de electrones a través de los materiales. Por lo que se puede decir que la corrosión está relacionada con el comportamiento electrónico de la superficie, que puede caracterizarse por la función trabajo, que es un parámetro para comprender mejor el comportamiento a la corrosión o la estabilidad electroquímica de un material.

## **5. HIPÓTESIS**

Los cambios de la función trabajo, estado de oxidación y los cambios en la morfología de la superficie, asociados a un proceso de corrosión bajo pruebas de intemperismo ambiental y acelerado, tendrán una correlación significativa con los cambios de reflectividad de superficies de plata con recubrimiento de protección en concentradores solares.

## **6. OBJETIVOS**

### **6.1 Objetivo general**

Establecer la correlación entre la función trabajo, estado de oxidación y la morfología de la superficie con la condición de corrosión y cambios de reflectividad, que guarda una superficie de plata con recubrimiento de protección en concentradores solares, bajo pruebas de intemperismo ambiental y acelerado.

### **6.2 Objetivos específicos**

1. Llevar a cabo la elaboración del depósito de plata reflejante sobre la superficie de policarbonato por la técnica de Depósito Químico Dinámico (Dynamic Chemical Plating, DCP), de tal manera que mantenga buena adherencia con el sustrato.
2. Monitoreo y evaluación de superficies de plata de concentradores solares en campo bajo condiciones de intemperismo ambiental.
3. Evaluar la degradación de superficies de plata con ensayos de intemperismo adecuados que proporcionen las condiciones necesarias para identificar los mecanismos de degradación en exteriores en tiempos más cortos y predecir el rendimiento de la superficie reflectante en un ambiente contaminado específico.

4. Evaluar el proceso de corrosión por las técnicas de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) para monitorear la resistencia de esta superficie a la corrosión.
5. Desarrollar formulaciones y métodos de aplicación de recubrimientos que cumplan con protección y alto desempeño de la superficie reflectante de plata ( $\text{SiO}_2$  por Plasma a presión atmosférica y pintura).
6. Evaluar el comportamiento del sistema sustrato-capa metálica-recubrimiento de protección con técnicas superficiales.
7. Evaluar la función trabajo electrónica de las superficies degradadas con la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X en ultra alto vacío.
8. Maximizar las propiedades de reflectividad en función del cambio en estado de oxidación o presencia de compuestos en la superficie metálica.
9. Correlacionar los cambios de la función trabajo electrónica con los cambios en la morfología de la superficie (rugosidad) causados por corrosión.
10. Seguimiento de compuesto derivados de corrosión de la plata a través de su función trabajo vs. sustracción de reflectividad.

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1 Elaboración de la superficie metálica reflectante

En esta sección se describe la metodología empleada en esta investigación la cual describe el diseño experimental de la evaluación de superficies metálicas reflectantes.

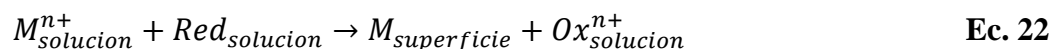
Existe varias técnicas por las cuales se puede realizar el depósito de la capa metálica sobre el sustrato. En este trabajo se utilizó la técnica Depósito Químico Dinámico (DCP por sus siglas en inglés).

Se utilizaron láminas de policarbonato de 10 x 10 cm como sustrato sobre el cual se depositó por la técnica DCP plata metálica, con un espesor de recubrimiento de aproximadamente 100 nm, cuya metodología se utiliza a nivel industrial [229]. Esta técnica sin electrodos permitió producir el acabado del espejo en condiciones ambientales mediante pulverización secuencial, como aerosoles proyectados hacia la superficie del sustrato.

El proceso de metalización por DCP, permite un depósito de una manera rápida y a temperatura ambiente para elaborar películas metálicas sobre grandes superficies, como es el caso para los concentradores solares que presentan superficies de varios km<sup>2</sup>.

El proceso DCP, no requiere de grandes volúmenes de solución y es amigable con el medio ambiente ya que la reacción redox que se lleva a cabo es completa, de tal forma que todas las especies activas se consumen. Además, el proceso ocurre a temperatura ambiente, es simple y se pueden metalizar grandes piezas sin ser una limitante las dimensiones; lo que lo convierte en una excelente técnica para la metalización de reflectores solares.

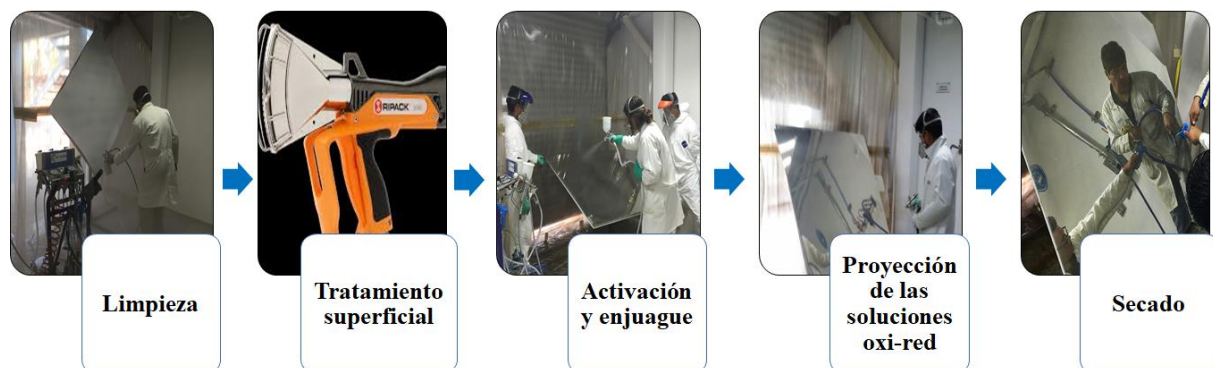
Consiste en la reducción controlada de un catión metálico. Se preparan dos soluciones, la primera contiene las sales del metal a depositar y la segunda la reserva de electrones en forma de un compuesto químico reductor. Con la ayuda de un equipo de rociado, las soluciones acuosas son proyectadas al mismo tiempo y en la misma proporción al sustrato. La mezcla de las dos soluciones acuosas conlleva una reacción redox en la superficie del sustrato.





En forma de pequeñas gotas, la coalescencia de las gotas conduce a la formación de una película líquida que recubre y moja la superficie expuesta a la proyección. Obteniendo un depósito metálico homogéneo y continuo.

El método de DCP consiste en 5 etapas: limpieza, tratamiento de la superficie, activación, enjuague, proyección de las soluciones y enjuague-secado (Figura 13).



*Figura 13. Diagrama del proceso de metalizado DCP.*

### **7.1.1 Limpieza**

Se realizó la limpieza de la superficie para eliminar las posibles impurezas que pudieran estar presentes, tales como polvos o rebaba del material.

### **7.1.2 Tratamiento de la superficie**

El propósito del tratamiento de la superficie es modificar la capa superficial del polímero insertando algunos grupos funcionales en la superficie con el fin de mejorar la mojabilidad y su adhesión con el metal, por lo que se realizó tratamiento a la superficie utilizando dos tipos de métodos físicos: flama y plasma a presión atmosférica (plasma clean). Los parámetros utilizados de estas dos técnicas de tratamiento de superficie se observan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** *Parámetros usados para el tratamiento de superficie por plasma a presión atmosférica y flama.*

Plasma a presión atmosférica				Flama	
Flujo de gas (g/h)	0.3	Temperatura de plasma (°C)	260	Presión (Bar)	1.5–3.5
Presión de entrada de gas (bar)	4.9	Voltaje de arco (kV)	2	Potencia (kW)	45–76
Distancia (cm)	3	Frecuencia (kHz)	15–25	Flujo de gas (kg/h)	2.9–5.2
Velocidad (cm/s)	20	Voltaje de encendido (kV)	20	Fuente de energía	Gas natural
Numero de tratamientos	1	Temperatura máxima de evaporación (°C)	200		
Potencia de salida (kVA)	2	Gas de acarreo	aire		

### 7.1.3 Activación y enjuague

En esta etapa se establecen enlaces químicos entre la película metálica y el sustrato, para proporcionar sitios catalíticos en la superficie del polímero. Para tener una superficie activada se proyectó la solución activante de cloruro de estaño, se aplicaron seis capas de esta solución y después se realizó un enjuague a la superficie con agua desionizada para quitar los residuos de la solución.

### 7.1.4 Proyección de las soluciones

Se prepararon dos soluciones (A y B): la primera contiene sales de plata (oxidante) y la segunda la reserva de electrones (reductora). Con la ayuda de un equipo de rociado (Jet Metal) se realizó el depósito. La reacción se lleva a cabo en la superficie del sustrato. Al final se tiene un depósito homogéneo de espesor controlado (100 nm).

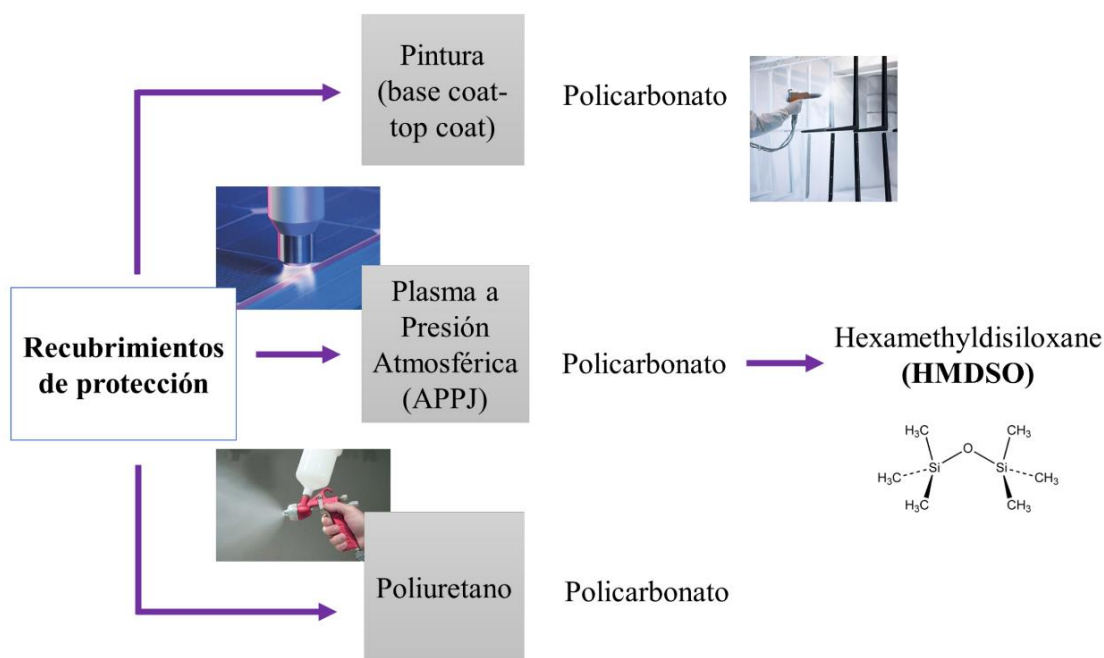
### 7.1.5 Enjuague y secado

Una vez que se obtiene el depósito de plata con el espesor deseado, se detiene la reacción a través de un enjuague con agua desionizada, e inmediatamente después se seca la muestra mediante aire a presión para eliminar cualquier rastro de residuos que puedan causar imperfecciones en el metalizado.

### 7.2 Elaboración y depósito del recubrimiento protector

Con el fin de evitar la degradación de la película de plata ésta necesita de un recubrimiento de protección. Por este motivo, se elaboraron diferentes configuraciones de recubrimiento protector por la técnica de plasma a presión atmosférica (APPJ por sus siglas en inglés) y proyección.

Las variantes del diseño de experimento sobre los recubrimientos de protección se describen en la Figura 14. De igual forma se mencionan las técnicas de depósito y el sustrato que se utilizó.

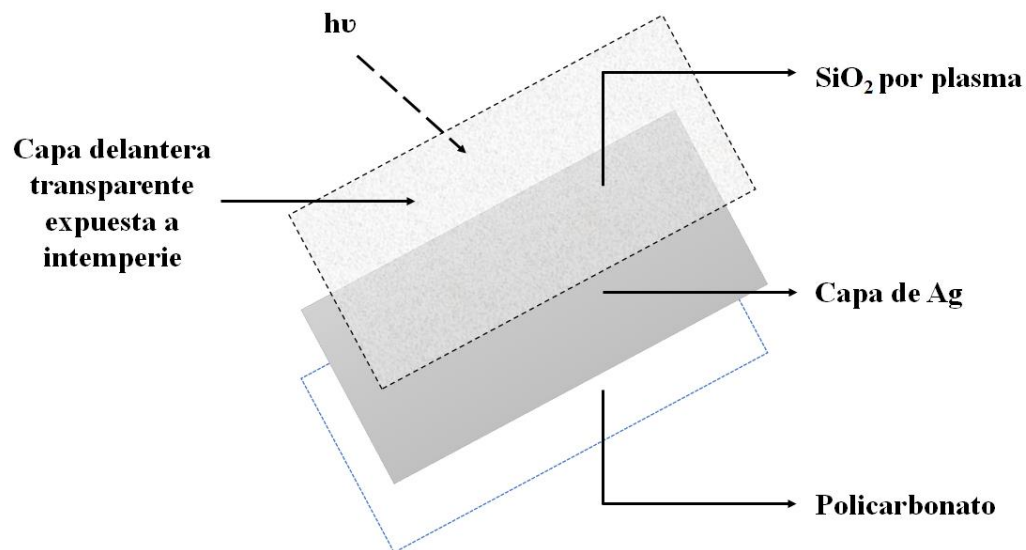


**Figura 14.** Diseño de experimento de las diferentes variantes a evaluar para los recubrimientos de protección: técnicas de aplicación y sustratos.

En este estudio, se propusieron dos tipos de configuraciones de recubrimiento.

La primera es el depósito de un recubrimiento transparente de  $\text{SiO}_2$  por la técnica de plasma a presión atmosférica (APPJ-PlasmaPlus® System FG5005S 1 PFW10-PAD+RD1004), el cual tiene la función de proteger la plata y no afectar la reflectividad, puesto que será la capa final expuesta a la intemperie, llamándose esta configuración como espejos de primera superficie (Figura 15).

El plasma se genera dentro de la boquilla mediante una descarga en el flujo de gas de ionización a presión atmosférica, utilizando excitación en KHz y expulsando el gas de la zona de descarga a través de un orificio circular sobre la superficie del sustrato. El precursor utilizado fue hexametildisiloxano (HMDSO) (pureza  $\geq 98\%$ , proporcionado por *SIGMA-ALDRICH*), el cual se vaporiza a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  y se introduce a la salida de la boquilla, y se usa aire presurizado como gas de ionización. Se realizaron tres aplicaciones sobre el sustrato metálico lo cual permitió obtener un espesor de  $600\text{ nm}$  de recubrimiento. HMDSO es utilizado en la deposición de este tipo de películas debido a su alto carácter orgánico y presión de vapor a temperatura ambiente [230-232]. Las condiciones típicas del proceso se resumen en la Tabla 4.

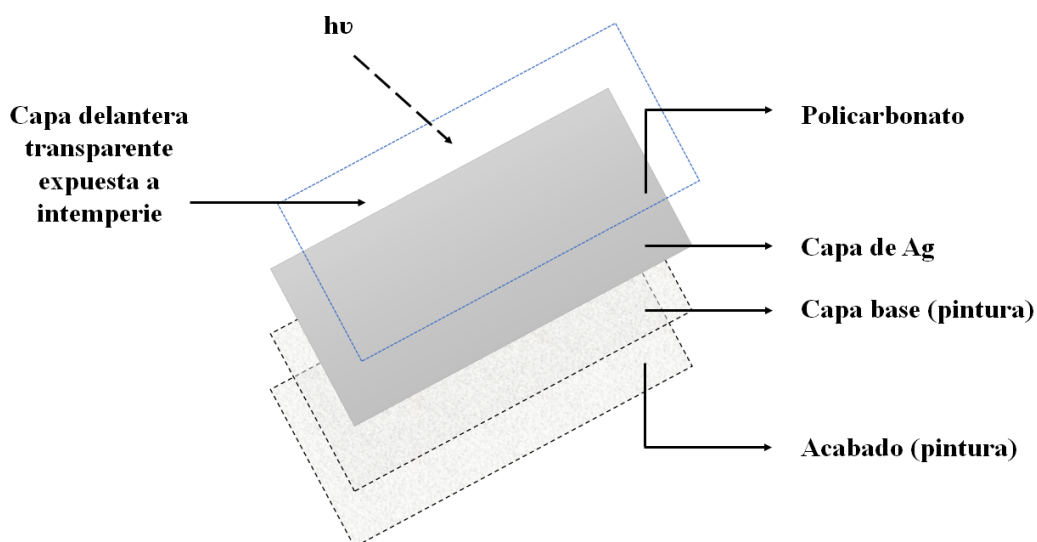


**Figura 15.** Configuración de la superficie: recubrimiento  $\text{SiO}_2$ -capa metálica-sustrato.

**Tabla 4.** *Parámetros usados para la aplicación del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> por plasma a presión atmosférica.*

<b>Flujo de gas (g/h)</b>	<b>0.3</b>
<b>Presión de entrada del gas (bar)</b>	4.9
<b>Distancia (cm)</b>	3
<b>Velocidad (cm/s)</b>	20
<b>Numero de tratamientos</b>	3

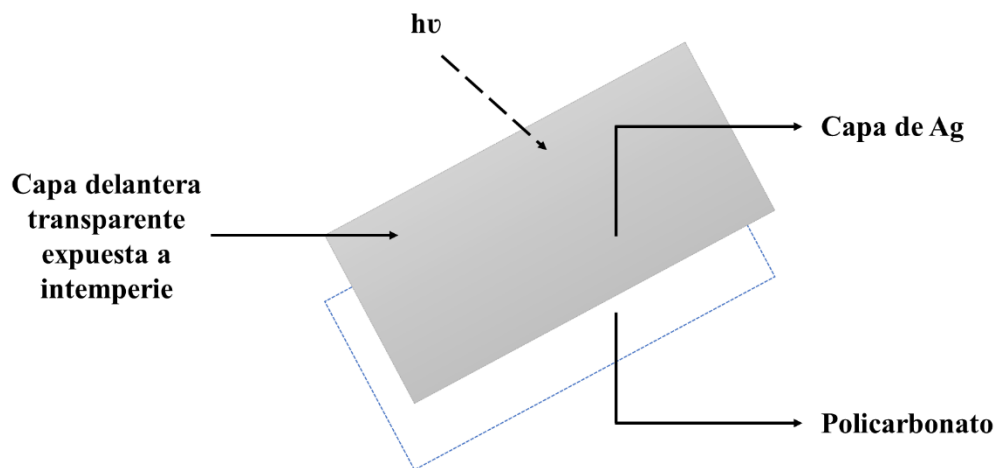
La segunda configuración es llamada espejos de segunda superficie, la cual consiste en tener como base al sustrato de policarbonato, sobre el cual se deposita el recubrimiento de plata y posteriormente un recubrimiento protector de pintura o barniz. Debido a que el sustrato es un polímero transparente este tiene la capacidad de reflejar por ambas caras, por lo que la cara expuesta a intemperie será la de segunda superficie o del lado donde no esté el recubrimiento de plata (Figura 16).



**Figura 16.** *Configuración de la superficie: sustrato - capa metálica - pintura o barniz protector.*

Los tipos de pinturas utilizados fueron: Rusacril primario blanco universal y Rusacril acabado blanco de alto brillo, estos se obtuvieron de la empresa Rust International S.A. de C.V. El recubrimiento base se depositó bajo en solventes para evitar el riesgo de dañar el sustrato de policarbonato, debido a la difusión a través de la capa de plata nanométrica. Esta capa era porosa y con una consistencia granular. La capa superior era rica en solventes y actuó como sellador. El tratamiento con flama se aplicó a la superficie metálica antes del depósito de pintura de la capa base para reducir el riesgo de falla entre el recubrimiento y la superficie e inducir la adhesión.

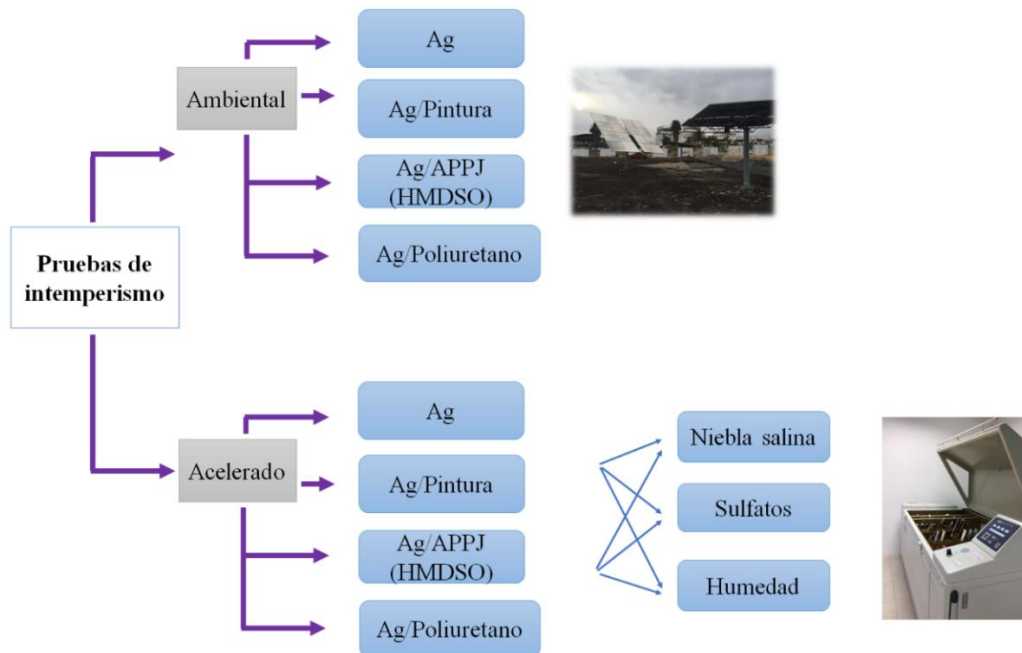
Ambas superficies antes descritas fueron comparadas con la superficie de plata sin protección. La configuración de esta superficie se muestra en la Figura 17.



*Figura 17. Configuración de la superficie sin recubrimiento.*

### **7.3 Intemperismo ambiental e intemperismo acelerado**

Las pruebas de intemperismo se llevaron a cabo en dos atmósferas diferentes, ambiental y acelerada. Las diferentes variantes del diseño de experimento sobre las pruebas de comparación entre intemperismo ambiental y acelerado se describen en la Figura 18.



**Figura 18.** Diseño de experimento de las diferentes variantes a evaluar: comparación entre intemperismo ambiental y acelerado.

### 7.3.1 Intemperismo ambiental

Los factores predominantes en la exposición a atmósferas naturales son la humedad, la temperatura y la radiación solar (ultravioleta). La gravedad de estos factores dependerá de la ubicación geográfica.

Las muestras de los reflectores solares con y sin recubrimientos protectores fueron expuestas al medio ambiente durante un período de 365 días. Se utilizaron tres réplicas para garantizar resultados de prueba representativos. Se registraron algunos parámetros diferentes para controlar las condiciones de exposición natural, que influyen en la degradación del recubrimiento de protección y el sustrato metálico: temperatura, tiempo húmedo (el tiempo con agua condensada en la superficie del recubrimiento), la energía de radiación solar total y contenido de contaminantes en la atmósfera (Cl, S, O, N, etc.). La Tabla 5 muestra los parámetros de las condiciones en el lugar donde se instalaron las muestras. Se realizó un corte en forma de cruz en cada muestra, penetrando la capa protectora y la capa reflectante,

exponiendo el metal directamente a la atmósfera corrosiva, como se informa en la literatura [10, 233].

**Tabla 5.** *Parámetros del sitio de exposición donde se realizaron las pruebas de intemperismo ambiental.*

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Índice UV promedio	8.1 índice (alto)
Humedad relativa (%)	45
Temperatura promedio (°C)	24-30
Irradiación solar promedio	610 W/m <sup>2</sup>

### **7.3.2 Intemperismo acelerado**

Los procedimientos de atmósfera acelerada generalmente implican exposición cíclica a una o a varias pruebas o una combinación de ellas (niebla salina, temperaturas elevadas y/o bajo cero, y radiación ultravioleta (UV), sulfatos, humedad, etc.) para evaluar el rendimiento de los recubrimientos en un determinado tiempo.

Muestras de reflectores con y sin recubrimiento de protección fueron expuestas a intemperismo acelerado, simulando una cámara de niebla salina y de sulfatos en laboratorio durante un periodo de 96 horas.

Las pruebas de niebla salina se usan comúnmente como pruebas aceleradas de resistencia a la corrosión para recubrimientos. De acuerdo con las normas ASTM B117 y ASTM G85-19 [234, 235] se hizo uso de la prueba de niebla salina neutra al 5% de NaCl. En comparación, muestras fueron expuestas a niebla acidificada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M para evaluar la degradación de la superficie causada por estos tipos de medios corrosivos, ya que, de acuerdo con la literatura, son los más predominantes en la atmósfera ambiental. La temperatura a la cual se



expusieron las muestras fue de 20 °C y con una humedad relativa de 75%. La mitad de las muestras fueron tratadas con un grabado “X” a través de recubrimiento de protección y hasta la capa metálica, luego fueron expuestas durante el periodo de tiempo descrito anteriormente.

Los períodos de exposición para recubrimientos varían para diferentes materiales del sustrato y se pueden seleccionar como una duración especificada o como el punto donde se observan diferencias significativas en el rendimiento del sistema de acabado. Después de la exposición, los paneles se inspeccionaron para detectar degradación en la superficie y en específico en el área de grabado y la formación de ampollas o desprendimiento del recubrimiento a través de la muestra.

## **7.4 Técnicas de Caracterización de la superficie**

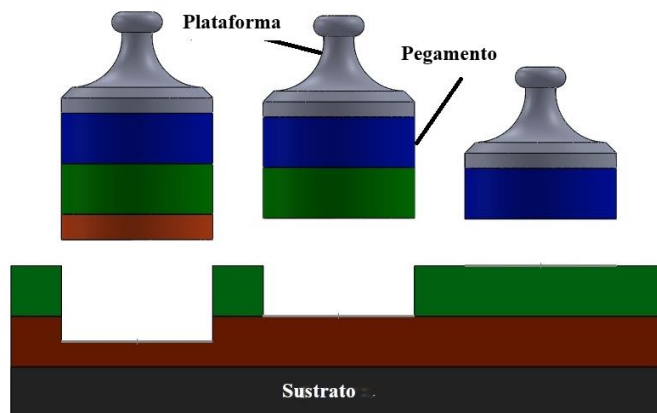
### **7.4.1 Propiedades fisicoquímicas**

#### **7.4.1.1 Adherencia**

Para que los recubrimientos brinden la máxima protección contra la degradación, deben adherirse firmemente a su sustrato. Debido a la naturaleza compleja de la adhesión, se han ideado varias técnicas para determinar las características adhesivas de los recubrimientos. Tanto el recubrimiento metálico como el recubrimiento de protección no se obtienen de manera exitosa si no hay adherencia entre el depósito y el sustrato. La formación de un recubrimiento adherente sobre un polímero depende de las interacciones entre los dos materiales. Se debe recordar que los polímeros tienen diferentes propiedades y que existen cambios significativos en las propiedades físicas. Las propiedades de adherencia de las superficies recubiertas se evaluaron mediante pruebas Pull-off y Cinta Scotch.

Las pruebas pull-off se llevaron a cabo con equipos especialmente diseñados para este tipo de prueba (*PosiTest® AT-A Automatic Adhesion Tester*), de acuerdo con ASTM D 4541-17 [236]/D7234-12 [237]. Se usó una mezcla de dos adhesivos (*ResinLab EP11HT 2-Part Epoxy* y pegamento adicional). El tamaño de la plataforma utilizada fue de 20 mm de diámetro. El valor de extracción (resistencia a la tracción) se registra y se convierte en relación con el área de la plataforma en MPa. También se observa el tipo de ruptura que se presenta (cohesivo/adhesivo). En la Figura 19 se esquematiza el proceso del método Pull-off

de acuerdo con el pegado de la plataforma en la superficie. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.



**Figura 19.** Esquema de la preparación de la probeta para la prueba de adhesión por Pull-off.

Para las pruebas de adhesión de cinta Scotch, la clasificación de adhesión se realizó con el método de prueba de cinta de corte cruzado (*Precision Gage & Tool Co.*), de acuerdo con la norma ASTM D 3359 [238], donde se realizaron seis cortes paralelos en el recubrimiento en una dirección perpendicular a la superficie. Se aplicó cinta adhesiva sobre los cuadros del recubrimiento hechos por la navaja de corte. Luego, la cinta se retiró de la superficie en un ángulo de 180°. El valor semicuantitativo para la adhesión en esta prueba se calculó por el número de cuadros desprendidos del recubrimiento. Se realizaron tres repeticiones que se promediaron para obtener los valores de adhesión.

#### **7.4.1.2 Caracterización de hidrofobicidad-hidrofilicidad**

La importancia del ángulo de contacto es que sirve para medir las propiedades de mojado de un líquido. Considerado de otro modo, el ángulo de contacto es una medida de las magnitudes relativas de las fuerzas de adhesión y cohesión. Por otra parte, la medida del ángulo de contacto para cada capa permite optimizar la interfase, esto es metal-sustrato o metal-recubrimiento de protección o recubrimiento de protección-atmósfera.

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron mediante la técnica de gota sésil con un equipo KRÜSS, modelo DSA30 (Figura 20), que tiene una unidad de iluminación LED uniforme. Las mediciones se realizaron a una temperatura ambiente en un intervalo de 20-25 °C. Las mediciones se realizaron aplicando una gota de agua desionizada (gotas de 5  $\mu$ L) en la superficie. Los valores se tomaron en diferentes tiempos: 0, 2, 5, 7 y 10 s después de la aplicación de la gota, se realizaron tres réplicas por muestra para obtener un promedio. Posteriormente se determinó el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie analizada calculando los valores de ángulo de contacto. Un ángulo grande representa una energía superficial baja, mientras que un ángulo pequeño está asociado con una energía superficial alta.



*Figura 20. Drop Shape Analyzer–DSA30.*

#### **7.4.1.3 Análisis de morfología y estructura**

Para la caracterización de la morfología y estructura de los defectos de mayor interés que ocurren en las superficies reflectantes con y sin recubrimiento de protección, en el presente trabajo se usó una combinación de varias técnicas analíticas sensibles a la superficie.

La morfología y composición elemental de la superficie fue determinada mediante: Espectroscopia con Energía Dispersa (EDS por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés). Las muestras fueron analizadas bajo las siguientes condiciones: 10 kV de voltaje de aceleración con un detector de electrones secundario,

usando un campo de emisión de alta resolución SEM (JEOL, JMS-6510LV) con presión variable.

Otra técnica de medición de la morfología y cuantificación del área desprendida (por medio de las técnicas de adherencia) fue la microscopía óptica digital, donde se utilizó un microscopio Keyence VHX-5000 (Figura 21) con un objetivo óptico de 5000X, modelo VH-Z500R / Z500T con una apertura numérica  $NA = N \sin \theta = 0.82$  ( $N$  índice de refracción alrededor del objetivo /  $N \sim 1$  para aire). Un valor cercano a 1 implica una resolución más alta y una imagen más clara.



*Figura 21. Microscopio digital óptico Keyence VHX-5000.*

#### **7.4.1.4 Difracción de rayos X**

Con el fin de distinguir las fases cristalinas de los compuestos formados después de la exposición de las muestras a las diferentes pruebas de intemperismo, se realizó un análisis de difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro SMART-LAB Rigaku, con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.15405$  nm). Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de barrido de  $30^\circ$ - $90^\circ$  ( $2\theta$ ), con un tamaño de paso de 0.01. La identificación de faces se llevó a cabo con ayuda del software Rigaku Modelo SMART-LAB (Versión 1.8.0.3) del equipo.

#### 7.4.1.5 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

La caracterización de Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) se realizó con un espectrómetro de fotoelectrones Thermo Scientific™ K-Alpha™ + (Figura 22), con una presión en la cámara de análisis de aproximadamente  $10^{-9}$  mbar, utilizando una fuente de rayos X monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ), con tamaño de punto de  $400\ \mu\text{m}$ , energía de paso de  $20.0\ \text{eV}$ , con un total de 10 escaneos. Todos los espectros adquiridos fueron procesados con el software Advantage, ajustados usando la función Gaussiana-Lorentziana con una correlación de fondo tipo Shirley y referenciados al enlace C1s a  $284.8\text{eV}$  (NIST Standard Reference Database 20, Versión 4.1). Los espectros de alta resolución fueron tomados de las regiones de nivel del núcleo C1s, O1s, Si2p, S2p, Ag3d y Cl2p.



*Figura 22. K-Alpha™ X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System*

#### 7.4.1.6 Perfilometría mecánica

Para realizar las mediciones del perfil de la superficie, se utilizó el perfilómetro Veeco (Dektak 6M), este equipo funciona de la siguiente manera: toma medidas electromecánicas moviendo la muestra bajo un lápiz con punta de diamante. Posteriormente, se mueve una muestra bajo el lápiz de acuerdo con una fuerza y velocidad programada. Para las muestras se analizó una longitud de  $30\ \mu\text{m}$  en 90 segundos, con una fuerza de lápiz de 1 a 3 mg.

Las variaciones de la superficie hacen que el lápiz se mueva verticalmente. Las señales eléctricas correspondientes al movimiento de la punta del lápiz son producidas como la posición central del cambio del LVDT (transformador diferencial de variación lineal). El LVDT escala una señal de corriente alterna proporcional al cambio de posición, que a su vez está condicionado y convertido a un formato digital a través de una alta precisión. Las señales digitalizadas se almacenan en la memoria del ordenador para su posterior visualización y manipulación.

Las muestras fueron preparadas de manera que se midiera el perfil de la superficie de Ag expuesta, en el caso de las muestras con recubrimiento, la superficie con la capa de SiO<sub>2</sub> se empezó a degradar en conjunto con la plata por lo que la medición se hizo directamente sobre ese perfil. En el caso de la capa de pintura, esta se desprendió del sustrato y se midió el perfil de la interfaz Ag/pintura.

#### **7.4.1.7 Reflectividad**

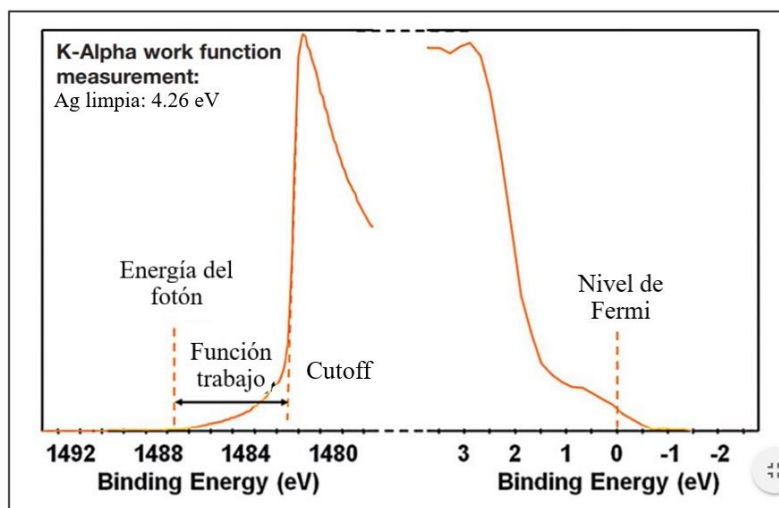
Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron con un Espectrofotómetro Ocean Optics USB2000 + por medio de una esfera integradora, utilizando una fibra óptica de 200  $\mu$ . La longitud de onda en que se realizaron las mediciones fue en un rango entre los 400-800 nm. Se midieron tres áreas diferentes en cada muestra, con tres repeticiones en las áreas del corte, para obtener resultados representativos.

#### **7.4.2 Mediciones de la función trabajo.**

La función trabajo se pueden medir en un espectrómetro de fotoelectrones de la siguiente manera. Se adquiere un espectro de todo el rango espectral de modo que la energía de corte (cut off) se pueda medir tanto a baja como a alta energía de enlace. Es necesario aplicar una pequeña diferencia de potencial (típicamente 5-10 V) a la superficie de la muestra, para deconvolucionar la función trabajo real de la superficie de la función trabajo interna del espectrómetro.

La Figura 26 muestra los dos extremos de un espectro de estudio adquirido a partir de la plata utilizando una fuente monocromática de rayos X (Al K $\alpha$ , energía fotónica de 1486,6 eV). Todo el espectro se desplaza para que el nivel de Fermi esté alineado con la energía de enlace

de 0 eV. El corte de alta energía de enlace se mide y se resta de la energía del fotón conocida, como se muestra en la Figura 23 y la función de trabajo viene dada por la diferencia entre la energía de corte y la energía del fotón.



**Figura 23.** Parte del espectro adquirido de Ag utilizando radiación monocromática de Al  $K\alpha$  [239].

Las mediciones de función trabajo se realizaron con el equipo XPS utilizando un porta muestras (*work function module-K-Alpha*) 10 V, con valor de función trabajo de  $4.26 \pm 0.083$  eV, (estándar Au 4f) de acuerdo con la última calibración del equipo. Antes de realizar la medición las superficies de las muestras fueron polarizadas con clúster de argón con el fin de evitar efectos debido a la función trabajo del equipo. Los cálculos de los valores de función trabajo se realizaron con el software Advantage V5.0 integrado en el equipo al igual que fueron corroborados con la siguiente formula:

$$\text{Función trabajo} = \text{energía del fotón} - (\text{cut off} - E_F) \quad \text{Ec. 23}$$

El valor de la energía del fotón es de  $1486.4 \text{ eV} \pm 0.083 \text{ eV}$

### 7.4.3 Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión

Se evaluó la corrosión de la superficie reflectante con el recubrimiento de protección usando las técnicas electroquímicas de curvas de polarización en la región de Tafel por corriente directa (CD) y espectroscopia de impedancia electroquímica mediante diagramas de Nyquist y Bode por corriente alterna (CA). En el caso de CA se utilizó un modelo de circuito equivalente para hacer el ajuste de la cinética de corrosión y ver la eficiencia del recubrimiento sobre la capa metálica.

Las soluciones utilizadas como electrolito fueron de NaCl 3.5% wt., pH de 6.8 y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M a temperatura ambiente (25°C±1°C), estas soluciones no fueron desaireadas. Se utilizó un potenciostato/galvanostato de la marca *BioLogic*. Las curvas de polarización de las muestras se realizaron en el rango de potencial de -0.250 a 0.250 V con una velocidad de barrido de 10 mV/min, el valor E<sub>ocp</sub> fue de aproximadamente -0.485 V. Los potenciales de corrosión (E<sub>corr</sub>), las corrientes de corrosión (I<sub>corr</sub>) y las pendientes de Tafel (β<sub>a</sub>, β<sub>c</sub>) de todas las muestras se evaluaron a partir de las curvas de polarización utilizando el método de extrapolación de Tafel mediante el software EC-Lab V10.19. La impedancia se registró, después de 5 minutos de estabilización a potencial de circuito abierto, la amplitud de voltaje de CA fue de 10 mV y el rango de mediciones de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz con 8 puntos por década. Las mediciones se llevaron a cabo en una celda cilíndrica de tres electrodos dentro de una caja conductora (caja de Faraday), para reducir las señales de ruido de los electrodos. El área de trabajo del electrodo 1cm<sup>2</sup>, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl 3M KCl, y se utilizó una malla de platino como electrodo auxiliar.



## **8. RESULTADOS**

La efectividad de los recubrimientos se basa principalmente en la fuerza de adhesión interfacial entre éstos y la superficie del sustrato. Dado que la adhesión es uno de los factores más importantes en la aplicación de recubrimientos, se necesita un pretratamiento del sustrato para mejorar su adherencia a la película [240]. Tal pretratamiento comprende descontaminación, sensibilización y activación del sustrato para ayudar a la formación posterior de la capa metálica [241].

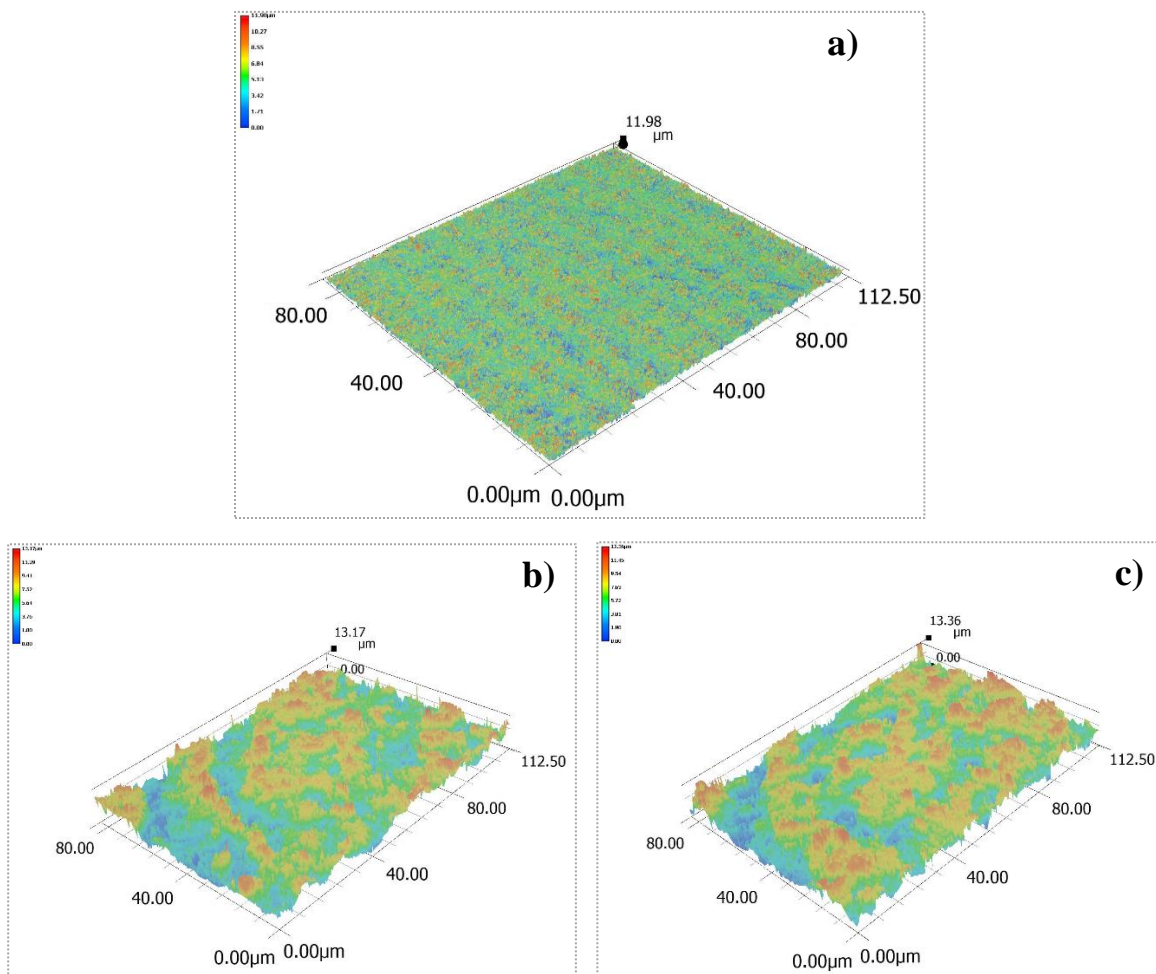
Por lo tanto, en este trabajo de investigación se hizo uso de técnicas de tratamiento de la superficie para mejorar la adhesión de capas de plata reflectantes y recubrimiento protector en superficies de policarbonato (PC) para aplicaciones de CSP. Los resultados de las propiedades de adherencia y propiedades de la superficie se obtuvieron con y sin tratamiento con flama y plasma. Los cambios químicos y topográficos correspondientes en la superficie de las muestras evaluadas se caracterizaron y vincularon con las propiedades de adhesión.

### **8.1 Topografía de la superficie**

Las propiedades de adhesión también están fuertemente influenciadas por la topografía de la superficie. Los factores decisivos son el tamaño del área de contacto y el tamaño de los volúmenes sin llenar entre los adherentes. Una rugosidad microscópica también puede conducir a un enclavamiento mecánico entre los dos socios de la unión adhesiva. Las imágenes 3D por microscopia digital óptica del PC antes y después del tratamiento con plasma y flama se presentan en la Figura 24, respectivamente. A diferencia de la superficie sin tratamiento, ambas superficies con tratamiento presentan la misma topografía, presentando similar escala de rugosidad.

La figura 24a muestra una superficie homogénea la cual es característica del PC en su estructura original. Las Figuras 24b y 24c muestran la formación de una superficie con un aumento en la rugosidad en su mayoría uniforme con características estructurales recurrentes similares a protuberancias, observándose la formación de picos y valles en la mayoría de la superficie en comparación con la superficie no tratada. Estos cambios en la topografía de la superficie pueden ser el resultado de efectos térmicos o de reacciones químicas de las

especies de plasma y flama con la superficie. Sin embargo, físicamente estos cambios no son tan significativos como los cambios químicos los cuales son causantes de variación de energía de superficie, ángulo de contacto y adherencia.



**Figura 24.** Topografía de la superficie por microscopía digital óptica de la superficie de policarbonato antes y después del tratamiento para mejorar la adhesión: a) sin tratamiento, b) tratamiento APPJ y c) tratamiento Flama.

Además de las modificaciones químicas, una contribución principal a las mejoras de adhesión se puede atribuir al componente térmico de ambos tratamientos. También es importante tener en cuenta que, a pesar de las temperaturas relativamente altas, la corta duración del tratamiento permite la activación de polímeros sin dañar visualmente la superficie.

## 8.2 Medición del ángulo de contacto

Dado que la humectabilidad de la superficie de un sustrato generalmente está relacionada con la calidad de adhesión que se puede lograr después de recubrirlo con otro material [242,51]. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron en el sustrato de PC antes y después de diferentes tratamientos de superficie con una gota de agua desionizada.

La síntesis de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 6, donde los valores del ángulo de contacto de la superficie no tratada son grandes en comparación con la superficie tratada. Por lo que se puede decir que la superficie tuvo poca humectabilidad en los diferentes tiempos de análisis, es decir la superficie del PC es de carácter hidrofóbica, con un valor inicial de  $53.5^\circ \pm 3.7^\circ$ . Sin embargo, después del tratamiento los valores de ángulo de contacto tienden a disminuir, por lo que se observa que la superficie se hace de carácter hidrofílica. Una observación más detallada de los resultados de las muestras tratadas mostró que los valores de ángulo de contacto más bajos se obtuvieron en los sustratos con tratamiento con flama, donde el valor del ángulo de contacto en el tiempo cero era  $15.7^\circ$ , en comparación con el tratamiento con plasma que era  $20.9^\circ$ . El error estándar de la medición del tratamiento con flama fue de  $\pm 0.8^\circ$  y el error estándar del tratamiento con plasma fue de  $\pm 1.8^\circ$ . El tratamiento con plasma y flama tuvieron una influencia significativa en el comportamiento hidrofílico de todas las superficies probadas provocando mayor humectación, lo que condujo a una clara disminución del ángulo de contacto.

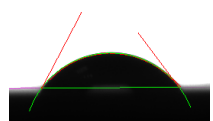
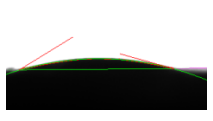
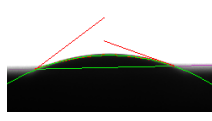
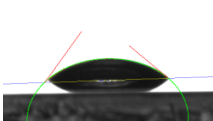
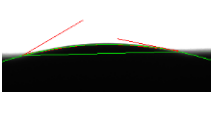
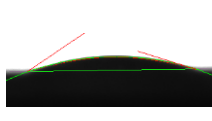
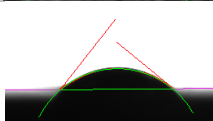
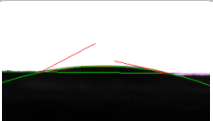
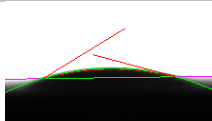
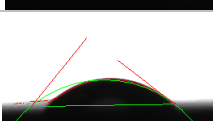

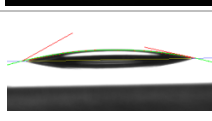
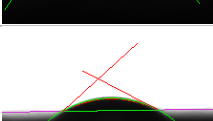
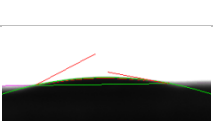
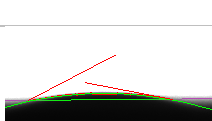
La Figura 25 muestra la variación de los valores de ángulos de contacto en función del tiempo después de la colocación de gotas en superficies sin tratamiento, con tratamiento por flama y plasma donde se observa una disminución gradual del ángulo de contacto. La tasa de disminución (x) calculada entre los ángulos de contacto mínimo y máximo ( $CA_{min}$  y  $CA_{max}$ , respectivamente),

$$x = 100 \left( 1 - \frac{CA_{min}}{CA_{max}} \right) \quad \text{Ec. 24}$$

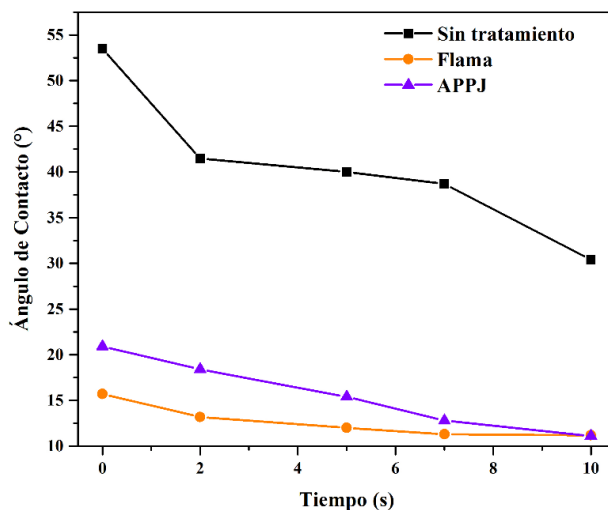
demonstró que para el caso sin tratamiento hubo una tasa de 43.2%, con tratamiento por flama 28.7% y con tratamiento por plasma 46.9%. Estos cambios mostraron la propagación del líquido en la superficie. El tratamiento con flama tuvo cambios más bajos, de  $15.7^\circ$  a  $11.2^\circ$  en diez segundos, pero para los demás, los cambios fueron aún más significativos. Sin

embargo, sería de gran importancia comparar los valores de tiempo vs. intensidad de aplicación de cada tratamiento y correlacionar el comportamiento de la propagación del líquido en la superficie.

**Tabla 6.** Valores de ángulo de contacto en diferentes momentos después de que el líquido caiga sobre la superficie para muestras tratadas y no tratadas.

Tiempo (s)	Sin tratamiento		Flama		APPJ	
0	53.5°		15.7°		20.9°	
2	41.5°		13.2°		18.4°	
5	40°		12°		15.4°	
7	38.7°		11.3°		12.8°	
10	30.4°		11.2°		11.1°	

Los valores de ángulo de contacto obtenidos demuestran muy buena humectabilidad de los dos tipos de superficies tratadas, lo que induce una buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Cheng *et al.* informaron que los valores de ángulo de contacto en las superficies de fibra de polietileno y polipropileno después del tratamiento con plasma disminuyen significativamente después de diez segundos de tratamiento, lo que puede atribuirse a cambios químicos en la superficie por la inserción de grupos funcionales [137].



**Figura 25.** Variación de los valores del ángulo de contacto para una superficie sin tratamiento y con tratamiento con flama y plasma en función del tiempo de deposición de la gota de agua.

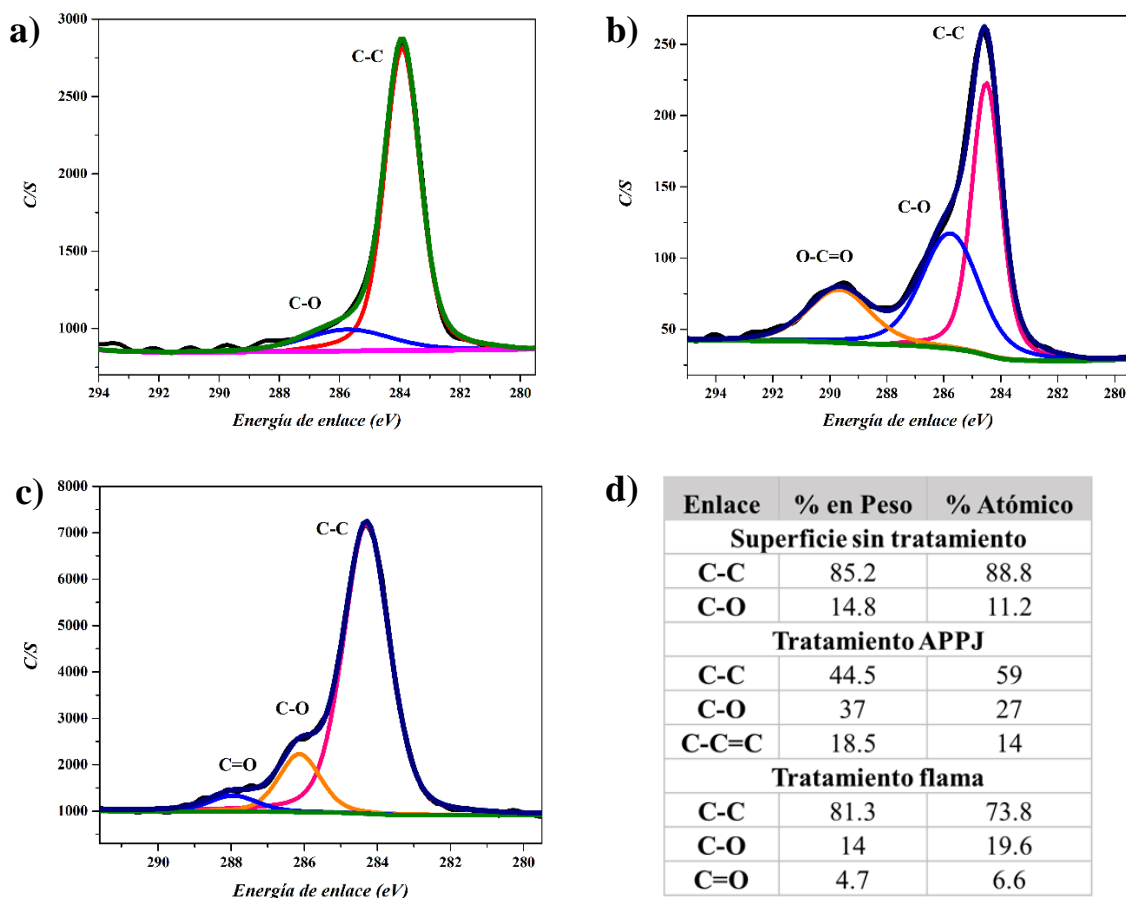
La medición del ángulo de contacto confirma una hidrofiliación de las superficies de PC por APPJ y flama a medida que se produce una disminución significativa en el ángulo de contacto con agua. Esta mejora en el comportamiento de humectación es inducida por la formación de grupos funcionales en la superficie del polímero. El tratamiento con plasma utiliza aire ambiental como gas de proceso, por lo que se crean grupos que contienen oxígeno y carbono [243] en la superficie. Estos grupos polares mejoran el comportamiento de humectación del agua y, por lo tanto, el ángulo de contacto disminuye.

### 8.3 Química de la superficie

Los análisis XPS se realizaron para estudiar cómo la química de la superficie del sustrato cambió antes y después del tratamiento.

La Figura 26 muestra los espectros XPS de alta resolución en la región C1s de la superficie del sustrato preparado sin tratamiento (Figura 26a), con tratamiento con plasma (Figura 26b) y tratamiento con flama (Figura 26c). Para las tres superficies, se observaron diferencias entre los enlaces evaluados. En la Figura 26a, se muestran dos señales, la primera correspondiente al enlace C-C con energía de enlace de 284 eV y la segunda correspondiente al enlace C-O

con energía de enlace de 285.8 eV, sin embargo, se encontró que las señales observadas correspondían al carbono adventicio. La figura 26b muestra la banda cuya descomposición gaussiana da como resultado tres señales; el primero con una energía de enlace de 284.3 eV correspondiente al enlace C-C; el segundo en 285.8 eV correspondiente al enlace C-O y, el tercero, en 289.5 eV correspondiente al enlace O-C=O. Estos enlaces se atribuyen al tratamiento de la superficie, lo que da lugar al aumento de la adherencia del recubrimiento con el sustrato. De manera similar, en la Figura 26c, el tratamiento de la superficie de la flama origina el primer pico con una energía de unión de 284.3 eV, que corresponde al enlace CC, el segundo en 286.1 eV que corresponde al enlace de CO y el tercero en 287.9 eV que corresponde al C=O enlace. Los valores de peso y porcentaje atómico correspondientes a los enlaces se muestran en la Figura 26d.



**Figura 26.** Espectros XPS de alta resolución de la región C1s: a) superficie sin tratamiento, b) superficie con tratamiento APPJ, c) superficie con tratamiento de flama, y d) peso y porcentaje atómico correspondiente a los enlaces.

La aparición de oxígeno puede provenir del gas que se usó en el proceso o puede haberse emitido mientras el sustrato estaba en la zona de tratamiento o poco después a través de reacciones de sitios activos en la superficie con el medio ambiente. Lo anterior se atribuye principalmente al gas de arrastre utilizado para el plasma [244,139] o flama y como segundo suministro de oxígeno a la zona de tratamiento, que sería mayoritaria en el caso durante el tratamiento ambiental de la superficie.

La incorporación de oxígeno es responsable del aumento de la energía superficial. Noeske y col. [243], observó la formación de diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno (grupos carboxilo, carbonilos y alcoxi), lo que permitió una mejor adherencia a sus recubrimientos.

La medición de XPS muestra que principalmente las especies de oxígeno se integran desde el aire ambiente a través del tratamiento con plasma atmosférico. En la superficie del PC, se observa un aumento de las especies oxidadas en los espectros de alta resolución. Por otra parte, los espectros XPS revelan un claro aumento de oxígeno en la superficie como se observa en otros estudios [245,158]. En consecuencia, con la deposición de grupos de oxígeno en el polímero PC no polar, el tratamiento con plasma y el recubrimiento de flama conducen a la funcionalización de la superficie y a mayores polaridades.

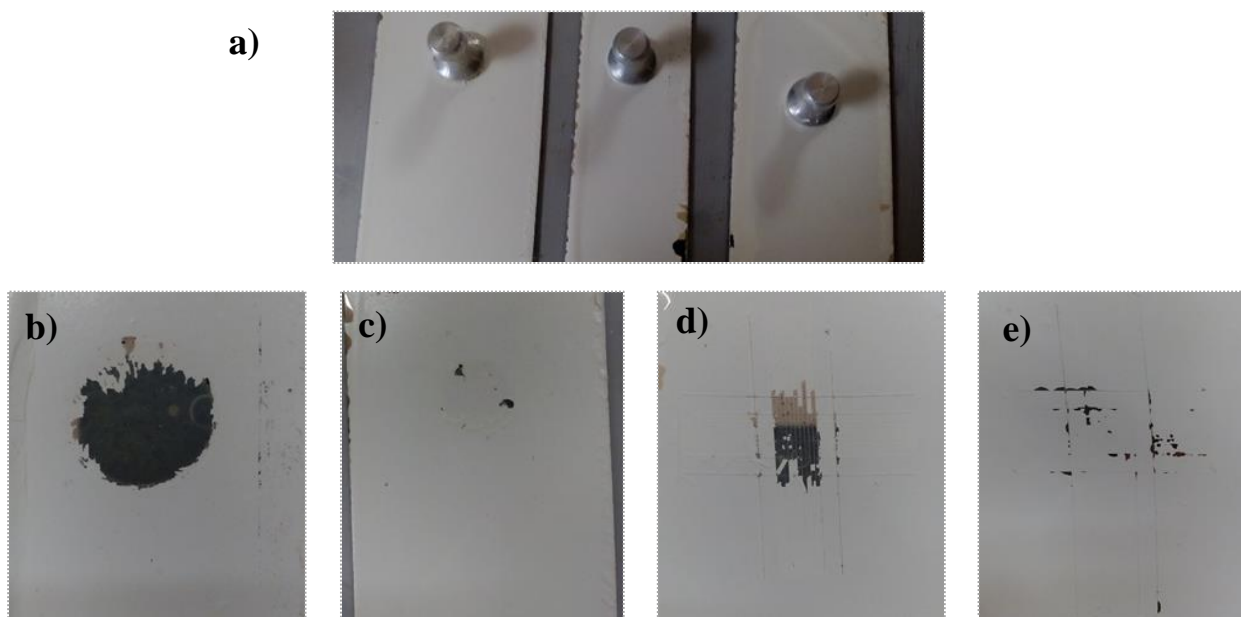
#### **8.4 Propiedades de adhesión**

La formación de grupos funcionales adicionales en la superficie es probablemente la contribución más significativa a las mejoras de adhesión mediante el tratamiento con flama y plasma. En la Figura 27 se muestra la falla de la superficie antes y después del tratamiento por los dos métodos de prueba (pull-off y cinta scotch). Se puede observar en la Figura 27a el método de adherencia de la prueba de pull-off, la cual consta de pegar una plataforma sobre la superficie a evaluar. Las Figuras 27b y 27c muestra las capas separadas de la muestra las cuales se unieron a la plataforma después de ser separado de la superficie. En la superficie sin tratamiento (Figura 27b) se observa el desprendimiento total del recubrimiento en comparación con la superficie tratada donde se observan pequeñas secciones desprendida. De igual forma, en las Figuras 27d y 27c se observa el desprendimiento de la capa en la superficie por medio de la técnica de cinta scotch antes y después del tratamiento. Se puede

apreciar el mismo comportamiento que se obtuvo por la técnica de pull-off, donde fue mayor la superficie desprendida en la muestra sin el tratamiento previo.

Se pudo observar de la superficie desprendida que la interfaz plata/sustrato PC era la parte más débil del ensamblaje multicapa de los espejos, y los valores de resistencia se refieren a la adhesión entre la capa de plata y el sustrato.

En la Tabla 7, se muestran los valores promedio y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de la prueba de adhesión por el método pull-off de la superficie sin tratamiento y con los dos tipos de tratamientos. Se puede observar que el tratamiento de la superficie mejora la resistencia de la unión adhesiva en todos los sustratos evaluados. Sin embargo, se obtuvieron valores más altos de resistencia adhesiva en las muestras tratadas con flama, donde el valor más alto fue 1,46 MPa.



**Figura 27.** a) Plataforma adherida sobre la superficie del recubrimiento, b) superficie sin tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba pull-off, c) superficie con tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba pull-off, d) superficie sin tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba de cinta scotch y e) superficie con tratamiento después de la falla adhesiva con la prueba de cinta scotch, en la interfaz pintura/plata/PC.



**Tabla 7.** Valores de adhesión de tratamientos superficiales con flama y plasma sobre sustratos de policarbonato con o sin pretratamiento con flama, Base Coat (BC) y Top Coat (TP).

	<i>Tensión Pull-Off (MPa)</i>	
	<i>Valor promedio</i>	$\sigma$
<i>Sin APPJ + Ag + BC + TC</i>	1.22±0.5	0.16
<i>Con APPJ + Ag + BC + TC</i>	1.24±0.01	0.04
<i>Sin flama + Ag + BC + TC</i>	1.23±0.03	0.09
<i>Con flama + Ag + BC + TC</i>	1.28±0.03	0.08

BC Base Coat (capa base); TP Top Coat (acabado);  $\sigma$  Desviación estándar.

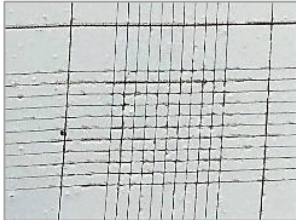
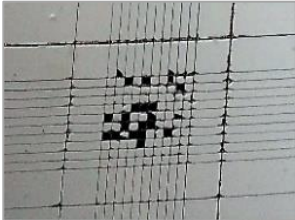

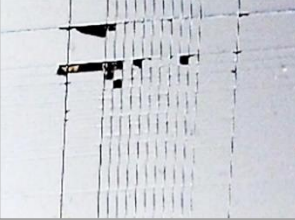
El tratamiento de la superficie por plasma y flama altera la química y el estado topológico del sustrato. Las mejoras observadas en la adhesión resultaron de la combinación de estos efectos.

Los valores del área separada por el método de cinta scotch se muestran en la Tabla 8, donde se muestra el porcentaje del área separada, de acuerdo con ASTM D-3359.

Las pruebas de adhesión con cinta scotch mostraron un área de desprendimiento más pequeña en la superficie tratada con plasma donde no se observó recubrimiento en los marcos de corte. Los valores obtenidos según el estándar ASTM-3359 fueron 4B (<5% de desprendimiento), en comparación con los tratados con flama, donde se obtuvieron valores de 2B y 3B (5-35% de desprendimiento). Los altos valores de adhesión pueden atribuirse al aumento de la energía superficial y la polaridad producida por el tratamiento [246].

El tratamiento con plasma a presión atmosférica y flama demostraron ser técnicas de modificación de superficie adecuadas para mejorar el comportamiento de adhesión de este tipo de sustrato. Ambos métodos mejoran claramente la adhesión de Ag y pintura al sustrato. Con respecto a los valores de adhesión, ambas modificaciones de superficie ofrecen resultados comparables con respecto a una superficie sin tratamiento superficial.

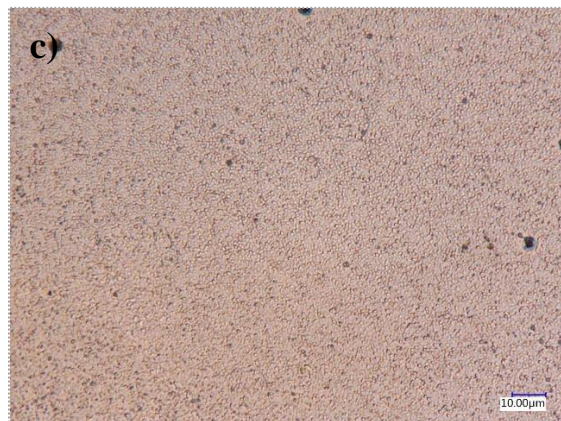
**Tabla 8.** Pruebas de adhesión con cinta Scotch en los diferentes tipos de superficie (ASTM D-3359).

<p><i>Sin APPJ</i> + Ag + BC + TC</p>		<p><i>Sin flama</i> + Ag + BC + TC</p>	
<b>4B (&lt;5%)</b>		<b>2B (15-35%)</b>	
<p><i>Con APPJ</i> + Ag + BC + TC</p>		<p><i>Con flama</i> + Ag + BC + TC</p>	
<b>4B (&lt;5%)</b>		<b>3B (5-15%)</b>	

Sin embargo, la búsqueda continúa para obtener materiales y una mejor adhesión tanto de la película metálica como de la capa de protección para proporcionar una resistencia a la corrosión mejorada sin degradar la alta reflectividad de la plata. Además, la composición, la estabilidad y la adhesión en las interfaces de este tipo de superficies debe comprenderse de una manera profundizada ya que son factores importantes en la resistencia a la corrosión. La plata continúa siendo el material de elección para las aplicaciones ópticas más exigentes, lo que requiere el desarrollo de espejos cada vez más duraderos.

En la Figura 28 se observan las imágenes de la morfología de la superficie reflectante de plata con y sin recubrimiento de protección, antes de la exposición a las pruebas de intemperismo. En las Figuras 28b y 28c se observa la micrografía óptica de la superficie de plata limpia y de la superficie con el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> por la técnica de plasma, en la superficie de la plata con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> se pueden apreciar pequeñas esferas correspondientes al depósito.

El depósito de la película de plata por DCP exhibe una distribución homogénea en toda la superficie (Figura 28b). El espesor obtenido fue de 100 nm y la rugosidad promedio fue de 127 nm.



**Figura 28.** Morfología de la superficie reflectante de plata con y sin recubrimiento de protección: a) muestras antes de ser sometidas a las pruebas de intemperismo acelerado, b) superficie limpia de Ag y c) superficie limpia de Ag con recubrimiento de SiO<sub>2</sub>.

### 8.5 Intemperismo natural y acelerado

Esta sección incluye los resultados obtenidos en las pruebas de envejecimiento natural y acelerado y una comparación entre ellos.

La degradación de las superficies reflectantes se analizó de manera visual, por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados presentados sobre las pruebas realizadas representan información útil para la estimación del tiempo de durabilidad de los espejos solares. Los estudios de degradación realizados en los espejos

plateados abordan principalmente la eficiencia de la capa de protección y el efecto del intemperismo ambiental sobre las propiedades ópticas.

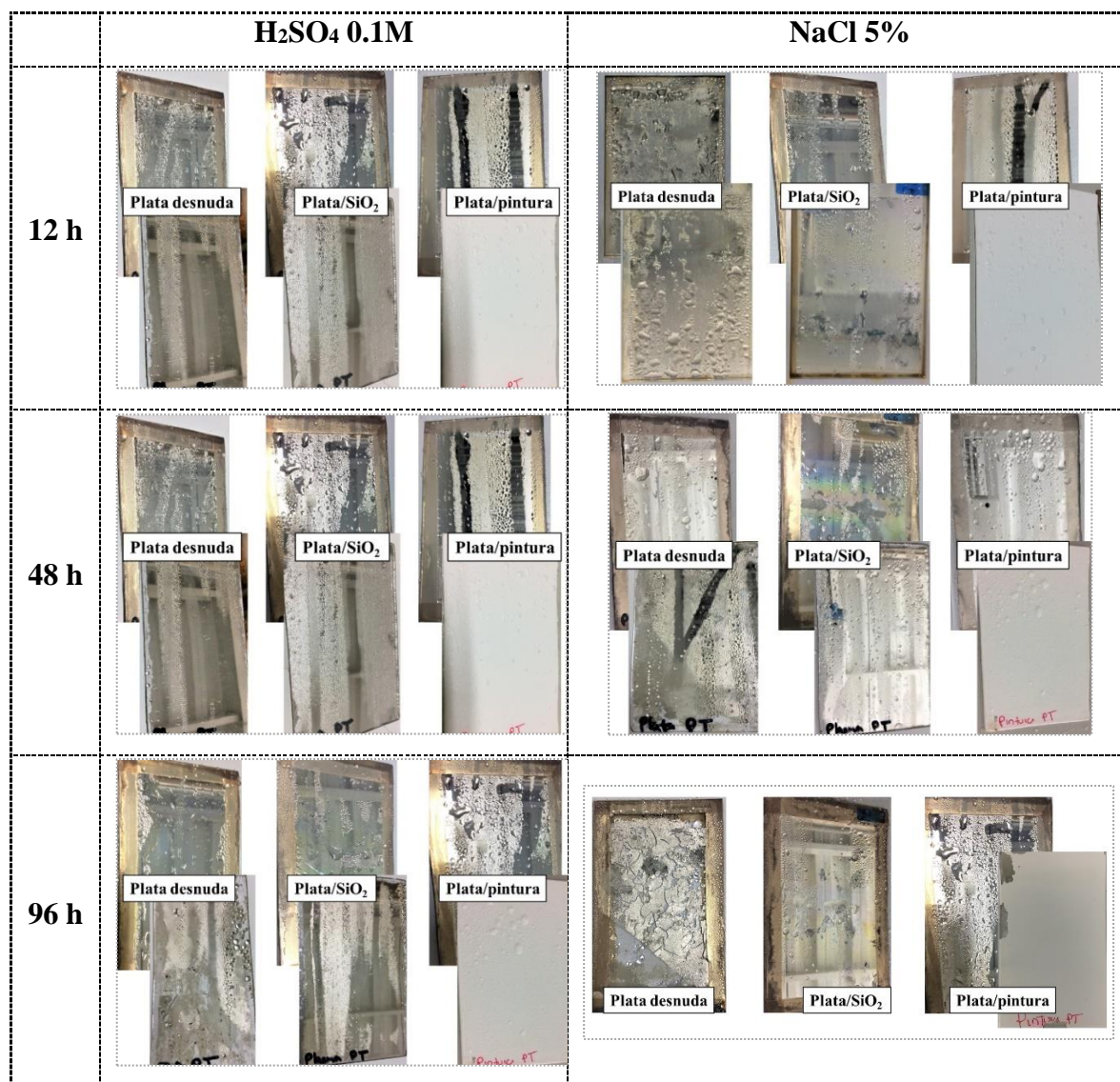
### **8.5.1 Inspección visual**

En la tabla 9 se presentan las fotografías de las muestras de la superficie reflectante con y sin recubrimiento, expuesta a pruebas aceleradas durante los diferentes periodos de tiempo (12, 48 y 96 h). La apariencia visual de las muestras expuestas a atmósferas controladas (NaCl 5% y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M) presenta decoloración y pérdida de la apariencia brillante de la superficie a través del tiempo de exposición.

Después de las 12 horas de exposición, hay cambios visibles (% del área degradada) en la mayoría de las superficies. La diferencia en la corrosividad/atmósfera corrosiva es claramente visible en la tasa de degradación principalmente en la superficie de plata desnuda y la plata con recubrimiento de SiO<sub>2</sub>. Para todas las muestras expuestas, la degradación es mayor en atmósferas salinas que en la de sulfatos. Los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> después de 48 horas de exposición mostraron una mayor degradación, en ambos sitios de prueba, pero más pronunciada en la niebla salina. El principal problema que se observa visualmente es el adelgazamiento de la capa metálica y las aglomeraciones de plata en diferentes sitios de la superficie.

El recubrimiento de pintura mostró claramente ser más eficientes en la protección contra la corrosión. Después de 96 horas se empieza a degradar visualmente en algunos sitios de la superficie. De igual forma la velocidad de degradación es mayor en la niebla salina. Sin embargo, podría sugerirse que presenta mejor rendimiento en términos de protección contra la corrosión.

**Tabla 9.** Fotografías de las muestras de la superficie reflectante con y sin recubrimiento, expuesta a pruebas aceleradas ( $\text{NaCl}$  5% y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M) durante los diferentes periodos de tiempo (12, 48 y 96 h).



### 8.5.2 Análisis de morfología de superficie y análisis químico elemental

La morfología superficial de las muestras reflectantes de plata expuestas a intemperie natural y acelerado se muestran en las Figuras 29, 31 y 33. Son una descripción general de las características de degradación más significativas encontradas en la capa reflectante con y sin recubrimiento de protección al final de cada prueba con niebla corrosiva. Las micrografías se obtuvieron por microscopio digital óptico y microscopio electrónico de barrido, esto con



el objetivo de buscar las imperfecciones en la superficie del material que puedan acelerar el proceso de corrosión.

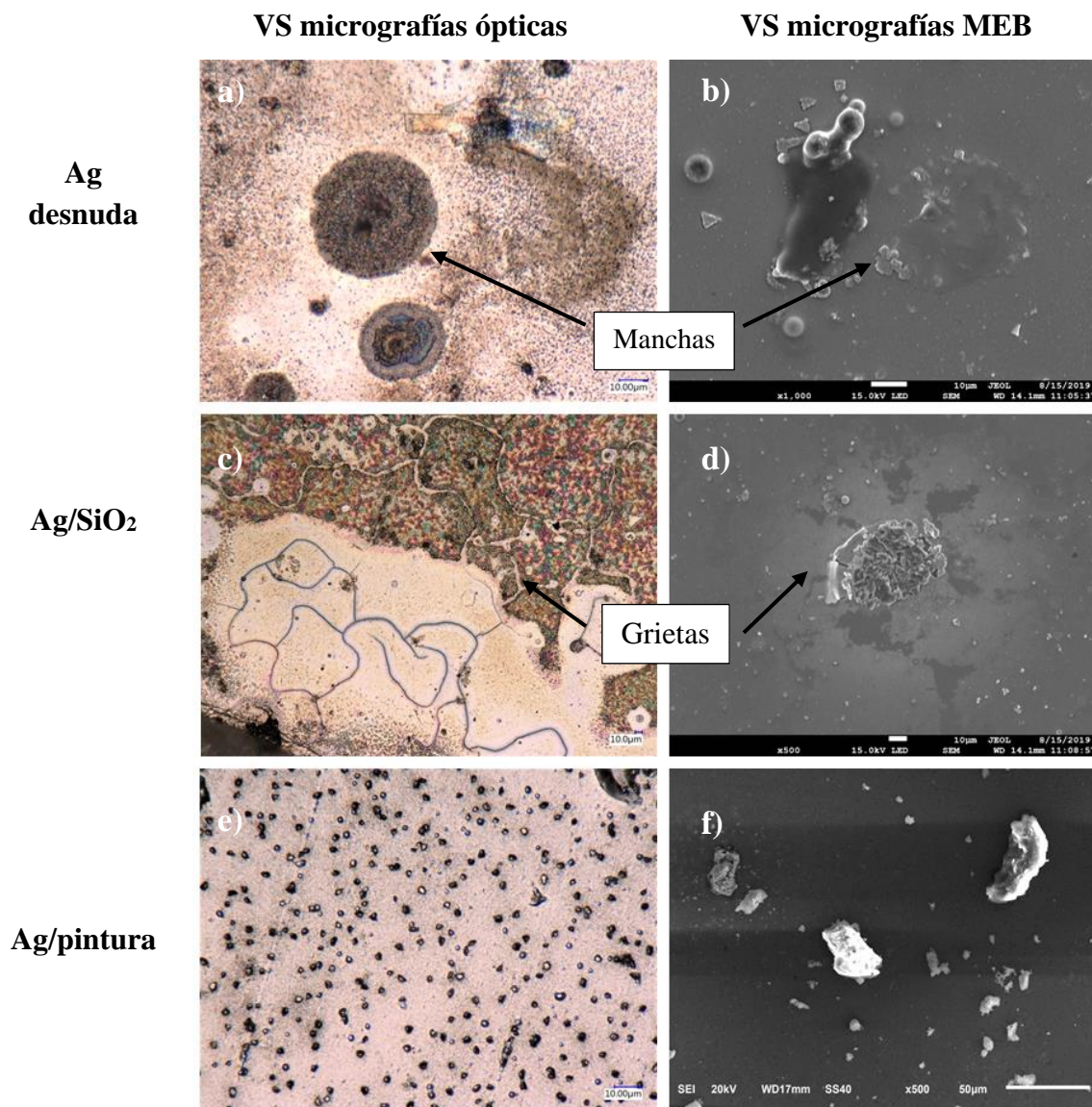
Para las superficies que estuvieron expuestas a la atmósfera ambiental exterior durante un periodo de 365 días (Figura 29), se observa que todas las muestras exhibieron cantidades sustanciales de producto de corrosión, pero el grado de corrosión no fue uniforme en toda la superficie.

Los principales problemas de degradación son el empañamiento de la superficie de plata descubierta (Figuras 29a y 29b) en donde se observan manchas circulares de color gris oscuro con posibles puntos de corrosión en el centro sobre un fondo marrón claro. Otro de los problemas de las superficies fue el adelgazamiento de la capa reflectante a lo largo del tiempo de exposición. Las micrografías MEB muestran pequeñas erupciones posiblemente atribuidas a partículas de polvo adsorbidas en superficie y también podrían atribuirse a pequeños aglomerados de plata que quedaron en algunos sitios de la superficie, sin embargo, la mayor parte de la película reflectante se degradó en su totalidad.

El deslustre en la película de plata recubierta con  $\text{SiO}_2$  era principalmente marrón claro (figuras 29c y 29d), presentando agrietamiento en la mayor parte de la superficie, se puede observar que hay partes en donde se degradó por completo tanto la capa protectora como la película metálica. La micrografía MEB muestra partículas embebidas en la superficie. Las partículas higroscópicas en el aire se adsorben en la superficie del espejo. Estos puntos de corrosión pueden ser inducidos por el polvo absorbido o aglomerados de los residuos que quedan a causa de la degradación. Schwinde *et al.* [247].

En la superficie con recubrimiento de pintura (Figuras 29e y 29f) se observan pequeñas erupciones que emergen en la superficie posiblemente debido a la naturaleza del recubrimiento o bien a partículas de polvo depositadas sobre este. Los principales problemas que presentaron estas superficies fue la degradación en los bordes, que fue el medio para el transporte de la humedad lo cual condujo a la formación de pequeñas ampollas en algunos sitios cercanos a los bordes. Se puede deducir que las ampollas se formaron debido a una reacción de plata y especies químicas presentes en la atmósfera ambiental que penetran los compuestos formadores, que tienen un volumen mayor que el metal original y, finalmente, se rompe formando la grieta. Las ampollas se vuelven permeables a la humedad y aumentan

la tasa de corrosión local lo que causa la delaminación de la capa de protección, sin embargo, como se mencionó anteriormente, el recubrimiento de pintura presenta mejor rendimiento en términos de protección contra la corrosión. Investigaciones anteriores han observado características morfológicas similares en la corrosión de los espejos de plata protegidos en ambiente exterior [248,99].



**Figura 29.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera ambiental.

En intemperie ambiental todas las muestras exhibieron cantidades significativas de productos de corrosión, pero el grado de corrosión no fue uniforme en toda la superficie. La Figura 30 proporciona los elementos detectados por EDS a partir de estas muestras de exposición con y sin recubrimiento de protección. Estos elementos corresponden a los productos de corrosión habituales como AgCl y Ag<sub>2</sub>S observados en las pruebas de exposición de plata en campo.

a)		b)		c)	
Elemento	% Atóm.	Elemento	% Atóm.	Elemento	% Atóm.
Ag	29.3	Ag	38.2	C	45.5
O	29.15	Si	30.2	Ag	38.8
C	24.6	C	12.1	O	11.9
Cl	11.2	O	9.1	Cl	2.2
S	5.75	Cl	6.2	S	1.6
		S	4.2		

**Figura 30.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera ambiental: a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura.

Es evidente que las partículas en el aire combinadas con la condensación de agua (rocío) en la capa protectora de plata, se convierten en una fuente de S/Cl y extienden el tiempo de humedad en la superficie. De esta manera, se puede formar una solución que contiene S o Cl en la capa protectora. Esta solución primero daña la capa protectora, luego impregna la capa y finalmente daña la plata. Este mecanismo se demuestra mediante la evaluación de experimentos con plata desnuda y plata recubierta con una capa de SiO<sub>2</sub> [57]. El vapor de agua penetra en la interfaz entre la película de plata y el sustrato a lo largo de los bordes del recubrimiento o a través de defectos permeables, lo que provoca la delaminación y la



formación de ampollas en el recubrimiento. La pérdida de reflectancia de las superficies se debió en parte a la luz dispersa de estas ampollas en la superficie de la película de plata.

La humedad puede participar en los procesos de degradación y acelerar estos procesos, especialmente los mecanismos de corrosión y algunas reacciones químicas que provocan la degradación de los materiales. Al menos dos pasos están involucrados en el proceso de corrosión: la difusión de las moléculas de agua al sitio de corrosión y la reacción de corrosión misma.

Los autores propusieron un mecanismo de degradación debido a la corrosión que incluye los siguientes cuatro pasos [249,250]:

- 1) permeación de agua a través del recubrimiento, generalmente moderadamente rápido,
- 2) difusión de la humedad a través de la capa de pasivación, generalmente baja,
- 3) transporte de iones contaminantes por agua, generalmente moderadamente rápido,
- 4) corrosión electroquímica del metal, generalmente rápida una vez iniciada.

#### **8.5.2.1 Proceso de degradación de la plata en atmósfera acelerada que contiene $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1M**

En la prueba de intemperismo acelerado en niebla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante un periodo de tiempo de 92 horas, el sulfato se depositó como una capa de color marrón claro y causó empañamiento de la superficie de Ag y la superficie de Ag/SiO<sub>2</sub>, en cuanto incrementa el tiempo de exposición causa hasta el desprendimiento tanto de la capa metálica como del recubrimiento de protección de SiO<sub>2</sub> (Figura 31). En este caso la formación de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) es el responsable de la pérdida del brillo de la plata y su formación es similar al deslustre. Este fenómeno es particularmente perjudicial para las propiedades ópticas de las superficies reflectantes.

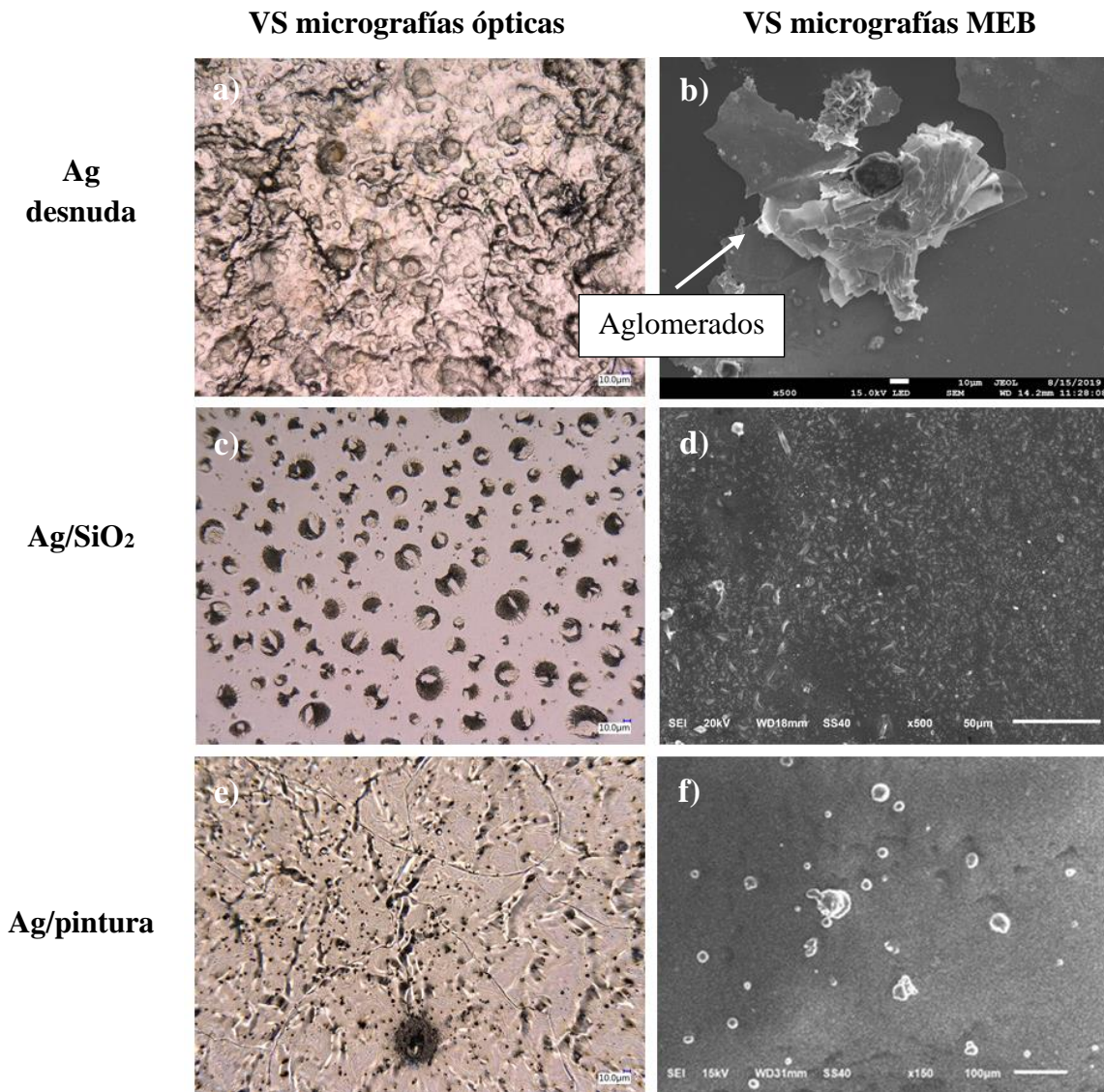
La plata expuesta en una atmósfera que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con aire húmedo forma inmediatamente una película de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . El proceso está controlado por la difusión de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  altamente oxidante a través de las diferentes capas, tanto la humedad como el oxígeno son necesarios para la formación de cantidades significativas de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sobre la superficie. Los resultados muestran que el empañamiento se inicia localmente por la formación de columnas

de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en erupción sobre la superficie reflectante. El crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  promueve defectos de alta relación de aspecto (poros superficiales) sobre la superficie.

En los tres tipos de superficies, las micrográficas muestran que el inicio del mecanismo de empañamiento es igual al del medio con cloruros, lo que implica diferentes caminos que interconectan las capas y permiten la entrada de iones corrosivos. En la superficie con recubrimiento protector se sugiere que estas vías de permeación son de origen microestructural y podrían corresponder a los límites intergranulares entre la capa metálica y el recubrimiento.

En la superficie de plata desnuda y plata con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  (Figuras 31a y 31c) se observa que con el transcurso del tiempo de exposición la plata se empieza a desprender del sustrato y se aglomera en diferentes sitios de la superficie. Lo más probable es que los canales conecten la película de plata a través de la capa de protección, que permite la entrada local de  $\text{SO}_4^{2-}$  y el crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Las columnas de sulfuro de plata crecen en número y tamaño, lo que eventualmente lleva a la coalescencia al aumentar el tiempo de exposición al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En etapas más avanzadas, el deslustre disminuye la velocidad debido a la saturación de todos los sitios preexistentes. Sin embargo, progresa radialmente en la base de las columnas de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  debajo de la capa de protección, consumiendo la capa de plata metálica y deteriorando el recubrimiento de protección.

En las micrográficas MEB (Figuras 31b, 31d y 31f), se observa que la plata desnuda presenta mayor grado de degradación en comparación con la plata recubierta. Se puede ver que se forma una capa de sulfato sobre la superficie la cual empieza a formar grietas que son vías para que permee la humedad en conjunto con los iones agresivos. La señal de azufre es particularmente fuerte en la superficie reflectante con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$ , observándose formas puntiagudas, lo que sugiere que se han formado filamentos [57]. Se observan áreas de agotamiento de plata aglomerándose en diferentes regiones de la superficie. Inmediatamente alrededor del aglomerado de plata hay grandes regiones vacías que están casi completamente agotadas de plata. Las regiones más oscuras no muestran plata. Las regiones grises oscuro que rodean inmediatamente a los aglomerados de plata prácticamente indican agotamiento de plata.



**Figura 31.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera acelerada de  $H_2SO_4$ .

Se realizaron análisis químicos cualitativos puntuales (EDS) para conocer de que están constituidas dichas imperfecciones, esto se muestra en las Figuras 32a, 32b y 32c, en donde se puede observar que las imperfecciones estaban constituidas por Ag, S, O, C y aglomeraciones de Si en conjunto con Ag. Los sitios activos son lugares donde hay más probabilidad que se inicie la corrosión debido a la diferencia de potencial que se tiene con respecto a Ag.

a)		c)	
Elemento	% Atóm.	Elemento	% Atóm.
S	36.2	C	58.7
Ag	25.4	O	30.31
O	22.7	S	9.17
C	15.7	Ag	1.82

Elemento	% Atóm.
Si	27.3
Ag	22.5
C	19.6
S	16.3
O	14.3

**Figura 32.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera de  $H_2SO_4$ : a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura.

### 8.5.2.2 Proceso de degradación de la plata en atmósfera humidificada que contiene NaCl 5%

Las reacciones de corrosión de la superficie expuesta a la niebla salina durante un periodo de 96 horas implican la disolución de la plata en la capa superficial, que lleva a cabo la precipitación de AgCl en la superficie. La migración y la aglomeración de los átomos de plata inducidos por los iones Cl<sup>-</sup> debilitan la adhesión entre la capa de plata y la capa protectora, lo que provoca el agrietamiento y la delaminación de la capa de protección (Figura 33).

En las figuras 33a y 33b correspondientes a la superficie de plata desnuda se observa una degradación completa de toda la superficie en comparación con las superficies protegidas por los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> y pintura en donde la degradación no se presenta de manera homogénea. Las características de corrosión de la superficie son agujeros pequeños, grietas y cristales de sodio residuales, los cuales también son parcialmente responsables de la pérdida de dispersión de la luz. Las imágenes del microscopio óptico muestran que se forman

ampollas con grietas que las conectan. Posteriormente, estas ampollas provocan el desprendimiento de las capas metálica y de protección.

En un medio acuoso, los iones  $\text{Cl}^-$  comienzan a reaccionar con la superficie metálica causando grietas originadas en la interfaz superficie metálica-sustrato y en el caso de las superficies protegidas estos se extienden hacia el recubrimiento protector. Esto conduce a la formación de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento en forma de  $\text{AgCl}$  (Figura 35a). Mientras tanto, los iones evolutivos ocurren en la reacción catódica de hidrógeno. A medida que los iones de cloro penetran el recubrimiento e incluso la capa metálica a través de pequeñas imperfecciones, crean pequeños canales que crean poros en la superficie. Luego, estos poros se unen, lo que lleva a la capa metálica a crear desprendimiento. Es probable que los micro-canales que se forman a través de la capa de  $\text{NaCl}$  sean la ruta de conducción principal en esta etapa. El esquema representativo del crecimiento de compuestos de corrosión se visualiza en la Figura 35b.

Las micrografías MEB de la morfología de la superficie de las muestras de las superficies reflectantes muestran diferencias notables (Figuras 33b, 33d y 33f). Se observan grietas que causan delaminación en las superficies de la plata desnuda y con los dos tipos de recubrimiento. Sin embargo, se observa que la capa de pintura proporciona mejor resistencia contra la corrosión por niebla salina.

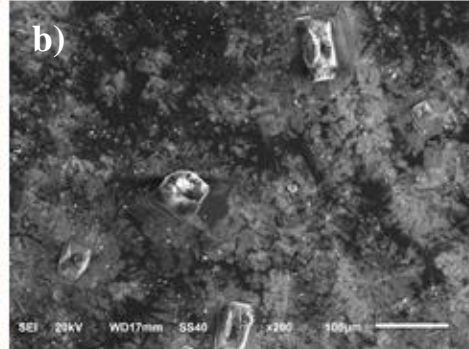
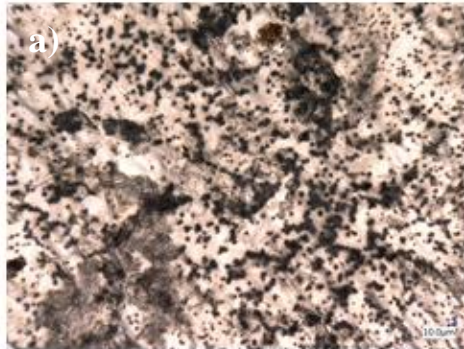
De igual forma que en los medios anteriores, con el fin de conocer la naturaleza química de los compuestos de degradación formados en las superficies expuestas a atmósfera corrosiva de  $\text{NaCl}$  5%, se realizaron análisis químicos cualitativos puntuales (EDS), las Figuras 34a, 34b y 34c muestran que tales imperfecciones estaban constituidas por  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}$  y  $\text{Si}$ .



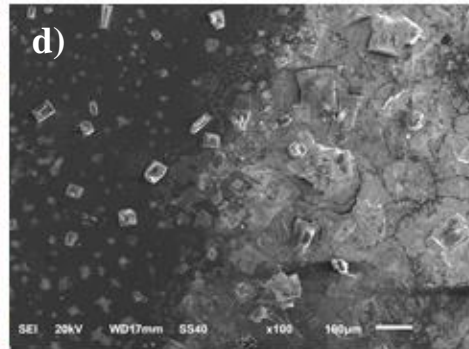
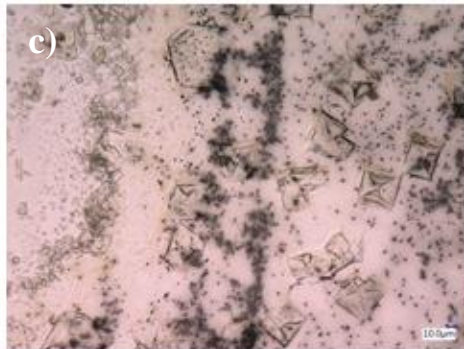
**VS micrografías ópticas**

**VS micrografías MEB**

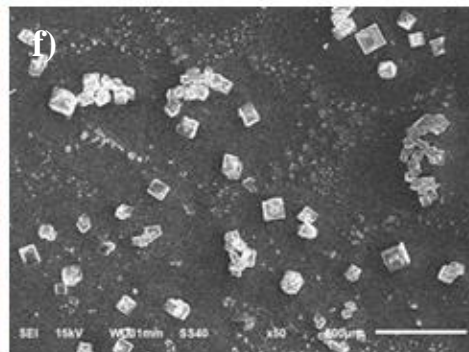
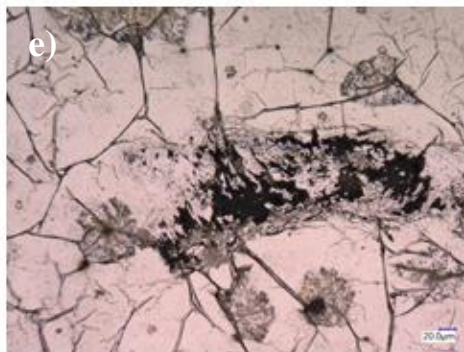
**Ag  
desnuda**



**Ag/SiO<sub>2</sub>**



**Ag/pintura**



**Figura 33.** Micrografías por microscopía digital óptica: a), c) y e) y micrografías MEB: b), d), y f) de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera acelerada de NaCl 5%.

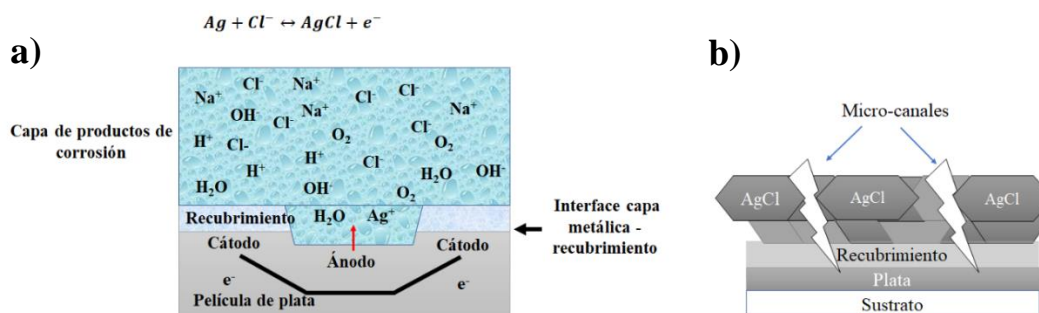
a)		c)	
Elemento	% Atóm.	Elemento	% Atóm.
Cl	28.4	C	64.8
O	27.9	O	25.3
Ag	17.3	Cl	5.2
C	16.3	Ag	4.45
Na	10.1	Na	0.35

b)	
Elemento	% Atóm.
Si	33.4
Ag	26.2
Cl	19.4
C	13.5
O	5.9
Na	1.6

**Figura 34.** Espectroscopias rayos X por de microscopia dispersivas de la morfología de la superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en la atmósfera de NaCl 5%: a) Ag sin recubrimiento, b) Ag/SiO<sub>2</sub> y c) Ag/Pintura.

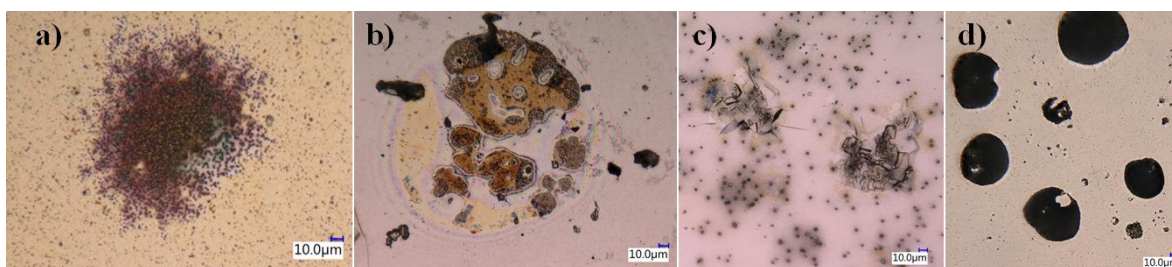
En ambientes hostiles tales como aquellos bajo prueba de niebla salina, es concebible que la solución salina penetra la capa de protección reaccionando con la capa de plata [79]. La aglomeración de átomos de plata inducida por Cl<sup>-</sup> aumentan la densidad de agujero de alfiler, resultando en el aumento de la transmitancia y la pérdida de dispersión.



**Figura 35.** a) Trayectoria de degradación propuesta para una superficie de plata recubierta en un medio NaCl, b) Esquema del crecimiento de compuestos de corrosión a través de micro-canales y la evolución desde la superficie del recubrimiento y hasta la capa metálica en un medio NaCl.

El cambio en la morfología de la superficie y la adherencia de la capa de los compuestos de corrosión en el sustrato de plata indican que la formación de compuestos como  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , etc., se produjeron tanto en la parte superior como en la inferior de la capa.

La Figura 36 muestra diferentes ejemplos de fallas típicas que provocan la degradación de la capa reflectante de los espejos plateados después de exposición a intemperismo ambiental y acelerado, obtenidas con el microscopio digital óptico. La evolución de los puntos se ha monitoreado a lo largo del tiempo, mostrando un crecimiento pequeño calificado para ciertos puntos. Grandes puntos de corrosión o un gran número de pequeños puntos menores de  $100\ \mu\text{m}$  causan la pérdida de reflectancia de este tipo de superficies.



**Figura 36.** *Imágenes de microscopio de puntos de corrosión más comunes en superficies reflectoras de plata después de 96 horas de prueba a intemperismo acelerado y después de seis meses a intemperismo ambiental; a) superficie reflectante expuesta al ambiente, b) superficie reflectante con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  expuesta al ambiente, c) superficie reflectante con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{NaCl}$  5%, d) superficie reflectante con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M.*

### 8.5.3 Comparación entre el intemperismo natural y acelerado

La Tabla 10 muestra una comparación entre los principales efectos de las pruebas de intemperismo tanto ambiental como acelerado.



**Tabla 10.** Comparación entre pruebas de envejecimiento natural y acelerado.

<b>Efecto de intemperismo</b>	<b>Intemperismo ambiental</b>	<b>Intemperismo acelerado</b>
Corrosión de la plata	Es predominantemente causado por la intemperie. Afecta principalmente las áreas vulnerables: bordes (principalmente sin protección), provoca manchas sobre la superficie debido a los óxidos y la formación de cloruros, sulfuros y sulfatos de plata.	Principalmente causado después de las pruebas de niebla con sulfatos y cloruros. Provoca manchas de color blanco y café oscuras en algunas partes de la superficie. Causa principalmente la pérdida de reflectancia.
Pérdida de protección de bordes (o ausencia)	Causado por la exposición a condiciones extremas (es decir, alta temperatura y humedad, partículas de polvo), lo cual provoca la corrosión de la plata cerca de los bordes.	Implica la corrosión de la capa de plata visible a través de la cubierta del sustrato después de las pruebas de niebla salina y de sulfatos.
Degradación del recubrimiento	Formación de micro-grietas lo que causa el transporte de humedad provocando manchas.  Pérdida de adherencia lo que provoca delaminación de las diferentes capas.	Daños en los bordes del recubrimiento y formación de poros lo que conduce a formación de grietas y acceso a los iones corrosivos.  Formación de columnas de sulfato que emergen en la superficie.

### **8.6 Cambios de reflectancia durante la corrosión de superficies metálicas reflectantes**

El rendimiento óptico de superficies reflectantes se ve afectado por el fenómeno de la suciedad y la degradación de la superficie. La pérdida del rendimiento óptico resulta del depósito de partículas de polvo, sales, materiales orgánicos o cualquier otro contaminante presente en el ambiente de los sitios de instalación de las centrales térmicas solares. Sin embargo, este fenómeno depende de los diferentes sitios de exposición de acuerdo con sus propias características meteorológicas y geológicas.

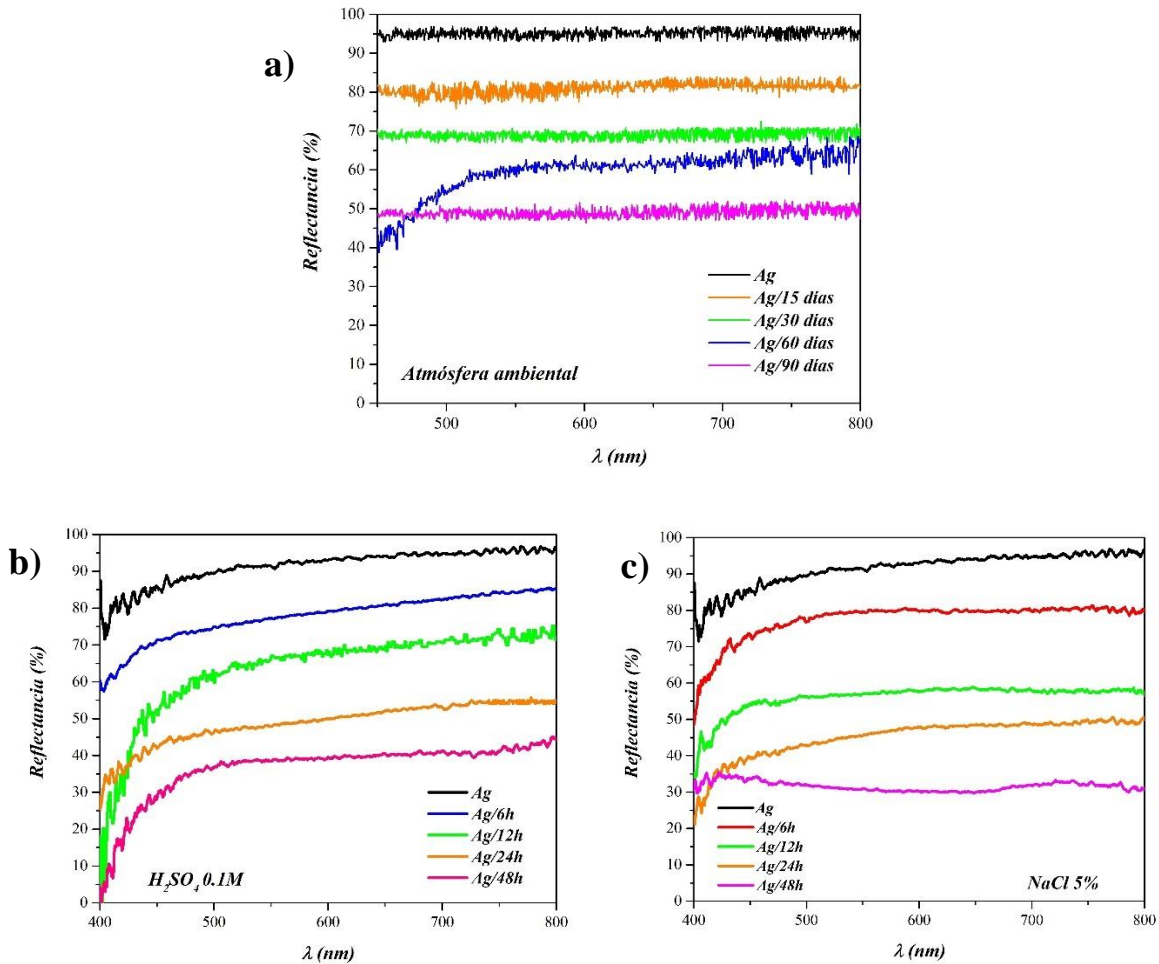
Las mediciones de reflectancia en este trabajo se realizaron con el propósito de:

- Monitorear el porcentaje de disminución con respecto al tiempo de exposición de las superficies reflectantes a intemperie ambiental y acelerado.
- Monitorear el comportamiento especular con respecto al cambio de rugosidad de la superficie antes y después de ser sometidas a las pruebas de intemperismo.

Ya que para el propósito final de este tipo de superficies la calidad y la forma de la superficie reflectante determina el nivel de concentración alcanzado.

Las curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata sin recubrimiento de protección expuesta a los tres diferentes medios de intemperismo se muestran en la Figura 37. En la Figura 37a se observa la curva de reflectancia de la superficie de plata metálica (línea negra) en comparación con las curvas de la superficie a diferentes tiempos de exposición en la atmósfera ambiental durante un periodo de tres meses, donde se observa la degradación de la reflectancia con respecto al tiempo de exposición, debido al depósito de partículas de polvo y contaminantes que se encuentran en el sitio de exposición y son depositados en la superficie lo cual van causando manchas en la superficie y la pérdida de dispersión. Se puede observar que en un tiempo de 90 días el porcentaje de reflectancia disminuyó de 95% a 49%, respectivamente.

De acuerdo con las imágenes ópticas, se visualizan manchas y puntos negros en la superficie, lo que va causando la degradación de esta, la dispersión la luz en estas manchas ocasionó que disminuyera el porcentaje de reflectancia en comparación con la superficie de plata limpia.



**Figura 37.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata sin recubrimiento protector expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/ $H_2SO_4$  0,1M, c) Ag/NaCl 5%.

En la Figura 37b y 37c, se observan las curvas de reflectancia para la superficie de plata limpia (línea negra) en comparación con la superficie de plata sin recubrimiento de protección expuesta a diferentes tiempos en atmósferas aceleradas de  $H_2SO_4$  0.1M y NaCl 5%. Las muestras fueron expuestas durante un tiempo de 96 horas, sin embargo, las mediciones solo se tomaron hasta las 48 horas debido a que después la cantidad de degradación fue mayor y no fue posible continuar con las mediciones. El comportamiento de la disminución del porcentaje de reflectancia es igual en los dos medios, a mayor tiempo de exposición menor porcentaje de reflectancia. Sin embargo, los porcentajes son menores en la

superficie expuesta a niebla salina, debido a mayor degradación. Para la superficie expuesta a niebla de sulfatos el porcentaje de degradación al tiempo de 48 horas de exposición disminuyó de un 95% a un 40%. Y en la superficie expuesta a niebla salina el porcentaje disminuyó hasta un 30%.

De acuerdo con las imágenes ópticas, se visualizó el adelgazamiento en la capa metálica, donde la humedad en conjunto con los iones corrosivos de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se empezaron a filtrar por las orillas y esta empezó a degradar la plata lo que causó la pérdida de reflectancia. La disminución de la reflectancia para todos los espectros puede establecerse como una degradación significativa para todas las muestras metálicas expuestas.

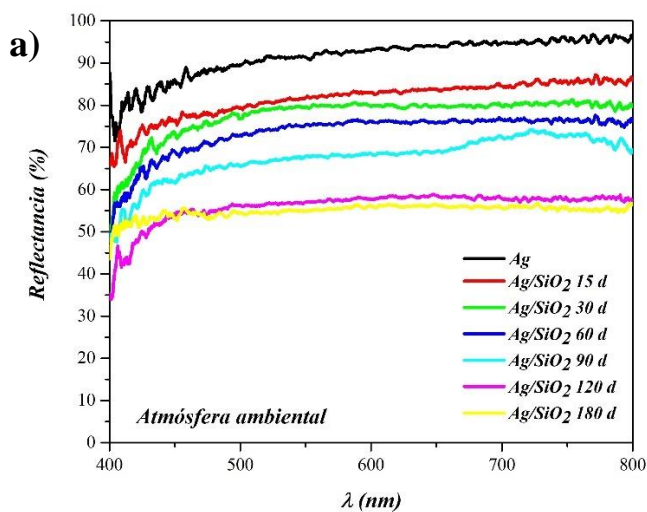
Las curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata con el recubrimiento de protección de  $\text{SiO}_2$  expuesta a los tres diferentes medios de intemperismo se muestran en la Figura 38. En la figura 38a se observan las curvas de reflectancia de las muestras que fueron expuestas a atmósfera ambiental durante un periodo de 180 días. El porcentaje de reflectancia medido a los 180 días de exposición fue de 55% en comparación con el porcentaje de la superficie de plata limpia (95%). Se observa que durante los primeros 60 días el comportamiento de disminución fue significativo llegando hasta 69% de reflectancia, posteriormente empezó a disminuir de manera más significativa. El principal problema fue el adelgazamiento del recubrimiento de protección y la película metálica donde empezó a ser mayor la transmitancia, esto debido a la capa de humedad depositada en la superficie y en conjunto con partículas de polvo y iones corrosivos empezaron a degradar y provocar propiedades de adherencia tanto del recubrimiento protector como de la película metálica.

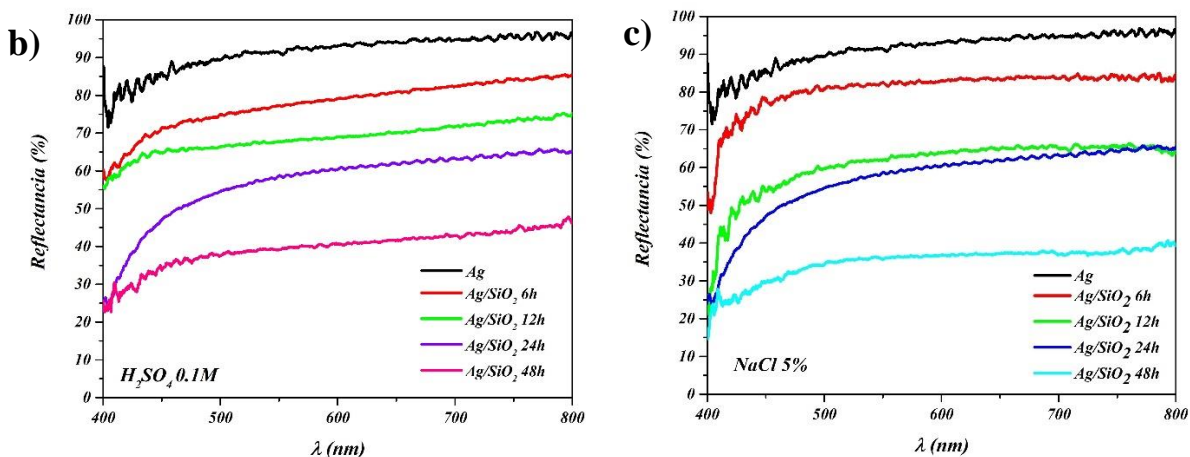
El agua adsorbida en la superficie de la plata es a través de los poros presentes en la película de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) o por las interfaces, actúa como un medio para la absorción de gases atmosféricos y para la posterior reacción de degradación química y además actúa como un sitio para la disolución de productos de corrosión [108].

En la Figura 38b se observan las curvas de reflectancia de la superficie expuesta a la atmósfera acelerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante un periodo de tiempo de 48 horas, el comportamiento de la disminución es similar que, en las anteriores, donde la degradación de la reflectancia disminuye al aumentar el tiempo de exposición. El valor que se obtuvo a las 48 horas de

exposición fue de 38%. En las imágenes ópticas se observó empañamiento y productos en forma de puntos negros, lo que ocasionó que disminuyera el porcentaje de reflectancia en comparación con la superficie de plata limpia (95%). También se observaron algunos problemas de adherencia entre el sustrato, la película de plata y la película de SiO<sub>2</sub>. Podría ser debido a que al generarse pequeños orificios y grietas en la superficie la humedad se empieza a filtrar desde la superficie hasta el sustrato. El problema de adherencia podría resolverse mediante una capa intermedia adecuada.

Para las muestras que fueron expuestas a atmósfera acelerada de NaCl 5% durante un periodo de 48 horas (Figura 38c) el menor porcentaje de reflectancia fue de 37%, de acuerdo con las imágenes ópticas, se visualizó un adelgazamiento en la capa metálica, donde la humedad empezó a filtrar por las orillas y esta empezó a degradar la plata. Las evoluciones del espectro de reflectancia tienen diferencias significativas entre los diferentes tiempos de exposición durante la prueba de niebla salina. El porcentaje de reflectancia fue disminuyendo de manera gradual conforme el paso del tiempo.





**Figura 38.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata con recubrimiento protector de SiO<sub>2</sub> expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, c) Ag/NaCl 5%.

Los resultados de la caracterización mostraron que la capa reflectante de plata cambió significativamente por las atmósferas corrosivas de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las pérdidas de reflectividad de las superficies probadas en niebla salina fueron mayores que las de las pruebas con sulfato. El cambio en la rugosidad, así como la reducción del espesor tienen influencia en la formación de capas de AgCl y Ag<sub>2</sub>S. De acuerdo con estos resultados, el espesor óptimo del recubrimiento metálico para obtener una reflectividad del 95% en región visible (370-750 nm) es aproximadamente de 100 nm, el cual reduce significativamente el aumento de la transmitancia, considerando que las capas de plata por debajo de unos cuarenta nanómetros son transparentes a simple vista.

Se puede observar que durante las pruebas de intemperismo acelerado es inevitable que existan defectos tales como huecos y poros en la capa de SiO<sub>2</sub>. Durante la prueba de niebla salina, Cl<sup>-</sup> podría penetrar en la capa protectora a través de estos defectos y finalmente reaccionar con la película de plata, lo que resultaría en un aumento de la transmitancia, probablemente debido al aumento inducido por la corrosión de la densidad del agujero y la migración lateral de los átomos de plata. Varios autores han reportado mecanismo de degradación similares que conducen a pérdida de reflectancia [240,241,251]. A medida que aumenta la duración de la prueba de niebla salina, la capa del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> se agrieta

rápidamente, y la plata se expone al ambiente corrosivo y se corroe, lo que da como resultado la degradación de la reflectancia en todo el rango espectral evaluado, así como mayores aumentos de transmitancia y pérdida de dispersión.

En la Figura 39 se muestra la evolución de la reflectancia a diferentes tiempos de la superficie de plata con recubrimiento de pintura en los tres diferentes medios de intemperismo. El comportamiento de la reflectancia de la superficie expuesta a intemperismo ambiental se observa en la Figura 39a, durante un periodo de exposición de 365 días el recubrimiento no mostró una degradación óptica considerable. El porcentaje de reflectancia al final de la prueba fue de 62% en comparación con la superficie de plata limpia (95%).

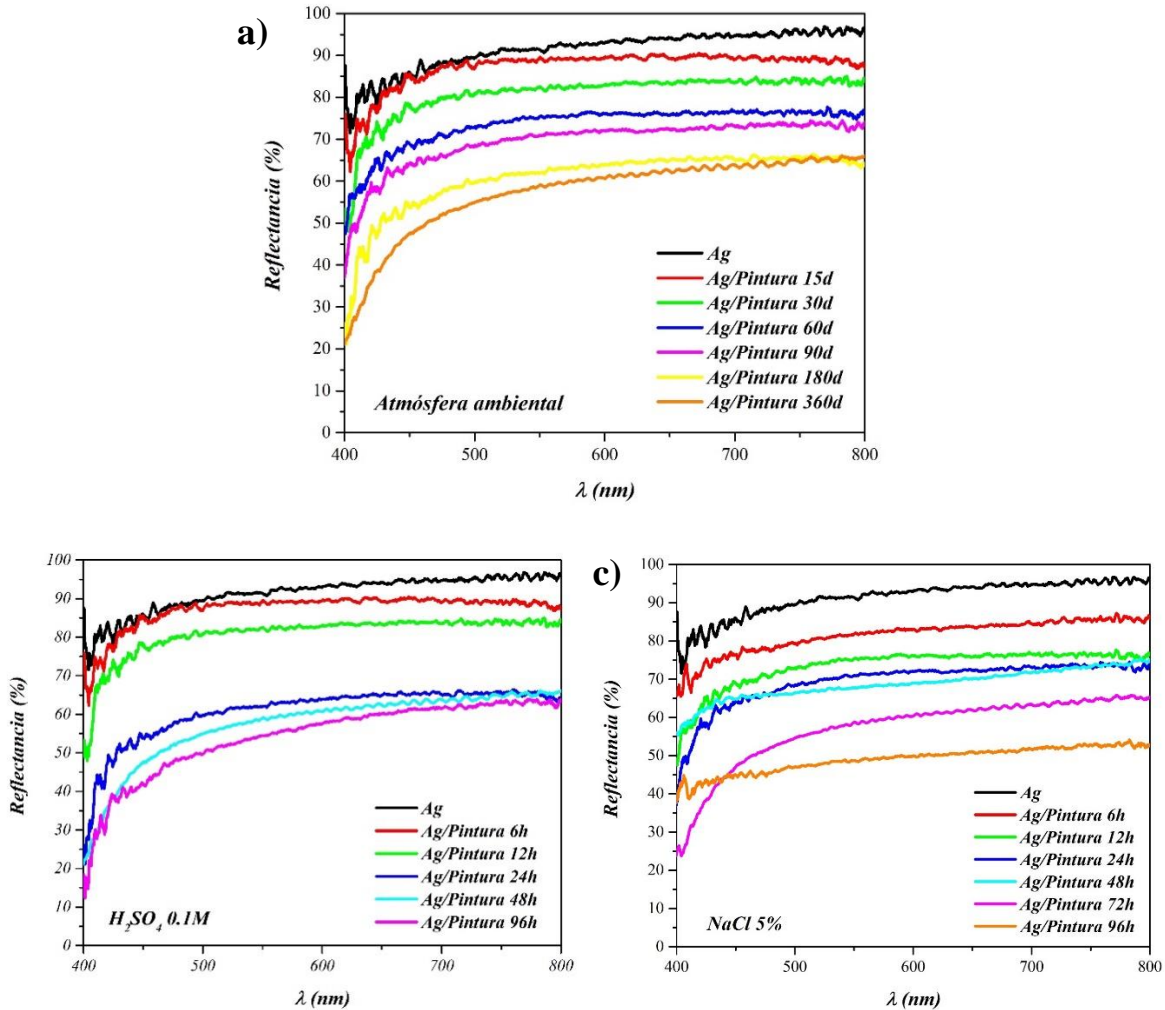
En la Figura 39b, se observan las curvas de reflectancia para las muestras expuestas a atmósfera de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante un tiempo de 96 horas, donde se puede ver que el porcentaje de reflectancia disminuyó considerablemente en comparación con la superficie expuesta al ambiente, el porcentaje que se obtuvo a las 96 horas de exposición fue de 59%. Es importante observar que entre los tiempos de 12 a 24 horas el porcentaje de reflectancia disminuye significativamente. Las imágenes ópticas mostraron que después de las 24 horas empezó a emerger una capa de sulfuro la cual causa estrés mecánico que va rompiendo la capa de pintura creando algunas grietas por donde permea la humedad y provoca desprendimiento.

En la Figura 39c, se observa la curva de reflectancia para la superficie expuesta a la atmósfera de  $\text{NaCl}$  durante un periodo de 96 horas. Se puede observar que el porcentaje de reflectancia disminuye a un 51% en un tiempo de 96 horas de exposición, un poco menor que en el medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M. Sin embargo, la reflectancia fue disminuyendo de manera gradual. El principal problema de degradación de la pintura durante esta prueba fue más en la parte de los bordes, donde se empezó a desprender la pintura, lo cual dio lugar a la permeabilidad de la humedad lo que conlleva a reacciones químicas en la interfaz recubrimiento protector/película metálica.

En términos de pruebas del recubrimiento de pintura, la superficie que presentó mayor disminución en la reflectancia fue la expuesta a la atmósfera de  $\text{NaCl}$  5%. Sin embargo, esta pérdida de reflectancia no es tan alta en comparación con las otras superficies. Con respecto



al resto de las muestras a base de plata, no hubo pérdida de reflectancia significativa en esta prueba.



**Figura 39.** Curvas de reflectancia de la superficie metálica de plata con recubrimiento protector de pintura expuesta a diferentes tiempos en las pruebas de intemperismo, a) ambiental, b) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, c) Ag/NaCl 5%.

Los parámetros de reflectancia fueron monitoreados a lo largo de las pruebas corrosivas para los tres tipos de reflectores y se concluyó que la reflectancia es un parámetro útil pero aún no es suficiente para evaluar la degradación del material. Por esta razón, las inspecciones de microscopía óptica son de vital importancia para evaluar completamente el envejecimiento de los reflectores.



Las superficies con el recubrimiento de pintura mostraron los valores más altos de reflectancia y se demostraron sin sufrir pérdidas significativas de reflectancia en la mayoría de los casos. Las diferencias en las variaciones del espectro de reflectancia, en la región de longitud de onda de 400 nm a 800 nm, de los espejos plateados protegidos con los diferentes recubrimientos se debe a la dependencia de la resistencia a la corrosión por parte de cada recubrimiento.

### **8.7 Análisis XPS de productos de corrosión de las superficies reflectantes metálicas**

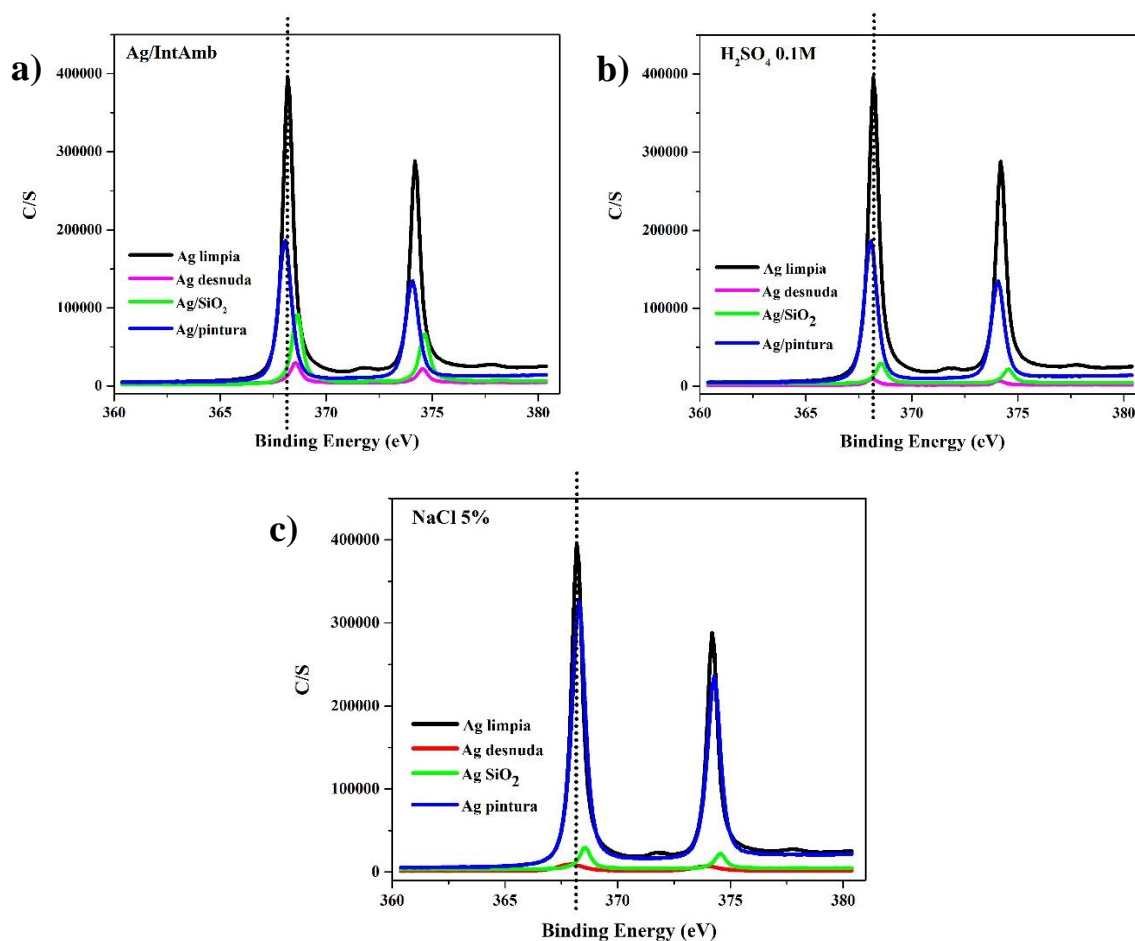
La Figura 40 muestra los resultados del análisis de XPS para muestras de superficies de Ag con y sin recubrimiento de protección expuestas a condiciones de intemperismo ambiental y acelerado en medios de NaCl 5% y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. El espectro XPS a nivel de núcleo de Ag3d de la superficie metálica de Ag limpia muestra dos picos (dobletes) en los diferentes espectros, asignados al spin-orbital 3d<sub>5/2</sub>-3d<sub>3/2</sub> (línea negra) con energía de enlace del pico principal en 368.2 eV característico de Ag metálica, la cual se utilizó como referencia en comparación con los espectros de la superficie expuesta a los medios corrosivos.

Los espectros XPS de alta resolución de Ag3d correspondientes a Ag desnuda y con recubrimiento de protección en los tres diferentes medios de intemperismo se observan en las figuras 40a, 40b y 40c. Se observa que tomando como referencia el pico principal de plata metálica (368.2 eV) existió un desplazamiento en los niveles de energía de las muestras expuestas a los diferentes medios, las oscilaciones de las energías de enlace estuvieron entre los 367.9 eV - 368.6 eV. Este desplazamiento de energía es debido a la formación principalmente de especies de AgCl, Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O, formadas en las superficies de plata, cuando es expuesta a intemperie ambiental y pruebas de corrosión aceleradas [16, 252].

El hecho de que la superficie metálica expuesta a intemperismo ambiental muestre especies oxidadas supone que el oxígeno unido a la capa de agua formada en la superficie es responsable de la formación de estos productos de corrosión [16]. Se sabe por la literatura que la plata tiene una alta permeabilidad al oxígeno y que las propiedades de transporte muestran una fuerte dependencia de la morfología, donde tanto ésta como la estructura de la superficie determinan un papel importante en el proceso general de difusión. La plata tiene

la capacidad de activar el oxígeno y formar diferentes especies en conjunto con otros iones contaminantes como el S y Cl y aún en bajas concentraciones con el  $\text{SO}_4^{2-}$  [252].

De acuerdo con la literatura, Ag  $3d_{5/2}$ , ubicado a 368.2 eV, corresponde a la energía de enlace de la plata metálica [253], mientras que la línea a energías más bajas de 367.8 eV indican la presencia de  $\text{Ag}^+$  [254]. El componente Ag $3d_{5/2}$  con energía de enlace de 367.9 eV corresponde a  $\text{Ag}_2\text{O}$  [253].



**Figura 40.** Espectros XPS de alta resolución de Ag $3d$  de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección expuestas a los tres medios corrosivos: a) intemperie ambiental, b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M y c) NaCl 5%.

El principal problema de degradación de la superficie metálica de Ag es el empañamiento que se da por la interacción de una superficie de plata con  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de oxígeno aéreo,

además de que la influencia de una capa de agua en la superficie juega un papel importante para la formación de sulfuro de plata, lo cual también se pudo observar mediante los análisis MEB descritos anteriormente. Investigaciones recientes sobre plata expuesta a ambientes atmosféricos que contienen azufre revelaron la presencia de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , que probablemente se forma a partir del  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  intermedio [76].

La Figura 41 muestra los resultados del análisis de XPS para muestras de plata sin recubrimiento de protección expuestas a condiciones de intemperismo ambiental. En las Figuras 41a, 41b, 41c y 41d se observan los espectros de alta resolución del S2p, Cl2p, C1s y O1s, así como el análisis de deconvolución de picos.

La Figura 41a muestra el espectro XPS detallado de la región S2p. Se observan cuatro picos con respectivo doblete con energías de enlace bajas y altas, las cuales son indicativas de la existencia de  $\text{Ag}_2\text{S}$  y  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . El doblete S2p con energía de enlace más baja (161.0 y 162.1 eV) se puede asignar a  $\text{Ag}_2\text{S}$ , de acuerdo con los valores obtenidos en otras investigaciones [76]. Este resultado indica que el sulfuro existe como la especie predominante de S en Ag resultante de la reacción entre Ag y especies reducidas de azufre en la atmósfera (como el sulfuro de hidrógeno  $\text{H}_2\text{S}$ ).

El sulfuro de plata es un producto de corrosión negro responsable de la pérdida de plateado, por lo tanto, se llama deslustre. Después de los 365 días de exposición las columnas de sulfuro, que consisten en  $\text{Ag}_2\text{S}$  como se muestra por XPS (Figura 41a), han crecido desde la capa de plata y a través de la capa de protección y emergen localmente por encima de la superficie, esto se observa en las microscopias anteriormente descritas.

De igual forma se puede observar en los espectros XPS de alta resolución de Ag3d (Figura 40a) el crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  el cual podría estarse formando por la reacción de  $\text{Ag}^+$  con  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{Ag}_2\text{S}$  se esté oxidando para formar  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Con respecto al espectro XPS de Cl2p (Figura 41b), se observa una serie de picos con sus respectivos dobletes con alta y baja energía de enlace, principalmente el compuesto de corrosión que se formó en la superficie fue  $\text{AgCl}$  con energías de 198.6 eV y 200.06 eV, esto puede corroborarse en las imágenes microscópicas, donde se observó la formación de una capa de  $\text{AgCl}$  gruesa en la superficie. De igual forma se observan las señales de Cl metálico. Se puede deducir que para la formación de  $\text{AgCl}$  de la superficie expuesta en la intemperie

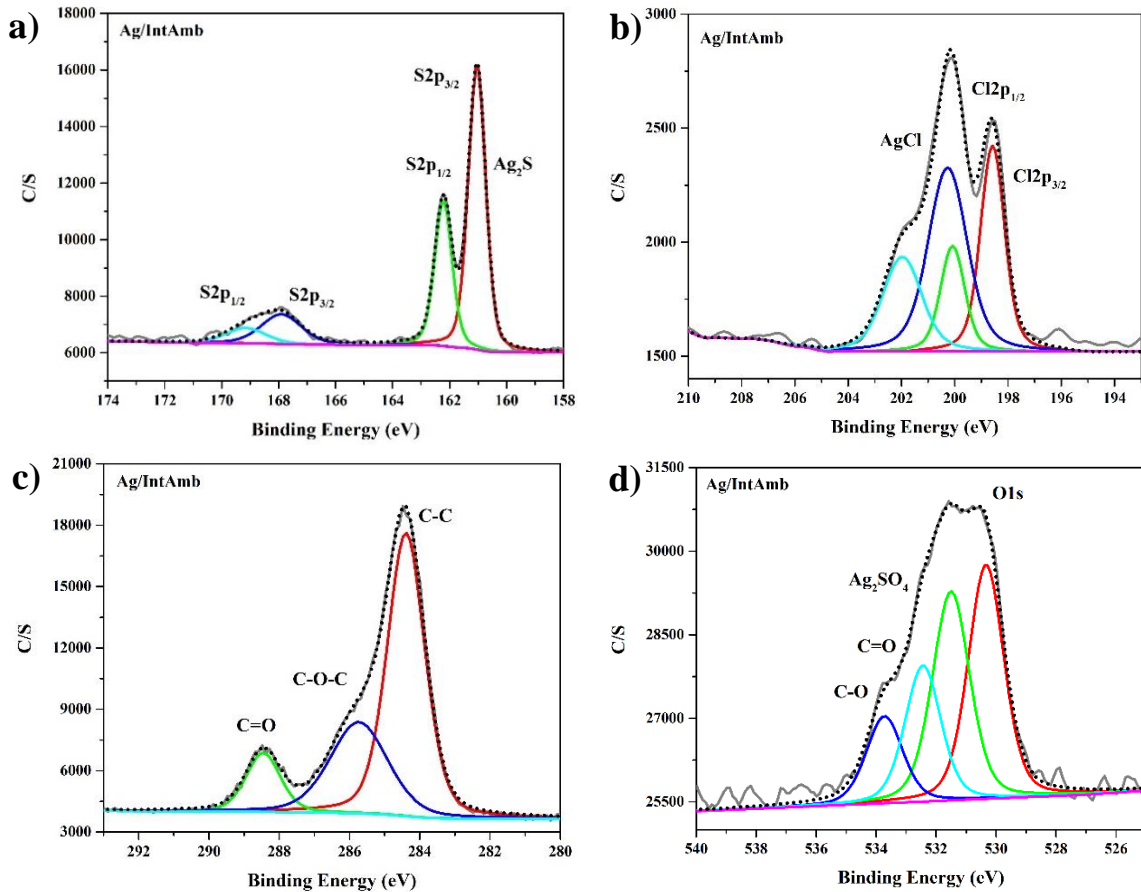
ambiental el ion cloruro penetró al igual que el ion azufre hacia la película metálica, formando el compuesto de corrosión en la interfaz película metálica/sustrato después de una exposición de un año a intemperie ambiental.

En el caso del espectro del C1s de la superficie expuesta a intemperie ambiental (Figura 41c), se proporciona evidencia de compuestos orgánicos presentes en superficie, así como la señal principal de C-C correspondiente al carbón adventicio (284.4 eV). Existe una correlación entre la cantidad de energía de enlace de carbono y oxígeno, que es consistente con la presencia de C=O y C-O-C en la superficie.

El espectro de O1s para la superficie expuesta a intemperie ambiental se presenta en la Figura 41d. La señal con energía de enlace en 531.5 eV está asociada al compuesto  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  respectivamente. La superficie muestra evidencia del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en la región S2p a altas energías de enlace, las cuales exhibieron picos correspondientes en la región O1s. Sin embargo, no toda el área bajo la curva en la región O1s se puede asociar a  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , lo que indica la presencia de otras especies en la superficie de Ag, como compuestos orgánicos oxidados (C=O y C-O).

Al respecto, se puede decir que desde el punto de vista de la morfología y estructura de la capa es posible considerar las diferentes reacciones que se están llevando a cabo en las muestras expuestas a intemperie donde la capa de agua depositada en conjunto con los iones corrosivo y el oxígeno atmosférico aumentan considerablemente el crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$  y otros compuestos de corrosión atmosférica. La transformación de estos compuestos es termodinámicamente posible e inducida por la capa de humedad depositada sobre la plata.

Los principales compuestos de corrosión involucrados en la corrosión de la superficie de plata sin recubrimiento expuesta a intemperismo ambiental fueron  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Hay que tener en cuenta que la velocidad de corrosión de estos compuestos es indicativa de la cantidad de especies correspondientes en la atmósfera y puede variar de acuerdo con el sitio de exposición de estas superficies.



**Figura 41.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica sin recubrimiento expuesta a intemperie ambiental; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s.

En la Figura 42, se observan los espectros XPS de nivel de núcleo de alta resolución del S2p, Cl2p, C1s y O1s de la superficie de Ag con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> expuesta a los medios corrosivos de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante un tiempo de 96 horas respectivamente.

La figura 42a muestra las intensidades del pico S2p con energía de enlace en 169 eV (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y los dobletes de sulfato metálico (169.9 eV y 170.5 eV). Eso significa que se formó Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la superficie de la plata con recubrimiento. Sin embargo, no se registró señal de Ag<sub>2</sub>S después de la exposición. Este resultado indica que el sulfato existe como la especie predominante de azufre en Ag, resultante de la reacción entre Ag y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Después de las 12 horas de exposición las columnas de sulfato, que consisten en Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como se muestra por XPS han crecido desde la capa de plata y a través de la capa de protección de SiO<sub>2</sub> y emergen localmente por encima de la superficie, esto se observa en las

imágenes MEB anteriormente descritas. Las manchas de sulfato crecen inicialmente en la periferia de los poros que pueden asignarse al sellado imperfecto de la capa de protección. Las grietas generadas abren nuevas vías para la entrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que puede alimentar un mayor crecimiento de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Se empieza a eliminar la capa de plata excepto en los poros donde la plata se ha acumulado.

El espectro XPS de  $\text{Cl}2p$  de la superficie Ag con recubrimiento  $\text{SiO}_2$  expuesta al medio de  $\text{NaCl}$  se muestra en la Figura 42b, donde se observa el pico correspondiente a la formación del  $\text{AgCl}$  con energía de enlace en 200.6 eV, esto puede corroborarse en las imágenes MEB, donde se observó la formación de una capa de cloruro de plata gruesa en la superficie. Además de que se observan las señales de los dobletes correspondientes a cloruro metálico (198.6 eV y 199.9 eV). El cloruro de sodio se depositó en la superficie de plata el cual empezó a formar grietas que iban de la superficie del recubrimiento hasta la película metálica y los iones de cloruro se transformaron en  $\text{AgCl}$ .

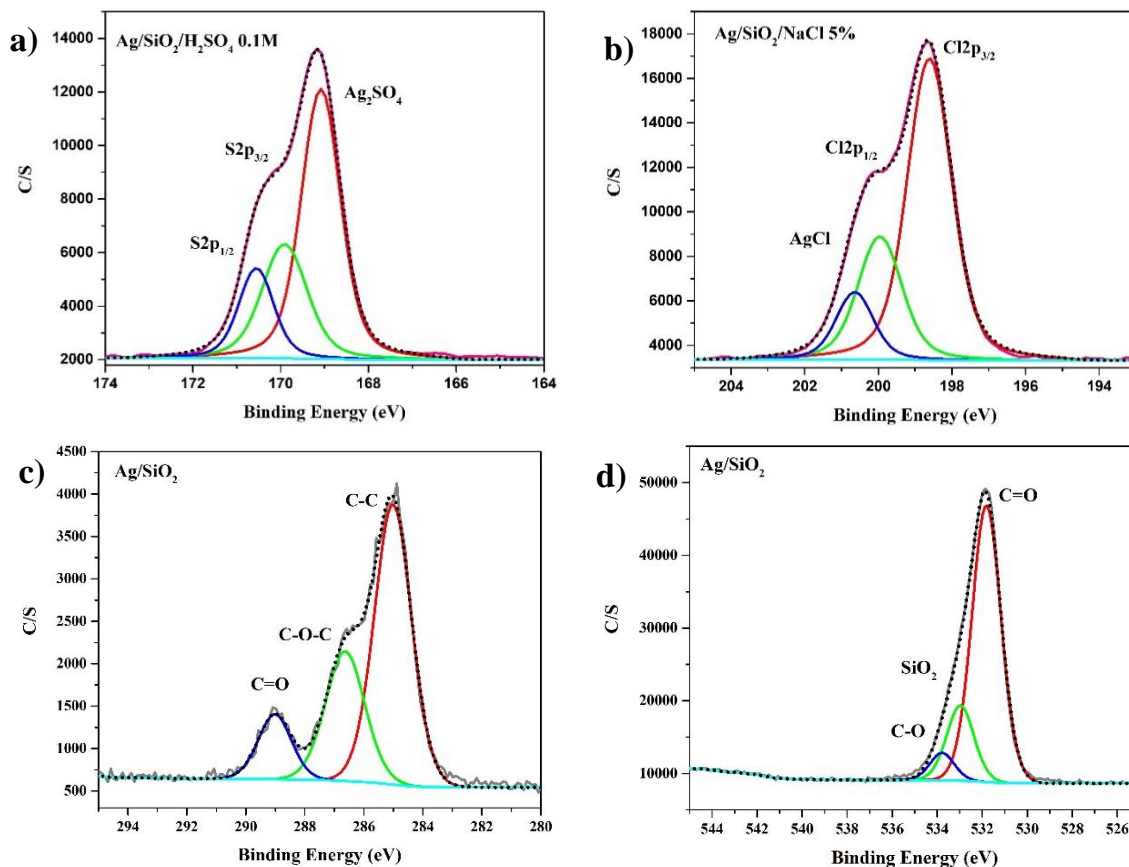
El espectro XPS correspondiente a  $\text{C}1s$  se observa en la Figura 42c. Donde se observa la formación de compuestos orgánicos presentes en superficie, así como la señal principal de C-C correspondiente al carbón adventicio (284.4 eV). Al igual que la superficie expuesta a intemperie ambiental, existe correlación entre la cantidad de energía de enlace de carbono y oxígeno, que es consistente con la presencia de  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  en la superficie.

La Figura 42d representa las señales del espectro XPS de  $\text{O}1s$ , se observan los picos característicos a los niveles de energía del enlace  $\text{C}=\text{O}$  (531,8 eV), la señal correspondiente al  $\text{SiO}_2$  (532.9 eV) y la señal del enlace  $\text{C}-\text{O}$  (533.7 eV). Sin embargo, no se detectaron señales de óxido de plata en superficie con el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$ .

Los principales compuestos y enlaces que fueron formados en la superficie de Ag con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  expuesta a intemperismo acelerado en los medios de  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fueron  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y compuestos orgánicos, los cuales contribuyeron a una rápida degradación de la superficie afectando primeramente al recubrimiento de protección.

Se observa en la Figura 40 que la intensidad del espectro  $\text{Ag}3d$  con el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  (línea verde) expuesta a los medios de intemperismo acelerado disminuye en comparación con la línea del espectro  $\text{Ag}3d$  de la superficie expuesta a intemperie, esto puede atribuirse a

que los medios de corrosión acelerada son más agresivos por lo tanto la cinética de degradación de la película metálica se lleva en condiciones más rápidas.



**Figura 42.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> expuesta a intemperie acelerada en medios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s.

En la Figura 43 se observan los espectros XPS de alta resolución detallados de S2p, Cl 2p, C1s y O1s de la superficie de plata con recubrimiento de pintura, expuesta a los medios corrosivos de NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante un tiempo de 96 horas respectivamente.

En la Figura 43a se muestra el espectro S2p con energía de enlace en 168 y 169.2 eV las cuales se asignan a las señales de S2p<sub>1/2</sub> y S2p<sub>3/2</sub> de alta energía en donde la señal en 168 eV corresponde al compuesto de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De igual forma se observa una señal en 166.5 eV correspondiente a un sulfuro orgánico. El compuesto de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es responsable de la



amplitud del pico con energía de enlace más alta en la superficie expuesta al medio corrosivo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La presencia de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  puede ocurrir por la disolución de  $\text{Ag}^+$  en presencia de agua y posterior reacción con el  $\text{SO}_4^{2-}$  proveniente de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se puede deducir entonces que el elemento S está presente en la interfaz recubrimiento protector/película metálica después de un periodo de 96 horas de exposición, lo que provoca que se lleve a cabo el fenómeno de empañamiento [252].

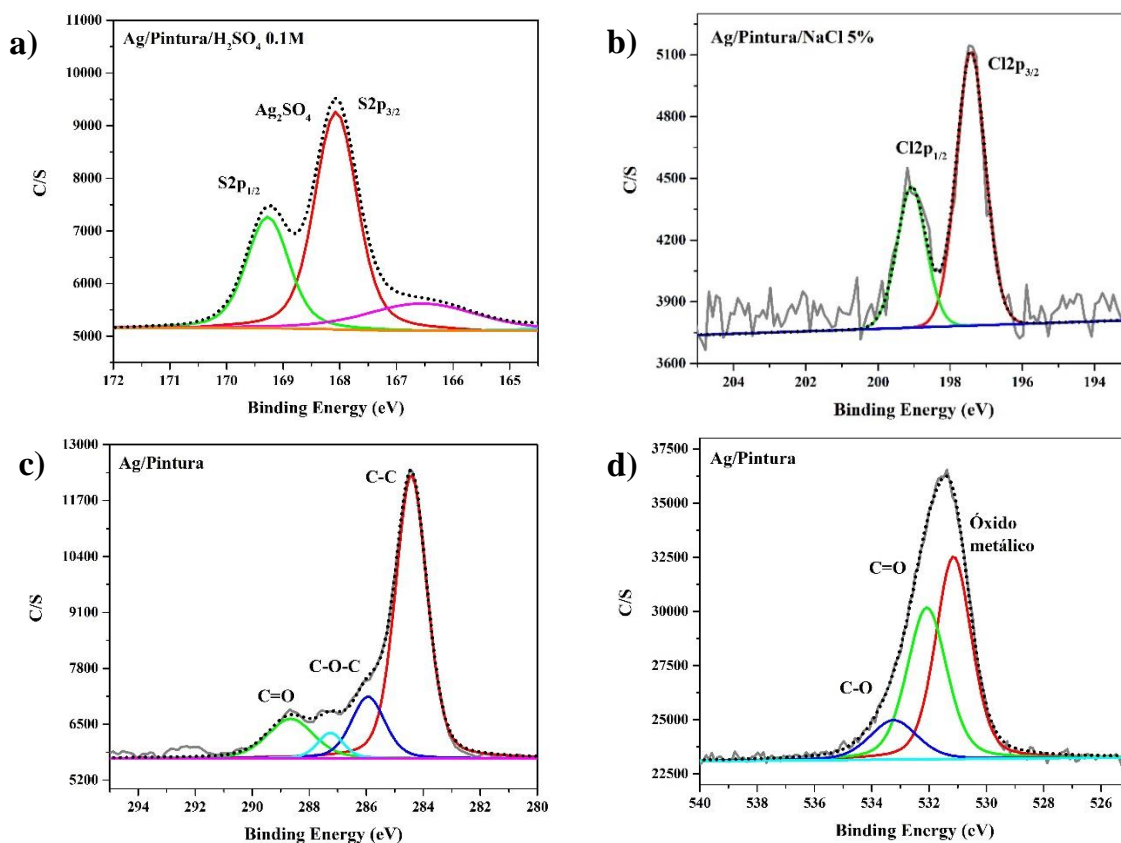
La figura 43b se muestra el espectro XPS de  $\text{Cl}2p$  de la superficie de Ag con el recubrimiento de pintura expuesto al medio corrosivo de NaCl. Se observa principalmente el doblete correspondiente a la señal de cloruro metálico (197.4 eV y 199.1 eV). En comparación con los espectros de Cl en las superficies de plata desnuda y con el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$ , se puede observar que el porcentaje de cloruros depositados en superficie fue menor con el recubrimiento de pintura y se puede inferir que por medio de XPS no se detectó la formación de AgCl en la interfaz de este tipo de superficie después de 96 horas de exposición. Sin embargo, los análisis de microscopias muestran pequeñas grietas formadas en la superficie del recubrimiento, donde posiblemente los iones Cl empiezan a permear hasta la película metálica. De acuerdo con la literatura se puede inferir que el Cl se detecta en la superficie en forma de  $\text{Cl}^-$ , como se puede ver en el doblete registrado a 199.1 eV, característico del ion cloruro [255].

El espectro XPS del  $\text{C}1s$  para la superficie con el recubrimiento de pintura se muestra en la Figura 43c. Se observan cuatro señales, tres principales correspondientes a los enlaces de C-C (284.4 eV) correspondiente al carbón adventicio, C-O-C (285.9 eV), C=O (288.6 eV), típico de películas delgadas de óxidos contaminadas por compuestos orgánicos de acuerdo con las posiciones reportadas en literatura [76] y se proporciona otra señal de componente menor con energía de enlace en 287.2 eV la cual no fue identificada, posiblemente atribuida a compuestos orgánicos del recubrimiento de pintura.

El espectro XPS de  $\text{O}1s$  para la superficie con el recubrimiento de pintura se presenta en la Figura 43d. La señal con energía de enlace en 531.1 eV está asociada a los óxidos metálicos. Además, se observan señales correspondientes a compuestos orgánicos oxidados como el C=O y C-O con energías de enlace en 532.1 eV y 533.2 eV. Sin embargo, no se detectaron señales de compuestos con S y Cl.



Se observa en la Figura 40 que la intensidad del espectro Ag3d de la superficie de Ag con el recubrimiento de pintura (línea azul) expuesta a los tres medios de intemperismo tiene mayor intensidad que la de los espectros de Ag3d de la superficie de Ag desnuda y con recubrimiento de SiO<sub>2</sub>, esto puede atribuirse a que el recubrimiento de pintura proporcionó mejor protección en comparación con las otras superficies.



**Figura 43.** Espectros XPS de alta resolución de la superficie metálica con recubrimiento de pintura expuesta a intemperie acelerada en medios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%; a) S2p, b) Cl2p, c) C1s y d) O1s.

En la Tabla 11 se presenta un resumen de los productos de corrosión y las energías de enlace correspondientes detectados en los espectros XPS de las superficies expuestas a los diferentes medios de intemperismo. Típicamente Ag<sub>2</sub>S y AgCl, se forman a partir de sales de sulfuro, cloruros y/o HCl existentes en el aire o en las soluciones corrosivas aceleradas en conjunto con la humedad relativa y otros compuestos existentes [256].

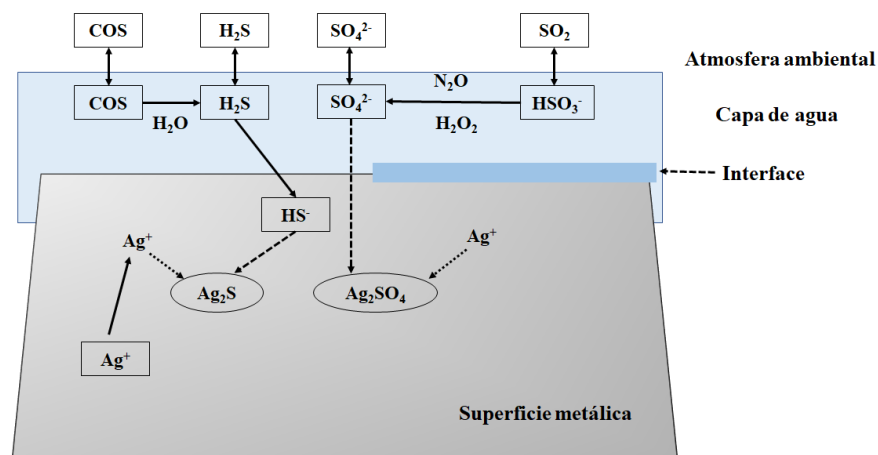
**Tabla 11.** Energías de enlace de los espectros XPS de Ag elemental y de los productos de corrosión elemental de Ag con y sin recubrimiento de protección expuestas a los diferentes medios corrosivos.

<i>Compuesto</i>	<b>Energía de enlace (eV)</b>				
	<b>Ag 3d</b>	<b>S 2p</b>	<b>Cl 2p</b>	<b>C 1s</b>	<b>O 1s</b>
Ag	368.2				
Ag <sub>2</sub> S	368.2	160.8-161			
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	368	168.2-169			531.5
AgCl	368.3		198.6-200.6		
Ag <sub>2</sub> O	367.9				

La formación de sulfuros y sulfatos en la superficie de plata, incluidos los mecanismos de reacción exactos, son de gran interés, pero siguen siendo inciertos. Mediante la técnica XPS se proporcionó evidencia que los componentes principales de las capas de corrosión en la plata fueron Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sub>2</sub>S durante el proceso de corrosión de la superficie metálica de Ag expuesta a intemperismo ambiental.

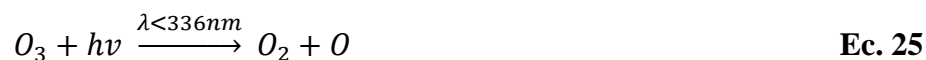
### **8.8 Propuesta de mecanismos de formación de imperfecciones por corrosión en superficies de plata**

La Figura 44 representa un esquema de los procesos potencialmente involucrados en la química del azufre de la corrosión atmosférica de la plata. La formación de Ag<sub>2</sub>S está relacionada con la presencia de azufre reducido en la atmósfera interior. A partir de H<sub>2</sub>S o COS, el ion activo principal esperado en la película de agua es HS<sup>-</sup> a pH casi neutro. Posteriormente, HS<sup>-</sup> puede reaccionar directamente con iones de plata disueltos o puede sorberse a la superficie y finalmente reaccionar para formar sulfuro de plata [18,257].



**Figura 44.** Posibles vías de las reacciones durante la degradación atmosférica de plata. Los iones  $\text{Ag}^+$  se difunden en la solución acuosa. Las especies que se muestran en los recuadros están presentes como componentes de la solución, las de los óvalos son precipitadas en la superficie.

El mecanismo propuesto para la formación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  implica la reacción de iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) con partículas de Ag en la superficie. Se sugirió que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , provenientes de la oxidación de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) cerca de la superficie o de la adsorción directa de la forma particulada de sulfato presentes en la atmósfera, los que conducen a la precipitación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  tras la interacción con iones  $\text{Ag}^+$  [18]. La formación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  o  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a partir de Ag metálica requiere un cambio en su estado de oxidación ( $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$ ). Sin embargo, si la reacción comienza con  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag ya estaría en el estado +1.  $\text{Ag}_2\text{O}$  se puede formar en condiciones húmedas a partir de Ag de acuerdo con:

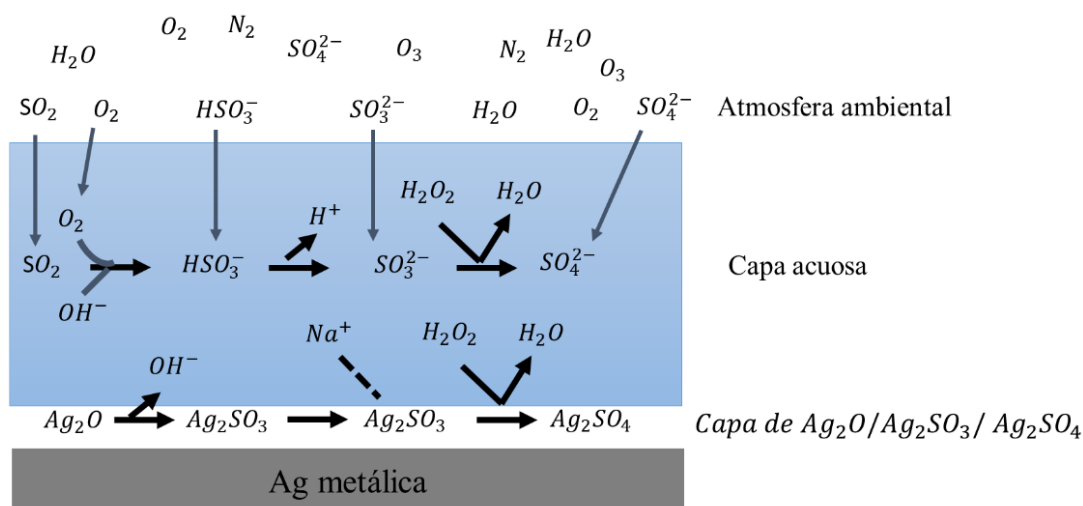


El hecho de que Ag debe tener una capa de óxido de superficie presente para formar  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  es igual al mecanismo de formación de  $\text{AgCl}$  [258]. Aunque es probable que haya partículas adsorbidas en las superficies de las muestras de Ag expuestas a intemperie ambiental por intermitencia en la condensación de agua en superficie (polvo, abrasión, etc.), el

desplazamiento detectado en la región Ag3d de los espectros XPS es consistente con la formación de compuestos responsables de la corrosión de la superficie metálica reflectante, los cuales conducen a una serie de reacciones en superficie, siendo similares a los mecanismos que se llevan a cabo en las pruebas aceleradas, sin embargo la presencia de mayor contenido de humedad en las pruebas aceleradas aumenta el proceso de corrosión.

De acuerdo con la literatura el mecanismo de formación no se conoce bien [85] ya que es poco probable que Ag metálica reaccione directamente con  $\text{SO}_4^{2-}$  o que  $\text{Ag}_2\text{S}$  se oxide para formar  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  debido a la termodinámica desfavorable [58], sin embargo, se pueden proponer otros mecanismos. En la Figura 45 se muestra una representación esquemática de posibles vías que conducen a la formación de estos dos compuestos. La Figura muestra una superficie de Ag cubierta por una capa acuosa en atmósfera ambiental. Se puede observar tanto la transformación de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  en la fase acuosa como las reacciones involucradas en la formación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Una posible vía química que podría conducir a la formación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  implica la adsorción y disolución de partículas atmosféricas ricas en sulfato. Y posiblemente estas partículas reaccionen con los iones  $\text{Ag}^+$  difundidos desde el metal, causando así la formación y precipitación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ [259].



**Figura 45.** Representación esquemática de las posibles vías que conducen a la formación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  y/o  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en Ag expuesta a intemperie ambiental.

De igual forma, el mecanismo de formación de AgCl ha sido descrito anteriormente (Figura 38a) ya que es uno de los compuestos con mayor abundancia en la capa de corrosión.

### **8.9 Identificación de fases de compuestos de corrosión mediante DRX**

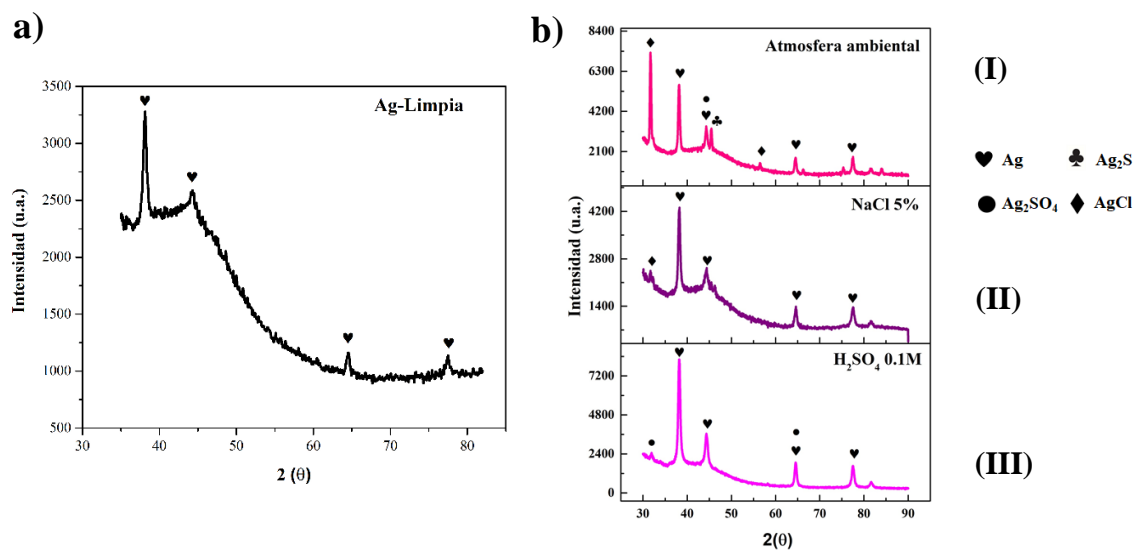
Otra forma de corroborar los productos de corrosión formados y la correlación entre los resultados de los diferentes medios de exposición, fue analizar la superficie de plata corroída mediante la técnica de difracción de rayos X.

El difractograma correspondiente a la superficie de Ag limpia se observa en la Figura 46a, en donde se observan los picos correspondientes a Ag metálica. Los difractogramas correspondientes a la superficie metálica en los tres medios corrosivos (atmósfera ambiental, NaCl 5% y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M) se muestran en la Figura 46b.

Los patrones de difracción resultantes se analizaron y los picos se identificaron utilizando el Software Rigaku PDXL. Los picos cuando 2θ era aproximadamente 38.1°, 44.3°, 64.4°, 77.4° y 81.5° pertenecían a las caras del cristal (111), (200), (220), (311) y (222) de plata metálica [250], respectivamente.

Los picos identificados como AgCl se encontraron en la posición de 31.7° (200) y 56.4° (222) para la muestra expuesta al ambiente y 32° (200) para la muestra expuesta a NaCl 5%, se observa que en ambas se muestra un pequeño desplazamiento. Los picos correspondientes a Ag<sub>2</sub>S se encontraron en 45.5° (113) para la muestra expuesta al ambiente, en la muestra expuesta al medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no se observó el compuesto de Ag<sub>2</sub>S [260].

Los picos de DRX de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se detectaron cuando 2θ estaba en 44.3° el cual se superpone con Ag metálica, correspondiente a la muestra expuesta a intemperie ambiental y cuando 2θ estaba en 32° y 44.3° correspondiente a la muestra expuesta a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. Comparando las imágenes 49b-I, 49b-II y 49b-III, se puede ver que los compuestos de corrosión de la plata después de ser expuestos tanto a intemperismo ambiental como acelerado fueron los mismos, aunque las intensidades relativas de los picos de los compuestos en las superficies de plata fueron diferentes.



**Figura 46.** Patrones DRX de las superficies metálicas reflectantes de Ag: a) Ag limpia, b) intemperismo ambiental y acelerado (I) atmósfera ambiental, (II) NaCl 5% y (III) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

Estos resultados indican la formación de cloruro de plata, sulfato de plata y sulfuro de plata en la superficie de Ag. La presencia de estos compuestos puede inferirse en los resultados de XPS y electroquímicos. Cuando el medio tiene presencia de SO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup>, la formación del sulfato de plata y el cloruro de plata pueden ocurrir a través de las reacciones [261]:



En la atmósfera ambiental, la plata es muy sensible a la presencia de H<sub>2</sub>S y tiene un orden de magnitud menos sensible a SO<sub>2</sub> [54]. Cuando la plata expuesta a compuestos de azufre reducido produce una película de sulfuro de plata (Ag<sub>2</sub>S) [4], durante exposiciones de campo prolongado se ha encontrado un segundo compuesto, que puede ser óxido de plata (I) (Ag<sub>2</sub>O) o sulfato de plata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [262]. En entornos de H<sub>2</sub>S, la capa de deslustre consiste en sulfuro de plata y la velocidad de corrosión depende del oxígeno y de la humedad relativa [18]. En este estudio, se encontró una tasa de deposición de dióxido de azufre muy baja que podría explicar la presencia de Ag<sub>2</sub>S. Por otra parte, la presencia de sulfato de plata podría estarse formando con el contacto de SO<sub>2</sub> en aire húmedo [54].

## 8.10 Caracterización electroquímica

### 8.10.1 Curvas de Polarización

La resistencia a la corrosión se evaluó empleando curvas de polarización en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl al 3,5% en peso a temperatura ambiente. La Figura 47 muestra los resultados de las curvas de polarización de superficie de plata con y sin recubrimiento de protección en los dos diferentes medios.

La reacción catódica generalmente incluye la reducción de agua u oxígeno debido a los valores de pH de los electrolitos usados [62]. El comportamiento anódico es significativamente diferente, como lo indican las diferentes pendientes en la Figura 47. La reacción de corrosión anódica describe la disolución del metal [62]. En el caso de las muestras de plata, los iones de plata se disuelven como se muestra en la siguiente reacción.

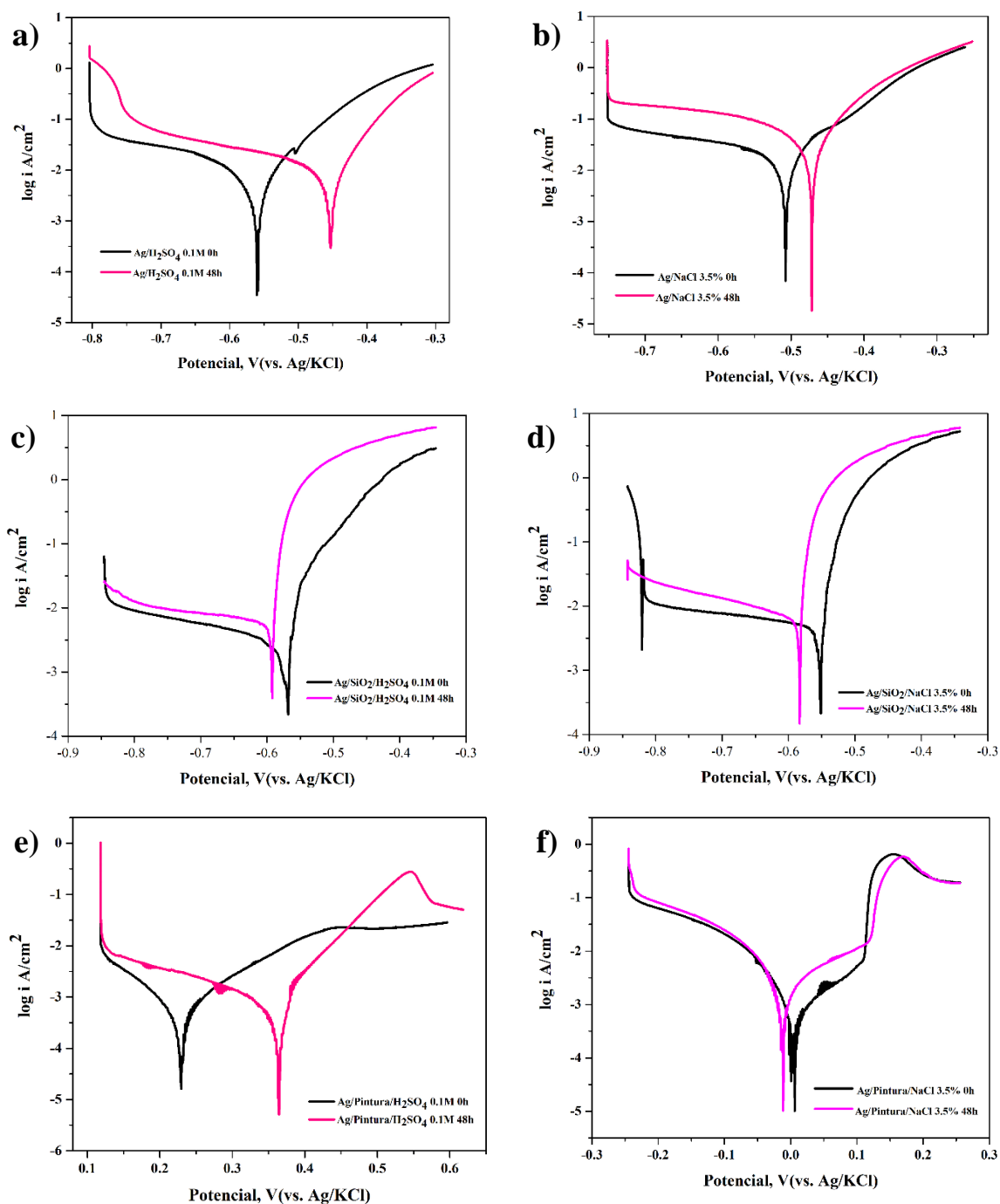


Los parámetros electroquímicos relevantes, como el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) y la velocidad de corrosión se derivaron de las curvas de polarización. Todos los datos están representados en la Tabla 12.

Las curvas de polarización representativas de las muestras de la superficie de Ag sin recubrimiento de protección se observan en la Figura 47a y 47b. Los potenciales de corrosión de la plata en el medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 49a) presentan valores un poco desplazados en el rango de -560.6 a -432.5 mV al igual que se observa un amplio desplazamiento en los valores de densidades de corrosión. Los valores de potencial de corrosión para la superficie de Ag en el medio salino oscilan en el mismo valor que en el medio de sulfatos (-545 a -471 mV), sin embargo, los valores de la superficie de Ag en el medio de sulfatos indican menor susceptibilidad a la corrosión, lo cual se puede observar en los valores de velocidad de corrosión en donde son menores en comparación de las muestras en medio de NaCl 3.5%.

Teniendo en cuenta el incremento de la densidad de corrosión es probable que esté relacionado con la disolución de la película que se vuelve más delgada y se rompe localmente. La apariencia de la muestra indicó que algunas porciones de la película de plata

se delaminaron desde el sustrato. Es probable que este comportamiento esté relacionado con la baja adhesión de la delgada película de plata sobre la superficie del sustrato.



**Figura 47.** Curvas de polarización de superficies metálicas de a) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> 0.1M, b) Ag/NaCl 3.5%, c), Ag/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M d) Ag/SiO<sub>2</sub>/NaCl 3.5%, e) Ag/Pintura/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y f) Ag/Pintura/NaCl 3.5%.



Las curvas de polarización representativas de las muestras recubiertas con SiO<sub>2</sub> se observan en la Figura 47c y 47d, las cuales también se comparan con la muestra no recubierta. Con respecto al potencial de corrosión de las muestras, la película de Ag/SiO<sub>2</sub> en el medio de sulfatos para ambos tiempos oscila entre -550 a -600 mV (vs electrodo de referencia de Ag / AgCl) y las muestras de la película de Ag/SiO<sub>2</sub> en el medio salino los valores oscilan en el mismo valor. La velocidad de corrosión es menor en la superficie expuesta al medio de sulfatos. Sin embargo, parece que los recubrimientos de bajo espesor inducen un cambio en la reactividad de la superficie, posiblemente debido a la presencia de defectos en la película de SiO<sub>2</sub> o a una falta de homogeneidad de la película debido a la forma de aplicación. Los defectos pueden estar relacionados con la presencia de porosidad abierta o con las estructuras globulares observables en las micrografías.

**Tabla 12.** Parámetros electroquímicos y velocidad de corrosión del ajuste de las curvas de polarización en soluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl al 3,5% en peso.

Muestra	Medio	Tiempo	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA)	Velocidad de corrosión (mmpy)
Ag	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	0h	-560.65	9.83	0.328
		48h	-432.55	15.68	0.522
	NaCl 3.5%	0h	-545.11	20.107	0.670
		48h	-471.06	26	0.907
Ag/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	0h	-557.6	2.9	0.097
		48h	-593.1	3.8	0.128
	NaCl 3.5%	0h	-562.5	4.84	0.161
		48h	-581	5.98	0.199
Ag/Pintura	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	0h	398.73	0.55	0.018
		48h	360.34	0.84	0.027
	NaCl 3.5%	0h	32.86	1.24	0.042
		48h	-10.85	2.17	0.072

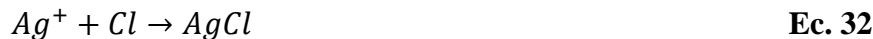
Los potenciales de corrosión de la superficie de Ag con recubrimiento de pintura (Figura 47e y 47f) en ambos medios corrosivos, presentan valores de potencial de corrosión lejanos, en el rango de 360 a 400 mV para la muestra expuesta en el medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de -10 a 40 mV para la muestra expuesta al medio de NaCl 3.5%. De igual forma, se observa un desplazamiento en los valores de densidad de corrosión, presentando valores menores las muestras en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, indicando menor susceptibilidad a la corrosión, lo cual se puede observar en los valores de velocidad de corrosión en donde son menores en comparación de las muestras en medio de NaCl 3.5%.

De acuerdo con la Tabla 12, la velocidad de corrosión de la superficie de plata con y sin recubrimiento en el medio de NaCl 3.5% es superior a la de la superficie de plata en el medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M. Sin embargo, los valores de menor velocidad de corrosión fueron para el recubrimiento de pintura en ambos medios. Además, los potenciales de corrosión tienden a ser más positivos por lo que muestran mayor resistencia a la corrosión.

Diferentes comportamientos anódicos y corrientes de corrosión entre las muestras de plata con y sin recubrimiento se atribuyen a la estructura de las muestras.

El desplazamiento de las curvas Tafel hacia potenciales positivos conforme se aplica un recubrimiento de protección, radica en la naturaleza de las capas, puesto que al aumentar el número de capas se incrementa el número de interfases. Como las interfases son zonas donde se presentan desordenes estructurales generan un cambio en la orientación cristalográfica, así como un cambio en el estado electrónico de la muestra, actúan como puntos de dispersión, dificultando la migración de los iones  $\text{Cl}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  desde la superficie hacia el sustrato metálico y retrasan el inicio de los procesos corrosivos [263, 264]. Esto conlleva a que la energía requerida para que los iones de la solución migren libremente desde la superficie hacia la interfase plata/sustrato sea mayor con el aumento del número de capas, lo que se refleja en la disminución de la densidad de corriente de corrosión y la velocidad a la corrosión (Tabla 12) [264].

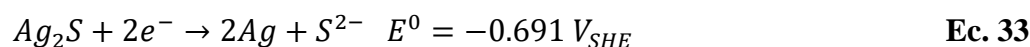
Con lo que respecta a la degradación de la superficie por los cloruros, la formación del cloruro de plata se debe a los iones de cloruro disueltos en el electrolito (Ec. 31 y 32).



El cambio en la morfología de la superficie indica que la formación de AgCl se produjo tanto en la parte superior como en la interfaz. Esta observación implica que debe haber transporte de  $Ag^+$  desde el sustrato de plata hacia el electrolito y  $Cl^-$  desde el electrolito hacia el sustrato de plata para soportar la formación continua de AgCl. En la capa delgada y continua de AgCl, los iones  $Ag^+$  y  $Cl^-$  pueden transportarse a través de los poros del recubrimiento. Sin embargo, cuando se forman capas gruesas de AgCl, es probable que los micro-canales a través de AgCl sean el camino principal para el transporte iónico.

Considerando la rugosidad de la superficie, todas las muestras estudiadas aquí presentaron corrosión después de cierto tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3.5% en peso, lo que indica que el electrolito alcanzó la superficie de Ag. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de poros, defectos estructurales y la permeabilidad del recubrimiento. En consecuencia, el electrolito penetra en el recubrimiento y alcanza la película de Ag.

Con lo que respecta al mecanismo de sulfuración de la superficie de Ag con y sin recubrimiento de protección, numerosas investigaciones [86-89], han estudiado la transformación de fase de la plata a sulfuro de plata ( $Ag_2S$ ) el potencial redox estándar para la reacción general entre Ag y  $Ag_2S$  viene dado por:



El potencial estándar de equilibrio es bajo, esta es la razón por la que el sulfuro de plata se forma fácilmente en la superficie de la plata.

De acuerdo con los resultados de las curvas de polarización se observa que, los iones principales que destruyen la superficie de la muestra fueron los iones cloruro ( $Cl^-$ ) y sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), iones hidrógenos ( $H^+$ ) e iones hidróxido ( $OH^-$ ).

### 8.10.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Otra de las técnicas útiles para estudiar el comportamiento de recubrimientos protectores contra ambientes corrosivos es la espectroscopía de impedancia electroquímica.

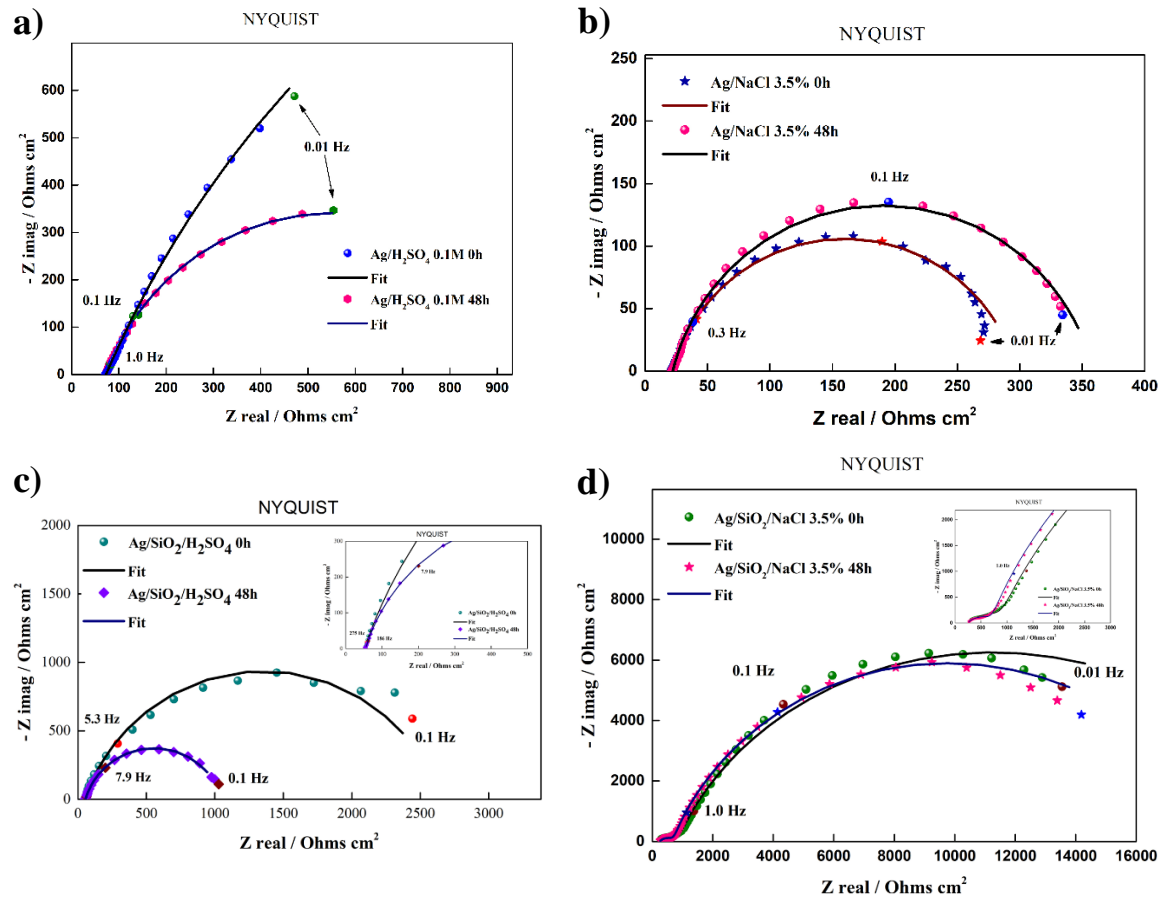
La espectroscopia de impedancia electroquímica permite la evaluación de mecanismos sobre los procesos de degradación, proporcionando datos cuantitativos como salida, que pueden relacionarse fácilmente con los parámetros cinéticos del sistema.

La Figura 58 muestra los diagramas de impedancia en las gráficas de Nyquist de muestras de plata sin recubrimiento (48a y 48b) y con el recubrimiento de protección de  $\text{SiO}_2$  (48c y 48d) a dos diferentes tiempos (0 y 48 h) y en dos diferentes medios ( $\text{AgCl}$  3.5% y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M).

En la Figura 47a, se observa el diagrama para las muestras de plata sin recubrimiento en el medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, en donde se observa que al inicio de la prueba la plata presenta un comportamiento más capacitivo que después de ser expuesta a un periodo de 48 horas, presentando una disminución significativa en la resistencia a la transferencia de carga, lo que indica una mayor velocidad de corrosión al término del periodo de exposición.

El diámetro del bucle es menor debido al empañamiento de las muestras. Este comportamiento probablemente esté relacionado con la formación de una capa de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , que cubre al electrodo de trabajo (superficie metálica).

El diagrama de Nyquist para la plata sin recubrimiento en los dos tiempos de medición en un medio salino (Figura 48b), permite observar un comportamiento mixto (capacitivo-resistivo) a los dos diferentes tiempos de medición, observando un incremento en la resistencia a la transferencia de carga cuando se expone a un periodo de tiempo de 48 horas, se puede observar diferencia entre la primera medición ya que se presenta un transporte de carga en donde se empieza a formar la película de óxido y conforme pasa el tiempo ésta impide este transporte lo que permite aumentar la resistencia a la transferencia de carga que se asocia a la disminución de la velocidad de corrosión. Sin embargo, no se puede corroborar por más tiempo que esta posible película de óxido que fue formada pueda proteger la película de Ag.



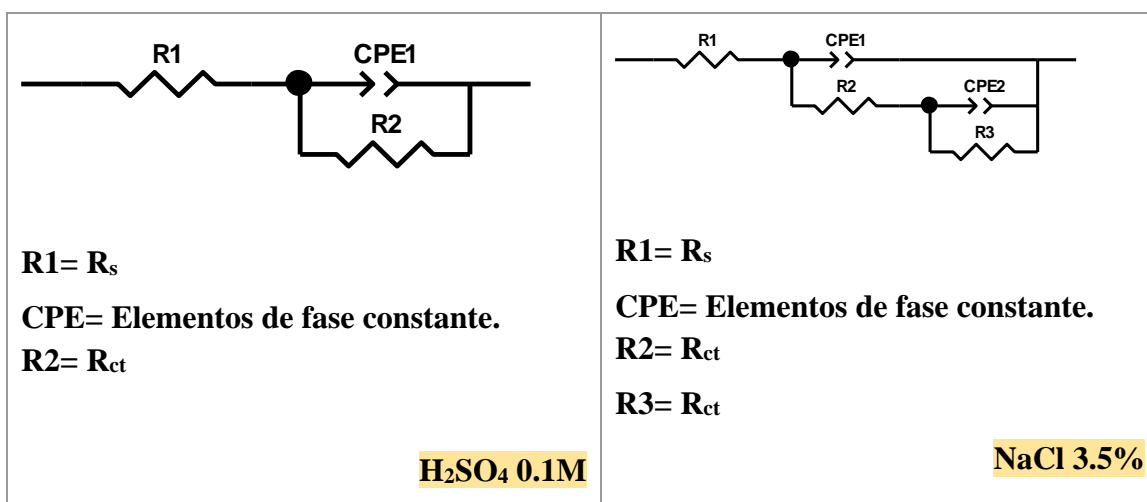
**Figura 48.** Diagramas de Nyquist para muestras de plata sin recubrimiento calculadas a dos diferentes tiempos (0 y 48h) y en dos diferentes medios, a) Ag/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) Ag/NaCl y muestras de plata con recubrimiento; c) Ag/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y d) Ag/SiO<sub>2</sub>/NaCl.

En el diagrama de Nyquist de la muestra de plata con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en el medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M (Figura 48c), se observa un semicírculo de diámetro mayor en el primer tiempo de medición disminuyendo aproximadamente a la mitad, en un tiempo de 48 horas, lo que nos indicaría una disminución de la resistencia a la transferencia de carga implicando mayor velocidad de corrosión. Al igual que ocurre en la superficie de Ag sin recubrir, se va formando una capa de sulfatos en la superficie que posteriormente empieza a dañar el recubrimiento el cual va formando grietas que llegan hasta la película metálica y se genera la corrosión.

En la Figura 48d, se observa el diagrama de Nyquist para las muestras de plata con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> expuestas a NaCl 3.5%, donde se observa un comportamiento similar

entre ambos, sin embargo, se aprecia una disminución en la resistencia a la transferencia de carga después de 48 horas de exposición. Se pueden observar dos semicírculos, el primero atribuido a la película de plata (resistencia a la transferencia de carga menor) y el segundo de mayor diámetro corresponde al recubrimiento de SiO<sub>2</sub> (resistencia a la transferencia de carga mayor), que implica una velocidad de corrosión menor. Si bien se aprecia una disminución en la transferencia de carga después de 48 horas, ésta se mantiene en el mismo orden de magnitud.

Para evaluar el comportamiento electroquímico obtenido por las mediciones de impedancia, se adoptó un circuito equivalente para reproducir los resultados experimentales (Figura 49). En este circuito, R<sub>1</sub> es la resistencia de la solución, CPE es un elemento de fase constante, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es la resistencia a la transferencia de carga. Para evaluar el acuerdo entre el experimental (Z<sub>exp</sub>) y los datos ajustados (Z<sub>fit</sub>). Los parámetros obtenidos a partir de los circuitos equivalentes propuestos se presentan en la Tabla 13, la resistencia a la transferencia de carga R<sub>tc</sub> y la capacitancia de la doble capa C<sub>dl</sub> fueron compiladas en la Tabla 13 con el fin de realizar las comparaciones. Se puede apreciar que la superficie de Ag con el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en el medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M para el primer semicírculo fue el que presentó mayor resistencia a la transferencia de carga, sin embargo, de todos los valores obtenidos, la superficie de Ag con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en el medio salino obtuvo mayor resistencia, lo cual podría atribuirse a una velocidad de corrosión menor.



**Figura 49.** Circuitos equivalentes propuestos para los resultados de impedancia.

Con respecto a todos los valores obtenidos, tal comportamiento era esperado de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas fisicoquímicas anteriormente descritas, ya que se observan imperfecciones tanto en la superficie de Ag desnuda como en el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> que permiten el ingreso de iones agresivos facilitando el fenómeno de corrosión.

**Tabla 13.** Parámetros de los resultados simulados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de plata sin recubrimiento y con recubrimiento de SiO<sub>2</sub> en dos diferentes medios.

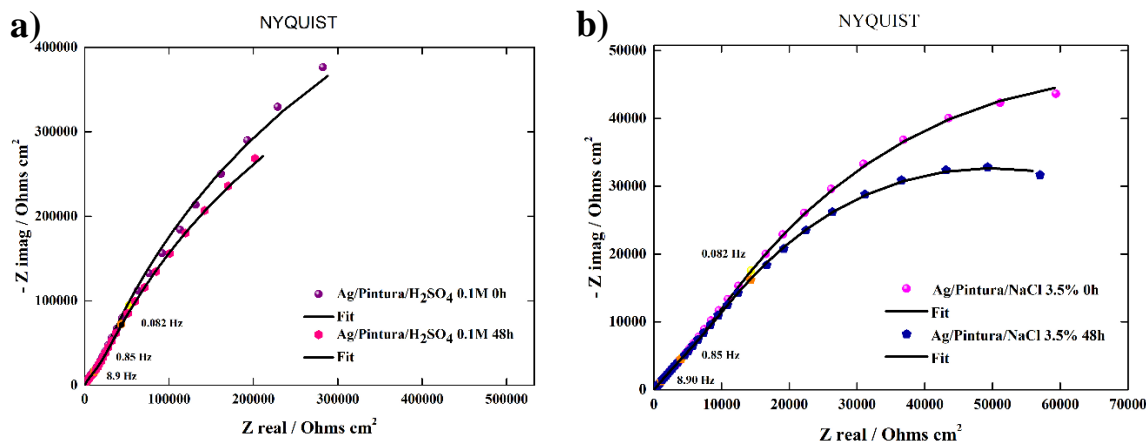
Parámetro	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M				NaCl 3.5%			
	Ag		Ag/SiO <sub>2</sub>		Ag		Ag/SiO <sub>2</sub>	
	0h	48h	0h	48h	0h	48h	0h	48h
R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	72.74	72.42	51.4	54.94	21.7	22.14	242.9	240.8
C <sub>dl</sub> (Faraday)	0.00198	0.00245	1.22E-5	1.84E-5	0.00107	0.00127	1.04E-9	2.13E-9
R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	4045	967.3	2603	998.3	276	336.9	833.6	538.7
C <sub>dl</sub> (Faraday)	-	-	-	-	-	-	1.22E-5	1.68E-5
R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	-	-	-	-	-	-	22274	18987
χ <sup>2</sup>	0.0017	4.47E-4	0.0040	3.9E-4	0.0017	0.0024	0.0025	0.0028

Con el fin de monitorear las propiedades del recubrimiento de pintura con respecto al tiempo se hicieron mediciones de impedancia para investigar el comportamiento en los dos medios corrosivos.

La Figura 50 muestra los espectros de impedancia de las muestras de Ag con recubrimiento de pintura en los dos diferentes medios de corrosión a dos diferentes tiempos (0h y 48h).

El diagrama de Nyquist para la plata con un recubrimiento de pintura en los dos tiempos de medición (Figura 50a) expuesta a un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M permite observar que al inicio de la medición la plata presenta un comportamiento más capacitivo que después de ser expuesta a un periodo de 48 horas, presentando una disminución en la resistencia a la transferencia de carga, lo que indica un incremento en la velocidad de corrosión al término del periodo de exposición. Se observa que posiblemente se forma un doble semicírculo, que se atribuye a la existencia de un mecanismo de capa protectora [265]. Después de 48 h de la

prueba, el semicírculo se vuelve más pequeño, lo cual se atribuye a que se aumenta el proceso de corrosión.



**Figura 50.** Diagramas de Nyquist para muestras de plata con recubrimiento calculadas a dos diferentes tiempos (0 y 48h) y en dos diferentes medios): a) Ag/Pintura/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y b) Ag/Pintura/NaCl 3.5%.

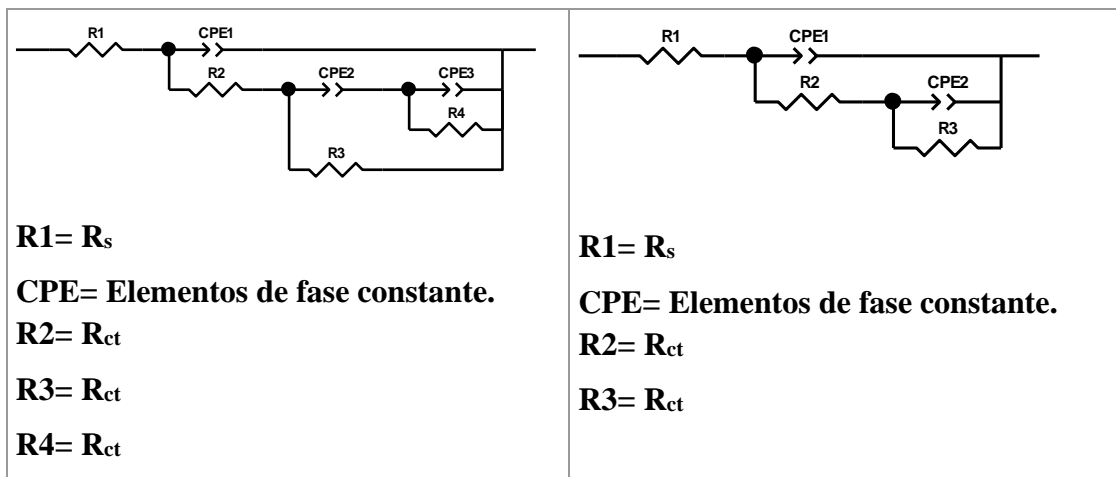
En la Figura 50b, se observa el diagrama de Nyquist para la plata con recubrimiento de pintura en el medio de NaCl 3.5%. Se presenta un comportamiento similar entre ambos, sin embargo, se aprecia una disminución en la resistencia a la transferencia de carga después de 48 horas de exposición. Se pueden observar dos semicírculos, el primero atribuido a la película de plata (resistencia a la transferencia de carga menor) y el segundo de mayor diámetro corresponde al recubrimiento (resistencia a la transferencia de carga mayor), que implica una velocidad de corrosión menor.

La disminución del semicírculo a las 48 horas en ambos medios podría estar atribuida a la formación de poros en el recubrimiento de pintura lo que permitió que las especies corrosivas penetraran hasta la película de Ag. Además, los análisis XPS y XRD revelaron la formación de AgCl y Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ver Figuras 40 y 46), que se consideran productos de corrosión [266-268].

De acuerdo con los diagramas de Nyquist obtenidos, los modelos de circuitos eléctricos equivalentes utilizados para el ajuste de curvas de los gráficos EIS se muestran en la Figura



51. Los parámetros  $R_s$  y  $R_{ct}$  (1,2,3,4) se refieren correspondientemente a la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga. El CPE1 y el CPE2 presentan los elementos de fase constante de doble capa y película. Los resultados de ajuste obtenidos de los circuitos se muestran en la Tabla 14.



**Figura 51.** Circuitos equivalentes propuestos para el ajuste de los resultados de impedancia de la superficie de Ag con recubrimiento de pintura.

**Tabla 14.** Parámetros de los resultados simulados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de plata con recubrimiento de pintura en dos diferentes medios.

Parámetro	Ag/Pintura			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M		NaCl 3.5%	
	0h	48h	0h	48h
$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	103.2	104.5	42.09	43.47
$C_{dl1}$ (Faraday)	1.88E-7	1.24E-7	1.73E-7	2.58E-7
$R_{ct1}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	68339	83626	956.8	547.9
$C_{dl2}$ (Faraday)	5.11E-7	6.41E-7	5.09E-6	1.46E-5
$R_{ct2}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	1.43E6	1.25E6	11601	13832
$C_{dl3}$ (Faraday)	-	-	1.75E-8	1.46E-8
$R_{ct3}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	-	-	1.37E5	92218
$\chi^2$	2.7E-4	4.9E-4	5.5E-5	6.9E-5

Con los parámetros obtenido a partir de los circuitos equivalentes propuestos (Figura 51) que se presentan en la Tabla 14, se puede apreciar que la superficie de Ag con el recubrimiento

de pintura en el medio de  $H_2SO_4$  presentó mayor resistencia a la transferencia de carga, implicando menor velocidad de corrosión en comparación del medio salino. Sin embargo, de acuerdo con los valores de velocidad de corrosión de la Tabla 12, el recubrimiento de pintura presenta valores bajos en comparación con el recubrimiento de  $SiO_2$  de las muestras expuestas en los dos medios corrosivos.

Como se pudo observar en las mediciones, la técnica de impedancia electroquímica se ha utilizado ampliamente para analizar la eficiencia de los recubrimientos, así como para estimar la tasa de corrosión de los materiales en cada momento de prueba, sin embargo, siempre es necesario hacer uso de otros métodos (mediciones mecánicas, físicas y químicas) que completen la observación electroquímica para comprender mejor el mecanismo de degradación de este tipo de superficies.

De acuerdo con los resultados obtenidos con las curvas de polarización, el proceso de corrosión se aceleró a medida que avanzaba la prueba, lo que concuerda con los resultados observados en los gráficos de Nyquist (disminución de la resistencia a la transferencia de carga). Por lo tanto, un valor de velocidad de corrosión para la superficie metálica reflectante puede estimarse en condiciones experimentales, es decir, en contacto con las soluciones corrosivas.

La capacidad de recubrimiento depende del deterioro a escala microscópica a lo largo de numerosos puntos del recubrimiento. Por lo tanto, se considera un parámetro del comportamiento del recubrimiento que se puede determinar durante todo el período de exposición y muestra la mejor reproducibilidad de todos los elementos. Como se observó en los resultados obtenidos, la resistencia del recubrimiento disminuye con el tiempo. La contribución de la delaminación o degradación del recubrimiento para impactar la capacidad de recubrimiento al final del experimento es significativamente mayor que la influencia de la adsorción de la humedad.

Por lo tanto, la disminución de los valores de impedancia del recubrimiento durante las pruebas se debe probablemente a la infiltración de iones corrosivos en ambos recubrimientos, lo que a su vez aumentó la conductancia de los poros [269]. Una ruptura del recubrimiento puede caracterizarse por una marcada disminución en el valor de la resistencia de carga.

En general, los recubrimientos con resistencia por encima de  $108 \Omega \cdot \text{cm}^2$  proporcionan una buena protección contra la corrosión, mientras que los que tienen resistencia por debajo de  $106 \Omega \cdot \text{cm}^2$  proporcionan una protección contra la corrosión deficiente [270].

## 8.11 Evaluación de las propiedades morfológicas y electrónicas de la superficie y su relación con el proceso de corrosión

Aunque la corrosión de la superficie es un fenómeno macroscópico, los mecanismos corrosivos están fuertemente asociados con la morfología microscópica, la composición química, la estructura electrónica (función trabajo) y la rugosidad de la superficie. Es importante revelar las relaciones entre los parámetros electroquímicos, la morfología de la superficie y la función trabajo para comprender a fondo el comportamiento de la corrosión.

### 8.11.1 Rugosidad promedio vs. tiempo de exposición

Con el fin de deducir el efecto de la morfología de la superficie en los cambios electrónicos, se calculó el valor de rugosidad de la superficie expuestas a diferentes tiempos en atmósferas corrosivas. Los valores de rugosidad promedio ( $R_a$ ) determinados utilizando un perfilómetro mecánico se muestran en las Tablas 15, 16 y 17. Estos fueron tomados a los diferentes tiempos de exposición en los tres diferentes medios de intemperismo.

**Tabla 15.** Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera ambiental.

Tiempo de exposición (d)	$R_a$ /Ag desnuda (nm)	$R_a$ Ag/Pintura (nm)	$R_a$ Ag/SiO <sub>2</sub> (nm)
15	420	245	518
30	560	330	440
60	720	383	445
90	-	432	470
120	-	485	495
180	-	510	490
360	-	562	-

**Tabla 16.** Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera corrosiva de  $H_2SO_4$  0.1M.

Tiempo de exposición (h)	R <sub>a</sub> /Ag desnuda (nm)	R <sub>a</sub> Ag/Pintura (nm)	R <sub>a</sub> Ag/SiO <sub>2</sub> (nm)
6	346	314	472
12	432	343	485
24	465	436	487
48	483	572	573
72	-	760	845
96	-	962	890

**Tabla 17.** Variaciones en la rugosidad de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera corrosiva de NaCl 5%.

Tiempo de exposición (h)	R <sub>a</sub> /Ag desnuda (nm)	R <sub>a</sub> Ag/Pintura (nm)	R <sub>a</sub> Ag/SiO <sub>2</sub> (nm)
6	360	314	436
12	480	324	542
24	496	432	580
48	520	480	650
72	-	560	760
96	-	736	980

Los valores de rugosidad de las diferentes superficies tanto para la plata desnuda como la plata con recubrimiento de protección presentan una tendencia a incrementar de acuerdo con el incremento del tiempo de exposición. De acuerdo con las microfotografías antes descritas, en cuanto aumenta el tiempo de exposición los iones agresivos tanto del ambiente como de los medios acelerados empiezan a permear la superficie del recubrimiento de protección llegando hasta la capa metálica, lo que provoca que se formen compuestos de corrosión y una interacción electrónica más rápida lo cual cambia la configuración de la superficie, en este caso la rugosidad. Estos cambios desempeñan un papel crucial en la determinación del comportamiento de corrosión de la superficie y, por lo tanto, pueden acelerar el daño por degradación de la superficie. Es de gran importancia estudiar la interacción entre la corrosión y la morfología con el comportamiento electrónico para comprender a fondo el mecanismo

responsable de la degradación de estas superficies cuando son expuestas a diferentes atmósferas.

En los tres diferentes medios de exposición de la superficie reflectante existen iones corrosivos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^-$  y  $\text{H}^+$ , etc.) que son neutros y altamente ácidos, respectivamente. En el medio corrosivo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M la superficie metálica puede corroerse de manera uniforme, depositándose una película de sulfatos sobre la superficie, lo que posteriormente causa la degradación de la capa metálica. En el ambiente, la presencia de iones agresivos como el cloruro, sulfuros, sulfatos, entre otros, aceleran la corrosión de la superficie, además de que partículas como el polvo también pueden verse envueltas en el fenómeno de incremento de la rugosidad.

En una solución de NaCl, los iones  $\text{Cl}^-$  desempeñan el papel principal en el proceso de corrosión de la superficie, lo que resulta fácilmente en picaduras y corrosión intergranular [192]. Electroquímicamente, las grietas inicialmente corrosivas tienden a ser anódicas en relación con la matriz catódica, e impactan significativamente el proceso de corrosión de Ag. Por medio de la reacción anódica y catódica alrededor de los huecos y granos cristalinos, se produce la atracción mutua de los iones metálicos y los iones  $\text{Cl}^-$ , lo que conduce a la disminución del valor de pH dentro de la picadura. Se acelera la disolución del metal y produce más iones metálicos, que de nuevo atraen a más iones  $\text{Cl}^-$ . Este proceso causa la superficie más rugosa y se produce fácilmente la oxidación superficial.

Por lo tanto, el aumento de la rugosidad de la superficie es causado por un cambio en la forma y conformación de los productos de corrosión formados. Esto se debe al hecho de que el espesor de la capa de corrosión aumenta al aumentar el tiempo de exposición lo que provoca una película más gruesa de compuestos corrosivos fisisorbida en la superficie de plata. El análisis XPS reveló que los principales productos de corrosión formados en una superficie de plata cuando se expone tanto a intemperie ambiental como acelerada es el AgCl y Ag<sub>2</sub>S, con una fracción más pequeña de especies de plata oxidada en la superficie.

### 8.11.2 Valores de la función trabajo (FT) vs. tiempo de exposición

Después de evaluar la rugosidad de la superficie se procedió a evaluar el comportamiento electrónico por medio de la función trabajo. En las Tablas 18, 19 y 20 así como en la Figura 52 se muestra la tendencia cambiante de la función trabajo electrónica de tres tipos de superficies metálicas de Ag en función del tiempo de corrosión en pruebas de atmósferas corrosivas (ambiental, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%), en comparación con el valor de referencia de la superficie de plata metálica limpia (**4.29±0.05**). Es interesante observar que el cambio de la función trabajo no es lineal con el aumento del tiempo de corrosión. En la mayoría de los casos tiende a disminuir, pero también existen aumentos independientemente del medio de exposición. Los resultados indican que el proceso corrosivo tiene un efecto importante en el cambio de la función trabajo de este tipo de superficies.

También se encuentra que la selección de la solución de corrosión (NaCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tiene un efecto observable en el cambio de FT de las diferentes superficies. Por ejemplo, para las pruebas con niebla salina los valores de FT tienden a ser más bajos en comparación con los otros medios, lo cual está muy de acuerdo con el caso de la rugosidad de la superficie que se muestra en las Tablas 15, 16 y 17. Esto significa que el cambio de FT está asociado con la rugosidad de la superficie causada por la corrosión.

**Tabla 18.** Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en atmósfera ambiental.

Tiempo de exposición (d)	WF/Ag desnuda (eV)	WF Ag/Pintura (eV)	WF Ag/SiO <sub>2</sub> (eV)
15	4.14±0.16	4.66±0.16	4.66±0.11
30	4.3±0.11	4.5±0.18	4.5±0.11
60	3.76±0.08	4.42±0.05	4.38±0.05
90	-	4.33±0.08	4.18±0.10
120	-	4.44±0.06	4.3±0.08
180	-	3.98±0.15	3.88±0.15
360	-	3.46±0.16	-

**Tabla 19.** Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en  $H_2SO_4$ .

Tiempo de exposición (h)	WF/Ag desnuda (eV)	WF Ag/Pintura (eV)	WF Ag/SiO <sub>2</sub> (eV)
6	4.38±0.16	4.58±0.07	4.67±0.15
12	4.06±0.12	4.47±0.06	4.38±0.21
24	3.42±0.14	4.26±0.09	4.03±0.09
48	3.65±0.05	4.12±0.04	3.98±0.04
72	-	3.94±0.12	3.73±0.14
96	-	3.63±0.13	3.72±0.18

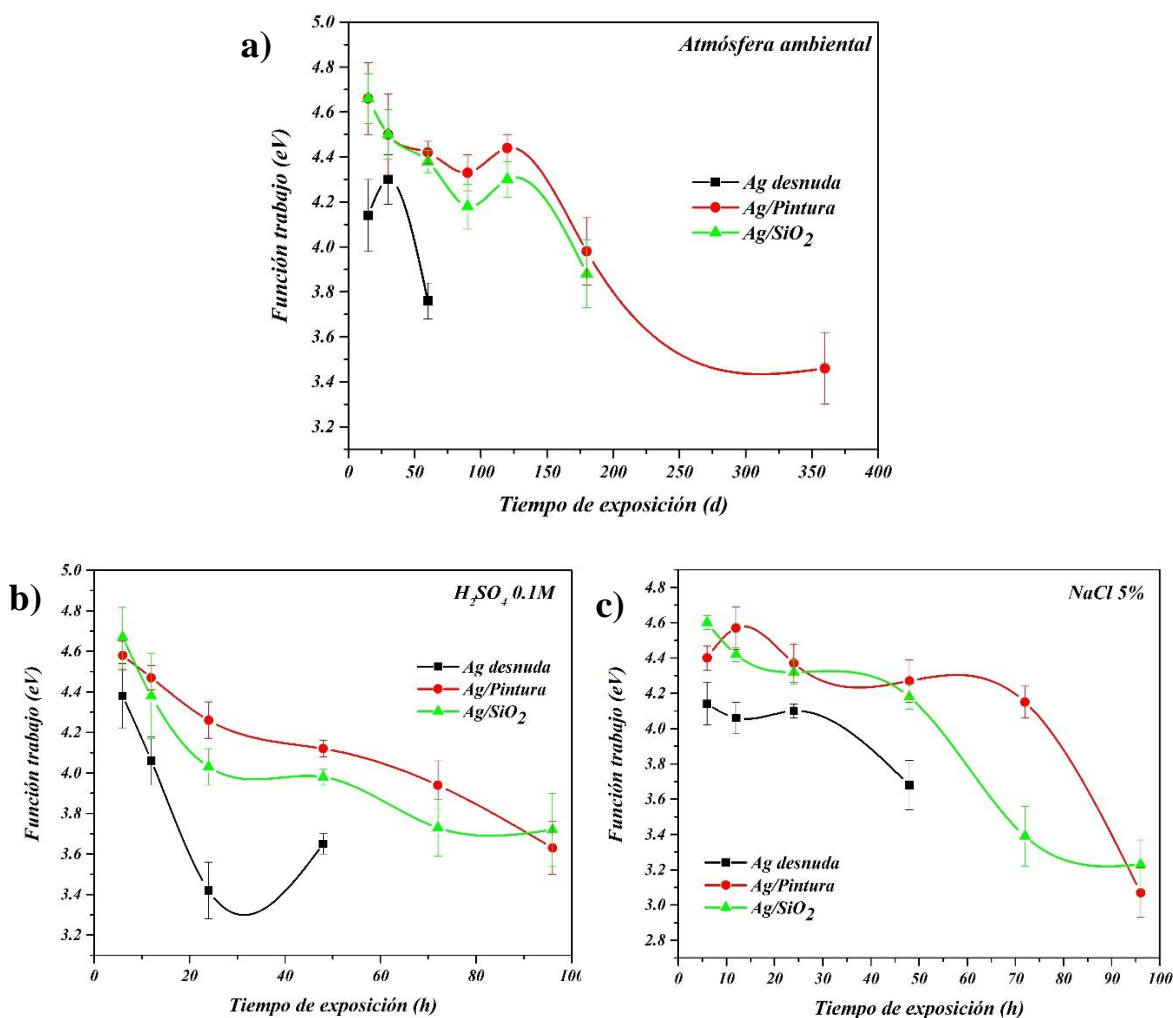
**Tabla 20.** Valores de la función trabajo de diferentes superficies después de las pruebas en NaCl 5%.

Tiempo de exposición (h)	WF/Ag desnuda (eV)	WF Ag/Pintura (eV)	WF Ag/SiO <sub>2</sub> (eV)
6	4.14±0.12	4.40±0.07	4.6±0.04
12	4.06±0.09	4.57±0.12	4.42±0.04
24	4.1±0.04	4.37±0.11	4.32±0.07
48	3.68±0.14	4.27±0.12	4.18±0.07
72	-	4.15±0.09	3.39±0.17
96	-	3.07±0.14	3.23±0.14

Sin embargo, se puede ver que la mayoría de los valores tienden a ser menores con el aumento del tiempo de exposición, se puede decir que, la morfología de la superficie cambia con el tiempo de exposición (micrografías MEB), donde se empiezan a formar productos de corrosión o se esté depositando una capa de óxido.

La corrosión electroquímica implica la liberación de iones al medio expuesto y el movimiento de electrones a través de los materiales. La corrosión está relacionada con el comportamiento electrónico de la superficie o la actividad electrónica [271], que puede caracterizarse por la función trabajo, que es un parámetro informativo para comprender mejor el comportamiento a la corrosión o la estabilidad electroquímica de un material.

El crecimiento de películas de óxidos ordenadas en un sustrato metálico conductor, y el efecto de carga superficial tienen efectos significativos en su superficie de acuerdo con mediciones previas bajo ultra alto vacío basados en XPS [272, 273].



**Figura 52.** Cambio en la función trabajo de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección después de ser sometidas a pruebas con atmósferas corrosivas: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%.

Dado que FT simplemente se refiere a la diferencia en el nivel de energía electrónica entre dos puntos o dos posiciones, depende de la energía de interacción electrostática entre el electrón de valencia local en una posición de equilibrio y otros electrones y todos los núcleos



involucrados en la red. La función trabajo obviamente se ve afectada por las dimensiones de la red y, por lo tanto, cambia con la rugosidad de la superficie.

El cambio de FT está principalmente determinado por microestructuras superficiales (como microfisuras, agujeros y defectos). Para una superficie irregular, en la parte prominente de la superficie superior (por ejemplo, una micro/nanopartícula), un átomo tiene átomos de coordinación más pequeños a su alrededor que estos en una superficie plana.

A partir del cálculo actual de FT, la morfología de la superficie juega un papel importante en la determinación del comportamiento electrónico y, por lo tanto, del comportamiento a la corrosión, ya que el comportamiento de los electrones determina la actividad electroquímica como se mencionó anteriormente.

Para FT, como el electrón tiene que moverse a través de la región de la superficie, su energía se ve afectada por las características químicas, magnéticas, ópticas, eléctricas, mecánicas y morfológicas de la superficie. Por lo tanto, FT es un indicador extremadamente sensible de la condición de la superficie y es fácilmente influenciado por las capas absorbidas o evaporadas, la carga de la superficie, los defectos de la superficie, las capas de óxido, la contaminación de la superficie y la masa, y así sucesivamente. Por lo tanto, FT se usa ampliamente para caracterizar los comportamientos de la superficie, como la corrosión, la evolución de la tensión fotovoltaica, el desgaste y la adhesión

La plata es un metal muy importante por ser un buen conductor térmico, además de tener el más alto porcentaje de reflectancia en las regiones espectrales visibles e infrarrojas de todos los metales [49,56]. La función trabajo de la superficie de plata y el proceso de corrosión son muy importantes para su posterior uso en las atmósferas ambientales.

Una superficie metálica limpia se caracteriza por un valor constante y reproducible de su función de trabajo. Los cambios en la función trabajo (es decir, el potencial superficial) durante las reacciones superficiales se pueden usar para controlar el progreso de tales reacciones.

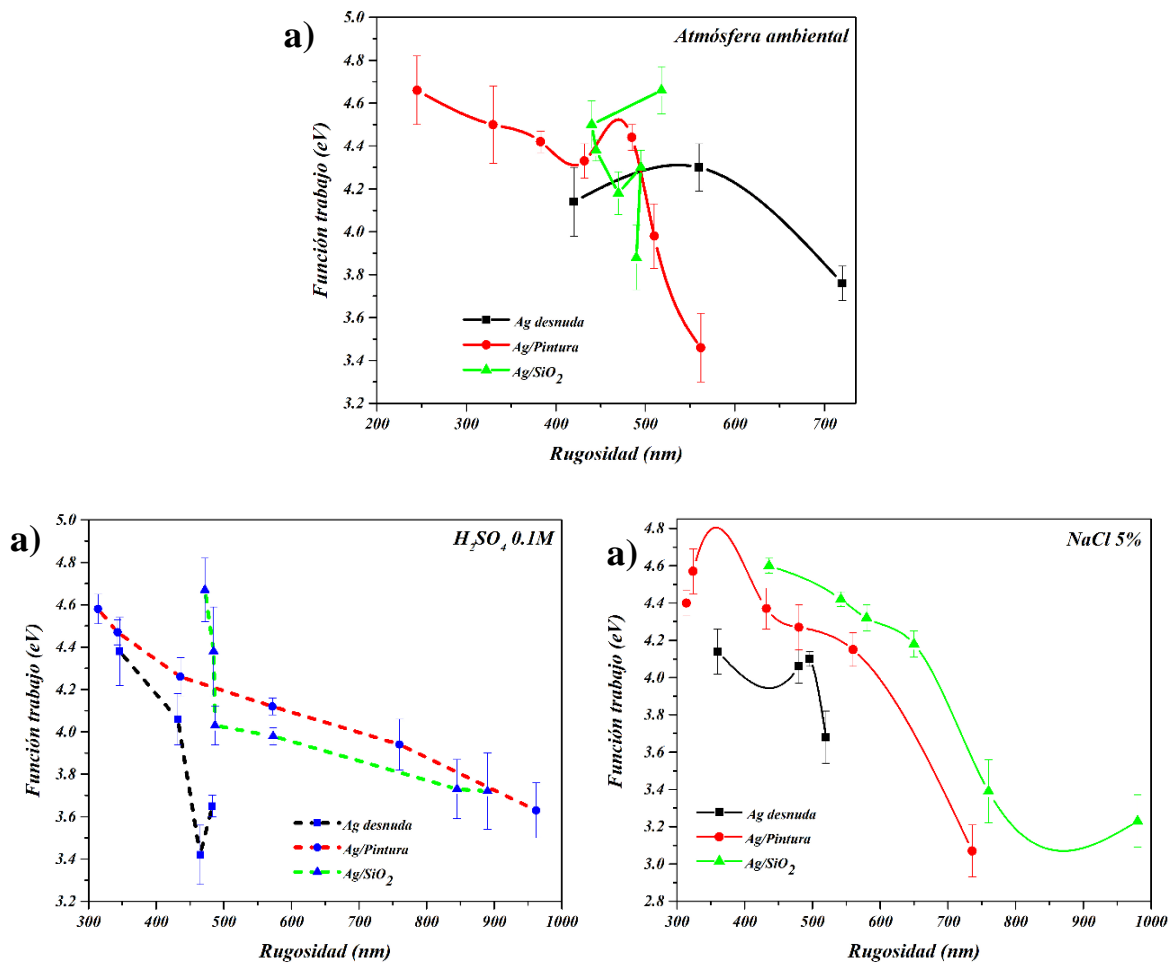
Aunque FT es teóricamente la energía mínima requerida para extraer un electrón de dentro de la muestra a una posición justo fuera de la muestra, prácticamente está compuesto de dos partes: el trabajo químico y la parte que tiene en cuenta el trabajo electrostático para

transportar la carga. electrón a través de la capa dipolar de la superficie. Para un material dado, el primero es una propiedad inherente del material a granel, mientras que el segundo depende en gran medida de las estructuras superficiales asociadas con la morfología microscópica y las composiciones químicas en la superficie. Por lo tanto, FT es muy sensible a la condición de la superficie, y cualquier cambio en los caracteres estructurales o químicos de la superficie de la muestra afectará a FT.

### **8.11.3 Correlación entre la función trabajo y la rugosidad de la superficie**

Posteriormente al cálculo de los valores de rugosidad y de FT en función del tiempo de exposición, se midió la correlación entre la rugosidad y la función trabajo a nivel microscópico, ya que los valores de función trabajo de una superficie rugosa no son homogéneos.

La Figura 53, muestra la función trabajo en función de la rugosidad de las superficies metálicas de plata desnuda y con recubrimiento de protección, donde también se observa la influencia del tiempo de exposición. La función trabajo disminuye con un aumento de la rugosidad en la mayoría de los casos. Estudios previos también informaron tal efecto de cambios [187,274,275]. Un posible mecanismo para esta relación podría ser el efecto de la rugosidad en la barrera dipolar de la superficie [275]. Sin embargo, la rugosidad no es el único factor que afecta la función trabajo, éste también suele estar influenciado por otros factores como la oxidación y la contaminación de las superficies. Los resultados experimentales demostraron que la función trabajo disminuyó con un aumento en la rugosidad y dio como resultado un aumento en la velocidad de corrosión, como se ilustra en las Tablas 21 y 22.



**Figura 53.** Variaciones en la función trabajo con respecto a la rugosidad de las diferentes superficies y en diferente atmósfera corrosiva: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5%.

A partir del cálculo actual de FT, se observa que la morfología de la superficie juega un papel importante en la determinación del comportamiento electrónico y, por lo tanto, del comportamiento a la corrosión, ya que el comportamiento de los electrones determina la actividad electroquímica o que tan reactiva es la superficie [276,277]. Como se demostró, cuanto más rugosa es la superficie, más bajo es la función trabajo. Por lo tanto, una superficie más rugosa podría liberar electrones más fácilmente, lo que daría como resultado una mayor tasa de corrosión, como se observa en las Tablas 21 y 22.

El resultado del cálculo de FT también nos ayuda a comprender la corrosión local en una superficie rugosa. Los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo con informes

anteriores de que la función trabajo disminuye con el aumento de la rugosidad de la superficie [181, 192]. La función trabajo está asociada con el potencial de corrosión local de la superficie rugosa. Como resultado, los electrones alrededor del pico pueden escapar más fácilmente que los del valle, y el pico puede tener una mayor tendencia a corroerse que el valle. Además, la diferencia entre pico y valle también puede promover la formación de celdas de corrosión locales, lo que acelera aún más la corrosión. El pico con un potencial de electrodo o función trabajo más bajo es más anódico, mientras que la región en un valle con un potencial de electrodo más alto es menos anódica. Como resultado, la corrosión en los picos se acelera, mientras que la corrosión en los valles podría reducirse. Como resultado, la morfología de la superficie tiene un efecto significativo en la determinación de los comportamientos electrónicos. Esto puede verse por el cambio en la rugosidad de la superficie a través del tiempo de corrosión.

Desde el punto de vista de FT, las superficies más rugosas tienen una inclinación termodinámica a la corrosión, pero en realidad, el área de la superficie expuesta juega un papel más significativo en la determinación de la tasa de corrosión. Sin embargo, esto nunca afecta esencialmente la tendencia de variación de la velocidad de corrosión. Por lo tanto, una superficie más rugosa con un área de superficie mayor siempre aumenta la corriente de corrosión o la tasa de corrosión.

Por lo tanto, es razonable al principio establecer la relación entre la rugosidad y la función trabajo, para finalmente establecer las relaciones entre la función trabajo, la rugosidad y la velocidad de corrosión.

**Tabla 21.** *Velocidad de corrosión con respecto a la rugosidad en diferentes superficies expuestas a un medio de sulfatos durante 48 horas.*

Superficie	Velocidad de corrosión (mm/año)	Rugosidad (nm)
Ag desnuda	0.522	573
Ag/Pintura	0.027	483
Ag/SiO <sub>2</sub>	0.128	572

**Tabla 22.** Velocidad de corrosión con respecto a la rugosidad en diferentes superficies expuestas a un medio salino durante 48 horas.

Superficie	Velocidad de corrosión (mm/año)	Rugosidad (nm)
Ag desnuda	0.907	650
Ag/Pintura	0.072	480
Ag/SiO <sub>2</sub>	0.199	520

La función trabajo puede interpretarse a partir de la rugosidad superficial de la plata. Si la superficie de plata era rugosa, los electrones en la superficie de las muestras de plata eran fáciles de separar de los picos de las grietas. Es decir, mantuvo FT más bajo.

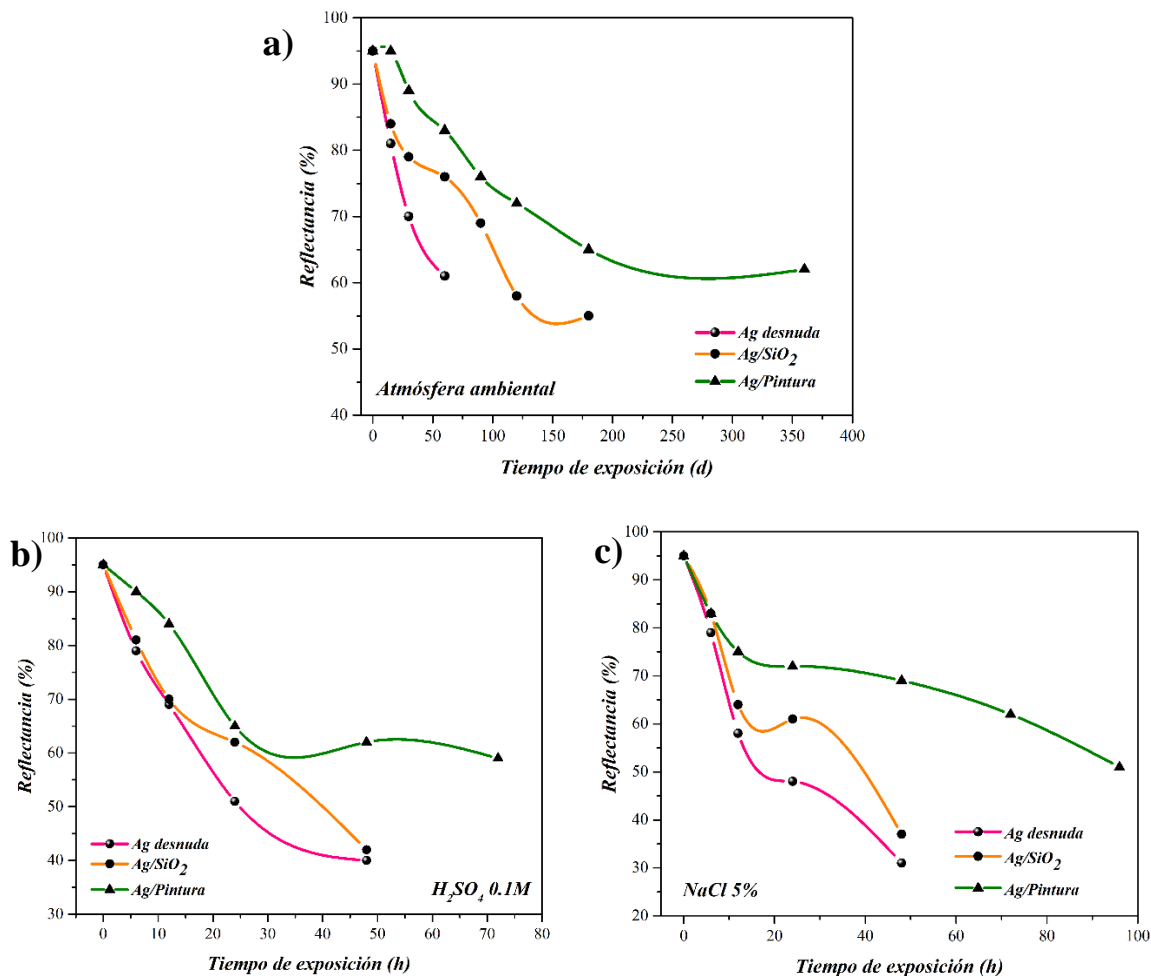
Las reacciones de adsorción y desorción de átomos y moléculas en una superficie sólida son los fenómenos principales que conducen a un cambio en FT. Para una superficie metálica reflectante cuando es expuesta al ambiente, este tipo de reacciones produce manchas y degradación del material y posteriormente estas imperfecciones causan la dispersión de la luz lo que conduce a una disminución en el porcentaje de reflectividad. Otro parámetro muy importante en este estudio es comprender la correlación entre los cambios estructurales y electrónicos con la pérdida del porcentaje de reflectividad de las superficies estudiadas.

#### **8.11.4 Correlación entre el tiempo de exposición a las pruebas de intemperismo, los parámetros de superficie (función trabajo y rugosidad) y el porcentaje de reflectancia.**

La Figura 54 representa los resultados de la reflectancia de tres tipos de superficies metálicas de Ag frente al tiempo de prueba de corrosión (ambiental, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%). El porcentaje de reflectancia tiende a disminuir con el aumento del tiempo de exposición en todos los casos. Estos valores de pérdida pueden considerarse significativamente en el rendimiento óptico para los fines requeridos. Sin embargo, se puede observar que en comparación de los tres tipos de superficies expuestas la superficie con el recubrimiento de pintura presenta mayor resistencia a la pérdida de reflectividad en los medios corrosivos.

Microscópicamente se ven muchos patrones de degradación en la superficie (ver Figuras 29, 31 y 33). Después de 12 y 24 horas, la mayoría de las muestras mostraron grietas tanto en la superficie sin recubrir como en la capa de protección de SiO<sub>2</sub> y en los bordes que fueron un

punto de partida para la corrosión en las pruebas de intemperismo acelerado. Es importante destacar que el recubrimiento de pintura presento mayor protección a la superficie metálica.

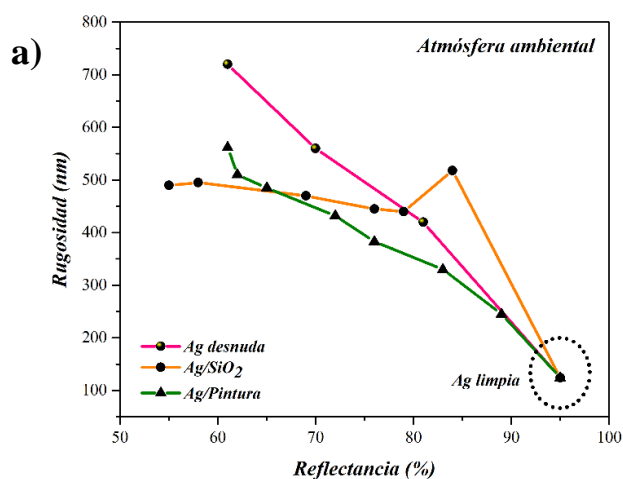


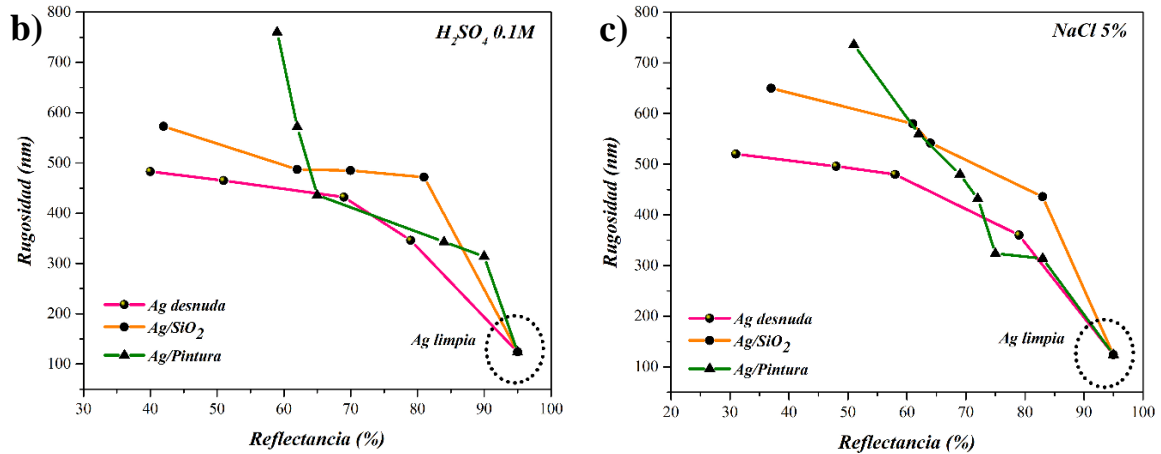
**Figura 54.** Evolución de la reflectancia en función del tiempo de exposición a pruebas con atmósferas corrosivas: a) ambiental, b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y c) NaCl 5% de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección.

En la Figura 55, se observan los gráficos de la variación de la rugosidad con respecto al comportamiento de la reflectividad de superficies metálicas de Ag con y sin recubrimiento de protección después de ser evaluadas en los tres tipos de atmósferas corrosivas (ambiental, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5%).

En la Figura 55a se muestra el valor de la rugosidad vs. el porcentaje de reflectividad de una superficie metálica de plata limpia (**124 nm vs. 95% reflectividad**) en comparación con los valores a diferentes tiempos de exposición en la atmósfera ambiental. Se puede observar que a mayores valores de rugosidad el porcentaje de reflectancia tiende a disminuir. Esto sucede con el aumento de tiempo de exposición de las muestras al ambiente. Los resultados obtenidos de la morfología de las superficies muestran la formación de productos de corrosión en forma de protuberancias y manchas en la superficie con el aumento de tiempo de exposición, lo cual provoca la pérdida de reflectancia.

En la Figura 55b se observa el comportamiento de la variación de los valores de rugosidad vs. reflectividad de las superficies con y sin recubrimiento de protección a diferentes tiempos de exposición en una atmósfera corrosiva de  $H_2SO_4$  0.1M. Se puede observar un comportamiento similar al de la atmósfera ambiental, donde la tendencia de cambio de la rugosidad vs. reflectividad presenta una correlación inversa, es decir al aumentar la rugosidad en la superficie disminuye la reflectividad de esta.





**Figura 55.** Variaciones en la rugosidad con respecto a la reflectividad de las superficies metálica de plata con y sin recubrimiento de protección expuesta a diferentes atmósferas corrosivas, a) ambiental, b)  $H_2SO_4$  0.1M. y c) NaCl 5%.

En la Figura 55c se observa que el comportamiento de la variación de los valores de rugosidad vs. reflectividad de las superficies con y sin recubrimiento de protección a diferentes tiempos de exposición en una atmósfera corrosiva de NaCl 5%, la tendencia del comportamiento sigue siendo igual al de los otros medios, el incremento de la rugosidad como consecuencia del incremento del tiempo de exposición provoca la pérdida de la reflectancia de las superficies.

En este caso, el cambio en la reflectancia es probablemente causado por defectos de cristalinidad, así como por la dispersión que causan las superficies rugosas.

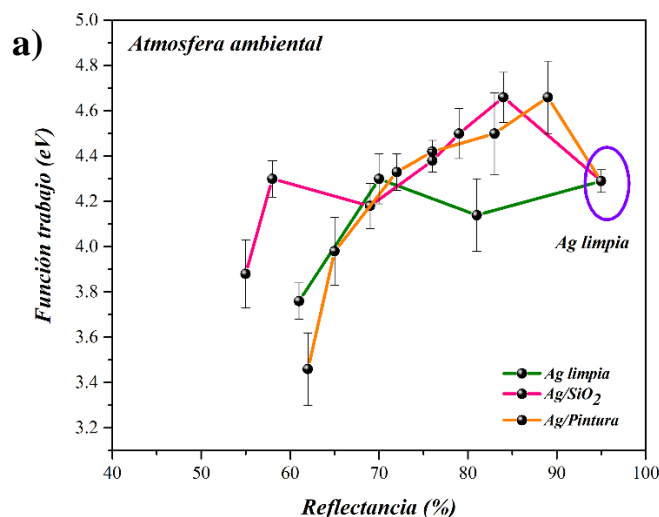
En la Figura 56, se observa la variación de la función trabajo con respecto al comportamiento de la reflectividad de superficies metálicas con y sin recubrimiento de protección después de ser evaluadas en los tres tipos de atmósferas corrosivas.

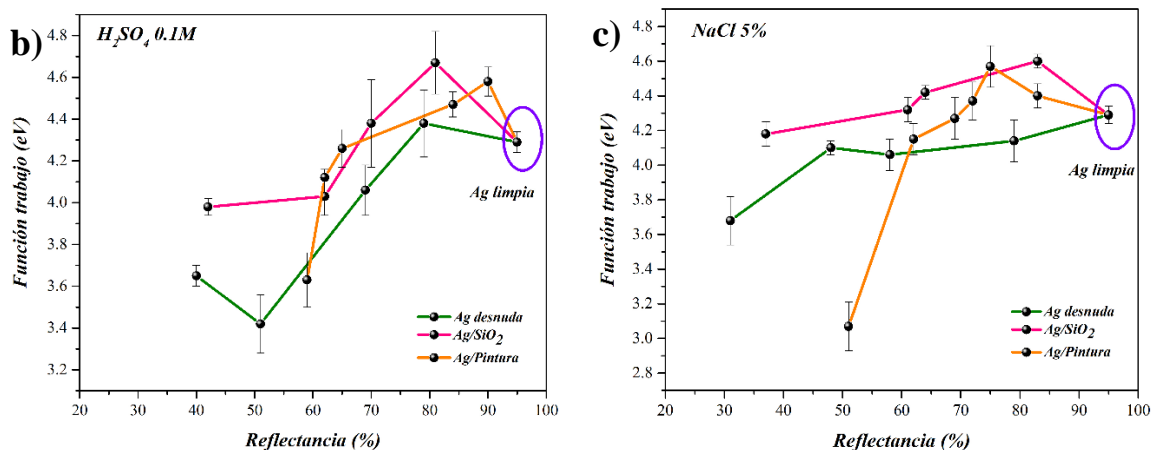
En la Figura 56a se muestra tanto el valor de la función trabajo vs. el porcentaje de reflectividad de una superficie metálica de plata limpia (**4.29 eV vs. 95% reflectividad**) en comparación con los valores a diferentes tiempos de exposición en la atmósfera ambiental. Se puede observar que a medida que disminuye el porcentaje de reflectancia el valor de FT también tiende a disminuir esto con el aumento del tiempo de exposición como se observa



en la Figura 52. Como se pudo observar en las micrografías ópticas y electrónicas, en cuanto aumenta el tiempo de exposición de las superficies en las diferentes atmósferas corrosivas aumenta la velocidad de la actividad electrónica lo cual provoca mayor degradación desde la capa de protección hasta la capa metálica o bien un adelgazamiento de ésta la cual trae consigo una pérdida de reflectividad o bien la dispersión de la reflectividad causada por las partículas adsorbidas en superficie.

En la Figura 56b se observa el comportamiento de la variación de los valores de FT vs. reflectividad de la superficie con y sin recubrimiento de protección a diferentes tiempos de exposición en una atmósfera corrosiva de  $H_2SO_4$  0.1M. Se puede observar un comportamiento similar al de la atmósfera ambiental, donde la tendencia de cambio de la función trabajo vs. reflectividad a los diferentes tiempos va en decrecimiento. En comparación con los valores de una superficie limpia, los valores de la función trabajo primero se incrementan y posteriormente van disminuyendo, sin embargo, la tendencia no es del todo lineal.





**Figura 56.** Variaciones en la función trabajo con respecto a la reflectividad de la superficie metálica de plata con y sin recubrimiento de protección expuesta a diferentes atmósferas corrosivas, a) ambiental, b)  $H_2SO_4$  0.1M. y c) NaCl 5%.

En la Figura 56c se observa que el comportamiento de la variación de los valores de FT vs. reflectividad de la superficie con y sin recubrimiento de protección a diferentes tiempos de exposición en una atmósfera corrosiva de NaCl 5%, es similar al de las anteriores, en comparación con el valor de la superficie metálica limpia, las superficies con los dos tipos de recubrimiento tienden a incrementar en un inicio y posteriormente disminuyen en comparación con la superficie de Ag desnuda donde los valores disminuyen desde el inicio.

Por lo tanto, para mantener una alta reflectividad implica tener una rugosidad baja y los valores de función trabajo deben tener tendencia a aumentar o bien mantener sus valores estándares correspondientes de la plata (4.26 eV – 4.74 eV).

Las energías del estado de superficie en conjunto con los valores de la función trabajo pueden proporcionar información sobre el estado de la superficie, en este caso en un proceso de corrosión. Sin embargo, son propiedades anisotrópicas y dependen de la orientación o condición en la que se encuentra la superficie [278].

Uno de los objetivos específicos de este trabajo de investigación fue ver si existe una estrecha correlación entre la función trabajo y los parámetros de la superficie, y especialmente cómo entender esta correlación utilizando una forma simple e intuitiva que sea adecuada para

posibles investigaciones futuras. Se busca demostrar que la función trabajo es un indicador sensible de la morfología de la superficie y por lo tanto puede dar información sobre las reacciones que ocurren en dicha superficie.

Prácticamente, un metal no se extiende infinitamente con electrones llenando repetidamente cada celda primitiva sobre todos los sitios de la red de Bravais. La contribución de carga cerca de la superficie del metal se distorsiona fácilmente por las estructuras de la superficie, lo que da como resultado una distribución de dipolo de superficie. En el presente estudio, el efecto de la distribución de carga superficial parece ser significativo debido a la conductividad de los huecos creados en superficie, lo cual afecta la distribución dipolar debido al efecto de distorsión de la superficie. Es bien sabido que el cambio de la morfología de la superficie siempre va acompañado de muchos factores, como la oxidación de la superficie, la corrosión química, la adsorción y la contaminación. Debido a la diferencia en la actividad química en la superficie de la muestra, la morfología de la superficie se altera fácilmente por corrosión, o adsorción de la superficie.

### **8.12 Vías de formación de compuestos corrosivos sobre la capa de protección.**

La absorción de gases atmosféricos, la disolución de especies iónicas en la superficie y la deposición de partículas del aire en la capa de agua controlan la composición del electrolito. Para que se inicie la corrosión, la capa protectora sobre la superficie metálica debe cambiarse a una capa no protectora que tenga un transporte iónico sustancial, como es el caso del recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  después de las pruebas. Esta capa no protectora con alto transporte iónico generalmente permanece delgada y se convierte en una capa interna de una película dúplex de productos de corrosión.

Se desarrolla una capa externa más gruesa (de varios micrómetros o más) a través de la precipitación de especies solubles y una mayor reacción de los productos de corrosión con la atmósfera. La capa externa es porosa o agrietada y puede permitir la penetración de agua y gases.

La capa interna es una película no protectora que tiene un alto transporte iónico y puede tener una conductividad electrónica significativa. Esta capa se representa en las micrografías como un cloruro o sulfuro metálico ( $\text{AgCl}$  o  $\text{Ag}_2\text{S}$ ). La capa externa es porosa y se vuelve no

protectora. Esta capa contiene óxidos, hidróxidos, sulfatos, cloruros, etc. Estos compuestos son el resultado de la precipitación de la solución acuosa, la reacción de la capa interna con humedad absorbida o la interacción con el ambiente gaseoso durante los períodos secos. La deposición de partículas de la atmósfera da como resultado la aparición de una variedad de compuestos de corrosión. La solución acuosa resulta de la adsorción de agua de la atmósfera. La cantidad de agua presente depende de la humedad relativa, la composición de gases mixtos de la atmósfera y las propiedades de adsorción de la superficie.

El transporte a través de este sistema controla la tendencia a la corrosión y la tasa de corrosión resultante. Las especies gaseosas se intercambian entre el gas y el líquido. Los gases solubles y las especies iónicas se mueven a través del líquido a través de la capa externa del producto de corrosión. Las especies oxidantes se mueven a sitios catódicos y se reducen, y los productos de reducción se mueven desde los sitios catódicos. La oxidación del metal se produce en la interfaz metal / capa de protección. Los sitios anódicos y catódicos deben estar unidos por caminos o transporte iónico y electrónico.

## 9. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo fue establecer una correlación entre la función trabajo y la morfología de la superficie con la condición de corrosión y cambios de reflectividad, que guarda una superficie de plata con recubrimiento de protección bajo pruebas de intemperismo ambiental y acelerado. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que los parámetros evaluados están correlacionados excepcionalmente entre sí, debido a que los valores de cada uno de ellos varía sistemáticamente con respecto a los valores de los otros, es decir que el cambio que se da en un parámetro depende proporcionalmente del otro.

Las principales conclusiones de esta disertación se resumen en las siguientes conclusiones específicas, las cuales a su vez están directamente relacionadas con los objetivos que constituyen esta tesis.

En primer lugar, se logró la fabricación de espejos plateados sobre sustrato de policarbonato con un excelente comportamiento reflectante de alrededor del 95% mediante la técnica DCP. Estos espejos se consideran novedosos porque a) se hicieron en láminas de policarbonato de pared sólida, los cuales son una alternativa en sustitución de los espejos de vidrio convencionales, b) se hicieron por pulverización en aerosol por la técnica DCP en condiciones ambientales.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la evaluación de la adherencia aplicando dos tipos de tratamiento de superficie: plasma y flama, se puede concluir que, con respecto a la superficie no tratada, estos tratamientos conducen a una clara mejora de la adherencia de la capa reflectante al sustrato de PC sin causar cambios significativos en el sustrato. De acuerdo con las pruebas de adherencia pull-off y cinta scotch, las superficies del sustrato con tratamiento muestran una relación de área desprendida menor en comparación con la superficie que no fue tratada. Por medio de las técnicas de caracterización empleadas, se ha visto que el pretratamiento con plasma y flama tienen un efecto de limpieza y forman grupos funcionales polares basados en oxígeno sobre el sustrato de PC. La generación de estos grupos funcionales polares promueve su carácter hidrófilo.

Nuestros resultados sugieren que tanto la limpieza como la formación de grupos funcionales se pueden maximizar aplicando este tipo de tratamientos entre las diferentes interfaces de las

películas aplicadas. Cuanto más efectivo es el pretratamiento en la limpieza y mayor es el número de grupos funcionales polares basados en oxígeno, más fuerte es la adhesión que se puede lograr entre el sustrato de PC y la capa plateada reflectante de los espejos.

Con respecto a la evaluación de la superficie reflectante con las pruebas de intemperismo ambiental y acelerado se puede concluir que:

En las muestras expuestas al aire libre, los principales problemas de degradación encontrados fueron manchas de color marrón, seguidas por partículas embebidas posiblemente correspondientes a partículas de polvo. De igual forma se encontraron picaduras en el recubrimiento las cuales se asocian con puntos de corrosión de plata compuestos por cloruros y sulfuros dentro del área corroída.

Las técnicas de intemperismo acelerado se emplearon para evaluar el deterioro de la superficie del metal en ambientes corrosivos controlados, lo que permitió proponer mecanismos para dicho comportamiento de deterioro. Los principales patrones de degradación más comunes fueron manchas de sulfato de plata al igual que la formación de AgCl en la superficie reflectante. Otros defectos fueron el desprendimiento de la superficie reflectante del sustrato polimérico, ampollas y agujeros. Se demostró que la degradación de la superficie reflectante dio lugar a la aparición de mecanismos de adsorción y propagación.

Las pruebas de intemperismo acelerado en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M y NaCl 5% conducen a la falla del rendimiento óptico de las superficies reflectantes de primera superficie, es decir las recubiertas con SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la disminución de la reflectancia no es tan significativa, en comparación con las superficies reflectantes sin recubrimiento donde se observó una importante pérdida de reflectancia después de la exposición y que fue causada por el desarrollo de manchas de sulfato y cloruro de plata los cuales fueron causantes de la dispersión de la luz.

Los defectos principales revelaron un mecanismo de degradación, similar al mecanismo de crecimiento de AgCl, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Ag<sub>2</sub>S a través de la capa de protección, pero que involucra diferentes caminos que pasan a través de la capa de protección y permiten que los iones de Cl y S ingresen a la capa de plata. Se propuso que estas vías eran de origen microestructural

y podrían corresponder a los límites intergranulares fusionados de forma incompleta de la capa de protección.

Después de las pruebas de intemperismo ambiental y acelerado el porcentaje de reflectancia disminuyó en un intervalo de 60%-70% en superficies sin recubrimiento y hasta un 50 % en las superficies con recubrimiento de protección, sin embargo, el recubrimiento de pintura (segunda superficie) ejerce una mayor protección.

A partir de las investigaciones con DRX y XPS, se pudo establecer que los principales productos de corrosión que se formaron fueron  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$ , entre otros, en las muestras en los diferentes tipos de atmósferas corrosivas. En la atmósfera ambiental el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$  son probablemente los principales estimuladores de la corrosión atmosférica de la plata, los cuales son los causantes del deslustre de estas superficies. Como se esperaba, las superficies reflectantes sin una capa de protección experimentaron una corrosión significativa, lo que redujo notablemente la reflectancia y aumentó la dispersión. Las superficies con recubrimiento particulado de  $\text{SiO}_2$  mostraron una protección limitada y las superficies reflectantes con el recubrimiento de pintura mostraron una resistencia mejorada a la corrosión.

De acuerdo con los resultados de los parámetros de corrosión que se obtuvieron por medio de técnicas electroquímicas, se puede concluir que:

La técnica de curvas de polarización dio evidencia que el recubrimiento con mayor resistencia a la corrosión fue el de pintura, presentando valores más bajos de velocidad de corrosión. Los diagramas de Nyquist muestran que en todos los casos hay una clara reducción en el tamaño del semicírculo con respecto al tiempo de exposición, lo que indica una disminución de la resistencia del recubrimiento. Sin embargo, la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga obtenida en el recubrimiento de pintura en ambos medios fue superior a la del recubrimiento de  $\text{SiO}_2$ , lo que permite considerar que la tasa de corrosión de este recubrimiento es menor, por lo que se puede atribuir a una mejor eficiencia del recubrimiento. De acuerdo con los dos tipos de recubrimientos evaluados se puede observar que el  $\text{SiO}_2$  proporciona una protección moderada contra la corrosión en comparación con el recubrimiento de pintura.

Los resultados obtenidos sobre la correlación existente entre los parámetros electrónicos y morfológicos de la superficie durante el proceso de corrosión permiten concluir que:

El tiempo de exposición a las diferentes atmósferas corrosivas fue un factor importante en la rugosidad de la superficie y la función trabajo. Con un aumento del tiempo de exposición, la función trabajo fue disminuyendo. La topografía de la superficie tiene un impacto significativo en la caracterización electrónica de la superficie y la resistencia a la corrosión de las superficies reflectantes evaluadas. El cambio de la función trabajo no solo está asociado con la rugosidad de la superficie, sino que también está relacionado con las capas de corrosión que se forman.

La velocidad de corrosión de las superficies estudiadas aumentó con un aumento en la rugosidad de la superficie, mientras que la función trabajo electrónica fue disminuyendo para la mayoría de los casos. Una función trabajo baja indica una alta actividad de electrones y una alta concentración de defectos en la superficie, en consecuencia, podría acelerar significativamente la degradación de la película metálica lo que conduce a una baja resistencia a la corrosión.

Las reacciones de adsorción y desorción de átomos y moléculas en una superficie sólida son los fenómenos principales que conducen a un cambio en la función de trabajo. Para una superficie metálica reflectante cuando es expuesta al ambiente, este tipo de reacciones produce manchas y degradación del material y posteriormente estas imperfecciones causan la dispersión de la luz lo que conduce a una disminución en el porcentaje de reflectividad como se observó en los gráficos correspondientes a la correlación de los valores de función trabajo con el porcentaje de reflectancia, ambos valores fueron disminuyendo con el aumento del tiempo de exposición de las superficies.

Los hallazgos obtenidos en este trabajo son de importancia científica y práctica. Los efectos de las características de los electrones sobre el comportamiento de la corrosión apenas se consideran hasta ahora en superficies reflectantes para aplicaciones ópticas. La función trabajo está estrechamente relacionada con la actividad electrónica e indica la reactividad química intrínseca de los metales.



Este estudio demuestra que la nobleza intrínseca de un metal está determinada en última instancia por su estabilidad electrónica, reflejada por la función trabajo y que la correlación entre la morfología, la función trabajo y el comportamiento de corrosión proporciona una estrategia disponible para ajustar de manera controlable el comportamiento de corrosión de superficies reflectantes de plata, sin embargo debe hacerse uso de nuevos métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas (por ejemplo, aleaciones más resistentes, modificación de la superficie, recubrimientos de protección más efectivos, etc.).

## 10. PERSPECTIVAS

1. Mejorar la estabilidad química de recubrimientos para superficies reflectantes (vida útil del recubrimiento).
2. Estudio del efecto UV en el recubrimiento de pintura expuesta a intemperismo ambiental.
3. Estudio del comportamiento de la absorción en las superficies reflectantes además incluir otras longitudes de onda en los espectros de reflectancia.
4. Desarrollar un modelo para correlacionar los valores obtenidos de la función trabajo vs. rugosidad de la superficie, ya que de acuerdo con los valores experimentales obtenidos la función trabajo de una superficie rugosa no puede ser homogénea.
5. Colocación de capas continuas que formen barreras físicas sin porosidad del recubrimiento particulado de  $\text{SiO}_2$ . Esto se logrará con ajuste en los parámetros de proceso en un sistema automatizado que permitirá además homogeneidad en grandes áreas y reproducibilidad.

## 11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IEA. (2014). Technology roadmap: solar thermal electricity. <https://webstore.iea.org/technology-roadmap-solar-thermal-electricity-2014>, Accessed 10th Jun 2019
2. Jamali, H. (2019). Investigation and review of mirrors reflectance in parabolic trough solar collectors (PTSCs). *Energy Reports* 5: 145-158.
3. Protermosolar. (2018). [www.protermosolar.es](http://www.protermosolar.es), Accessed 10th Jun 2019
4. García-Segura, A. Fernández-García, A. Ariza, M.J. Sutter, F. Valenzuela, L. (2016). Durability studies of solar reflectors: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 62: 453-467
5. Schissel, P. Czanderna, A.W. (1980). Reactions at the silver/polymer interface: a review. *Sol. Energy Mater.*, 3: 225-245.
6. García-Segura, A. Fernández García, A. Ariza, M.J. Sutter, F. Diamantino, T.C. Martínez-Arcos, L. Reche-Navarro, T.J. Valenzuela, L. (2019). Influence of gaseous pollutants and their synergistic effects on the aging of reflector materials for concentrating solar thermal technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 200, 109955.
7. Xu, Y.J. Cai, Q.W. Yang, X.X. Zuo, Y.Z. Song, H. Liu, Z.M. Hang, Y.P. (2012). Preparation of novel SiO<sub>2</sub> protected Ag thin films with high reflectivity by magnetron sputtering for solar front reflectors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 107: 316–321
8. Sutter, F. Ziegler, S. Schmücker, M. Heller, P. Pitz-Paal R. (2012). Modelling of optical durability of enhanced aluminum solar reflectors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 107: 37-45.
9. Folgner, K.A. (2016). Environmental Durability of Silver Mirrors with Nanostructured Protective Coatings. M Sc thesis. University of California.
10. García-Segura, A. Fernández-García, A. Ariza, M.J. Sutter, F. Valenzuela, L. (2018). Effects of reduced sulphur atmospheres on reflector materials for concentrating solar thermal applications. *Corros. Sci.* 133: 78-93.
11. García-Segura, A. Fernández-García, A. Buendía-Martínez, F. Ariza, M.J. Sutter, F. Valenzuela L. (2018). Durability studies of solar reflectors for concentrating solar thermal technologies under corrosive sulfurous atmospheres. *Sustainability*. 10: 3008.
12. García-Segura, A. Fernández-García, A. Ariza, M.J. Sutter, F. Valenzuela, L. (2018). Degradation of concentrating solar thermal reflectors in acid rain atmospheres. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 186: 92-104.
13. Chudnovsky, B.H. (2002). Degradation of power contacts in industrial atmosphere: silver corrosion and whiskers. *Proceedings of the Forty-Eighth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. 1-22
14. Fernández-García, A. Díaz-Franco, R. Martínez-Arcos, L. Wette, J. (2014). Study of the effect of acid atmospheres in solar reflectors durability under accelerated aging conditions. *Energy Procedia*, 49: 1682-1691.

15. Vernon, W.H.J. (1931). A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part I.-The corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulphur dioxide in air of various relative humidities. *Trans. Faraday Soc.*, 27: 255-277.
16. Kleber, C. Hilfrich, U. Schreiner, M. (2007). In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 253:3712-3721
17. Morcillo, M. Chico, B. De La Fuente, D. Simancas, J. (2011). Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-American testing network. *Int. J. Corros.*, 2012:1-24. doi:10.1155/2012/824365
18. Kim, H. (2003). Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H<sub>2</sub>S and 1.2 ppm NO<sub>2</sub>. *Mater. Corros.*, 54: 243-250.
19. Purohit, I. Purohit, P. Shekhar, S. (2013). Evaluating the potential of concentrating solar power generation in India. *Energy Policy*. 62:157–75.
20. Devabhaktuni, V. Alam, M. Reddy Depuru, S. S. Green II. R. Nims, D. Near, C. (2013). Solar energy trends and enabling technologies. *Renew Sustain Energy Rev.* 19:555–64.
21. Chu, Y. (2011). Review and comparison of different solar energy technologies. *Research Associate Global Energy Network Institute (GENI)*. 619: 595-0139.
22. Qu, W. Xing, X. Cao, Y. Liu, T. Hong, H. Jin, H. (2020). A concentrating solar power system integrated photovoltaic and mid-temperature solar thermochemical processes. *Applied Energy*, 262, 114421. doi:10.1016/j.apenergy.2019.114421.
23. International Energy Agency. (2011). Solar energy perspectives: executive summary. Available from (<http://www.iea.org/Textbase/npsum/solar2011SUM.pdf>) [retrieved 04.02.14].
24. BP Energy Outlook 2019 edition. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>
25. Márquez, FPG. Karyotakis, A. Papaelias, M. (2018). *Renewable energies: business outlook 2050*. Springer.
26. International Renewable Energy Agency (IRENA). [www.irena.org](http://www.irena.org), Accessed date: 10 Mayo 2020.
27. Fernández-García, A. Zarza, E. Valenzuela, L. Pérez, M. (2010). Parabolic-trough solar collectors and their applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 1695–1721. doi:10.1016/j.rser.2010.03.012
28. Meier, A. Steinfeld, A. (2013). *Solar Energy in Thermochemical Processing*. In: Richter C., Lincot D., Gueymard C.A. (eds) *Solar Energy*. Springer, New York, NY
29. Fahrenbruch, A. Bube, R. (2012). *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. Elsevier Science.
30. Goetzberger, A. Hoffmann, VU. (2005). *Photovoltaic solar energy generation*. Berlin Heidelberg: Springer.

31. Armaroli, N. Balzani, V. (2016). Solar electricity and solar fuels: status and perspectives in the context of the energy transition. *Chem–A Eur J.* 22: 32–57.
32. Isravel, R.S. Saravanan, S. Vijayan, V. (2019). A review of material and coatings in solar collectors. *Materials Today: Proceedings.* doi:10.1016/j.matpr.2019.06.644.
33. Khan, J. Arsalan, M.H. (2016). Solar power technologies for sustainable electricity generation – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 55, 414–425. doi:10.1016/j.rser.2015.10.135
34. Atkinson, C. Sansom, C. L. Almond, H. J. Shaw, C. P. (2015). Coatings for concentrating solar systems– A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 45, 113–122. doi:10.1016/j.rser.2015.01.015
35. Peinado Gonzalo, A. Pliego Marugán, A. García Márquez, F. P. (2019). A review of the application performances of concentrated solar power systems. *Applied Energy,* 255, 113893. doi:10.1016/j.apenergy.2019.113893.
36. Ali Abaza, M. El-Maghlany, W. M. Hassab, M. Abulfotuh, F. (2020). 10 MW Concentrated Solar Power (CSP) plant operated by 100% solar energy: Sizing and techno-economic optimization. *Alexandria Engineering Journal.* 59, 39–47
37. Desideri, U. Zepparelli, F. Morettini, V. Garroni, E. (2013). Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: technical and environmental evaluations. *Appl Energy.* 102:765–84.
38. Hecht, E. Ganesan, AR. (2008). *Optics.* 4th ed. India: Dorling Kindersley.
39. Kennedy, CE. (2007). Advances in concentrating solar power collectors: mirror and solar selective coatings. In: *Proceedings of the Fall Technical Conference, Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators (AIMCAL),* 7–10, Scottsdale, AZ: NREL.
40. Eccher, M. Turrini, S. Salemi, A. Bettonte, M. Miotello, A. Brusa, R. S. (2013). Construction method and optical characterization of parabolic solar modules for concentration systems. *Solar Energy,* 94, 19–27.
41. Czanderna, A. Masterson, K. Thomas, T. M. (1985). *Silver/Glass Mirrors for Solar Thermal Systems,* Colorado: Solar Energy Research Institute.
42. Brogren, M. A. Helgesson, B. Karlsson, J. Nilsson, A. Roos. (2004). Optical properties, durability, and system aspects of a new aluminium-polymer-laminated steel reflector for solar concentrators. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 82: 387–412.
43. Duffie, J.A. (1962). New materials in solar energy utilization. *Sol. Energy.* 6 (3): 114–118.
44. Bethea, R.M, Collier, E.G. Reichert, J.D. (1983). Dust Storm Simulation for Accelerated Life Testing of Solar Collector Mirrors. *J. Sol. Energy Eng.* 105 (3): 329–35.
45. Kutscher, Mehos, C. M. Turchi, C. Glatzmaier, G. Moss, T. (2010). *Line-Focus Solar Power Plant Cost Reduction Plan.* National Renewable Energy Laboratory.

46. Kolb G, Ho, C. Mancini, T. Gary, J. (2011). Power tower technology roadmap and cost reduction plan. United States. doi:10.2172/1011644.
47. Kennedy, C. E. Terwilliger, K. (2005). Optical Durability of Candidate Solar Reflectors. *Journal of Solar Energy Engineering*, 127(2), 262.
48. Alder, F. A. Charrault, E. Zuber, K. Fabretto, M. Patil, A. Murphy, P. Llusca, M. (2020). Fabrication of robust solar mirrors on polymeric substrates by physical vapor deposition technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 209, 110476. doi:10.1016/j.solmat.2020.110476.
49. James, R. A. Stapleton, A. J. Hughes, A. Charrault, E. Zuber, K. Switalska, E. Drew Evans, Peter Murphy, Llusca, M. (2018). Metallic Adhesive Layers for Ag-Based First Surface Mirrors. *Advanced Engineering Materials*, 20(7), 1800106. doi:10.1002/adem.201800106
50. Sutter, F. Fernández-García, A. Heller, P. Anderson, K. Wilson, G. Schmücker, M. Marvig, P. (2015). Durability Testing of Silvered-Glass Mirrors. *Energy Procedia*, 69, 1568–1577.
51. Múgica-Vidal, R. Alba-Elías, F. Sainz-García, E. Pantoja-Ruiz, M. (2017). Atmospheric pressure air plasma treatment of glass substrates for improved silver/glass adhesion in solar mirrors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169, 287–296. doi:10.1016/j.solmat.2017.05.034.
52. Sutter, F. Fernández-García, A. Wette, J. Reche-Navarro, T. J. Martínez-Arcos, L. (2019). Acceptance criteria for accelerated aging testing of silvered-glass mirrors for concentrated solar power technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.193, 361-371.
53. Czanderna, A. W. Schissel, P. (1986). Specularity and stability of silvered polymers. *Solar Energy Materials*, 14(3-5), 341–356. doi:10.1016/0165-1633(86)90057-2.
54. Susemihl, I. Schissel, P. (1987). Specular reflectance properties of silvered polymer materials. *Solar Energy Materials*, 16(5), 403–421. doi:10.1016/0165-1633(87)90034-7.
55. Schissel, P. Neidlinger, H. Czanderna, A. (1987). Silvered polymer reflectors. *Energy*, 12(3-4), 197–202. doi:10.1016/0360-5442(87)90077-6
56. Hass, G. (1982). Reflectance and preparation of front-surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared. *Journal of the Optical Society of America*, 72(1), 27. doi:10.1364/josa.72.000027
57. Limam, E. Maurice, V. Seyeux, A. Zanna, S. Klein, L. H. Chauveau, G., ... Marcus, P. (2018). Local Degradation Mechanisms by Tarnishing of Protected Silver Mirror Layers Studied by Combined Surface Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(2), 578–586. doi:10.1021/acs.jpcc.7b05015
58. Graedel, T. E. (1992). Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7), 1963. doi:10.1149/1.2221162
59. Heusler, K. E. Landolt, D. Trasatti, S. (1989). Electrochemical corrosion nomenclature. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 274(1-2), 345–348. doi:10.1016/0022-

60. Trethewey, K.R. Chamberlain, J. (1995). *Corrosion for Students of Science and Engineering*, 3rd Ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
61. Shaw, B.A. Kelly, R.G. (2006). What is corrosion? *Electrochem. Soc. Interface* 15, 24–26.
62. Pedferri, P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*. Springer Nature Switzerland AG. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97625-9>
63. Landolt, D. (2007). *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*; CRC Press: Boca Raton, FL.
64. Yano, S. Wang, M. Ichikawa. (2006). Porous film and process for producing the same. T. U.S. Patent 7153566.
65. Ahmad, Z. (2006). ATMOSPHERIC CORROSION. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 550–575. doi:10.1016/b978-075065924-6/50011-8
66. Dean, S. W. (2001). Natural Atmospheres: Corrosion. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 5930–5938. doi:10.1016/b0-08-043152-6/01033-0
67. Speight, J. G. (2014). Corrosion. *Oil and Gas Corrosion Prevention*, 1.
68. Vargel, C. (2004). The Parameters of Atmospheric Corrosion. *Corrosion of Aluminium*, 241–257. doi:10.1016/b978-008044495-6/50018-5
69. Yoon, Y. Angel, J. D. Hansen, D. C. (2016). Atmospheric Corrosion of Silver in Outdoor Environments and Modified Accelerated Corrosion Chambers. *CORROSION*, 72(11), 1424–1432. doi:10.5006/2079.
70. Vargel, C. (2020). Chapter H.2 - The parameters of atmospheric corrosion. *Corrosion of Aluminium (Second Edition)*. 545-560. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00040-5>.
71. Lemon, C. E. (2012). *Atmospheric Corrosion of Silver Investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ph.D. Ohio State University.
72. Leygraf, C. Odnevall, I. Graedel, T. (2016). *Atmospheric Corrosion, Second Edition*, John Wiley & Sons, New York.
73. Kleber, C. Weissenrieder, J. Schreiner, M. Leygraf, C. (2002). Comparison of the early stages of corrosion of copper and iron investigated by in situ TM-AFM. *Applied Surface Science*, 193(1-4), 245–253. doi:10.1016/s0169-4332(02)00491-9.
74. Wiesinger, R. Kleber, C. Frank, J. Schreiner, M. (2009). A New Experimental Setup for in Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy Studies of Atmospheric Corrosion on Metal Surfaces considering the Influence of Ultraviolet Light. *Applied Spectroscopy*, 63(4), 465–470. doi:10.1366/000370209787944271
75. Limam, E. Maurice, V. Seyeux, A. Zanna, S. Klein, L. H. Chauveau, G. ... Marcus, P. (2018). Role of SiC substrate surface on local tarnishing of deposited silver mirror stacks. *Applied Surface Science*, 436, 1147–1156. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.170

76. Sanders, C. E. Verreault, D. Frankel, G. S. Allen, H. C. (2015). The Role of Sulfur in the Atmospheric Corrosion of Silver. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(12), 630–637. doi:10.1149/2.0051512jes
77. Wiesinger, R. Kleber, Ch. Schreiner, M. (2010). Surface and interface analytics as a tool in atmospheric corrosion research. *Global Journal of Physical Chemistry*. 1: 59-78
78. Graedel, T.E. Franey, J.P. Gualtieri, G.J. Kammlott, G.W. Malm, D.L. (1985). On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and OCS. *Corrosion Science*. 25, 1163-1180.
79. Folgner, K. A. Chu, C.T. Lingley, Z. R. Kim, H. I. Yang, J.-M. Barrie, J. D. (2016). Environmental durability of protected silver mirrors prepared by plasma beam sputtering. *Applied Optics*, 56(4), C75. doi:10.1364/ao.56.000c75
80. Hatchett, D. W. Gao, X. Catron, S. W. White, H. S. (1996). Electrochemistry of Sulfur Adlayers on Ag (111). Evidence for a Concentration- and Potential-Dependent Surface-Phase Transition. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(1), 331–338.
81. Hamilton, I. C. Woods, R. (1983). An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 13(6), 783–794. doi:10.1007/bf00615828.
82. Hepel, M. Bruckenstein, S. Tang, G. C. (1989). The formation and electroreduction of silver sulfide films at a silver metal electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 261(2), 389–400. doi:10.1016/0022-
83. Horányi, G. Vértes, G. (1986). Radiotracer study of the underpotential formation of a silver sulfide monolayer on silver electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 31(12), 1663–1665. doi:10.1016/0013-4686(86)87090-6.
84. Price, D. W. Warren, G. W. Drouven, B. (1986). The electrochemical behaviour of silver sulphide in sulphuric acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16(5), 719–731. doi:10.1007/bf01006925.
85. Kleber, C. Wiesinger, R. Schnöller, J. Hilfrich, U. Hutter, H. Schreiner, M. (2008). Initial oxidation of silver surfaces by S<sub>2</sub><sup>-</sup> and S<sub>4</sub><sup>+</sup> species. *Corrosion Science*, 50(4), 1112–1121.
86. Lee, J. I. Howard, S. M. Kellar, J. J. Han, K. N. Cross, W. (2001). Electrochemical interaction between silver and sulfur in sodium sulfide solutions. *Metall. Mater. Trans B*, 32(5), 895–901. doi:10.1007/s11663-001-0075-x.
87. Amor, Y. B. Sutter, E. Takenouti, H. Tribollet, B. Boinet, M. Faure, R. ... Durieu, G. (2014). Electrochemical study of the tarnish layer of silver deposited on glass. *Electrochimica Acta*, 131, 89–95. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.011
88. Nguyen Van Huong, C. Parsons, R. Marcus, P. Montes, S. Oudar, J. (1981). Electrochemical behaviour of silver and gold single-crystal surfaces covered with a monolayer of adsorbed sulphur. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 119(1), 137–148. doi:10.1016/s0022-0728(81)80129-5.



89. Birss, V. I. Wright, G. A. (1982). The potentiodynamic formation and reduction of a silver sulfide monolayer on a silver electrode in aqueous sulfide solutions. *Electrochimica Acta*, 27(1), 1–7.
90. Horváth, J. Hackl, L. (1965). Check of the potential/pH equilibrium diagrams of different metal-sulphur-water ternary systems by intermittent galvanostatic polarization method. *Corrosion Science*, 5(8), 525–538. doi:10.1016/s0010-
91. Raghy, S.M. El-Demerdash, M.F. (1989). Computation of EH-pH diagrams for M-S-H<sub>2</sub>O Systems: A new approach. *J. Electrochem. Soc.* 136 (12), 3647.
92. Kolbinger, E. Wagner, S. Gollhardt, A. Rämmer, O. Lang, K.-D. (2018). Corrosion behaviour of sintered silver under maritime environmental conditions. *Microelectronics Reliability*, 88-90, 715–720. doi:10.1016/j.microrel.2018.07.123
93. Ha, H. Payer, J. (2011). The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution. *Electrochimica Acta*, 56(7), 2781–2791. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.050
94. Leygraf, C. Wallinder, I.O. Tidblad, J. Graedel, T. (2016). APPENDIX I: THE ATMOSPHERIC CORROSION CHEMISTRY OF SILVER. In *Atmospheric Corrosion*. doi:10.1002/9781118762134.
95. Kurapati, R. Maurice, V. Seyeux, A. Klein, L. H. Mercier, D. Chauveau, G. ... Marcus, P. (2020). Advanced protection against environmental degradation of silver mirror stacks for space application. *Journal of Materials Science & Technology*. doi:10.1016/j.jmst.2020.01.019
96. Gil, H. Buitrago, C. P. Calderón, J. A. (2016). Atmospheric corrosion of copper and silver influenced by particulate matter. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(4), 1111–1119. doi:10.1007/s10008-
97. Zabarnick, S. Zelesnik, P. Whitacre, S. D. (1996). Silver Corrosion and Sulfur Detection Using a Quartz Crystal Microbalance with Silver Electrode Surfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(8), 2576–2580.
98. Trang, B. Yeung, M. Popple, D. C. Schriber, E. A. Brady, M. A. Kuykendall, T. R. Hohman, J. N. (2018). Tarnishing Silver Metal into Mithrene. *Journal of the American Chemical Society*. 140 (42), 13892–13903.
99. Diamantino, T. C. Gonçalves, R. Nunes, A. Páscoa, S. Carvalho, M. J. (2017). Durability of different selective solar absorber coatings in environments with different corrosivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166, 27–38. doi:10.1016/j.solmat.2017.03.004
100. Carlsson, B. Möller, K. Köhl, M. Heck, M., Brunold, S. Frei, U., ... Jorgensen, G. (2004). The applicability of accelerated life testing for assessment of service life of solar thermal components. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84(1-4), 255–
101. Lopez Martin, R. Cantos-Soto, M.E. Fernandez-Garcia, A. Alguacii-Algarrada, M. Sutter, F. (2012). Competitive examination of solar reflectors durability under accelerated aging. *SolarPaces conference*.

102. Cantos-Soto, M.E. Fernandez-Garcia, A. Matteudi, M. Ronnelid, M. Martinez-Arcos, L. (2012). Solar reflectors degradation caused by simulated solar radiation. SolarPaces conference.
103. Karim, M. Naamane, S. Delord, C. Bennouna, A. (2015). Study of the Surface Damage of Glass Reflectors Used in Concentrated Solar Power Plants. *Energy Procedia*, 69, 106–115. doi:10.1016/j.egypro.2015.03.013
104. Jacques, L. F. (2000). Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. *Progress in Polymer Science*, 25(9), 1337–1362. doi:10.1016/s0079-6700(00)00030-7
105. Mathieu, E. Laurent, J.-L. (1996). Comparison of two instruments for accelerated weathering tests on plasticized PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 51(1), 77–81. doi:10.1016/0141-3910(95)00198-0.
106. Baukh, V. Huinink, H.P. Adan, O.C.G. van der Ven, L.G.J. (2013). Natural versus accelerated weathering: Understanding water kinetics in bilayer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76(9), 1197–1202. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.029.
107. Brogren, M, Karlsson, B. Roos, A. Werner, A. (2004). Analysis of the Effects of Outdoor and Accelerated Ageing on the Optical Properties of Reflector Materials for Solar Energy Applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 82(4), 491-515.
108. Edfouf, Z. Guerguer, M. Raccurt, O. (2015). Glass and polymeric mirrors ageing under different Moroccan weathers, an application for CSP power plants. *Energy Procedia*. 69: 1508–1518.
109. Wypych, G. (2013). *Handbook of Material Weathering (6th Edition)*. ChemTec Publishing. Retrieved from. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHMWE0034/handbook-material-weathering/handbook-material-weathering>.
110. Yasakau, K. A. Ferreira, M. G. S. Zheludkevich, M. L. (2016). Sol-Gel Coatings with Nanocontainers of Corrosion Inhibitors for Active Corrosion Protection of Metallic Materials. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer International Publishing.
111. Barrie, J. D. Fuqua, P. D. Folgner, K. A. Chu, C.-T. (2010). Control of stress in protected silver mirrors prepared by plasma beam sputtering. *Applied Optics*, 50(9), C135. doi:10.1364/ao.50.00c135
112. Burge, D. K. Bennett, H. E. Ashley, E. J. (1973). Effect of Atmospheric Exposure on the Infrared Reflectance of Silvered Mirrors With and Without Protective Coatings. *Applied Optics*, 12(1), 42.
113. Almanza, R. Hernandez, P. Martinez, I. Mazari, M. (2009). Development and mean life of aluminum first-surface mirrors for solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. C* 93, 1647–1651.
114. Fedel, M. Zanella, C. Rossi, S. Deflorian, F. (2014). Corrosion protection of silver coated reflectors by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solar Energy*, 101, 167–175. doi:10.1016/j.solener.2013.11.038

115. Kolb, G. Jones, S. Donnelly, M. Gorman, D. Thomas, R. Davenport, R. (2007). Heliostat cost reduction study, SAND 2007–3293. Albuquerque: Sandia National Laboratories.
116. Jorgenson, J. Denholm, P. Mehos, M. Turchi, C. (2013). Estimating the performance and economic value of multiple concentrating solar power technologies in a production cost model. Golden ,Colorado: NREL; (NREL/TP-6A20-5845).
117. Sarver, T. Al-Qaraghuli, A. Kazmerski, L. L. (2013). A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 698–733. doi:10.1016/j.rser.2012.12.065.
118. Zhu, G. Kearney, D. Mehos, M. (2014). On characterization and measurement of average solar field mirror reflectance in utility-scale concentrating solar power plants. *Solar Energy*, 99, 185–202.
119. Nazeer, A. A. Madkour, M. (2018). Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 253, 11–22. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.027
120. Tracton, A.A. (2006). *Coatings Materials and Surface Coatings*, CRC Press, Florida.
121. Paussa, L. Guzman, L. Marin, E. Isomaki, N. Fedrizzi, L. (2011). Protection of silver surfaces against tarnishing by means of alumina/titania-nanolayers. *Surface and Coatings Technology*, 206(5), 976–980. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.101.
122. Hu, R.-G. Zhang, S. Bu, J.-F. Lin, C.-J. Song, G.-L. (2012). Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 73(2-3), 129–141.
123. Rammelt, U. Reinhard, G. (1992). Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. *Progress in Organic Coatings*, 21(2-3), 205–226.
124. Marcus, P. (Ed.). (2002). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. Boca Raton: CRC Press, <https://doi.org/10.1201/9780203909188>.
125. Grundmeier, G. Schmidt, W. Stratmann, M. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2515–2533.
126. Fragata, F. Salai, R. P. Amorim, C. Almeida, E. (2006). Compatibility and incompatibility in anticorrosive painting. *Progress in Organic Coatings*, 56(4), 257–268. doi:10.1016/j.porgcoat.2006.01.012
127. Haagen, H. Funke, W. (1975). Prediction of the corrosive protective properties of paint films by permeability data, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 58, 359–364.

128. Sørensen, P. A. Kiil, S. Dam-Johansen, K. Weinell, C. E. (2009). Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(2), 135–176. doi:10.1007/s11998-008-9144-2.
129. Popoola, A. Olorunniwo, O. Ige, O. (2014). Corrosion Resistance Through the Application of Anti- Corrosion Coatings. *Developments in Corrosion Protection*. doi:10.5772/57420
130. Choi, H. Kim, K. Y. Park, J. M. (2013). Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets. *Progress in Organic Coatings*, 76(10), 1316–1324.
131. Makhoulouf, A. S. H. (2014). Techniques for synthesizing and applying smart coatings for material protection. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, 56–74. doi:10.1533/9780857096883.1.56
132. Alrashed, M. M. Jana, S. Soucek, M. D. (2019). Corrosion performance of polyurethane hybrid coatings with encapsulated inhibitor. *Progress in Organic Coatings*, 130, 235–243. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.02.005
133. Buchheit, R. G. (2018). Corrosion Resistant Coatings and Paints. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 449–468. doi:10.1016/b978-0-323-52472-8.00022-8
134. García, M. A. Paje, S. E. Llopis, J. Villegas, M. A. *Cerámica y Vidrio de recubrimientos de sílice pura*. 641, 0–5.
135. Boentoro, T. W. Szyszka, B. (2013). Protective coatings for optical surfaces. *Optical Thin Films and Coatings*, 540 563. doi:10.1533/9780857097316.4.540.
136. Penkov, O.V. Khadem, M. Lim, W. (2015). A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing. *J Coat Technol Res* 12, 225–235. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9638-z>
137. Wang, C. Cheng, I.-C. Chen, J.-Z. (2015). Ultrafast Atmospheric-Pressure-Plasma-Jet Sintering of Nanoporous TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Composites with Features Defined by Screen-Printing. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(4),1.
138. Yang, S.-H. Liu, C.-H. Su, C.-H. Chen, H. (2009). Atmospheric-pressure plasma deposition of SiO<sub>x</sub> films for super-hydrophobic application. *Thin Solid Films*, 517(17), 5284–5287.
139. Fakhouri, H. Salem, D. B. Carton, O. Pulpytel, J. Arefi-Khonsari, F. (2014). Highly efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub> coatings deposited by open air atmospheric pressure plasma jet with aerosolized TTIP precursor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(26), 265301. doi:10.1088/0022-
140. Bornholdt, S. Wolter, M. Kersten, H. (2010). Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition. *The European Physical Journal D*, 60(3), 653–660. doi:10.1140/epjd/e2010-00245-x.

141. Kuo, Y.-L. Chang, K.-H. Chiu, C. (2017). Carbon-free SiO<sub>x</sub> ultrathin film using atmospheric pressure plasma jet for enhancing the corrosion resistance of magnesium alloys. *Vacuum*, 146, 8–10. doi:10.1016/j.vacuum.2017.09.028
142. Watts, J. F. Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. doi:10.1002/0470867930
143. Poisson, C. Hervais, V. Lacrampe, M. F. Krawczak, P. (2006). Optimization of PE/binder/PA extrusion blow-molded films. II. Adhesion properties improvement using binder/EVA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(1), 118–127.
144. Qin, R.-Y. Schreiber, H. P. (1999). Adhesion at partially restructured polymer surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 85–93. doi:10.1016/s0927-7757(99)00061-8
145. Wake, WC. (1982). *Adhesion and the formulation of adhesives*. 2nd ed. Essex: Applied Science Publishers Ltd.
146. Nazir, M. H. Khan, Z. A. Stokes, K. (2015). Optimisation of interface roughness and coating thickness to maximise coating–substrate adhesion – a failure prediction and reliability assessment modelling. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(14), 1415–1445.
147. Amberg, M. Kasdallah, C., Ritter, A. Hegemann, D. (2010). Influence of Residual Oils on the Adhesion of Metal Coatings to Textiles. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(1), 123–134.
148. Grace, J. M. Gerenser, L. J. (2003). Plasma Treatment of Polymers. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(3-4), 305–341. doi:10.1081/dis-120021793
149. Awaja, F. Gilbert, M. Kelly, G., Fox, B. Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 948–968. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007
150. Xiao, X. Qiu, X. Kong, D. Zhang, W., Liu, Y. Leng, J. (2016). Optically transparent high temperature shape memory polymers. *Soft Matter*, 12(11), 2894–2900. doi:10.1039/c5sm02703a.
151. Leosson, K. Ingason, A. S. Agnarsson, B. Kossoy, A. Olafsson, S. Gather, M. C. (2013). Ultra-thin gold films on transparent polymers. *Nanophotonics*, 2(1). doi:10.1515/nanoph-2012-0030.
152. Lindholm, J. Brink, A. Hupa, M. (2009). Cone Calorimeter – a Tool for Measuring Heat Release Rate.
153. Hofrichter, A., Bulkin, P. Drévillon, B. (2002). Plasma treatment of polycarbonate for improved adhesion. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(1), 245–250.
154. Jang, M. Park, C. K. Lee, N. Y. (2014). Modification of polycarbonate with hydrophilic/hydrophobic coatings for the fabrication of microdevices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 599–607.

155. Pijpers, A. Meier, R. J. (2001). Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3), 299–313. doi:10.1016/s0368-2048(01)00341-3
156. Schonhorn, H. (1969). *Adhesion: fundamentals and practice*. New York: Gordon and Breach.
157. Abenojar, J. Torregrosa-Coque, R. Martínez, M. A. Martín-Martínez, J. M. (2009). Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2173–2180. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.01.037
158. Seitz, V. Arzt, K. Mahnel, S. Rapp, C. Schwaminger, S. Hoffstetter, M. Wintermantel, E. (2016). Improvement of adhesion strength of self-adhesive silicone rubber on thermoplastic substrates – Comparison of an atmospheric pressure plasma jet (APPJ) and a Pyrosil® flame. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 66, 65–72.
159. Kinloch, A. J. (1982). *Surface analysis and pretreatment of plastics and metals*. D. M. Brewis (Editor). Applied Science, London 1982, £24, ISBN 0-35334-992-4, pp 268 + xvi. *Surface and Interface Analysis*, 4(6), ii–ii. doi:10.1002/sia.740040612.
160. Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker.
161. Kostov, K. G. Hamia, Y. A. A. Mota, R. P. dos Santos, A. L. R. Nascente, P. A. P. (2014). Treatment of polycarbonate by dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. *Journal of Physics: Conference Series*, 511, 012075. doi:10.1088/1742-6596/511/1/012075
162. Magdaleno-López, C., de Jesús Pérez-Bueno, J. (2020). Quantitative evaluation for the ASTM D4541-17/D7234 and ASTM D3359 adhesion norms with digital optical microscopy for surface modifications with Flame and APPJ. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102551. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.102551.
163. Bajpai, A. Sharma, R. (2020). Atmospheric pressure plasma jet: A complete tool for surface enhanced Raman spectroscopy substrates preparation. *Vacuum*, 172, 109033. doi:10.1016/j.vacuum.2019.109033
164. Sarikaya, I. Tahiyat, M. Harik, R. Farouk, T. Connell, J. (2020). Surface functionalization of AUTOMATED fiber placement manufactured composites by atmospheric pressure plasma jet. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102570. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.102570
165. Kelar, J. Shekargoftar, M. Krumpolec, R. Homola, T. (2018). Activation of polycarbonate (PC) surfaces by atmospheric pressure plasma in ambient air. *Polymer Testing*, 67, 428–434. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.027.
166. Morent, R. De Geyter, N. Desmet, T. Dubruel, P. Leys, C. (2011). Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review. *Plasma Processes and Polymers*, 8(3), 171–190.
167. Niaounakis, M. (2015). *Surface Treatment. Biopolymers: Processing and Products*, 303–326. doi:10.1016/b978-0-323-26698-7.00008-8.

168. Ebnesajjad, S. (2014). Material Surface Preparation Techniques. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, 95–138. doi:10.1016/b978-0-323-26435-8.00006-x
169. Farris, S. Pozzoli, S. Biagioni, P. Duó, L. Mancinelli, S. Piergiovanni, L. (2010). The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review. *Polymer*, 51(16), 3591–3605. doi:10.1016/j.polymer.2010.05.036
170. Williams, D. F. Abel, M.-L. Grant, E. Hrachova, J. Watts, J. F. (2015). Flame treatment of polypropylene: A study by electron and ion spectroscopies. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 63, 26–33. doi:10.1016/j.ijadhadh.2015.07.009
171. Sato, T. Ise, S. Horiuchi, S. Akiyama, H. Miyamae, T. (2019). Influences of low-temperature ambient pressure N<sub>2</sub> plasma and flame treatments on polypropylene surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 93, 102322. doi:10.1016/j.ijadhadh.2019.01.016
172. Strobel, M. Jones, V. Lyons, C. S. Ulsh, M. Kushner, M. J. Dorai, R. Branch, M. C. (2003). A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. *Plasmas and Polymers*, 8(1), 61–95. doi:10.1023/a:1022817909276
173. Glassman, I. Yetter, R. (2008). *Combustion* (4th ed.), Academic Press, San Diego, CA, USA.
174. Durand, N. Mariot, D. Améduri, B. Boutevin, B. Ganachaud, F. (2011). Tailored Covalent Grafting of Hexafluoropropylene Oxide Oligomers onto Silica Nanoparticles: Toward Thermally Stable, Hydrophobic, and Oleophobic Nanocomposites. *Langmuir*, 27(7), 4057–4067. doi:10.1021/la1048826.
175. Yuan, Y. Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. *Springer Series in Surface Sciences*, 3–34. doi:10.1007/978-3-642-34243-1\_1
176. Zissman, WA. (1977). Influence of constitution of adhesion. In: Skeist I, editor. *Handbook of adhesives*. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold.
177. Erbil, H. Y. (2006). *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing. 10.1002/9781444305401
178. Lüth, H. (2010) *Surface and Interface Physics: Its Definition and Importance*. In: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Graduate Texts in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg
179. Liz-Marzan, L.M. (2006). Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir* 22, 32-41. 10.1021/la0513353.
180. Vanacore, G. M. Fitzpatrick, A. W. P. Zewail, A. H. (2016). Four-dimensional electron microscopy: Ultrafast imaging, diffraction and spectroscopy in materials science and biology. *Nano Today*, 11(2), 228–249.
181. Li, W. Li, D. Y. (2006). Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. *Acta Materialia*, 54(2), 445–452.
182. Li, W. Li, D.Y. (2005). Variations of work function and corrosion behaviour of deformed copper surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 240, 388–395.



183. Rohwerder, M. Turcu, F. (2007). High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP). *Electrochimica Acta*, 53(2), 290–299. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.016.
184. Akbi, M. Bouchou, A. Ferhat-Taleb, M. (2014). Effects of surface treatments on photoelectric work function of silver–nickel alloys. *Vacuum*, 101, 257–266.
185. Xue, M. Xie, J. Li, W. Yang, C. Ai, Y. Wang, F. Ou, J. Yao, J. (2011). Dependence of electron work function of Al-Mg alloys on surface structures and relative humidity. *Physica B: Condensed Matter*, 406(22), 4240–4244.
186. Trasatti, S. (1971). Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. II. Potentials of zero charge and "electrochemical" work functions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 33(2), 351-378.
187. Li, W. Li, D. Y. (2005). On the correlation between surface roughness and work function in copper. *The Journal of Chemical Physics*, 122(6), 064708. doi:10.1063/1.1849135
188. Xue, M. Wu, H. Ou, J. Wang, F. Li, X. Li, W. Jiang, Z. (2012). On the correlation between surface morphology and electron work function of indium tin oxide. *Journal of Applied Physics*, 111(12), 123714. doi:10.1063/1.4730388
189. Li, W. Li, D. Y. (2002). Effects of dislocation on electron work function of metal surface. *Materials Science and Technology*, 18(9), 1057–1060.
190. Smoluchowski, R. (1941). Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. *Physical Review*, 60(9), 661–674. doi:10.1103/physrev.60.661.
191. Hanief, M. Wani, M. F. (2016). Effect of surface roughness on wear rate during running-in of En31-steel: Model and experimental validation. *Materials Letters*, 176, 91–93.
192. Song, G.-L. Haddad, D. (2011). The topography of magnetron sputter-deposited Mg–Ti alloy thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 548–552. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.10.018.
193. Yu, Y.-J. Zhao, Y. Ryu, S. Brus, L. E. Kim, K. S. Kim, P. (2009). Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. *Nano Letters*, 9(10), 3430–3434. doi:10.1021/nl901572a.
194. Yamashita, D. Ishizaki, A. (2016). In situ measurements of change in work function of Pt, Pd and Au surfaces during desorption of oxygen by using photoemission yield spectrometer in air. *Applied Surface Science*, 363, 240–244. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.018.
195. Lu, H. Liu, Z. Yan, X. Li, D. Parent, L. Tian, H. (2016). Electron work function—a promising guiding parameter for material design. *Scientific Reports*, 6(1).
196. Chelvayohan, M. Mee, C. H. B. (1982). Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(10), 2305–2312. doi:10.1088/0022-3719/15/10/029.



197. Xue, M. Xie, J. Li, W. Ou, J. Wang, F. Zhong, Z. (2012). Characterization of interfacial strength of dissimilar metallic joints using a scanning Kelvin probe. *Scripta Materialia*, 66(5), 265–268. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.11.006.
198. De Renzi, V. Rousseau, R. Marchetto, D. Biagi, R. Scandolo, S. del Pennino, U. (2005). Metal Work-Function Changes Induced by Organic Adsorbates: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Physical Review Letters*, 95(4). doi:10.1103/physrevlett.95.046804
199. Leung, T. C. Kao, C. L. Su, W. S. Feng, Y. J. Chan, C. T. (2003). Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Physical Review B*, 68(19). doi:10.1103/physrevb.68.195408.
200. Loppacher, C. (2011). *Electronic Properties of Metal/Organic Interfaces*. Springer Series in Surface Sciences, 221–241. doi:10.1007/978-3-642-22566-6\_11.
201. Lüth, H. (2010). *Adsorption on Solid Surfaces*. In: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Graduate Texts in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg
202. Papachristou C.J. (2020) *Distribution of Energy*. In: *Introduction to Electromagnetic Theory and the Physics of Conducting Solids*. Springer, Cham
203. Strasser, P. Ogasawara, H. (2008). *Surface Electrochemistry*. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, 397–455. doi:10.1016/b978-044452837-7.50007-1
204. Palasantzas, G. Backx, G. M. E. A. (2003). Self-affine roughness effects on the double-layer charge density and capacitance in the nonlinear regime. *The Journal of Chemical Physics*, 118(10), 4631–4635. doi:10.1063/1.1545092
205. Thomas, T.R. (1999). *Rough Surfaces*, Imperial College Press, London.
206. Ji, D.-P. Zhu, Q. Wang, S.-Q. (2016). Detailed first-principles studies on surface energy and work function of hexagonal metals. *Surface Science*, 651, 137–146. doi:10.1016/j.susc.2016.04.007.
207. Ashcroft, NW. Mermin, ND. (1976). *Solid State Physics*. New York (NY): Saunders College Publishing.
208. Li, J. F. Zheng, Z. Q. Li, S. C. Chen, W. J. Ren, W. D. Zhao, X. S. (2007). Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys. *Corrosion Science*, 49(6), 2436–2449.
209. Gu, J.-L. Shao, Y. Bu, H.-T. Jia, J.-L. Yao, K.-F. (2019). An abnormal correlation between electron work function and corrosion resistance in Ti-Zr-Be-(Ni/Fe) metallic glasses. *Corrosion Science*, 165, 108392. doi:10.1016/j.corsci.2019.108392.
210. Jiang, B. Guo, T. Peng, Q. Jiao, Z. Volinsky, A. A. Gao, L. ... Qiao, L. (2019). Proton irradiation effects on the electron work function, corrosion and hardness of austenitic stainless steel phases. *Corrosion Science*. 157, 498-507. doi:10.1016/j.corsci.2019.06.011.
- 211 Punburi, P. Tareelap, N. Srisukhumbowornchai, N. Euaruksakul, C. Yordsri, V. (2018). Correlation between electron work functions of multiphase Cu-8Mn-8Al and de-alloying

corrosion. *Applied Surface Science*, 439, 1040–1046.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.018>

212. Beierlein, T. Brütting, W. Riel, H. Haskal, E. Müller, P. Rieß, W. (2000). Kelvin probe investigations of metal work functions and correlation to device performance of organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 111-112, 295–297. doi:10.1016/s0379-6779(99)00450-6.
213. Xue, M. Xie, J. Li, W. Wang, F. Ou, J. Yang, C. ... Jiang, Z. (2012). Changes in surface morphology and work function caused by corrosion in aluminum alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(6), 781–787.
214. Huang, X. C. Lu, H. Li, D. Y. (2016). Understanding the corrosion behavior of isomorphous Cu–Ni alloy from its electron work function. *Materials Chemistry and Physics*, 173, 238–245. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.02.009.
215. Tribollet, B. Vivier, V. (2014). Physical and local electrochemical techniques for measuring corrosion rates of metals. *Understanding Biocorrosion*, 169–196.
216. Tait, W. S. (2018). *Electrochemical Corrosion Basics. Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 97–115. doi:10.1016/b978-0-323-52472-.
217. Popov, B. N. (2015). *Basics of Corrosion Measurements. Corrosion Engineering*, 181–237. doi:10.1016/b978-0-444-62722-3.00005-7
218. Hihara, L. H. (2015). *Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 1–15. doi:10.1016/b978-0-12-411467-8.00001-5
219. Papavinasam, S. (2008). *Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. Techniques for Corrosion Monitoring*, 49–85. doi:10.1533/9781845694050.1.49.
220. Silverman, D.C. (1986). *Primer on the AC Impedance Technique. In Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering. Ed. R. Baboian. Houston, TX: NACE. 73.*
221. Nishikata, A. Ichihara, Y. Tsuru, T. (1995). An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study. *Corrosion Science*. 37: 897–911.
222. Nishikata, A. Ichihara, Y. Tsuru, T. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer. *Electrochim. Acta*. 41: 1057–1062.
223. Li, C. Ma, Y. Li, Y. Wang, F. (2010). EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity. *Corrosion Science*. 52: 3677–3686.
224. Fuqua, P. Barrie, J. (1998). *Optical Properties and Corrosion Resistance of Durable Silver Coatings. MRS Proceedings*, 555, 85. doi:10.1557/PROC-555-85.
225. Bernard, M.C. Dauvergne, E. Evesque, M. Keddad, M. Takenouti, H. (2005). Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion. *Corrosion Science*. 47: 663-679.
226. Angelini, E. Grassini, S. Parvis, M. (2010). Silver artefacts: plasma deposition of SiO<sub>x</sub> protective layers and tarnishing evolution assessment. *Corrosion Eng. Sci. Tech*. 45 (5): 334-340.

227. Lakatos-Varsanyi, M. Furko, M. Pozman, T. (2011). Electrochemical impedance spectroscopy study on silver coated metallic implants. *Electrochim. Acta*, 56: 7787-7795.
228. Chu, C. Fuqua, P. D. Barrie, J. D. (2006). Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing. 45 (7): 1583-1593. <https://doi.org/10.1364/AO.45.001583>.
229. Gutiérrez, M. (2016). Recubrimientos multicapas de tipo orgánico/metal/cerámica para espejos solares de base polimérica flexible. Tesis doctoral. CIDETEQ, S.C. Querétaro, México.
230. Schäfer, J. Foest, R. Quade, A. Ohl, A. Weltmann, K.-D. (2008). Local deposition of SiO<sub>x</sub> plasma polymer films by a miniaturized atmospheric pressure plasma jet (APPJ). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), 194010. doi:10.1088/0022-3727/41/19/194010.
231. Morent, R. De Geyter, N. Van Vlierberghe, S. Dubruel, P. Leys, C. Schacht, E. (2009). Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 203(10-11), 1366–1372.
232. Scopece, P. Viaro, A. Sulcis, R. Kulyk, I. Patelli, A. Guglielmi, M. (2009). SiO<sub>x</sub>-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S705–S710. doi:10.1002/ppap.200931707.
233. A. D1654-08. (2016). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, ASTM Int.
234. A. B117-18. (2018). Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM Int.
235. ASTM G85-19, (2019). Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
236. ASTM D4541 – 17. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.
237. ASTM D7234 – 12. Standard Test Method for Pull-Off Adhesion Strength of Coatings on Concrete Using Portable Pull-Off Adhesion Testers.
238. ASTM D 3359-17. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test.
239. Mack, P. Nunney, T. Wolstenholme, J. (2011). K-Alpha: Mapping of the Work Function of a Damaged Solar Cell. Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK.
240. Chitvoranund, N. Jiemsirilers, S. Kashima, D. P. (2013). Effects of Surface Treatment on Adhesion of Silver Film on Glass Substrate Fabricated by Electroless Plating. *Advanced Materials Research*, 664, 566–573. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.664.566.
241. Lien, W.-F. Huang, P.-C. Tseng, S.-C. Cheng, C.-H. Lai, S.-M. Liaw, W.-C. (2012). Electroless silver plating on tetraethoxy silane-bridged fiber glass. *Applied Surface Science*, 258(7), 2246–2254. doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.059.

242. Homola, T. Matoušek, J. Kormunda, M. Wu, L. Y. L. Černák, M. (2013). Plasma Treatment of Glass Surfaces Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge in Ambient Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33(5), 881–894. doi:10.1007/s11090-013-9467-3
243. Noeske, M. Degenhardt, J. Strudthoff, S. Lommatzsch, U. (2004). Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(2), 171–177. doi:10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006.
244. Pulpytel, J. Kumar, V. Peng, P. Micheli, V. Laidani, N. Arefi-Khonsari, F. (2011). Deposition of Organosilicon Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet: Design, Analysis and Macroscopic Scaling Law of the Process. *Plasma Processes and Polymers*, 8(7), 664–675. doi:10.1002/ppap.201000121
245. Lommatzsch, U. Pasedag, D. Baalman, A. Ellinghorst, G. Wagner, H.-E. (2007). Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1), S1041–S1045. doi:10.1002/ppap.200732402.
246. Yañez, PAJ. Martinez, JMM. (2017). Surface modification and improved adhesion of wood-plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 77: 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.001>
247. Schwinde, S. Schürmann, M. Jobst, P. J. Kaiser, N. Tünnermann, A. (2015). Description of particle induced damage on protected silver coatings. *Applied Optics*, 54(16), 4966. doi:10.1364/ao.54.004966.
248. Xu, X. He, W. Wang, C. Wei, M. Li, B. (2017). SiN x thickness dependence of spectral properties and durability of protected-silver mirrors. *Surface and Coatings Technology*, 324, 175–181.
249. Syed. (2006). Atmospheric corrosion of materials. *EMI J Eng Res* 11(1):1–24
250. Wiesinger, R. Martina, I. Kleber, C. Schreiner, M. (2013). Influence of relative humidity and ozone on atmospheric silver corrosion. *Corrosion Science*, 77, 69–76. doi:10.1016/j.corsci.2013.07.028.
251. Koike, K. Shimada, K. Fukuda, S. (2009). Aggregation in thin-film silver: Induced by chlorine and inhibited by alloying with two dopants. *Corrosion Science*, 51(11), 2557–2564.
252. Krylova, V. Dukštienė, N. (2013). Synthesis and Characterization of Ag<sub>2</sub>S Layers Formed on Polypropylene. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–11.
253. Powell, C. J. (1995). Elemental binding energies for X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 89(2), 141–149. doi:10.1016/0169-4332(95)00027-5.
254. Hota, G. Idage, S. B. Khilar, K. C. (2007). Characterization of nano-sized CdS–Ag<sub>2</sub>S core-shell nanoparticles using XPS technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293(1-3), 5–12.

255. De la Fuente, D. Chico, B. Morcillo, M. (2006). A SEM/XPS/SKP study on the distribution of chlorides in contaminated rusty steel. *Corrosion Science*, 48(8), 2304–2316.
256. Wan, Y. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Sun, H. Zhang, K. (2015). Determination and Generation of the Corrosion Compounds on Silver Exposed to the Atmospheres. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2336 – 2354.
257. Leygraf, C. Graedel, T. (2000). *Atmospheric Corrosion*, Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, New York, 2000.
258. Liang, D. Allen, H. C. Frankel, G. S. Chen, Z. Y. Kelly, R. G. Wu, Y. Wyslouzil, B. E. (2010). Effects of Sodium Chloride Particles, Ozone, UV, and Relative Humidity on Atmospheric Corrosion of Silver. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(4), C146. doi:10.1149/1.3310812
259. Lin, H. Frankel, G. S. Abbott, W. H. (2013). Analysis of Ag Corrosion Products. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8), C345–C355.
260. Gil, H. Buitrago, C. P. Echavarría, A. (2015). Characterization of atmospheric corrosion products formed on silver in tropical-mountain environments. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(6), 1817–1825. doi:10.1007/s10008-015-2821-z.
261. Capelo, S. Homem, P. M. Cavaleiro, J. Fonseca, I. T. E. (2012). Linear sweep voltammetry: a cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(1), 223–234.
262. Franey, J. P. Kammlott, G. W. Graedel, T. E. (1985). The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corrosion Science*, 25(2), 133–143.
263. Correa, F. Caicedo, J.C. Aperador, W. Rincón, C.A. Bejarano, G. (2008). Corrosion resistance improvement of steel AISI 4140 by using a titanium/titanium nitride multilayer coating system. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.* 46.
264. Barati Darband, G. Aliofkhaeaei, M. Khorsand, S. Sokhanvar, S. Kaboli, A. (2018). Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arabian Journal of Chemistry*. 13, 1763-1802.
265. Zeng, C. Wang, W. Wu, W. (2001). Electrochemical impedance models for molten salt corrosion. *Corrosion Science*, 43(4), 787–801. doi:10.1016/s0010-
266. Bakic, G. M. Djukic, M. B. Rajicic, B. Zeravcic, V. S. Maslarevic, A. Milosevic, N. (2016). Oxidation behavior during prolonged service of boiler tubes made of 2.25Cr1Mo and 12Cr1Mo0.3V heat resistance steels. *Procedia Structural Integrity*, 2, 3647–3653.
267. Gao, S. Brown, B. Young, D. Singer, M. (2018). Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. *Corrosion Science*, 135, 167–176.
268. Behnamian, Y. Mostafaei, A. Kohandehghan, A. Zahiri, B. Zheng, W. Guzonas, D. ... Luo, J. L. (2017). Corrosion behavior of alloy 316L stainless steel after exposure to supercritical water at 500 °C for 20,000 h. *The Journal of Supercritical Fluids*, 127, 191–199.

269. Rakesh, N. Patil, B.V. Prakash, S. Mahanwar, A. (2012). Electrochemical Impedance Spectroscopy of Hybrid Epoxy Resin Emulsion Coatings. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2012. 11, 1012-1019.
270. Bierwagen, G. P. He, L. Li, J. Ellingson, L. Tallman, D. (2000). Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing. *Progress in Organic Coatings*, 39(1), 67–78.
271. Yin, S. B. Li, D. Y. (2005). Corrosion and corrosive wear of annealed, impact-fractured and slow bending-fractured surface layers of AISI 1045 steel in a 3.5% NaCl solution. *Wear*, 259 (1-6), 383–390.
272. Xue, M. Wang, S. Wu, K. Guo, J. Guo, Q. (2011). Surface Structural Evolution in Iron Oxide Thin Films. *Langmuir*, 27(1), 11–14.
273. Xue, M. S. Li, W. Wang, F. J. (2010). Effect of surface ZnO coatings on oxidation and thermal stability of zinc films. *Superlattices and Microstructures*, 48(2), 213–220. doi:10.1016/j.spmi.2010.05.016.
274. Xue, M. Wang, W. Wang, F. Ou, J. Li, C. Li, W. (2013). Understanding of the correlation between work function and surface morphology of metals and alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 1–5. doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.113.
275. Xue, M. Yao, Y. Ou, J. Wang, F. Qu, Y. Li, W. (2018). Effect of surface roughness on electron work function of AZ31 Mg alloy and their correlation. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 44–48. doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.007.
276. Persson, D. Axelsen, S. Zou, F. Thierry, D. (2001). Simultaneous In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Kelvin Probe Measurements during Atmospheric Corrosion. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(2), B7.
277. Williams, G. McMurray, H. N. Worsley, D. A. (2002). Cerium (III) Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Delamination Studied Using a Scanning Kelvin Probe Technique [Journal of The Electrochemical Society, 149, B154 (2002)]. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(6), L4.
278. Wang, J. Wang, S.-Q. (2014). Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study. *Surface Science*, 630, 216–224.

## GLOSARIO DE TÉRMINOS USADOS EN LA TESIS

<b>Termino</b>	<b>Significado</b>
Absortancia	Relación entre el flujo de radiación absorbida por una superficie y la radiación total que incide sobre ella.
Agujero de alfiler (pinhole en inglés)	El agujero de alfiler es un tipo de picadura, es una forma de corrosión localizada por la cual se producen cavidades en el material.
Carbón adventicio	Capa delgada de material carbonoso en la superficie de la mayoría de las muestras expuestas al aire. Incluso tiempos pequeños de exposición a la atmósfera pueden producir estas películas.
Clúster de argón	Iones de Argón que se puede usar para eliminar la contaminación de la superficie y limpiar o perfilar la profundidad de las muestras.
Correlación de fondo tipo Shirley	El fondo Shirley es un método de aproximación para determinar el fondo bajo un pico de XPS.
Dendrita	La dendrita tiende a ramificarse debido a la inestabilidad del material. La ramificación le da un carácter tipo árbol que es el origen del término dendritas.
Densidad de agujero	Volumen de las picaduras que provocan la corrosión en un metal.
Esfera integradora	Dispositivos construidos con materiales que generan superficies Lambertianas. Es decir, superficies que reflejan la luz de manera difusa.



Fisorción	La fisorción (o adsorción física) es una adsorción en la que las fuerzas involucradas son fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals), y que no implican un cambio significativo en los patrones orbitales electrónicos de las especies involucradas.
Función Gaussiana-Lorentziana	La mezcla de las funciones Lorentziana-Gaussiana permiten simular y ajustar perfiles de datos originados en equipos de medición tales como espectroscopías, cromatógrafos, difractómetros de rayos x, entre otros.
Hidrofilicidad	Es la capacidad que tiene un material de atraer el agua.
Hidrofobicidad	Es la capacidad que tiene un material de repeler el agua de su superficie.
Índice de refracción	El índice de refracción es un valor calculado a partir de la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la de un segundo medio de mayor densidad.
Intemperismo	Degradación de materiales a través del contacto con la atmosfera durante un periodo de tiempo.
Ionización	La ionización es el fenómeno químico o físico mediante el cual se producen iones, estos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra.
Permeabilidad	Volumen de un fluido de viscosidad unitaria que pasa a través de una sección transversal unitaria del medio en tiempo unitario bajo la acción de un gradiente de presión unitario.
Quimisorción	La quimisorción (o adsorción química) es una adsorción en la que las fuerzas involucradas son fuerzas de valencia del mismo



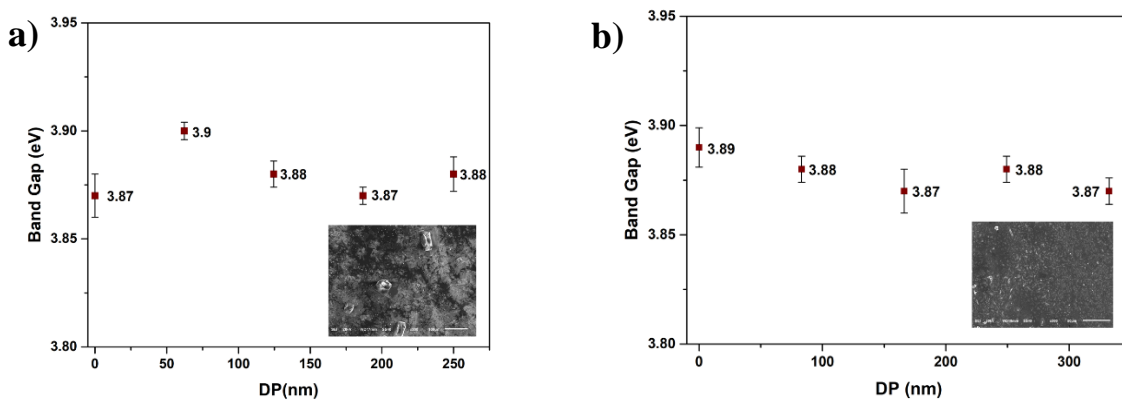
	tipo que las que operan en la formación de compuestos químicos.
Reflectancia	La reflectancia se define como la relación entre el flujo radiante reflejado desde la superficie o el cuerpo de un material ( $\Phi_r$ ) y el flujo radiante incidente ( $\Phi_i$ ). La reflectancia se denota por $\rho$ .
Transmitancia	La transmitancia se define como una relación entre la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ) y la cantidad de intensidad que pasa a través del objeto ( $I$ ). La transmitancia se denota como T.

## ANEXOS

En este apartado se presentan algunos resultados que se fueron obteniendo en el transcurso de la experimentación y, aunque presentan evidencia de las características de los materiales compuestos conformados, no fueron utilizados en el texto para el análisis y discusión.

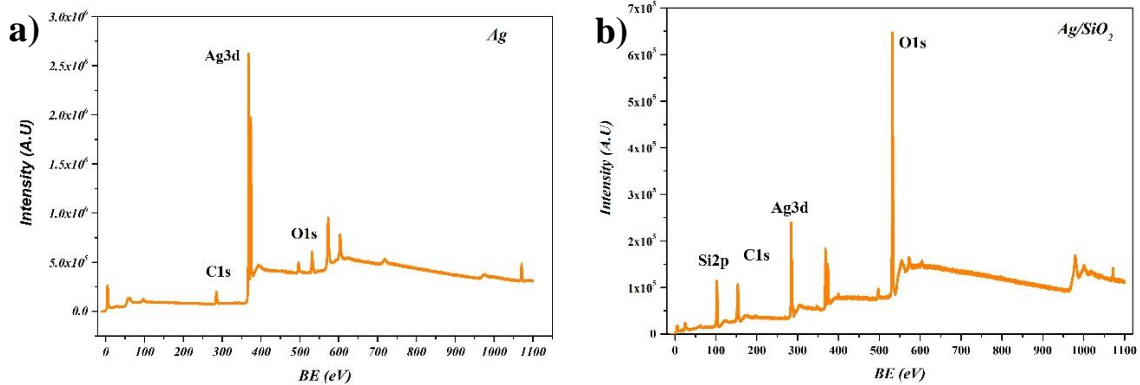
### 1. Cálculos de band gap

En la Figura 1 se observan los valores y el error estándar obtenidos del comportamiento del band gap de superficie de plata con recubrimiento de protección expuesta a ambiente acelerado de NaCl 5% (Figura 1a) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M (Figura 1b) a diferentes niveles de profundidad que van desde 0 nm hasta 250 nm.



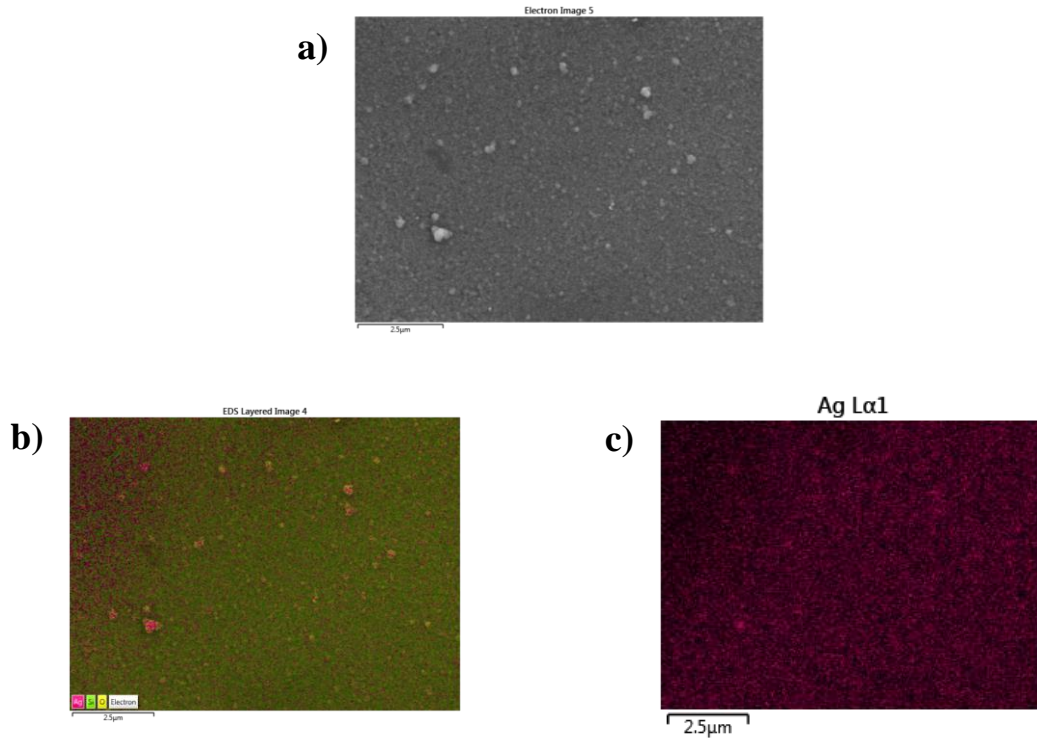
**Figura 1.** Valores de brecha prohibida a diferentes niveles de profundidad para superficies de Ag-recubrimiento expuesta a ambiente acelerado; a) NaCl 5% y b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

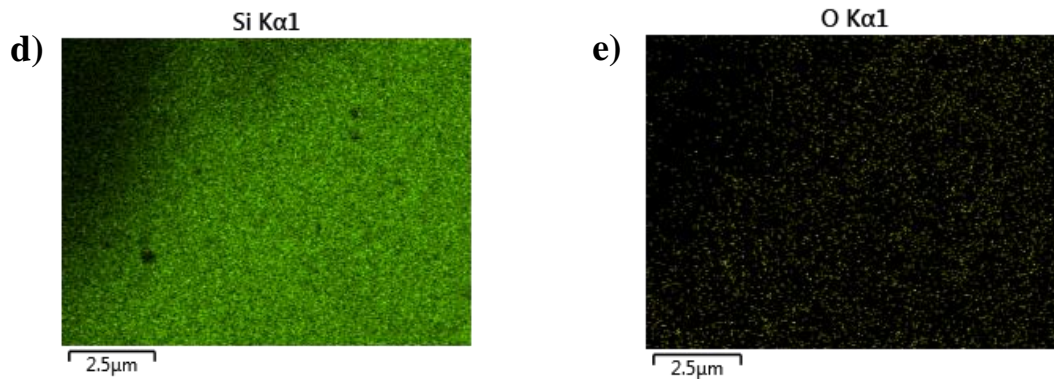
### 2. Espectros completos de XPS correspondientes a superficies limpias de Ag y Ag/SiO<sub>2</sub>.



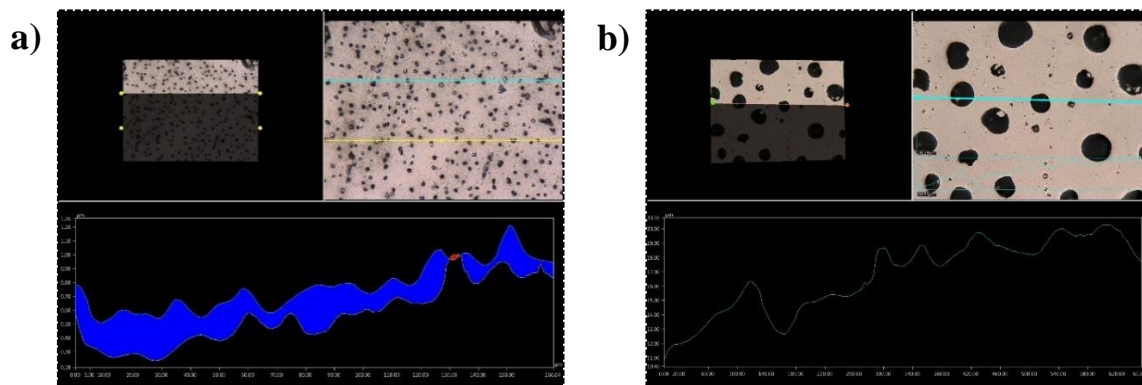
**Figura 2.** Espectros survey XPS de la superficie de plata: a) Ag3d limpia y b) Ag3d/SiO<sub>2</sub> limpia.

3. Imágenes de la morfología y mapeo elemental de la superficie por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

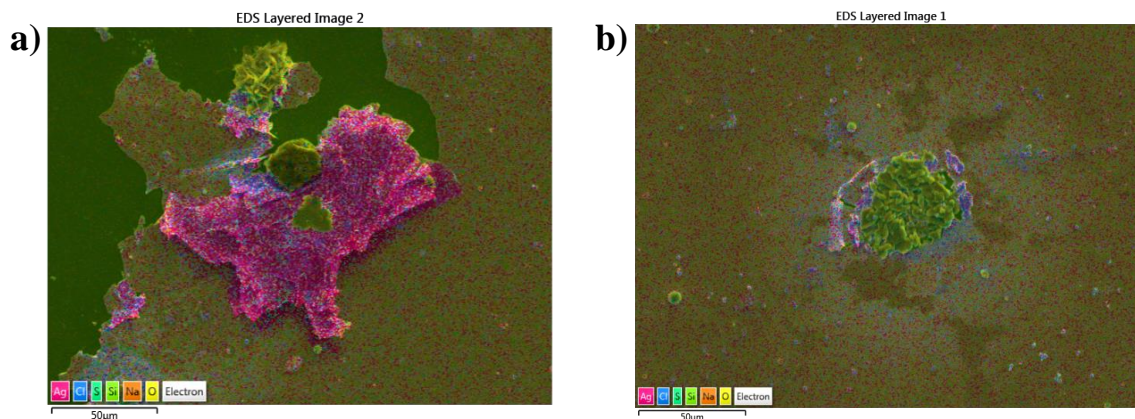




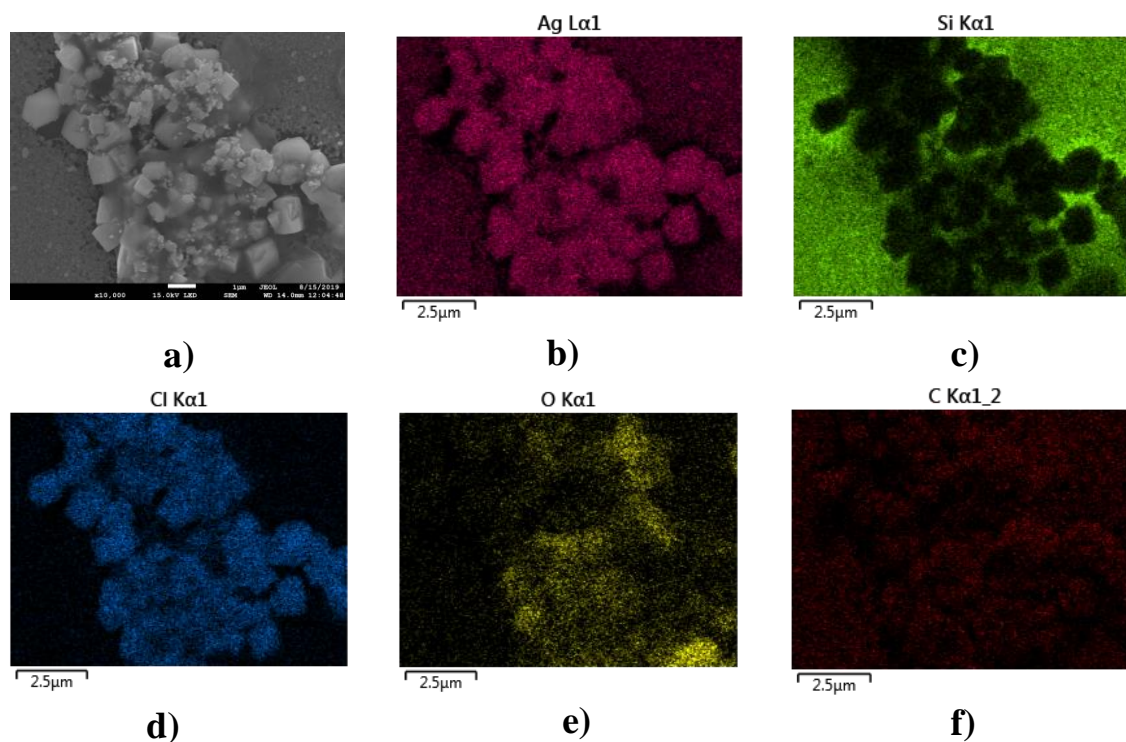
**Figura 3.** a) Morfología y mapeo elemental por EDX de una superficie de plata con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  limpia: b) mapeo multielemental, c) mapeo Ag, d) mapeo Si y e) mapeo O.



**Figura 4.** Perfil de la morfología por microscopía óptica de la superficie de plata expuesta a dos diferentes medios de corrosión: a)  $\text{NaCl}$  5% y b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M.



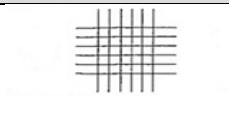

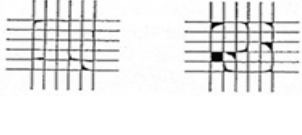
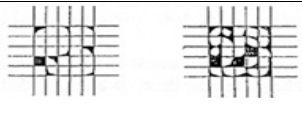
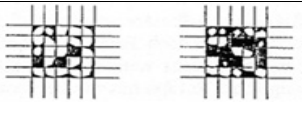
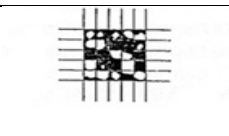
**Figura 5.** Mapeo multielemental por EDX de una superficie de plata con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  al ambiente.



**Figura 6.** a) Morfología y mapeo elemental correspondiente a una superficie de plata con recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  expuesta a  $\text{NaCl}$  5%: b) mapeo Ag, c) mapeo Si, d) mapeo Cl, e) mapeo O y f) mapeo C.

4. Clasificación de adherencia por el método de cinta scotch se realiza de acuerdo con la norma ASTM del método D-3359 (Tabla 1)

**Tabla 1.** Valores de clasificación de adherencia por el método de cinta scotch.

Clasificación	Porcentaje de área removida	Superficie del área de corte cruzado ocurrido por el desprendimiento en seis cortes paralelos y su rango de adhesión en porcentaje.
5B	0% Nada	
4B	Menos del 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	36-65%	
0B	Mayor al 65%	

5. Información de las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo.

#### 1. Curvas de polarización

El modelo que se utiliza para el proceso de corrosión supone que las velocidades de los procesos anódico y catódico están controladas por la cinética de la reacción de transferencia de electrones en la superficie del metal. Éste es generalmente el caso de las reacciones de



corrosión. Una reacción electroquímica bajo control cinético obedece la Ec. 1, la ecuación de Tafel [219].

$$I = I_0 e^{\frac{2.303(E-E_0)}{\beta}} \quad \text{Ec. 1}$$

En esta ecuación,  $I$  es la corriente resultante de la reacción;  $I_0$  es una constante dependiente de la reacción llamada corriente de intercambio;  $E$  es el potencial del electrodo;  $E_0$  es el potencial de equilibrio (constante para una reacción dada);  $\beta$  es la constante de Tafel de la reacción (constante para una reacción dada, con unidades de voltios/década).

La ecuación de Tafel describe el comportamiento de una reacción aislada. En un sistema de corrosión, tenemos dos reacciones opuestas: anódica y catódica. Las ecuaciones de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas en un sistema de corrosión se pueden combinar para generar la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 2).

$$I = I_{corr} \left[ e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right] \quad \text{Ec. 2}$$

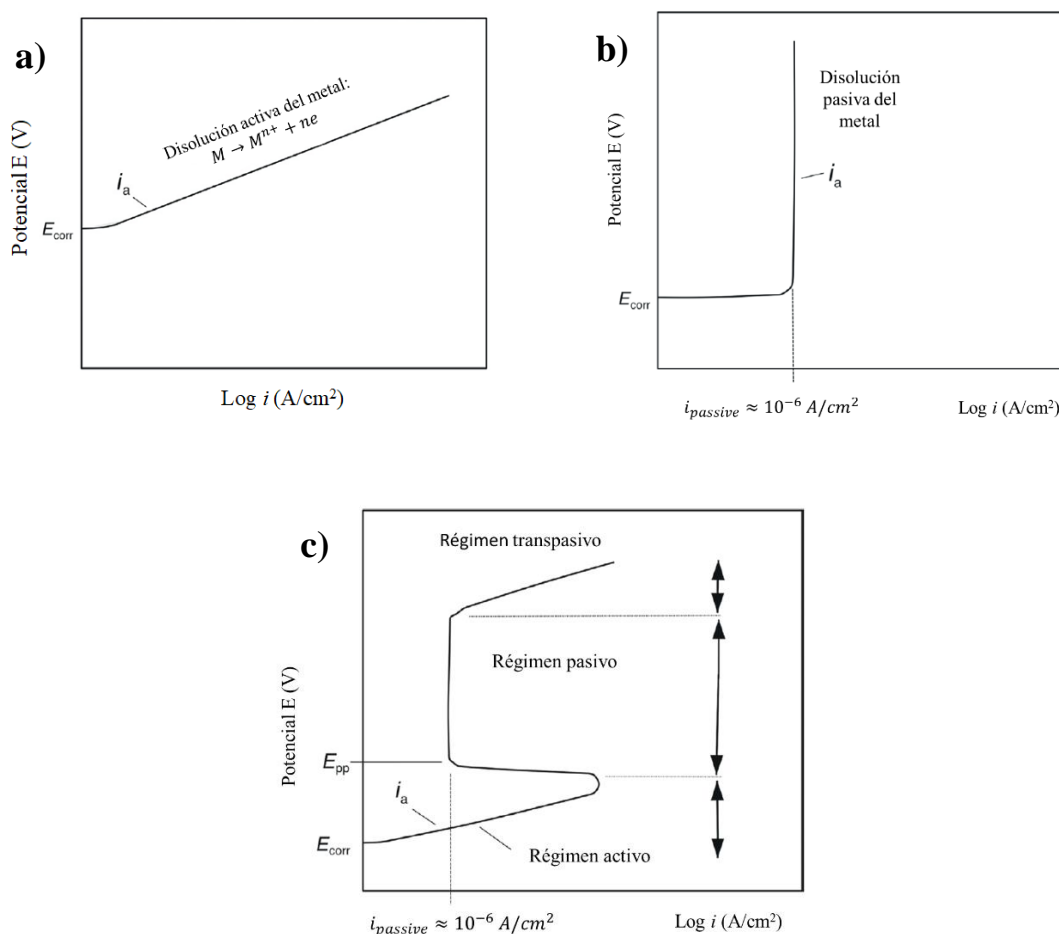
dónde

$I$  es la corriente medida desde la celda en amperes;  $I_{corr}$  es la corriente de corrosión en amperes;  $E$  es el potencial del electrodo;  $E_{corr}$  es el potencial de corrosión en voltios;  $\beta_a$  es la constante anódica de  $\beta$  Tafel en voltios/década;  $\beta_c$  es la constante catódica de  $\beta$  Tafel en voltio/ década.

Dependiendo del metal y el medio ambiente, los metales pueden tener un comportamiento electroquímico activo, pasivo o activo-pasivo. Los metales activos no forman películas pasivas protectoras y muestran corrientes anódicas crecientes (Figura 7a) a medida que aumenta el potencial por encima del circuito abierto o el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Los metales pasivos forman películas pasivas protectoras y tienen corrientes de disolución muy bajas (Figura 7b) a potenciales más positivos que  $E_{corr}$ .

Los metales activos-pasivos generalmente muestran regímenes activos, pasivos y transpasivos en el diagrama de polarización anódica (Figura 7c). En el régimen activo desde

$E_{\text{corr}}$  hasta el potencial pasivo primario (Epp), la velocidad de disolución del metal aumenta a medida que aumenta el potencial. En el régimen pasivo, se forma una película pasiva protectora de óxido en el metal a potenciales mayores que Epp, lo que hace que la corriente disminuya drásticamente. En el régimen transpasivo a potenciales más nobles, la corriente anódica aumenta nuevamente debido a la descomposición de la película pasiva que conduce a la disolución del metal o la evolución del oxígeno [218].



**Figura 7.** a) Disolución activa del metal debido a la falta de la formación de una capa de óxido, b) disolución pasiva de un metal debido a la formación de una capa de óxido y c) disolución activa-pasiva con régimen transpasivo [218].

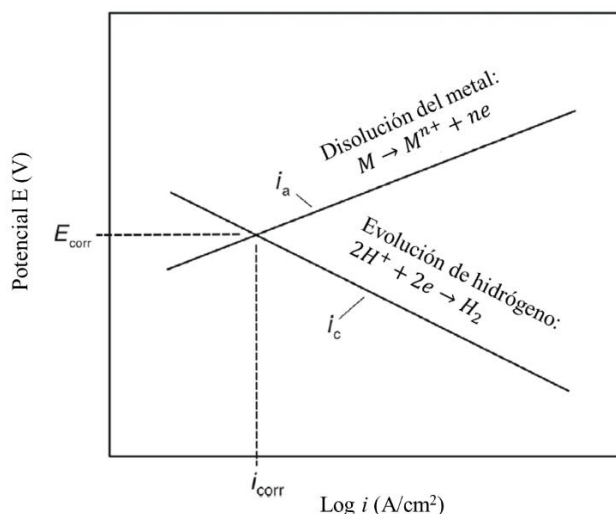
Cuando se produce corrosión, la cantidad de electrones generados por la disolución del metal es igual a la consumida por las reacciones catódicas para conservar la carga. Por lo tanto, el



material corroído asume el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , donde las densidades de corriente anódica y corriente catódica tienen la misma magnitud, llamada densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$  (Figura 8) [218].

$$E = E_{corr} \quad \text{Ec. 3}$$

$$i_A = i_C = i_{corr} \quad \text{Ec. 4}$$



**Figura 8.** Intersección de la curva anódica de disolución del metal con la curva catódica de la evolución de hidrógeno mostrando el potencial  $E_{corr}$  y la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  [218].

## 2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) aplicada a un electrodo que se quiere caracterizar para determinar su respuesta [220].

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en determinadas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y

medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial, corriente y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” [220,221].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos equivalentes” [220].

La impedancia es un término que describe la relación entre potencial (V) y corriente (I). En sistemas donde se aplica corriente continua (DC), esta relación viene dada por la Ley de Ohm:

$$V = R I \quad \text{Ec. 5}$$

Donde tiene unidades en voltios (v), en amperios (A) y en ohmios ( $\Omega$ ).

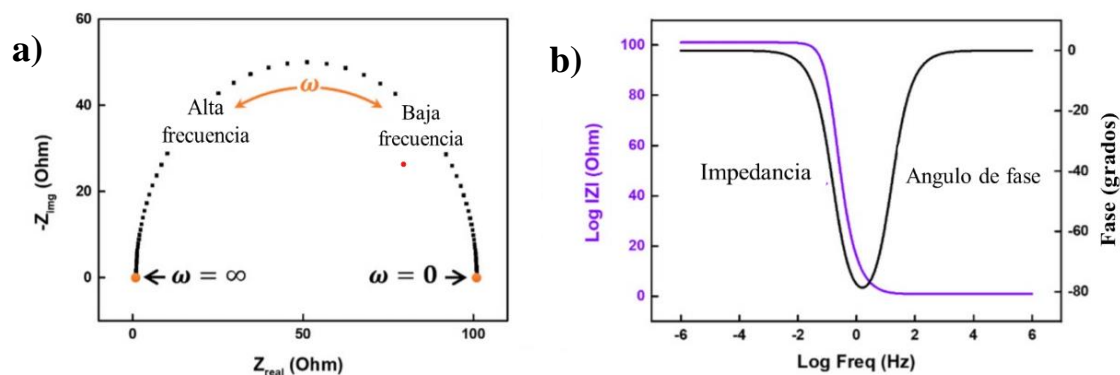
En el caso de corriente alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$V = I Z \quad \text{Ec. 6}$$

Donde se tiene que Z representa la impedancia del circuito, con unidades en ohmios. Cabe destacar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia ( $f$ ) de un sistema de AC se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario [221].

Los datos de impedancia son habitualmente representados en forma de diagramas de impedancia compleja o Nyquist, acompañados de diagramas de Bode en los cuales el módulo y el ángulo de fase están representados como función de la frecuencia (Figura 9) [220-222].



**Figura 9.** Representación de espectroscopía de impedancia electroquímica por diagrama de Nyquist (izquierda) y diagrama de Bode (derecha).