

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S.C.



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANODIZADOS DUROS
Y ELECTROPOLIMERIZADOS MEDIANTE
POTENCIAL PULSADO PARA
APLICACIONES AERONÁUTICAS**

Tesis presentada por:

Ing. Metalúrgica

FRANCY CATALINA GARCÍA RUEDA

Para obtener el grado de:

MAESTRA EN ELECTROQUÍMICA

Octubre, 2018

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S.C.

Realizado por:

***Ing. Metalúrgica* FRANCY CATALINA GARCÍA RUEDA**

Dirigido por:

***Dra.* JULIETA TORRES GONZÁLEZ**

Dr. Gabriel Trejo Córdova

(Presidente)

Firma

Dr. René Antaño López

(Secretario)

Firma

Dr. Fabricio Espejel Ayala

(Vocal)

Firma

RESUMEN

En la presente tesis de maestría, se trabajó en el desarrollo de recubrimientos para el fuselaje de los aviones en donde se reciben las descargas eléctricas. Mediante potencial pulsado se desarrollaron recubrimientos de anodizado duro en medio de ácido sulfúrico y la electropolimerización del polipirrol sobre la superficie de los sustratos de aluminio 2024-T3.

El propósito principal, se orientó a la obtención de un recubrimiento de polipirrol sobre una superficie anodizada que posee una alta resistencia a la transferencia de carga. Para lograr este propósito se caracterizó la composición general de la aleación y las zonas puntuales enriquecidas de elementos metálicos diferentes a la matriz de aluminio, propiedades de nanodureza, tipo de desgaste y resistencia a la transferencia de carga de la aleación de aluminio 2024-T3.

Posteriormente, se utilizaron algunas herramientas estadísticas que ofrece el programa Minitab, para evaluar la influencia de las diferentes variables de pulsado, como potencial ON, potencial OFF, frecuencia y ciclo de pulsado, durante los procesos de anodizado duro y electropolimerización de polipirrol.

Se caracterizaron de manera comparativa, las mejores condiciones de pulsado de los procesos electroquímicos mencionados previamente, frente a la condición de potencial continuo. Para el anodizado duro, se tuvo en cuenta la porosidad, la nanodureza, tasa de desgaste y resistencia a la transferencia de carga. Mientras para la electropolimerización del polipirrol, la homogeneidad del polímero sobre la superficie, adherencia y conductividad eléctrica.

En general, se obtuvieron recubrimientos con buenas propiedades físicas y electroquímicas mediante potencial pulsado. Se aumentó la nanodureza superficial, la protección del aluminio 2024-T3 y se disminuyeron las tasas de desgaste. Se obtuvo un recubrimiento polimérico con buena adherencia sobre el anodizado de 4 μm , homogéneamente distribuido y capacidad de conducción eléctrica.

ABSTRACT

In the present master's thesis, we worked on the development of coatings for the fuselage of aircraft where the electric shocks are received. Through potential pulses, hard anodized coatings were developed in sulfuric acid medium and electropolymerization of polypyrrole on the surface of aluminum 2024-T3.

The main intention was oriented to obtaining a polypyrrole coating on an anodized surface with high resistance to charge transfer. To achieve this purpose, the general composition of the alloy and the enriched point zones of metallic elements different from the aluminum matrix, properties of nanohardness, wear type and charge transfer resistance of the 2024-T3 aluminum alloy were characterized.

Subsequently, statistical tools offered by the Minitab program were used to evaluate the influence of the different pulse variables, such as ON potential, OFF potential, frequency and pulsed cycle, during hard anodizing and polypyrrole electropolymerization processes.

The best potential pulse conditions of the electrochemical processes were characterized in a comparative manner against the condition of continuous potential. Porosity, nanohardness, wear rate and load transfer resistance were considered for hard anodizing. While for polypyrrole electropolymerization, the homogeneity of the polymer on the surface, adhesion and electrical conductivity were observed.

In general, coatings with good physical and electrochemical properties were obtained by pulsed potential. Surface nanohardness and protection of aluminum 2024-T3 were increased and wear rates were reduced. A polymeric coating with good adhesion on the 4 μm anodized, homogeneously distributed and electrical conduction capacity was obtained.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la

Dra. JULIETA TORRES GONZÁLEZ

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por otorgarme la beca para la realización de este proyecto.

A CIDETEQ por la formación académica en el área de la electroquímica y la disponibilidad en instalaciones y equipos para el desarrollo de este proyecto.

A Dios que siempre me ha resguardado del peligro.

A la Dra. Julieta Torres, quien contribuyó en gran medida a mi formación académica y personal. Me orientó con paciencia y dedicación. Y me dio un modelo y ejemplo a seguir.

Al Dr. René Antaño, Dr. Gabriel Trejo y el Dr. Fabricio Espejel, por sus amables comentarios que permitieron fortalecer el desarrollo de este proyecto.

A mi mami Fermina, mi papi Fernando, mi hermanito Diego por el apoyo incondicional que me han dado toda la vida para lograr mis metas.

A Don Juan y Doña Celia, quienes me acogieron en su hogar con mucho cariño y me brindaron su apoyo en cada momento difícil.

A mis compañeros más allegados Carlos Luis, Edgar, Fabiola, Montse, Oscar Ambriz, Marco Antonio y Jose Carlos, quienes me brindaron un trato amable y una amistad sincera.

A quienes me apoyaron en el desarrollo de actividades complementarias al proyecto, como Fabiola, Isaac, Oscar Velázquez, Coral, Maestro Hugo, Paco y Germán.

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS.....	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	3
1.1 ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T3.....	3
1.1.1. Propiedades y Aplicaciones	3
1.1.2. Composición Química e Intermetálicos	3
1.2 ANODIZADO DURO.....	4
1.2.1. Del Ácido Crómico al Ácido Sulfúrico.....	4
1.2.2. Estructura Dúplex del Anodizado Duro	5
1.2.3. Mecanismo de Crecimiento del Óxido.....	5
1.2.4. Condiciones para Favorecer el Anodizado Duro.....	6
1.2.5. Influencia de los Intermetálicos en el Proceso de Oxidación	8
1.2.6. Diferencias entre la Corriente Directa y Pulsada.....	9
1.2.7. Beneficios de la Corriente Pulsada en el Anodizado Duro	9
1.2.8. Parámetros Eléctricos en la Corriente Pulsada.....	9
1.2.9. Efectos del Pulsado sobre las Propiedades de Espesor, Microdureza, Desgaste y Adherencia	10
1.3 POLIMERO CONDUCTOR “POLIPIRROL”	12
1.3.1. Generalidades y Aplicaciones	12
1.3.2. Capacidad de Conducción Eléctrica en un Polímero	13

1.3.3.	Mecanismo de Electropolimerización del Polipirrol	14
1.3.4.	Polimerización Electroquímica del Polipirrol.....	16
1.3.5.	Factores que Afectan la Polimerización del Polipirrol	16
1.3.6.	Efecto de la Superficie en la Electropolimerización.....	18
1.3.7.	Competencia entre las Reacciones de Polimerización y Oxidación.....	18
1.3.8.	Superoxidación del Polipirrol.....	19
1.3.9.	Los Intermetálicos como Mediadores de Contacto Eléctrico.....	19
1.3.10.	El Pulsado en los Procesos de Polimerización del Polipirrol.....	20
1.3.11.	Trabajos Previos Desarrollados en el Grupo de Investigación.....	21
	JUSTIFICACIÓN	23
	HIPÓTESIS	25
	OBJETIVOS	26
	CAPÍTULO II. METODOLOGÍA O ESTRATEGIA EXPERIMENTAL.....	27
2.1	PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL ALUMINIO 2024-T3	27
2.2	SOLUCIONES QUÍMICAS DE TRABAJO.....	27
2.3	CONFIGURACIÓN DE LA CELDA DE TRABAJO	28
2.4	CRITERIOS PARA LA DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES DE ENTRADA EN EL ANODIZADO Y ELECTROPOLIMERIZADO DE POLIPIRROL	28
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN, PARÁMETROS DE ENSAYO Y EQUIPOS.....	29
2.5.1.	Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva..	29
2.5.2.	Microscopía Óptica y el Medidor de Espesor	30
2.5.3.	Difracción de Rayos X.....	30
2.5.4.	Espectroscopia Raman	30
2.5.5.	Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X.....	30
2.5.6.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Potenciostática	30

2.5.7. Nanoidentación y Microscopía de Fuerza Atómica	31
2.5.8. Tribología	31
2.5.9. Adherencia	32
2.5.10. Programa Minitab 18.....	32
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL, METALOGRÁFICA Y FÍSICA DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T3.....	33
3.1.1 Caracterización Composicional de la Aleación de Aluminio 2024-T3.....	33
3.1.2 Caracterización Metalográfica de la Aleación de Aluminio 2024-T3 y de las Zonas Enriquecidas	33
3.1.3 Caracterización Física de la Aleación de Aluminio 2024-T3.....	35
3.1.4 Caracterización Electroquímica de la Aleación de Aluminio 2024-T3	37
3.2. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DE PULSADO DEL ANODIZADO DURO SOBRE EL ESPESOR Y LA NANODUREZA PROMEDIO	40
3.2.1 Diseño de Experimentos, Variables de Entrada y de Salida	40
3.2.2 Análisis Estadístico de los Espesores y Nanodurezas Promedio.....	41
3.2.3 Crecimiento del Anodizado de Aluminio 2024-T3 en Función del Tiempo	45
3.3. CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE LA MEJOR CONDICIÓN DE ANODIZADO DURO PULSADO FRENTE AL ANODIZADO CONTINUO OBTENIDO SOBRE EL ALUMINIO 2024-T3.....	49
3.3.1 Cronoamperometría del Anodizado Pulsado y Continuo.....	49
3.3.2 Caracterización Composicional del Anodizado de Aluminio 2024-T3	51
3.3.3 Caracterización Física del Anodizado de la Aleación de Aluminio 2024-T3.....	54
3.3.4 Caracterización Electroquímica del Anodizado de la Aleación de Aluminio 2024-T3.....	62
3.3.5 Aptitud de las Superficies Anodizadas de Aluminio 2024-T3 para la Polimerización Electroquímica del Polipirrol.....	65

3.4. ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES DE PULSADO DE LA POLIMERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL POLIPIRROL SOBRE EL ESPESOR Y LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	68
3.4.1 Diseño de Experimentos, Variables de Entrada y de Salida	68
3.4.2 Análisis Estadístico de los Espesores y Conductividades Eléctricas Promedio ..	69
3.5. CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE LA MEJOR CONDICIÓN DE ELECTROPOLIMERIZADO PULSADO VERSUS EL CONTINUO OBTENIDO SOBRE EL ALUMINIO 2024-T3 PREVIAMENTE ANODIZADO	74
3.5.1 Cronoamperometría del Polimerizado Electroquímico del Polipirrol Pulsado y Continuo.....	74
3.5.2 Caracterización Composicional del Polipirrol Obtenido sobre el Anodizado del Aluminio 2024-T3	76
3.5.3 Caracterización Física del Recubrimiento de Polipirrol Obtenido sobre el Anodizado del Aluminio 2024-T3	77
3.5.4 Caracterización Electroquímica del Recubrimiento de Polipirrol Obtenido sobre el Anodizado del Aluminio 2024-T3	83
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	88
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS WEB.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Efecto de la densidad de corriente y la temperatura sobre la resistencia a la abrasión de recubrimientos anódicos [29].....	7
Figura 2 Forma de la onda y parámetros de pulsado [39].....	10
Figura 3 Reacciones por pasos de la electropolimerización del polipirrol [41]	14
Figura 4 Esquema de preparación de los sustratos de aluminio 2024-T3.....	27
Figura 5 Configuración de la celda electroquímica	28
Figura 6 Micrografía a 1000 X de la aleación 2024-T3.....	34
Figura 7 Imágenes SEM de zonas enriquecidas en el Aleación 2024-T3 a) (Al, Cu, Mg) b) (Al, Cu, Fe, Mn), con electrones SE a 1500X de aumento y 15 kV de energía.....	34
Figura 8 Imagen AFM del sustrato de Aluminio 2024-T3: a) 3D, b) mapa de colores 2D, c) corte transversal.....	35
Figura 9 Curva de deformación por la indentación del aluminio 2024-T3	36
Figura 10 Desgaste del aluminio 2024-T3, a) Variación del coeficiente de fricción; b) huella de desgaste a 500X.....	37
Figura 11 Circuito equivalente para simular la impedancia del sustrato de aluminio 2024-T3.....	38
Figura 12 Diagrama de impedancia del sustrato de aluminio 2024-T3 a) Nyquist y b) Bode.....	38
Figura 13 Gráficos de residuos para espesores promedios de anodizados duros.....	41
Figura 14 Gráficos de residuos para nanodurezas promedio de anodizados duros	42
Figura 15 Gráficos de: a) efectos principales, b) interacciones para espesores promedios de anodizados duros	43
Figura 16 Gráficos de: a) efectos principales, b) interacciones para nanodurezas promedios de anodizados duros	44
Figura 17 Contornos de nanodureza (HV) vs. espesores y ciclo de pulsado	45
Figura 18 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del espesor	47
Figura 19 Gráfica de superficie de espesor vs. tiempo y el ciclo de pulsado	48

Figura 20 Cronoamperometría del proceso de anodizado en pulsado.....	50
Figura 21 Cronoamperometría del proceso de anodizado en continuo.....	50
Figura 22 Patrón de Difracción de Rayos X para las superficies de aluminio 2024-T3 anodizado.....	52
Figura 23 Espectro XPS de a) Al2p y b) O1s	54
Figura 24 Aluminio 2024-T3 anodizado a 15V pulsado: a) Superficie anodizada, b) Imagen SEM corte transversal 3700X.....	55
Figura 25 Imágenes SEM del anodizado del Aluminio 2024-T3 a) Continuo, b) Pulsado a 1000X.....	55
Figura 26 Aluminio 2024-T3 anodizados a diferentes espesores en pulsado y continuo	56
Figura 27 Rugosidades lineales a diferentes espesores en los anodizados	57
Figura 28 Imagen AFM del sustrato de Aluminio 2024-T3 anodizado a) 3D, b) mapa de colores 2D, c) corte transversal.....	58
Figura 29 Gráfica de caja para las mediciones de nanodureza (HV) de los anodizados	59
Figura 30 Desgaste del aluminio 2024-T3 Anodizado, a) Variación del coeficiente de fricción; b) huella de desgaste 500X	60
Figura 31 Gráfica de caja para las mediciones, a) del coeficiente de fricción y b) las tasas de desgaste de los anodizados	60
Figura 32 Micrografía de la sección transversal del aluminio 2024-T3 anodizado a) Continuo, b) Pulsado a 2000X aumentos.....	61
Figura 33 Circuito equivalente utilizado para simular la impedancia de los anodizados	62
Figura 34 Diagrama de impedancia del anodizado pulsado de 4 μm a) Nyquist, b) Bode	63
Figura 35 Espectro Raman del polipirrol polimerizado de forma electroquímica sobre la aleación de aluminio 2024-T3 anodizado, a) 12V, b) 15V y c) 18 V vs SCE	65
Figura 36 Polimerización electroquímica del polipirrol sobre los sustratos de aluminio 2024-T3 anodizados a diferentes espesores teóricos	67
Figura 37 Gráficos de residuos para espesores promedio.....	69

Figura 38 Gráficos de residuos para conductividades promedio.....	70
Figura 39 Gráficos de: a) efectos principales e b) interacciones, para espesores promedio	71
Figura 40 Gráficos de: a) efectos principales e b) interacciones, para conductividades promedio	72
Figura 41 Contornos de conductividad (S/cm) vs. espesores en función de las variables de pulsado a) Potencial ON, b) Potencial OFF, c) Frecuencia y d) Ciclo de pulsado ...	73
Figura 42 Cronoamperometría del proceso de polimerizado en pulsado.....	75
Figura 43 Cronoamperometría del proceso de polimerizado en continuo	75
Figura 44 Aluminio 2024-T3 anodizado y polimerizado de forma electroquímica a) Apariencia de las superficies recubiertas con polímero a las diferentes condiciones de pulsado, b) corte transversal a 1000X.....	77
Figura 45 Micrografías de la superficie del Aluminio 2024-T3 anodizado y polimerizado con polipirrol a) Continuo, b) Pulsado a 1000X	78
Figura 46 Espesores del polimerizados en pulsado y continuo sobre el Aluminio 2024-T3 anodizados.....	79
Figura 47 Rugosidades lineales del polimerizados en pulsado y continuo sobre el Aluminio 2024-T3 anodizados	80
Figura 48 Imagen AFM del sustrato de Aluminio 2024-T3 anodizado y polimerizado en pulsado a) 3D, b) mapa de colores 2D, c) corte transversal	81
Figura 49 Sustrato de Aluminio 2024-T3 anodizado y polimerizado en pulsado después de la prueba de adherencia a) apariencia de la cinta, b) superficie mallada c) micrografía de la zona mallada 40X	82
Figura 50 Circuito equivalente utilizado para simular la impedancia de sustrato de aluminio 2024-T3 anodizados y polimerizados	83
Figura 51 Diagrama de impedancia del polipirrol sobre el anodizado pulsado de 4 μm a) Nyquist, b) Bode para el polipirrol pulsado, c) Bode para el polipirrol continuo.....	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Composiciones semicuantitativas de la aleación de aluminio 2024-T3.....	33
Tabla 2 Parámetros eléctricos resultantes de la simulación de impedancia del aluminio 2024-T3.....	38
Tabla 3 Diseño de experimentos y medidas de espesores y nanodurezas promedio de anodizados duros.....	40
Tabla 4 Diseño de experimentos con la influencia del tiempo y las medidas de espesor promedio.....	46
Tabla 5 Composiciones semicuantitativas del anodizado de aluminio 2024-T3.....	51
Tabla 6 Elementos y compuestos identificados mediante XPS.....	53
Tabla 7 Parámetros eléctricos resultantes de la simulación de impedancia de los anodizados pulsados y continuos.....	64
Tabla 8 Enlaces del polipirrol a 12V, 15V y 18 V vs SCE en [cm ⁻¹].....	66
Tabla 9 Diseño de experimentos y medidas de espesores y conductividades eléctricas promedio.....	68
Tabla 10 Composiciones semicuantitativas del recubrimiento de polipirrol obtenido sobre el aluminio 2024-T3 anodizado.....	76
Tabla 11 clasificación de los resultados de la prueba de adhesión [60].....	82
Tabla 12 Parámetros eléctricos resultantes de la simulación de impedancia del electropolimerizado pulsado sobre el aluminio 2024-T3 anodizado.....	86
Tabla 13 Parámetros eléctricos resultantes de la simulación de impedancia del electropolimerizado continuo sobre el aluminio 2024-T3 anodizado.....	86

INTRODUCCIÓN

El aluminio es un material que comúnmente se utiliza en la industria del transporte por su ligereza. En la industria aeronáutica, se utilizan las aleaciones de aluminios de las series 2000, 6000 y 7000, porque poseen una gran variedad de intermetálicos que mejoran sus propiedades mecánicas y las hacen atractivas para aplicaciones estructurales [1][2][3][4]. Aunque, para aplicaciones específicas, las propiedades de protección superficial en estas aleaciones pueden mejorarse [5].

En los últimos años, el anodizado duro mediante corriente directa continua, ha sido uno de los tratamientos superficial más utilizados para el mejoramiento de la protección frente a la corrosión y al desgaste de las aleaciones de aluminio [6]. Sin embargo, el anodizado mediante corriente pulsada a intervalos de pulso muy pequeños, se ha consolidado como una nueva estrategia para mejorar las propiedades de los óxidos anódicos, obteniéndose mejores propiedades de dureza, espesor, resistencia a la corrosión, menores tasas de desgaste, compactación y eficiencia farádica [7][8][9][10][11].

La electropolimerización se ha convertido en un tratamiento superficial de amplia aplicación al igual que el anodizado para proteger las aleaciones frente a la corrosión [12][13]. Actualmente, el proceso de electropolimerizado de polipirrol mediante corriente pulsada a intervalos de pulso muy pequeños, favorece la obtención de los recubrimientos en medios ácidos con características de mayor homogeneidad y mejor capacidad de conducción eléctrica. Es a partir de esta premisa, que se ha empezado a estudiar influencia de la intensidad y la duración de los pulsos de corriente *on/off* para el mejoramiento de las propiedades del electropolimerizado [14][15].

Investigaciones actuales, señalan que la obtención de estos recubrimientos de forma sobrepuesta, responde al mejoramiento de propiedades protectoras del sustrato y la conducción eléctrica. Sin embargo, esto podría considerarse como un tema de incipiente investigación al haberse descubierto por accidente, durante la polimerización del aluminio 2024-T3 con polipirrol, donde se generó de forma paralela la reacción de oxidación del sustrato [16].

El principal interés del proyecto, se enfocó en la obtención de dos tipos de recubrimientos sobre la aleación de aluminio 2024-T3. En primera instancia, la obtención del anodizado duro y posteriormente, la obtención de la electropolimerización con polipirrol sobre el anodizado, cada uno de los recubrimientos mediante procesos independientes. Enfrentando la novedad y las dificultades que implica el polimerizar de forma electroquímica el monómero de pirrol sobre una superficie anodizada, que posee una alta resistencia a la transferencia de carga.

Los principales aspectos, en los que se enfocó el presente proyecto de maestría fueron: En primer lugar, el estudio de los procesos individuales de anodizado duro y electropolimerizado del polipirrol sobre la aleación de aluminio 2024-T3. Así mismo, el uso del potencial pulsado a intervalos de pulso mayores a los reportados en la literatura, para estudiar las propiedades de espesor, nanodureza y conductividad asociadas a los recubrimientos. Por otro lado, la validación de los resultados obtenidos en función del tratamiento estadístico. Finalmente, la comparación de las mejores condiciones pulsadas de anodizado duro y electropolimerizado del polipirrol, frente a la respectiva equivalencia en continuo. Todo esto teniendo en cuenta las principales propiedades físicas, protectoras y conductoras para los recubrimientos.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024-T3

1.1.1. Propiedades y Aplicaciones

La aleación de aluminio 2024-T3, es una de las principales aleaciones avanzadas que involucran propiedades como la alta resistencia a la fractura, alto rendimiento de fatiga, conformabilidad y superplasticidad, para satisfacer las necesidades de menor peso estructural, mayor tolerancia al daño y durabilidad [1]. Comúnmente la aleación 2024 se utiliza en la industria aeroespacial, para la estructura de las alas y el fuselaje. También, en engranajes y ejes, pernos, piezas de reloj, partes de computadoras, acoplamientos, piezas de fusibles, cuerpos de válvulas hidráulicas, piezas de misiles, municiones, tuercas, pistones, piezas rectificadoras, engranajes helicoidales y dispositivos de sujeción [2].

La aleación de aluminio 2024-T3 tiene una densidad de 2.77 g/cm^3 , un módulo de elasticidad de 73000 MPa , dureza de 137 HV y una resistividad eléctrica de $5.82 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ [2]. Aún con estas excelentes propiedades, la aleación 2024-T3 no está exenta del mejoramiento de su resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas superficiales [17]. Por ejemplo, frente al proceso de anodizado se ha reportado que las aleaciones de la serie 1000 presentan la mejor actitud para ser anodizadas, mientras las aleaciones de la serie 2000 poseen una mayor dificultad para anodizar. Así de una forma cualitativa, el aluminio 2024-T3 presenta una idoneidad media frente al anodizado [18].

1.1.2. Composición Química e Intermetálicos

Según la ASM (*American Society for Metals*, por sus siglas en inglés) la composición límite del aluminio 2024 corresponde a 0.50% Si máx., 0.50% Fe máx., 3.8 a 4.9% Cu, 0.30 a 0.90% Mn, 1.2 a 6.8% Mg, 0.10% Cr máx., 0.25% Zn máx., 0.15% Ti máx., 0.05% otros máx. (cada uno) y 0.15% otros máx. (total) [3].

Los principales elementos que incorpora la aleación de aluminio 2024-T3 son el cobre y el magnesio, por lo que es común encontrar compuestos intermetálicos que inducen corrosión localizada de tipo galvánico[19][20][21]. Los intermetálicos son sólidos que resultan de la combinación homogénea entre dos o más metales, con estructura cristalina y propiedades diferentes a los otros constituyentes de la aleación [22][23]. La distribución de los intermetálicos de CuMgAl_2 sobre la matriz de aluminio está influenciada por las condiciones de tratamiento térmico. Así pues, al calentar hasta 495°C y templar en agua a bajas velocidades de enfriamiento como lo indica el tratamiento T3, la precipitación de intermetálicos incrementa.

También, pueden encontrarse intermetálicos como $\text{Cu}_2\text{MnAl}_{20}$ y Cu_2FeAl_7 [3], zonas enriquecidas de Al-Cu, Al-Cu-Fe-Mn, Al-Cu-Fe-Si-Mn o fases precipitadas por tratamiento térmico de Al_2CuMg (S-phase) y CuAl_2 (ϵ') en este tipo de aleaciones [4] .

1.2 ANODIZADO DURO

El anodizado de aluminio clasifica dentro de los recubrimientos por conversión, ya que consiste en un método electroquímico para convertir el aluminio en óxido de aluminio (Al_2O_3) en la superficie de un sustrato que está siendo recubierto. Existen dos tipos de anodizado en ácido sulfúrico; el primero, es el anodizado a temperatura ambiente que se conoce como anodizado convencional y el segundo, es un proceso a baja temperatura conocido como anodizado duro. Generalmente, se utilizan procesos de sellado, por ejemplo, en agua desionizada a 100°C durante 15 minutos, para favorecer la resistencia a la corrosión y la resistencia eléctrica en las estructuras porosas mediante el cierre de los poros [6].

1.2.1. Del Ácido Crómico al Ácido Sulfúrico

Usualmente, las aleaciones de aluminio se protegen por una capa de óxido que crece mediante oxidación anódica para mejorar su resistencia a la corrosión, al desgaste y la apariencia decorativa [5].

Previamente, existió un marcado interés en el uso del ácido crómico para formar óxidos de mayor flexibilidad sobre aleaciones de aluminio 2024-T3. Sin embargo, el ácido crómico en aleaciones con alto contenido de cobre (>5%) y otros aleantes (>7.5%) ocasiona corrosión por picadura [24]. También, presentan restricciones de salud y medio ambiente debido a su alto nivel cancerígeno y de toxicidad. Por estas razones, se empezaron a proteger las aleaciones de aluminio mediante anodizado con ácido sulfúrico, bórico o boratos de sodio, reemplazando los electrolitos basados en ácido crómico [25].

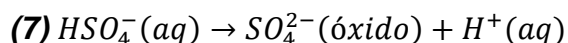
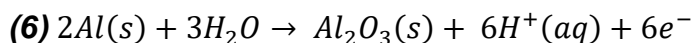
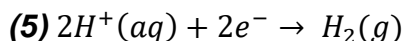
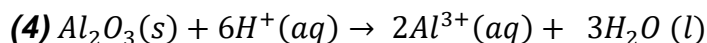
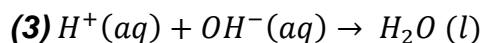
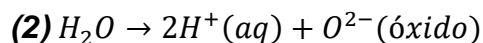
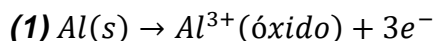
1.2.2. Estructura Dúplex del Anodizado Duro

El anodizado duro se caracteriza porque posee una estructura dúplex compuesta de una capa barrera compacta e inerte de unos pocos nanómetros, seguida de un espesor poroso de unos pocos micrómetros que mejora la resistencia a la abrasión. Sobre aleaciones de aluminio casi puras, se han obtenido ordenamientos de celdas hexagonales tipo columna perpendiculares a la superficie, mientras en los aluminios aleados como el 2024-T3 los poros son más irregulares o desordenados [25]. La formación de los óxidos porosos generalmente ocurre así, en la superficie del metal se forma una delgada capa de óxido sobre la cual por efecto de un alto valor de potencial se ocasiona un rompimiento dieléctrico que origina pequeños poros, en los poros el electrolito penetra y promueve el crecimiento y la expansión de la estructura porosa [18].

1.2.3. Mecanismo de Crecimiento del Óxido

El mecanismo involucrado durante el crecimiento de la capa porosa se relaciona básicamente con la difusión de iones O^{2-} / Al^{3+} bajo el efecto de un campo eléctrico [26]. La formación y disolución de la capa porosa puede ser explicada mediante las diferentes reacciones que se enumeran abajo. Por ejemplo: los iones Al^{3+} se forman en la interface metal/óxido mediante la reacción (1) y migran hacia la capa de óxido. Mientras tanto, se presenta la reacción de división de la molécula del agua (2) en la interface óxido/electrolito. Para la capa barrera particularmente en la base los protones o iones hidronio generados por la reacción de división del agua son neutralizados localmente por la reacción (3) y en contraste, en la capa porosa localmente los protones pueden disolver

más óxido (4), y los iones H^+ también pueden ir hacia el cátodo y favorecer la producción de H_2 según la reacción (5). Los iones O^{2-} migran por efecto del campo eléctrico desde la interface óxido/electrolito hacia la interface metal/óxido para formar la alúmina (6); puede existir competencia entre la reacción de producción de iones O^{2-} con la reacción de disolución de los ácidos, por ejemplo (7). La disolución de la alúmina puede explicarse por la reacción (4) y siempre va estar en competencia con la reacción de formación de alúmina (6) [27][28].



1.2.4. Condiciones para Favorecer el Anodizado Duro

Como se menciona en el Handbook de la ASM, algunos de los principales factores que inciden en la obtención de anodizados duros pueden ser los siguientes: las reducidas temperaturas de operación del baño entre 0°C y 10°C, la alta concentración ácida del medio de ácido sulfúrico entre un 10 y 20% con o sin aditivos y los altos requerimientos eléctricos con densidades de corriente hasta 20 o 36 mA/cm² [24].

Un ejemplo mencionado por la ASM es el proceso Martin Hard Coat (MHC), el cual maneja las siguientes condiciones, por ejemplo, un baño de ácido sulfúrico al 15% mantenido en un rango de temperatura entre 0°C y 4°C durante 45 minutos con variaciones de voltaje entre 20 y 75 V y la densidad de corriente próxima a 29 mA/cm². Esperando obtener espesores de hasta 50 μm con apariencia grisácea o color bronce de la superficie del aluminio, buena dureza y resistencia al desgaste [24].

Otras investigaciones, recopilan aspectos similares a los mencionados por la ASM, al intentar dar sentido al término “anodizado duro” de aluminios. Algunos de los aspectos enfatizan en la importancia de las condiciones experimentales, para favorecer las

propiedades de mayor interés como son la dureza y la resistencia al desgaste. Teniendo en cuenta que la dureza se define como la resistencia de una superficie a la penetración de un indentador bajo una carga, normalmente la dureza de los anodizados duros se mantiene en un rango entre 300HV y 600 HV, se ve influenciada por la temperatura ($<10^{\circ}\text{C}$), agitación vigorosa, la concentración del ácido $\sim 165\text{g/L}$ de ácido sulfúrico y la densidad de corriente entre 20 y 50 mA/cm^2 e indudablemente se asocia con la minimización de la porosidad y la hidratación del óxido. La resistencia al desgaste, se define como la pérdida de material de la superficie cuando está sujeta a un movimiento relativo bajo carga, esta propiedad se ve afectada por las condiciones de trabajo del proceso de anodizado. Por ejemplo, en la figura 1 se observa el efecto de la temperatura y la densidad de corriente sobre el espesor de desgaste, la menor cantidad de material removido se favoreció a una temperatura de 5°C y una densidad de corriente de 60 mA/cm^2 [29].

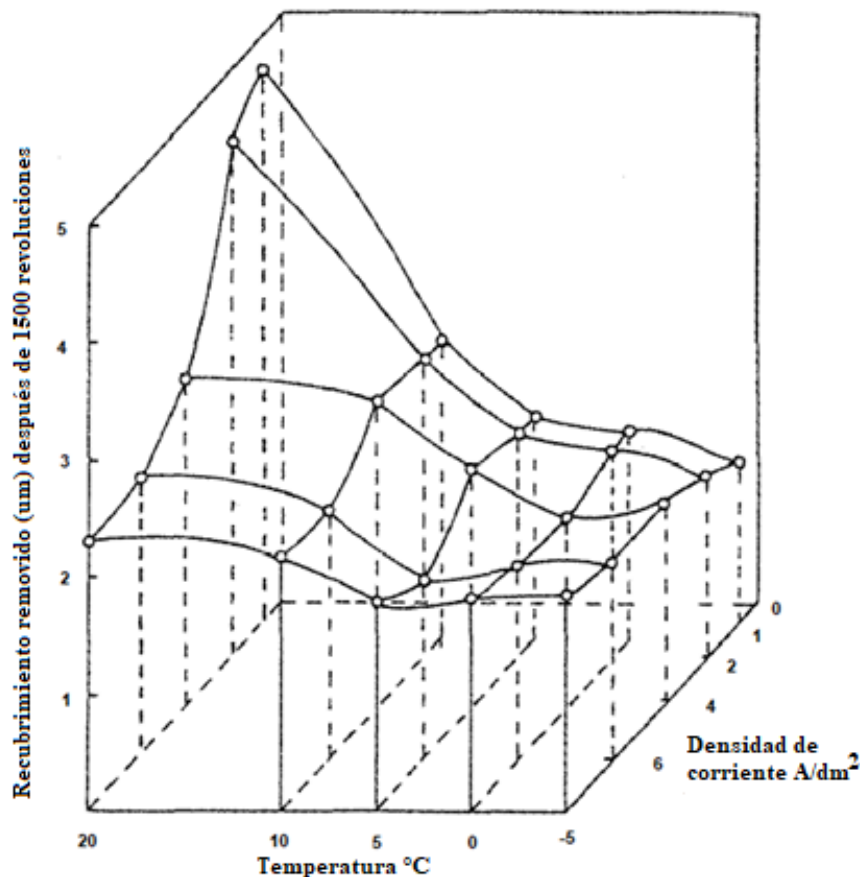


Figura 1 Efecto de la densidad de corriente y la temperatura sobre la resistencia a la abrasión de recubrimientos anódicos [29]

1.2.5. Influencia de los Intermetálicos en el Proceso de Oxidación

La estabilidad durante el crecimiento del anodizado se ha visto influenciada por los diferentes elementos de aleación que pueden encontrarse en forma de solución sólida o como fases intermetálicas secundarias, lo que resulta en morfologías de las capas de anodizado comúnmente modificadas. Por esta razón, el anodizado de superficies de aluminio casi puras, ha evidenciado un mejor comportamiento en propiedades como dureza, el desgaste, espesores y menor cantidad de defectos que los aluminios aleados [29].

Un ejemplo de los mencionado en el párrafo anterior, es el fenómeno de evolución de oxígeno por efecto del cobre, que disminuye la eficiencia de los procesos de anodizado e induce defectos críticos que disminuyen la dureza, la compactación y la adherencia en las capas de óxido [30][31][32]. También, se puede acelerar o retardar la oxidación de las matrices de aluminio en función de la naturaleza de los intermetálicos [33], generar gradientes de temperatura por las diferencias de distribución en el potencial eléctrico [17] o el encapsulamiento de las partículas metálicas no anodizadas [30][34].

Moutarlier y *col.* [35] oxidaron anódicamente la aleación de aluminio 2024 en solución de ácido sulfúrico con iones Cerio IV y molibdatos incorporados, como una alternativa al proceso de anodizado con cromo hexavalente para la inhibición de la corrosión. Adicionalmente, se estudió el rol de las fases intermetálicas presentes en la aleación de aluminio 2024 en forma de zonas enriquecidas como Al-Cu-Mg y Al-Cu-Mn-Fe-Si, las cuales se disolvieron y permanecieron intactas respectivamente y además intervinieron en la evolución de oxígeno, aparición de grietas y defectos en las capas de óxido generadas.

Estudios desarrollados por Delphine Veys-Renaux y *col.* [26] mostraron que para el anodizado en ácido sulfúrico de las aleaciones de aluminio 1050, 2618 y 7175, los fenómenos de disolución o incorporación de los intermetálicos como Al_7Cu_2Fe , Al_9FeNi y Mg_2Si disminuyeron la velocidad de crecimiento del óxido, afectaron las morfologías por los fenómenos de disolución e incorporación de intermetálicos y se redujo la resistencia a la transferencia de carga asociada a la capa barrera y la porosa.

1.2.6. Diferencias entre la Corriente Directa y Pulsada

La corriente directa se caracteriza por ser un flujo de electrones que se desplaza de manera invariante en una sola dirección; por lo tanto, la intensidad y dirección de flujo electrónico nunca cambian. Por otra parte, existe una modalidad de corriente directa pulsante, la cual se comporta de manera intermitente, es decir, sufre cambios en la magnitud de la intensidad, siempre en el mismo sentido positivo de la corriente, mientras la modalidad de pulso inverso cambia de sentido a valores negativos [36].

1.2.7. Beneficios de la Corriente Pulsada en el Anodizado Duro

Los ciclos eléctricos de corriente pulsada a intervalos de tiempo pequeños, traen varias ventajas en los procesos de anodizado, por ejemplo, la restauración constante de la doble capa eléctrica, la disipación del calor en la superficie del anodizado y el crecimiento pausado del óxido, que permite la fácil remoción del oxígeno como producto de la reacción parasitaria del electrodo. Por lo cual, pueden considerarse los pulsos como una alternativa en el tratamiento de las aleaciones de aluminio con alto contenido de cobre, silicio o intermetálicos que generan dificultades al anodizar, además que podría representar un beneficio en eficiencia farádica y la disminución en la porosidad del anodizado [37].

1.2.8. Parámetros Eléctricos en la Corriente Pulsada

Algunas de las variables que se pueden considerar en función de la corriente de pulso son: la forma de la onda (square, ramp-square, ramp-down, ramp-down spike)[38], la frecuencia, intensidad y tiempo de aplicación de la perturbación.

El término de corriente define la velocidad de deposición del recubrimiento, mientras el potencial define la energía para la distribución de las especies en la doble capa eléctrica. En función de cada uno de los parámetros eléctricos de corriente o potencial se pueden definir las variables de pulsado. Por ejemplo, para la corriente directa convencional, solamente el parámetro de densidad de corriente se puede variar. Sin embargo, para la corriente pulsada existen tres parámetros independientes de igual importancia, como lo

son el tiempo ON (T_{on}), el tiempo OFF (T_{off}) y la densidad de corriente de pico, que a su vez definen el ciclo pulsado como $DC = \frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}}$, la frecuencia como $F = \frac{1}{T_{on}+T_{off}} = \frac{1}{T}$ y la densidad de corriente promedio. Esta última, en corriente pulsada unipolar definida como $I_{prom} = \text{corriente de pico } (I_p) * DC$, mientras en corriente pulsada bipolar $I_{prom} = \frac{I_{on}T_{on}-I_{off}T_{off}}{T_{on}+T_{off}}$, donde I_{on} y I_{off} son las densidades de corriente catódica y anódica. Estas expresiones se pueden expresar en función del potencial (E), porque son variables asociadas y proporcionales. En la figura 2 se observan algunas de las variables de pulsado mencionadas previamente [39].

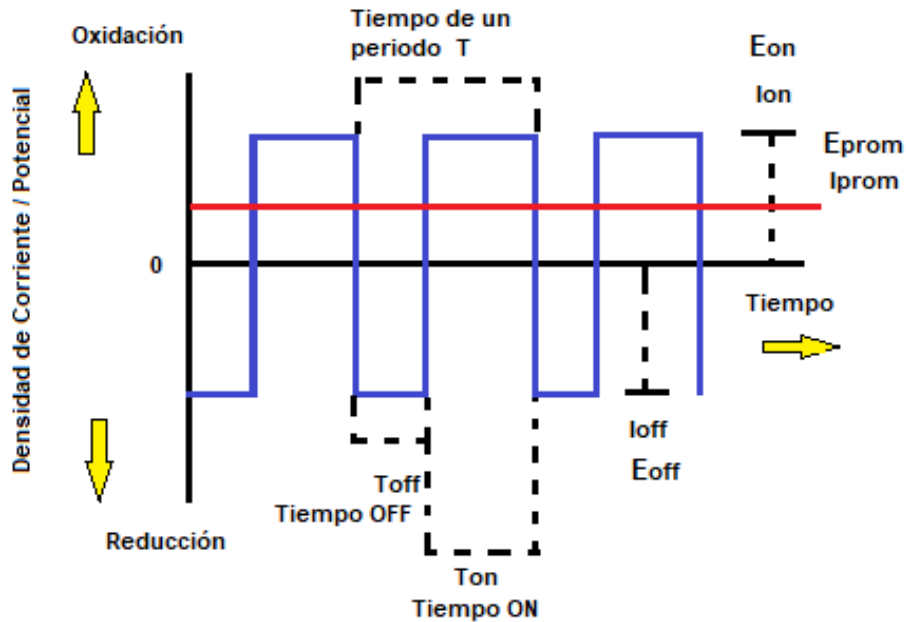


Figura 2 Forma de la onda y parámetros de pulsado [39]

1.2.9. Efectos del Pulsado sobre las Propiedades de Espesor, Microdureza, Desgaste y Adherencia

Fratila Apachitei y *col.* [38] reportaron que la forma de la onda utilizada para el anodizado de Aluminio y sus aleaciones AlSi10 y AlSi10Cu3 no evidencia cambios significativos en las propiedades estudiadas de espesor, microdureza, rugosidad y morfología. Sin embargo, sugieren un enfoque paralelo de estudio sobre el posible efecto en la cinética de crecimiento del óxido. Los pulsos cuadrados caracterizados por segmentos *on* y *off* son los que se utilizan con mayor regularidad para desarrollar los procesos de pulsado.

Bozza y *col.* [7] determinaron que existe una ventaja en el uso de los intervalos de pulsos OFF a densidades de corriente bajas, porque homogeniza el crecimiento del óxido anódico en las aleaciones de aluminio enriquecidas con intermetálicos como la 7075-T6. Bajo esta condición pulsada, se favorece la obtención de óxidos anódicos gruesos y duros con una buena adhesión interfacial, ya que se minimiza el crecimiento de defectos en la interfaz óxido / aleación. Todo lo contrario, a lo que normalmente ocurre en el proceso continuo.

Otro estudio desarrollado por los mismos autores mencionados en el párrafo anterior [8], reportaron el efecto de los diferentes parámetros eléctricos de pulsado sobre la aleación de aluminio 2024-T3 en el proceso de anodizado duro. Se observó un comportamiento similar al de la aleación 7075-T6, la corriente directa permitió obtener recubrimientos duros ~330 HV, pero con una gran cantidad de defectos en la interface óxido / aleación que comprometen la adhesión del recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Mientras que la corriente de pulso, generó estructuras porosas de predominante crecimiento y mejor interface óxido / aleación a un ciclo de trabajo del 50%. Sin embargo, la combinación de la corriente de pulso y la corriente directa mostró buenos resultados de dureza ~340 HV y un buen estado del óxido en la interface metal/óxido, libre de defectos como grietas o cavidades.

Roshani y *col.* [9] reportaron la optimización de las propiedades mecánicas para la aleación de aluminio 1050, al utilizar corriente pulsada en vez de continua durante el anodizado en un electrolito de ácido sulfúrico y oxálico a 5°C. El 65% en ciclo de trabajo, 326 Hz de frecuencia y las intensidades de corriente máxima y mínima en 349 y 50 A/cm² fueron las condiciones eléctricas que favorecieron las mejores respuestas de dureza en 558 HV, espesor de óxido de 173 μm y resistencia al desgaste de 2.07x10⁻⁷ g/N m.

Massimiliano Bononi y *col.* [10] desarrollaron un estudio sobre el anodizado en ácido sulfúrico mediante corriente pulsada de las aleaciones de aluminio 2024-T3 6082-T6 y 7075-T6. Las diferencias en composición e intermetálicos de las series de aluminio mencionadas, terminaron por influenciar de diferente manera los procesos de anodizado. Por una parte, el aumento en la frecuencia de 0.05 a 50 Hz para la aleación 2024-T3 con un alto contenido de cobre, dificultó superar los problemas críticos al anodizar. De esta

manera, aunque se aumentó el espesor, disminuyó la compactación y la eficiencia farádica. Mientras, para la aleación de aluminio 7075-T6 se observó independencia de la variable frecuencia, debido a la naturaleza de los intermetálicos de magnesio y zinc. Por otra parte, el aumento en la amplitud o intensidad de la onda promedio de 24 a 42 mA/cm² influyó de manera positiva sobre el espesor y la dureza del óxido. En cuanto los ciclos de trabajo, existe una gran concordancia en que los altos valores, entre 70 al 80% permiten el mejor desarrollo del óxido.

Mohammadi y *col.* [11] estudiaron de manera comparativa el anodizado mediante corriente continua y pulsada de la aleación de aluminio 1050 a densidades de corriente elevadas ~ 400 mA/cm² y ciclos de pulsado al 75%. Encontraron que, en función del tiempo utilizado para el proceso de anodizado puede favorecerse el crecimiento del espesor bajo dos consideraciones: en primer lugar, a tiempos cortos la corriente pulsada permite la liberación de calor en la interface con el electrolito, mientras a tiempos largo o superiores a 50 minutos la corriente directa favorece el crecimiento del óxido anódico. Por otra parte, la dureza del anodizado se vio favorecida por el pulsado a tiempo mayores a 60 minutos respecto al proceso en continuo. Además, que las propiedades de corrosión se vieron influenciadas directamente por los diámetros de poro menores en la estructura porosa del óxido, también el espesor y la uniformidad de la capa barrera en los anodizados obtenidos bajo la condición pulsada.

1.3 POLIMERO CONDUCTOR “POLIPIRROL”

1.3.1. Generalidades y Aplicaciones

En los últimos años, los polímeros conductores se han hecho muy atractivos ya que brindan la posibilidad de combinar las propiedades de los polímeros orgánicos y las propiedades electrónicas de los semiconductores para diversas aplicaciones. Por ejemplo, las baterías, los supercondensadores, los biosensores, en la ingeniería de tejidos, la protección contra interferencias electromagnéticas, los recubrimientos anticorrosivos y los sistemas de administración de fármacos [40][41].

Así mismo, los recubrimientos poliméricos conductores tales como la polianilina y el polipirrol tiene un marcado interés en el reemplazo de los tratamientos de cromado. El polipirrol es conocido como el polímero conductor más ampliamente estudiado, ya que posee varias ventajas, por ejemplo: la capacidad para proporcionar alta conductividad electrónica, estabilidad ambiental a largo plazo, soluciones acuosas ambientalmente amigables con el medio ambiente, procesos de fácil automatización, costo de producción bajo, control de las propiedades de los recubrimientos en función de parámetros electroquímicos y un proceso de síntesis relativamente fácil. Esto último debido a que el monómero se oxida fácilmente, es soluble en agua y comercialmente está disponible [40][41][42]. El polipirrol se ha producido mediante diversas vías de oxidación química, potencioestática y galvanostática [43]. Sin embargo, la forma más eficiente de sintetizar es el método electroquímico, además, este método proporciona un mejor control del grosor y la morfología de la película [41].

1.3.2. Capacidad de Conducción Eléctrica en un Polímero

Como característica fundamental la conductividad eléctrica de los polímeros conductores es intermedia a los semiconductores y los metales en un rango entre 1 a 1000 S/cm debido a varios factores, por ejemplo, la presencia de enlaces sencillos y dobles conjugados en la estructura y la libertad de los electrones para saltar a través de las cadenas del polímero [44].

En las cadenas del polímero existen enlaces σ con una fuerte química de enlace que restringe el movimiento de los electrones. Sin embargo, la capacidad de los electrones para saltar a través de la cadena del polímero, guarda relación con los enlaces dobles π que tienden a ser menos fuertes, haciendo que los orbitales p en la serie de enlaces π se traslapen entre sí, facilitando que los electrones se deslocalicen más fácilmente y se muevan libremente entre los átomos [44][45]. Un aspecto muy importante del mecanismo de conducción del polímero se basa en la presencia de la molécula dopante que introduce una carga al sistema, lo cual estabiliza la cadena polimérica y neutraliza la carga. Cuando un potencial eléctrico se aplica el dopante se mueve a través de las cadenas del polímero y permite el paso de la carga [44][46].

1.3.3. Mecanismo de Electropolimerización del Polipirrol

El mecanismo de electropolimerización es un tema controvertido, como resultado no hay un acuerdo unánime entre los investigadores sobre el mecanismo. El mecanismo de Díaz y *col.* es uno de los más encontrados en la literatura y se ha respaldado mediante estudios teóricos de otros investigadores [41]. Este mecanismo se puede describir mediante las siguientes reacciones por pasos, que se esquematizan en la figura 3:

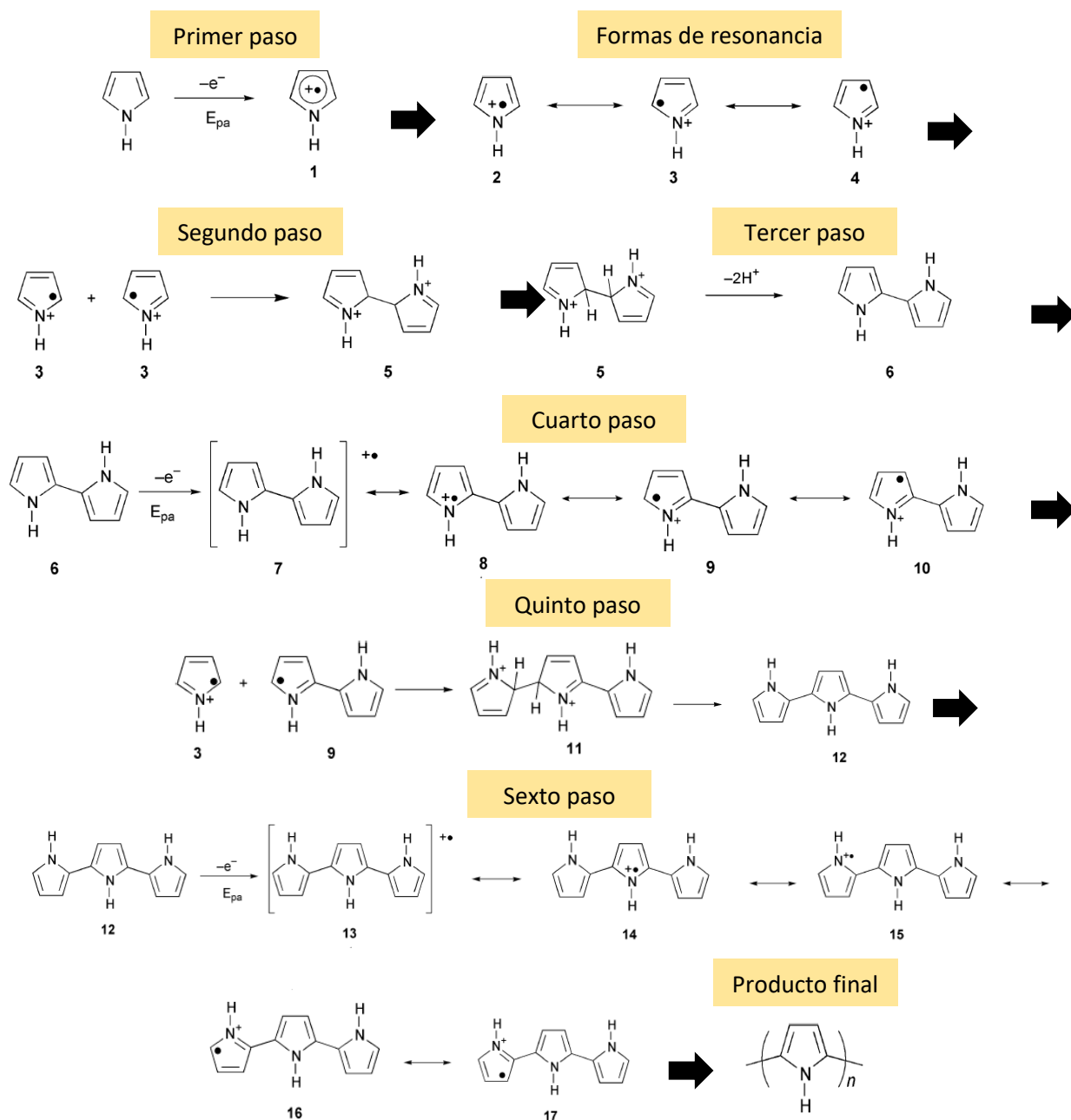


Figura 3 Reacciones por pasos de la electropolimerización del polipirrol [41]

Este mecanismo $E(CE)_n$ es una extensión del término ECE, hace referencia a las reacciones de transferencia de electrones (E), seguida de una sucesión de reacciones químicas (C) y transferencia de electrones.

- ◆ Primer paso, implica la oxidación del monómero R en la superficie del electrodo para formar el catión radical R^+ (1). Este catión puede tener diferentes formas de resonancia (2) (3) y (4). Considerando la difusión de R desde la solución hacia el electrodo como el paso más lento y la transferencia electrónica como el paso más rápido, se aplica un potencial que ocasiona el acercamiento de los cationes radicales monoméricos unos con otros y en función de la reactividad cada uno de estos se originan diferentes reacciones, como la formación de productos solubles o la dimerización.
- ◆ Como segundo paso, el catión R^+ tiene una mayor densidad de electrones desapareados y se dimeriza a partir de la forma de resonancia (3), el acoplamiento de los dos radicales resulta en el vínculo entre las posiciones α y la formación del dicatión dihidrómero (5).
- ◆ Tercer paso, ocurre la pérdida de dos protones para formar un dímero aromático en etapa de estabilización (6).
- ◆ Cuarto paso, ocurre la oxidación del dímero aromático obtenido en el catión radical (7). El potencial de oxidación de (6) es menor que el potencial de oxidación del monómero, por lo tanto es más fácil de oxidar y también llega a ser menos reactiva que el monómero. La forma (5) llega a ser la más reactiva y la forma de resonancia (9) predominante.
- ◆ Quinto paso, la forma de resonancia (9) puede reaccionar con (5) o con (3) para formar el (11) que al desprotonizarse origina la forma neutral (12).
- ◆ Sexto paso, la electrooxidación de (12) da el catión radical (13). También pueden ocurrir reacciones de acoplamiento. Los acoplamientos α pueden ser dominantes,

aunque con el aumento de la cadena puede favorecerse los enlaces β , este tipos de acoplamientos son los responsables de la baja cristalinidad del polipirrol.

- ♦ La propagación continúa por la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta que se obtiene el producto polimérico final.
- ♦ Como resultado final, se obtiene entonces el polipirrol en su forma conductora oxidada. La cadena del polipirrol tiene una carga positiva cada 3 o 4 unidades del pirrol, se contrarresta por un anión A.

1.3.4. Polimerización Electroquímica del Polipirrol

La electropolimerización es la misma polimerización electroquímica, el monómero disuelto en un solvente apropiado que contiene la sal dopante aniónica deseada, se oxida en la superficie de un electrodo mediante la aplicación de un potencial anódico [41]. El polipirrol se obtiene de la electropolimerización del pirrol.

1.3.5. Factores que Afectan la Polimerización del Polipirrol

Algunos de los parámetros que afectan las características físicas y morfológicas del polipirrol se relacionan con el electrolito, el solvente, el pH, el método electroquímico para la formación del polímero y la temperatura [41].

En cuanto al electrolito, la naturaleza del anión tiene un impacto en la calidad del recubrimiento, ya que el dopante representa aproximadamente el 30% del peso del recubrimiento del polipirrol. El dopante puede ser orgánico o inorgánico, debe tener una buena solubilidad y del tamaño del anión va a depender la microestructura y la porosidad del polímero. La concentración del electrolito también es importante, ya que los polímeros de más alta conductividad se producen cuando se utilizan las concentraciones más elevadas de electrolito [41].

En cuanto a los solventes, se ha determinado que los recubrimientos preparados en acetonitrilo son más homogéneos y conductores que los polímeros preparados en agua,

los cuales son más porosos. Los polímeros preparados en solución acuosa, sufren el ataque de las moléculas de agua durante la reacción, lo que define su morfología irregular y sus débiles propiedades. Lo anterior, nos indica que los solventes apróticos parecen ser mejores para la preparación del polipirrol y las soluciones acuosas presentan algunas limitaciones [41].

El pH, tiene una influencia sobre la reactividad y la estabilidad del polipirrol formado en el electrodo. En solución ácida, la inserción y la desinserción del dopante se observa mientras en una solución básica, el anión es reemplazado por grupos hidroxilo de la solución. Los dos fenómenos se observan en solución neutra. Un pH bajo o una solución ácida, generalmente favorece la polimerización. Sin embargo, un pH muy bajo ocasionaría una conductividad débil, debido a la formación catalizada por ácido de trímeros no conjugados que reaccionan más para formar un polipirrol parcialmente conjugado o se incorporan en la película, o incluso se difunden en la solución. Como resultado, las películas producidas exhiben una menor conductividad [41].

La elección del método electroquímico, influye en la morfología final del polipirrol y la adherencia del polímero al sustrato. Por ejemplo, cuando se utiliza una corriente o potencial constante, se forma un polímero tipo dendrita, no adhesivo y poco homogéneo, mientras los recubrimientos obtenidos mediante el uso de pulsos son negros y brillantes, muy adhesivos, de superficie lisa y homogénea. Y finalmente, cuando se usan contraiones como SO_4^{2-} , ClO_4^- , BF_4^- en un disolvente orgánico, los métodos potenciodinámicos no mejoran las propiedades al compararlas con los otros métodos [41].

Por último, la temperatura de electropolimerización, tiene una influencia importante en la cinética del proceso, así como en la conductividad, propiedades redox y características mecánicas de los recubrimientos. En general, se obtienen conductividades más altas a temperaturas más bajas ya que se propicia una estructura más regular. Mientras, a temperaturas más altas, reacciones secundarias causan la formación de muchos defectos estructurales, dando como resultado recubrimientos con capacidad conductora inferior [41].

1.3.6. Efecto de la Superficie en la Electropolimerización

El sintetizar el polipirrol sobre superficies inertes de oro, carbón vítreo y platino resulta más sencillo, caso contrario ocurre al electrodepositarlo sobre metales como el hierro, cobre, latón y aluminio porque ocurren reacciones paralelas [43]. La principal dificultad al utilizar superficies como el aluminio o sus aleaciones, es que se promueve la disolución u oxidación del sustrato, que bloquea la conducción y dificultan la formación del polipirrol o la polianilina durante el proceso de oxidación [47]. En cuanto las aleaciones de aluminio es más fácil polimerizarlas en la medida que contengan mayor cantidad de intermetálicos que favorezcan la conducción, por ejemplo, será más fácil polimerizar la aleación 2024-T3 y 6061-T6 frente a la 1100.

1.3.7. Competencia entre las Reacciones de Polimerización y Oxidación

Un ejemplo del fenómeno mencionado previamente es el aluminio 2024-T3 polimerizado con polianilina en un medio ácido. Aunque los pesos moleculares y los espectros de absorción UV-visible son similares para la polianilina sintetizada sobre electrodos activos e inertes, existió una actividad electroquímica diferente en los recubrimientos, la polianilina depositada sobre el aluminio parecía perder electroactividad y los datos de impedancia electroquímica se regían por la oxidación del sustrato de aluminio [47].

También, se ha visto que resulta ser fácil la formación de recubrimientos de polianilina sobre películas de óxido conductor. Por el contrario, resulta difícil electropolimerizar sobre óxidos aislantes. En el aluminio existe una competencia entre las reacciones de oxidación del polímero frente a la oxidación del sustrato, formándose conglomerados no homogéneos. Por tal razón, se implementan pretratamientos superficiales con alizarina para favorecer la polimerización uniforme y se eleva la concentración del monómero lo suficiente para que los núcleos se formen muy cerca uno de otros procurando que la película crezca [48].

Shine Joseph y *col.* [12] estudiaron la electrodeposición del polipirrol sobre el aluminio 6061 para aplicaciones de celdas de combustibles con membranas de intercambio de protones donde la resistencia a la corrosión y al contacto son un requisito indispensable.

Las muestras de polipirrol mostraron un ligero aumento en la resistencia a la corrosión de las superficies de aluminio y que en las pruebas de contacto dentro de una celda simulada bajo presión de hasta 200 N/cm² se demostró que los recubrimientos de polipirrol siguen manteniendo una buena resistencia a la corrosión.

1.3.8. Superoxidación del Polipirrol

Hülser y *col.* [49] estudiaron la electropolimerización del polipirrol sobre una superficie anodizada, encontraron que la nucleación del polímero empieza en los poros de la estructura de alúmina, sin embargo, la misma estrechez de los poros ocasiona un aumento en la densidad de corriente localizada, que conlleva a la superoxidación del polímero y la pérdida de conducción. Así mismo, estudiaron los diferentes medios ácidos que favorecen la electrodeposición del polipirrol de forma homogénea y con alta adherencia, encontrando que el ácido nítrico, sulfúrico y oxálico son los que favorecen en mayor medida tales propiedades.

1.3.9. Los Intermetálicos como Mediadores de Contacto Eléctrico

Martins y *col.* [13] estudiaron la polimerización electroquímica de polipirrol sobre las aleaciones de aluminio 6061-T6 mediante voltametría cíclica y polarización potencioestática en un medio de ácido sulfúrico. Determinaron que la presencia de intermetálicos de silicio y magnesio son importantes para iniciar el proceso de electropolimerización, ya que actúan como medios de conducción para el flujo de corriente. Por lo tanto, el tratamiento de preparación superficial basados en ácido nítrico no es recomendable. Los intervalos de voltajes para los que comúnmente se observan las diferentes reacciones de óxido/reducción obedece al intervalo -0.6 a 0.8 V para el polipirrol.

Levine y *col.* [16] desarrollaron un estudio sobre aleaciones de aluminio 2024-T3, en el cual se depositan polímeros conductores sobre una superficie de óxido de aluminio, lo cual resulta viable al trabajarse espesores de óxido del orden de unos pocos nanómetros, de tal manera, que el ultra delgado óxido puede ser asumido como un semiconductor que permite el posterior tratamiento de electropolimerización. Las impurezas propias de la aleación permitieron crear vacancias a partir del silicio y electrones entrelazado a partir

del magnesio y el aluminio, la alta concentración de estas cargas definió el tipo y magnitud de la conductividad eléctrica del óxido. También, el mediador de transferencia electrónica utilizado durante la deposición del óxido afectó el balance entre defectos p y n , siendo p el semiconductor buscado.

1.3.10. El Pulsado en los Procesos de Polimerización del Polipirrol

M. S. Kiani y *col.* [50] estudiaron de manera comparativa la obtención de películas de polipirrol mediante potencial pulsado y continuo en un medio acuoso con dopantes basados en aromáticos. Se encontró que a partir de los pulsos se logra un aumento en la conductividad eléctrica, disminución de la rugosidad en las superficies y un aumento en la anisotropía molecular, aunque se revelaron patrones de una estructura más ordenada con longitudes de correlación lateral.

R. K. Sharma y *col.* [15] desarrollaron recubrimientos de polipirrol mediante corriente pulsada para aplicaciones como supercapacitores sobre electrodos de grafito, utilizando una solución con ácido sulfúrico. Han señalado la importancia de los pulsos ON y OFF, la utilidad los pulsos ON de tiempo corto tienen un efecto sobre la nucleación o tamaño de la cadena y defectos en la estructura del polímero, aunque la longitud de las cadenas poliméricas es menor comparadas con el método de corriente continua, la estructura es ideal para actuar como supercapacitores. Por otra parte, los pulsos OFF intervienen en la conjugación y orientación del polímero. De esta manera, los recubrimientos estudiados indicaron un favorecimiento de las propiedades de conducción, uniformidad y mayor capacidad de carga y descarga del recubrimiento cuando el pulso ON se mantuvo menor a 50 ms y pulsos OFF constante a 100 ms para un proceso de 200 s en total.

Jingping Wang y *col.* [14] estudiaron de manera comparativa la obtención de recubrimientos de polipirrol mediante corriente pulsada sobre electrodos de tantalio, a partir de soluciones acuosas de 0.1M de pirrol, 0.1M de toluenosulfonato y 0.3M de p-toluenosulfonato sódico, con densidades de corriente de 2 mA/cm², pulsos ON de 10 ms y pulsos OFF de 100 ms. Se identificaron diferencias en las propiedades de los recubrimientos al utilizar la corriente directa continua y pulsada, de esta manera, los pulsos mejoraron la conductividad electrónica, lo que puede deberse a que se evitó la

superoxidación del polímero, también se obtuvieron estructuras poliméricas más ordenadas y con mayor capacidad y velocidad de carga y descarga.

Jingping Wang y *col.* [40] desarrollaron otro estudio comparativo entre la corriente continua, corriente pulsada y potencial pulsado para la deposición de polipirrol, bajo condiciones experimentales similares a las mencionadas en el párrafo anterior, utilizando como referencia densidades de corriente de $3\text{mA}/\text{cm}^2$. Se encontró que los recubrimientos obtenidos mediante potencial pulsado son más homogéneos, adquieren una forma alargada, se favorecen las altas capacitancias y mejores comportamientos de estabilidad cíclica por descarga capacitiva.

Xiao Du y *col.* [51] fabricaron sobre sustratos de platino recubrimientos de polipirrol mediante electropolimerización de pulso unipolar y voltametría cíclica. Se observó que la utilización de pulsos ultracortos ~ 10 ms y bajas temperaturas favorecía las estructuras ordenadas, con reducidos defectos de cadena, altas capacitancias de 406 F/g y estabilidad cíclica, con sólo 7.4% de decaimiento después de 50000 ciclos de carga y descarga.

1.3.11. Trabajos Previos Desarrollados en el Grupo de Investigación

Como proyectos de investigación previamente desarrollados en el grupo bajo la dirección de la Dra. Julieta Torres, se encontró el trabajo de Julio Cesar Avalos, quién estudió el uso de soluciones ácidas con base en el ácido sulfúrico, para promover la oxidación del aluminio 1100 y propiciar buenas propiedades ante la corrosión [52]. También, el trabajo de Francisco Román Bernés, quien estudió la posibilidad de depositar polianilina y polipirrol mediante voltametría cíclica sobre superficies anodizadas en diferentes medios ácidos, resaltando la factibilidad lograda sobre superficies anodizadas en medio de ácido fosfórico por el tamaño de poro propiciado [53].

Finalmente, las investigaciones actuales evidencian que la implementación de la corriente y el potencial pulsado a intervalos de pulso en escala de microsegundos, durante los procesos individuales de anodizado duro y electropolimerizados de polipirrol que se desarrollan directamente sobre el aluminio, favorecen la obtención de

recubrimientos con propiedades similares o superiores de protección y conducción eléctrica, frente a los recubrimientos obtenidos mediante corriente continua.

JUSTIFICACIÓN

A nivel ambiental y de la salud, aunque las dos sustancias tanto el ácido sulfúrico como el ácido crómico conllevan fuertes implicaciones de impacto ambiental y de toxicidad, la utilización del ácido sulfúrico apoya la disminución en el uso del ácido crómico, este último conlleva mayores consecuencias negativas. En ambos casos, existen formas de tratar los afluentes si se presentara algún tipo de contaminación, aunque para el área de la salud las consecuencias son más radicales, el cromo VI puede llevar al cáncer y la muerte de las personas [54][55]. Por esta razón, en la industria aeronáutica ya que alrededor del 45% de las partes de aluminio fabricadas se someten a procesos de anodizado con ácido crómico, es de gran importancia propiciar el cambio al ácido sulfúrico [25].

Por otra parte, el anodizado duro de la aleación de aluminio 2024-T3 permite favorecer las mejores propiedades de nanodureza, resistencia al desgaste y protección de la superficie. Mientras, la polimerización electroquímica del polipirrol sobre la superficie anodizada permite mejorar la capacidad de conducción eléctrica; además, resulta novedoso el intentar adherir un polímero conductor, sobre una superficie anodizada que presenta una alta resistencia a la transferencia de carga.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y necesidades a las que debe responder la aleación de aluminio 2024-T3 cuando se utiliza en estas estructuras. El presente proyecto de maestría, se enfocó en el desarrollo de recubrimientos para el fuselaje de los aviones donde las descargas eléctricas son recibidas.

Se ha reportado que el uso de los pulsos permite jugar con las diferentes variables, potencial ON, potencial OFF, frecuencia y ciclo de pulsado, para obtener las mejores respuestas en las propiedades de los recubrimientos anodizados (dureza, resistencia al desgaste, adherencia) y polimerizados (homogeneidad y conductividad) a intervalos de tiempo en escala de microsegundos [37][50]. En el presente proyecto, se utilizaron intervalos de pulso de mayor duración y se estudió su influencia en los procesos de anodizado y electropolimerizado.

Finalmente, se da continuidad a la línea de investigación actual, enfocada al tratamiento superficial y de protección de las estructuras fabricadas a partir de las aleaciones de aluminio grado aeronáutico [5][17]. Y las necesidades de aligeramiento de las estructuras hechas en malla de cobre utilizadas para la disipación de descargas eléctricas sobre los aviones, las cuales son bastante pesadas casi seis veces más el peso del polipirrol, aunque respecto a la conductividad de la malla de cobre aún resulte incipiente esta estrategia [56].

HIPÓTESIS

Con base en lo mencionado en los antecedentes se plantea la siguiente hipótesis:

“Es posible mejorar la propiedad de conducción eléctrica de una superficie de aluminio 2024-T3 anodizada en ácido sulfúrico, debido a la presencia de intermetálicos que facilitarán la polimerización electroquímica del polipirrol”.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar mediante potencial pulsado, recubrimientos de anodizado duro y electropolimerizado de polipirrol sobre la aleación de aluminio 2024-T3, favoreciendo las buenas propiedades de protección y conducción eléctrica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Determinar la microestructura, composición e intermetálicos presentes en las aleaciones de aluminio 2024-T3.
- ◆ Determinar las mejores condiciones en las variables de pulsado para la obtención de los recubrimientos de anodizado duro, en función de la nanodureza y el espesor.
- ◆ Estudiar de manera comparativa las características físicas, composicionales y electroquímicas de protección de los óxidos anódicos obtenidos mediante potencial continuo y pulsado.
- ◆ Determinar las mejores condiciones en las variables de pulsado para la electropolimerización del polipirrol sobre la superficie de aluminio anodizada, en función de la conductividad eléctrica y el espesor.
- ◆ Estudiar de manera comparativa las características físicas, composicionales, electroquímicas de protección y de conducción de los electropolimerizados de polipirrol obtenidos mediante potencial continuo y pulsado sobre la superficie del aluminio anodizado.

Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

De manera general, se puede afirmar que los pulsos utilizados para desarrollar los recubrimientos anodizados y la electropolimerización del polipirrol, permitieron obtener bajo las condiciones experimentales manejadas, las mejores propiedades en espesor, nanodureza y conductividad eléctrica posibles. Fue evidente, que los pulsos jugaron un papel fundamental para consolidar la formación del recubrimiento de polipirrol frente a la condición continua que presentó una alta deficiencia; mientras en el anodizado se obtuvieron propiedades similares a la condición continua.

Se confirmaron algunas de las propiedades composicionales, físicas y electroquímicas de la aleación de aluminio 2024-T3. En primera instancia, la heterogeneidad química debida a la presencia de diferentes tipos de inclusiones, caracterizadas como zonas enriquecidas en Al-Cu-Mg y Al-Cu-Fe-Mn. Además, algunas de las principales propiedades físicas, como la nanodureza promedio de 196.04 HV, el tipo de desgaste adhesivo-abrasivo a una tasa promedio de $4.50E-12$ m³/N m y con una resistencia a la transferencia de carga de $2.066E5$ Ohms cm².

En función de los análisis estadísticos para las variables de pulsado durante el anodizado duro, se determinó que el potencial ON a 18 V vs SCE, el ciclo de pulsado al 90%, son las variables de mayor relevancia sobre el espesor y la nanodureza. Adicionalmente, el potencial OFF a 0.5V vs SCE y la frecuencia a 0.01 Hz, se asumen como condiciones de pulsado de baja relevancia, pero con un buen comportamiento frente a las variables de respuesta estudiadas. Fue posible establecer una expresión matemática lineal, en función del tiempo y las variables de pulsado potencial ON y ciclo de pulsado, que permitiera controlar el crecimiento del óxido anódico durante los primeros 90 minutos.

En relación a los anodizados continuos y pulsados se concluye:

- ◆ Se obtuvieron los recubrimientos de anodizado duro sobre las superficies de aluminio 2024-T3, identificándose una estructura de alúmina en parte amorfa, cristalina e hidratada.

- ◆ La estructura porosa aumentó la rugosidad superficial de la aleación y presentó algunos defectos, posiblemente por la participación de los intermetálicos en el proceso de anodizado.
- ◆ Las mediciones de nanodureza promedio se mantienen en el rango de anodizado duro, aunque se vieron leves disminuciones en la medición en Vickers para los anodizados pulsados posiblemente debido al mayor tamaño de poro, de manera estadística no es significativo.
- ◆ En cuanto a la tasa de desgaste, las superficies anodizadas presentaron una menor cantidad de material removido, cerca de un orden de magnitud menor frente a la aleación de aluminio 2024-T3, lo que implica una protección del sustrato. Aunque las diferencias en porosidad y nanodureza promedio posiblemente incidieron en el leve aumento de la tasa promedio de desgaste para el anodizado pulsado, no es estadísticamente significativo.
- ◆ En cuanto a las propiedades electroquímicas del anodizado, los valores de resistencia a la transferencia de carga entre el electrolito y la estructura porosa son muy buenos comparados con otras investigaciones, aunque la estructura porosa menos fina del anodizado pulsado termine por disminuir levemente el carácter protector, frente a los anodizados continuos.

En función de los análisis estadísticos para las variables de pulsado durante el electropolimerizado del polipirrol, se determinaron que las variables con relevancia estadística significativa fueron, el potencial ON a 15 V vs SCE, la frecuencia de 0.033 Hz y el ciclo de pulsado al 33%, influyendo de manera positiva sobre el espesor del polímero obtenido y la conductividad eléctrica, este último por efecto del ciclo de pulsado. Mientras el potencial OFF a -0.5 V vs SCE, favoreció las dos variables de respuesta, aunque con baja relevancia.

En relación el electropolimerizado continuo y pulsado del polipirrol se concluye:

- ◆ Fue posible obtener los recubrimientos de polipirrol bajo la condición de electropolimerización pulsada, sobre las superficies anodizadas hasta 4 μm del aluminio 2024-T3, favoreciendo la homogeneidad del recubrimiento polimérico.
- ◆ La polimerización electroquímica del polipirrol se logra, siempre y cuando se evite el pretratamiento de la aleación con hidróxido de sodio y ácido nítrico, lo que sugirió una indudable influencia de los intermetálicos en el proceso de conducción.
- ◆ A partir del proceso de electropolimerización pulsada fue posible obtener espesores de polipirrol de hasta 11 μm , esto fue estadísticamente significativo frente al proceso en continuo, porque aumentó la rugosidad superficial del anodizado y mantuvieron una buena aptitud frente a la prueba de adherencia, con un porcentaje menor al 5% en material removido.
- ◆ En cuanto a las propiedades electroquímicas del polipirrol, se observó una notable contribución a la conductividad eléctrica de la superficie. A pesar de las exigencias y limitaciones impuestas por la superficie de aluminio 2024-T3 anodizada, se logró disminuir en cuatro órdenes de magnitud las resistencias a la transferencia de carga asociadas a la superficie anodizada, obteniendo al final conductividades eléctricas de $1.52\text{E-}2$ S/cm.

Como perspectivas del presente proyecto de maestría se sugiere:

- ◆ Un estudio más detallado de las variables experimentales asumidas de forma constantes para la presente investigación, como la concentración del ácido sulfúrico para la obtención de los recubrimientos anodizados, la concentración del monómero de pirrol, la temperatura del baño y el pH.
- ◆ También, el estudio comparativo de otros electrolitos y solventes que permitan la polimerización electroquímica del polipirrol, para determinar la solución que favorezca en mayor medida la conductividad eléctrica del polipirrol.
- ◆ La utilización de un método galvanostático para el pulsado.

- ◆ Una caracterización más amplia de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos anodizados mediante pruebas de resistencia a la polarización y cámara de niebla salina. Además, algunas propiedades físicas, como la densidad de defectos lineales en la interface de la aleación, la relación de expansión volumétrica del óxido y la eficiencia farádica.

- ◆ La caracterización de la capacidad de carga y descarga asociada al recubrimiento de polipirrol.

- ◆ El desarrollo de investigaciones semejantes para otras aleaciones de grado aeronáutico como la 6061-T6 o la 7075-T6.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nakai M, Eto T (2000) New aspects of development of high strength aluminum alloys for aerospace applications. *Mater Sci Eng A* 285:62–68
3. ASM international (1996) Heat treater's guide, practice and procedure for nonferrous alloys
4. Huda Z, Taib NI, Zaharinie T (2009) Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy. *Mater Chem Phys* 113:515–517 . doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.050
5. G.E T (1997) Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 297:192–201
6. ASM international (2000) Corrosion Understanding the basics
7. Bozza A, Giovanardi R, Manfredini T, Mattioli P (2015) Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy. *Surf Coatings Technol* 270:139–144 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.010
8. Bononi M, Giovanardi R, Bozza A, Mattioli P (2016) Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy. *Surf Coatings Technol* 289:110–117 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.056
9. Roshani M, Sabour Rouhaghdam A, Aliofkhaezrai M, Heydari Astaraee A (2017) Optimization of mechanical properties for pulsed anodizing of aluminum. *Surf Coatings Technol* 310:17–24 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.046
10. Bononi M, Giovanardi R, Bozza A (2016) Pulsed current hard anodizing of heat treated aluminum alloys: Frequency and current amplitude influence. *Surf Coatings Technol* 307:861–870 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.025
11. Mohammadi I, Afshar A (2015) Modification of nanostructured anodized aluminum coatings by pulse current mode. *Surf Coatings Technol* 278:48–55 . doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.004
12. Joseph S, McClure JC, Sebastian PJ, et al (2008) Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates. *J Power Sources* 177:161–166 . doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.113
13. Martins NCT, Moura e Silva T, Montemor MF, et al (2008) Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. *Electrochim Acta* 53:4754–4763 . doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.059

14. Wang J, Xu Y, Wang J, et al (2010) High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization. *Synth Met* 160:1826–1831 . doi: 10.1016/j.synthmet.2010.06.020
15. Sharma RK, Rastogi AC, Desu SB (2008) Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor. *Electrochem commun* 10:268–272 . doi: 10.1016/j.elecom.2007.12.004
16. Levine KL, Tallman DE, Bierwagen GP (2008) Mott-Schottky analysis of aluminium oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminium alloy 2024-T3. *J Mater Process Technol* 199:321–326 . doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.08.023
17. Sheasby PG, Wernick S, Pinner R (2001) *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, 6th ed. Finishing Publications Ltd. and ASM International
18. Kawai S (2002) *Anodizing and coloring of aluminum alloys*. Metal Finishing Information Services Ltd.
19. Birbilis N, Buchheit RG. (2005) Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys - An experimental survey and discussion. *Electrochem Soc* 152:140–151 . doi: 0013-4651/2005/152~4/B140/12/\$7.00
20. Boag A, Hughes AE, Glenn AM, et al (2011) Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros Sci* 53:17–26 . doi: 10.1016/j.corosci.2010.09.009
21. Ralston KD, Birbilis N, Weyland M, Hutchinson CR (2010) The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al-Cu-Mg alloys. *Acta Mater* 58:5941–5948 . doi: 10.1016/j.actamat.2010.07.010
24. ASM international (1994) *Metals Handbook Surface Engineering*, 5th ed
25. Domingues L, Fernandes JCS, Da Cunha Belo M, et al (2003) Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corros Sci* 45:149–160 . doi: 10.1016/S0010-938X(02)00082-3
26. Veys-Renaux D, Chahboun N, Rocca E (2016) Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties. *Electrochim Acta* 211:1056–1065 . doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.131
27. Li F, Zhang L, Metzger RM (1998) On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chem Mater* 10:2470–2480 . doi: 10.1021/cm980163a
28. Chung CK, Liao MW, Chang HC, Lee CT (2011) Effects of temperature and voltage

- mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization. *Thin Solid Films* 520:1554–1558 . doi: 10.1016/j.tsf.2011.08.053
29. Gabe DR (2002) Hard anodizing—What do we mean by hard? *Met Finish* 100:52–58 . doi: 10.1016/S0026-0576(02)80936-9
 30. Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE (2010) The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corros Sci* 52:2489–2497 . doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.029
 31. Buchheit RG, Grant RP, Hlava PF, et al (1997) Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *Electrochem Soc* 144:2621–2628 . doi: 10.1149/1.1837874
 32. Saenz De Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE (2010) Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surf Interface Anal* 42:241–246 . doi: 10.1002/sia.3191
 33. Guminski RD, Sheasby, P.G. Lamb HJ (1968) Reaction rates of second-phase constituents in aluminium during etching, brightening and oxalic acid anodizing processes. *Trans Inst Met Finish* 46:44–48 . doi: 10.1080/00202967.1968.11870048
 34. Fratila-Apachitei LE, Terryn H, Skeldon P, et al (2004) Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochim Acta* 49:1127–1140 . doi: 10.1016/j.electacta.2003.10.024
 35. Moutarlier V, Gigandet MP, Pagetti J, Normand B (2002) An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors. *Surf Coatings Technol* 161:267–274 . doi: 10.1016/S0257-8972(02)00414-0
 36. Zetina A (2004) Capítulo 4 Electrónica básica. Limusa
 37. Raj V, Rajaram MP, Balasubramanian G, et al (2003) Pulse anodizing an overview. *Trans Inst Met Finish* 81:114–121 . doi: 10.1080/00202967.2003.11871515
 38. Fratila-Apachitei LE, Duszczyk J, Katgerman L (2003) AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature using different current waveforms. *Surf Coatings Technol* 165:232–240 . doi: 10.1016/S0257-8972(02)00733-8
 39. Chandrasekar MS, Pushpavanam M (2008) Pulse and pulse reverse plating- Conceptual, advantages and applications. *Electrochim Acta* 53:3313–3322 . doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.054

40. Wang J, Tao X, Li L (2014) Study on horn-shaped polypyrrole prepared by pulse potential. *Synth Met* 194:176–181 . doi: 10.1016/j.synthmet.2014.04.026
41. Sadki S, Sabouraud G, Schottland P, Brodie N (2000) The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem Soc Rev* 29:283–293 . doi: 10.1039/a807124a
42. Kamaraj K, Sathiyarayanan S, Venkatachari G (2009) Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. *Prog Org Coatings* 64:67–73 . doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.008
43. Novák P, Müller K, Santhanam KS V., Haas O (1997) Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. *Chem Rev* 97:207–282 . doi: 10.1021/cr941181o
44. Ghasemi-Mobarakeh L, Prabhakaran M, Morshed M, et al (2011) Co-culture in cartilage tissue engineering. *J Tissue Eng Regen Med* 4:524–531 . doi: 10.1002/term
45. Wong JY, Langer R, Ingber DE (1994) Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. *Proc Natl Acad Sci USA* 91:3201–3204
46. Ravichandran, R. Sundarrajan S, Venugopal JR, Mukherjee S, Ramakrishna S (2010) Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *J R Soc Interface* 7:559–579 . doi: 10.1098/rsif.2010.0120.focus.
47. Conroy KG, Breslin CB (2003) The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties. *Electrochim Acta* 48:721–732
48. Huerta-Vilca D, De Moraes SR, De Jesus Motheo A (2005) Aspects of polyaniline electrodeposition on aluminium. *J Solid State Electrochem* 9:416–420 . doi: 10.1007/s10008-004-0576-z
49. Hülser P, Beck F (1990) Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminum from aqueous electrolytes. *J Appl Electrochem* 20:596–605
50. Kiani M, Bhatt N, Davis F, Mitchell G (1992) Highly anisotropic electrically conducting films based on polypyrrole. *Polymer (Guildf)* 33:4113–4120
51. Du X, Hao X, Wang Z, et al (2013) Highly stable polypyrrole film prepared by unipolar pulse electro-polymerization method as electrode for electrochemical supercapacitor. *Synth Met* 175:138–145 . doi: 10.1016/j.synthmet.2013.05.013
52. Avalos Yépez JC (2014) Estudio de Alternativas para la Sustitución de Ácido

- Crómico en el proceso de anodizado. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
53. Bernés Sánchez RF (2016) Obtención y Caracterización de Recubrimientos Poliméricos Conductores en Aluminio Anodizado. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
 57. ASTM (2011) E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1. ASTM Copyright i:1–12 . doi: 10.1520/E0003-11.2
 58. Meza JM, Chaves C, Vélez JM (2005) Técnicas de indentación: medición de propiedades mecánicas en cerámicas. *Dyna* 81–93
 59. Astm (2000) G 99: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. *Annu B ASTM Stand G-99-95a* 1–5 . doi: 10.1520/G0099-05R10.2
 60. D3359-07 (2013) Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. *Astm* 1–7 . doi: 10.1520/D3359-09E02.2
 61. ASTM (2015) E407 – 07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. *Astm Int* i:1–21 . doi: 10.1520/E0407-07.2
 62. Staia MH, Puchi Cabrera ES, Iost A, et al (2015) Tribological response of AA 2024-T3 aluminium alloy coated with a DLC duplex coating. *Tribol Int* 85:74–87 . doi: 10.1016/j.triboint.2014.12.007
 63. Cree D, Pugh M (2011) Dry wear and friction properties of an A356/SiC foam interpenetrating phase composite. *Wear* 272:88–96 . doi: 10.1016/j.wear.2011.07.008
 64. Cheng C, Ngan AHW (2015) Chapter 2 Theoretical Pore Growth Models for Nanoporous Alumina
 65. Lin YC, Xia YC, Jiang YQ, et al (2013) Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep aging. *Mater Sci Eng A* 565:420–429 . doi: 10.1016/j.msea.2012.12.058
 66. De Azevedo WM, De Carvalho DD, Khoury HJ, et al (2004) Spectroscopic characteristics of doped nanoporous aluminum oxide. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 112:171–174 . doi: 10.1016/j.mseb.2004.05.039
 67. Schnyder B, Kiitz R (1992) Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid. 339:167–185
 68. Murphy OJ, Wainright JS, Lenczewski JJ, et al (1989) Spectroscopic Investigations of Porous and Sealed Anodic Alumina Films. *J Electrochem Soc* 136:3518 . doi:

10.1149/1.2096497

69. Takahashi H, Fujimoto K, Konno H, Nagayama M (1984) Distribution of Anions and Protons in Oxide Films Formed Anodically on Aluminum in a Phosphate Solution. *J Electrochem Soc* 131:1856 . doi: 10.1149/1.2115978
70. Abd-Elnaiem AM, Gaber A (2013) Parametric study on the anodization of pure aluminum thin film used in fabricating nano-pores template. *Int J Electrochem Sci* 8:9741–9751
71. Omastová M, Mosnáčková K, Fedorko P, et al (2013) Polypyrrole/silver composites prepared by single-step synthesis. *Synth Met* 166:57–62 . doi: 10.1016/j.synthmet.2013.01.015
72. Alekseeva E, Bober P, Trchová M, et al (2015) The composites of silver with globular or nanotubular polypyrrole: The control of silver content. *Synth Met* 209:105–111 . doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.003
73. Dubal DP, Lee SH, Kim JG, et al (2012) Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor. *J Mater Chem* 22:3044–3052 . doi: 10.1039/c2jm14470k
74. Torres J, Espinosa F (2018) Informe de medición de conductividad en piezas. México
75. Saidman SB, Bessone JB (2002) Electrochemical preparation and characterisation of polypyrrole on aluminium in aqueous solution. *J Electroanal Chem* 521:87–94 . doi: 10.1016/S0022-0728(02)00685-X

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS WEB

2. MatWeb Aluminum 2024-T3.
<http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=57483b4d782940faaf12964a1821fb61&ckck=1>. Accessed 23 Aug 2018
22. Goodfellow (2008) Materiales para investigación científica y fabricación.
<http://www.goodfellow.com/S/Intermetalico-Polvos.html>. Accessed 17 Oct 2018
23. Universidad Autónoma de Madrid (2010) Los compuestos intermetálicos como acumuladores de hidrógeno. <http://www.madrimasd.org/noticias/compuestos-intermetalicos-como-acumuladores-hidrogeno/45251>. Accessed 17 Oct 2018
54. QUIMIPUR SL. (2018) Hoja de Seguridad Ácido Crómico
55. NFPA (2005) Hoja de Seguridad Ácido Sulfúrico
56. (2017) Los aviones ya son de plástico y resisten los impactos del hielo.
http://www.teinteresa.es/ciencia/aviones-plastico-resisten-impactos-hielo_0_681533438.html. Accessed 24 Aug 2018