



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO A BASE DE SÍLICE,  
PMMA Y RESINA EPÓXICA PARA LA PROTECCIÓN DE  
SISTRATOS METÁLICOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA-CORROSIÓN

P R E S E N T A :

**JENARO LEOCADIO VARELA CASELIS**

TUTOR:

**DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES**

ASESOR:

**DR. VENTURA RODRÍGUEZ LUGO**

2010





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Pérez Campos Ramiro

Secretario: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Vocal: Dr. Genescá Llongueras Juan

1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Mora Mendoza José Luis

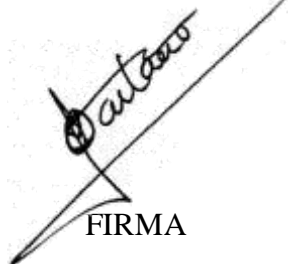
2<sup>do</sup> suplente: Dr. Castaño Meneses Víctor Manuel

Lugares donde se realizó la tesis:

- CENTRO UNIVERSITARIO DE VINCULACIÓN DE LA BENEMÉRITA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
- INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

**TUTOR DE TESIS:**

DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES



FIRMA

**ASESOR DE TESIS:**

DR. VENTURA RODRÍGUEZ LUGO



FIRMA

## ***AGRADECIMIENTOS***

***Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses por darme oportunidad de ser su estudiante, ser mi asesor y guiarme durante la realización de este proyecto.***

***Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo por la asesoría, confianza, apoyo y oportunidad de participar en uno de sus proyectos de investigación.***

***Al Dr. Efraín Rubio Rosas, por brindarme todo el apoyo necesario en este trabajo de investigación y enriquecerla con sus comentarios y observaciones.***

***Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por sus valiosos consejos y contribuciones durante la realización de la tesis que permitieron orientar este trabajo.***

***Al Dr. Ramiro Pérez Campos, Dr. Juan Genescá Llongueras y Dr. José Luis Mora Mendoza por su apoyo y orientación durante al revisión de la tesis.***

***A la Dra. Ángeles Díaz por la gran ayuda y asesoría brindada para realizar las mediciones de ruido electroquímico.***

***Al Dr. Demetrio Mendoza Anaya, por la gran ayuda brindada para realizar los análisis de SEM.***

***Al Dr. Rodolfo Estrada por su apoyo para los análisis de AFM***

***Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por las facilidades otorgadas para la utilización de sus instalaciones.***

***Al Centro Universitario de Vinculación de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme el uso de sus instalaciones y brindarme todo lo necesario para la realización de esta investigación.***

## **DEDICATORIAS**

*Dedico este trabajo a Dios, a ese ser supremo que muchas veces nos negamos a creer que existe, pero que cuando caemos, en el fondo de nosotros nos encomendamos a él.*

*A mi familia, formada por mi esposa Male, mis hijas Nadia y Wendy que están a mi lado en todo momento y son la fuerza que me impulsa y guía a tomar decisiones con responsabilidad, que con su paciencia y apoyo hacia todas las cosas que me interesan y agradan pude alcanzar otra de mis metas y por la felicidad de poder compartir con ellas estos logros.*

*A la vida por permitirme vivir estos logros junto a mi familia.*

*Jenaro L. Varela Caselis*

# ***INDICE GENERAL***

	<i>Página</i>
Agradecimientos	i
Dedicatorias	iii
Índice general	iv
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	xiii
Introducción	xv
Resumen	xviii
Abstract	xix

## **CAPÍTULO I PROCESO SOL-GEL**

1.1 Introducción	1
1.2 Clasificación de los procesos sol-gel	2
1.3 Recubrimientos cerámicos derivados de sol-gel	5
1.4 Deposición y curado de recubrimientos sol-gel	7
1.5 Recubrimientos híbridos	7
1.5.1 Clasificación de híbridos	9
1.5.2 Alcoxisilanos funcionalizados	11
1.5.3 Recubrimientos híbridos epoxi/sílice	12
1.5.4 Recubrimientos híbridos PMMA/sílice	14
1.5.5 Síntesis de recubrimientos híbridos a partir de un alcóxido de silicio, resina epóxica y polimetilmetacrilato	16
1.5.6. Preparación de la superficie	19

## **CAPÍTULO II**

### **PROTECCIÓN DEL ACERO Y EVALUACIÓN ANTICORROSIVA**

2.1	Introducción	22
2.2	Recubrimientos protectores	24
2.2.1	Recubrimientos cerámicos	24
2.2.2	Recubrimientos orgánicos	25
2.2.2.1	Resinas epóxicas	27
2.2.2.2	Polimetilmetacrilato (PMMA)	29
2.3	Método de ruido electroquímico (ENM) para evaluar recubrimientos orgánicos	30
2.3.1	Resistencia al ruido, $R_n$	34
2.3.2	Técnicas de registro	34
2.3.3	Métodos de análisis de ruido electroquímico	35

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

3.1	Metodología	36
3.2	Síntesis y aplicación de los recubrimientos	37
3.2.1	Materiales	38
3.2.2	Preparación de los sustratos de AC	39
3.2.3	Preparación de los sustratos 316L	41
3.2.4	Síntesis de la solución híbrida epoxi-sílice	43
3.2.5	Síntesis de la solución híbrida PMMA-sílice	43
3.3	Instrumentación y técnicas de caracterización.	45
3.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	45
3.3.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	45
3.3.3	Microscopía de Fuerza Atómica	45
3.3.4	Medición de la adhesión por prueba de la cinta (ASTM D 3359)	46



3.3.5 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos	46
--	----

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Resultados y discusión del sistema epoxi-sílice	49
4.1.1 Microscopia de electrónica de barrido, epoxi-sílice	49
4.1.2 Microscopia de fuerza atómica, epoxi-sílice	55
4.1.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	58
4.1.4 Medición de la fuerza de adhesión, sistema epoxi-sílice	61
4.1.5 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice por inspección visual	63
4.1.6 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice por ruido electroquímico	68
4.1.6.1 Resistencia al ruido, $R_n$	68
4.1.6.2 Series de tiempo	74
4.1.6.3 Señales transitorias	77
4.1.6.4 Densidad espectral de potencia (PSD)	79
4.2 Resultados y discusión del sistema PMMA-sílice	82
4.2.1 Microscopia electrónica de barrido, PMMA-sílice	83
4.2.2 Microscopia de fuerza atómica, PMMA-sílice	88
4.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	91
4.2.4 Medición de la fuerza de adhesión, sistema PMMA-sílice	93
4.2.5 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice por inspección visual	95
4.2.6 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice por ruido electroquímico	100
4.2.6.1 Resistencia al ruido, $R_n$	100
4.2.6.2 Series de tiempo	106
4.2.6.3 Señales transitorias de potencial y corriente	108
4.2.6.4 Densidad espectral de potencia (PSD)	111

4.3 Discusión general de resultados de los sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice	113
Conclusiones	121
Referencias	124

<b>ANEXO A</b>	
<b>ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS</b>	<b>139</b>

## *Índice de figuras*

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
<b>CAPÍTULO I</b>		
1.1	Formación de estructuras catalizadas por ácidos y bases en recubrimientos sol-gel	5
1.2	Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película sol-gel	6
1.3	Ejemplos de precursores sol-gel usados comúnmente en recubrimientos	9
1.4	Estructuras de híbridos orgánico-inorgánico	11
1.5	Agente de acoplamiento	12
1.6	Síntesis de sílice por el proceso sol-gel	16
1.7	Esquema de formación de un recubrimiento híbrido epoxi-sílice	18
1.8	Esquema de formación de enlaces químicos entre un sol híbrido y la superficie del acero: a) formación de dos enlaces químicos, b) formación de cinco enlaces químicos	21
<b>CAPÍTULO II</b>		
2.1	Estructura oxirano	27
2.2	Proceso de reacción de una resina epóxica	28
2.3	Estructura molecular de una resina tipo diglicil éter de bisfenol	29
2.4	Estructura molecular del metilmetacrilato y PMMA	30
<b>CAPÍTULO III</b>		
3.1	Estrategia de trabajo	36
3.2	Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento híbrido epoxi-sílice	37
3.3	Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento híbrido PMMA-sílice	37

3.4	Precusores del material híbrido epoxi-sílice	39
3.5	3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano	39
3.6	Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema hierro-agua, a 25°C	40
3.7	Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema cromo-agua, a 25°C	42
3.8	Arreglo experimental de la celda electroquímica	48

## **CAPÍTULO IV**

4.1	Recubrimientos híbridos epoxi-sílice depositados sobre acero al carbón	49
4.2	Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice X100, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90	51
4.3	Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice X5000, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90	52
4.4	Imagen de SEM donde se muestran con más detalle los agregados	53
4.5	Análisis EDS del recubrimiento epoxi-sílice 25-75	53
4.6	Micrografía de la sección transversal de un recubrimiento híbrido epoxi-sílice	54
4.7	Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice sobre acero al carbón, a) 100-00, b) 90-10, c) 75-25, d) 50-50, e) 25-75 y f) 10-90	57
4.8	Promedios de rugosidad de los recubrimientos híbridos epoxi sílice medidos por AFM	58
4.9	Espectros de FTIR de ECETMS (a), DER 332 (b), sistemas 100-00 (c), 90-10 (d), 75-25 (e), 50-50 (f), 25-75 (g), 10-90 (h) y sílice (i)	59
4.10	Espectros de FTIR de ECETMS (a), DER 332 (b), sistema 50-50 (c) y sílice (d)	60
4.11	Medición de la fuerza de adhesión de los recubrimientos	62

	híbridos epoxi-sílice de acuerdo a la norma ASTM D 3359	
4.12	Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 250 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso	66
4.13	Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 500 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso	67
4.14	Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 950 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso	67
4.15	Resistencia al ruido $R_n$ de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso	73
4.16	$R_n$ específica de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso	74
4.17	Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema 100-00, a las 0 y 500 horas de inmersión	76
4.18	Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema 75-25, a las 0 y 500 horas de inmersión	76
4.19	Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema 100-00	77
4.20	Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema 75-25	78
4.21	Densidad espectral de potencia del sistema epoxi-sílice 100-00	81
4.22	Densidad espectral de potencia del sistema epoxi-sílice 75-25	81
4.23	Recubrimientos híbridos PMMA-sílice depositados sobre acero inoxidable 316L	82
4.24	Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice X500, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90	84

4.25	Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice X2000, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90	85
4.26	EDS deL recubrimiento híbridos PMMA-sílice	86
4.27	Micrografías de SEM de las secciones transversales de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50	87
4.28	Espesor de los recubrimientos como función de la composición PMMA-sílice.	88
4.29	Imágenes de AFM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75	90
4.30	Promedios de rugosidad de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice medidos por AFM	91
4.31	Espectros de FTIR de TMSM (a), PMMA (b), sistemas 90-10 (c), 75-25 (d), 50-50 (e), 25-75 (f) y 10-90 (g)4.3.4	92
4.32	Medición de la adhesión de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice de acuerdo a la norma ASTM 3350	94
4.33	Recubrimientos híbridos PMMA-sílice sobre acero inoxidable 316L, después de 1500 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a) 100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75, f)10-90 y g)acero inoxidable 316L	98
4.34	Recubrimientos híbridos PMMA-sílice después de 1750 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50	99
4.35	Recubrimientos híbridos PMMA-sílice después de 3000 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50	99
4.36	$R_n$ de recubrimientos híbridos PMMA-sílice, como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso	105
4.37	$R_n$ específica de recubrimientos híbridos PMMA-sílice, como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl	105

	al 5% en peso	
4.38	Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema PMMA-sílice 100-00 a las 0 y 1750 horas de inmersión	107
4.39	Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema PMMA-sílice 75-25 a las 0 y 1750 horas de inmersión	108
4.40	Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema PMMA-sílice 100-00	109
4.41	Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema PMMA-sílice 75-25	110
4.42	Densidad espectral de potencia del sistema PMMA-sílice 100-00	112
4.43	Densidad espectral de potencia del sistema PMMA-sílice 75-25	112

## *Índice de tablas*

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
<b>CAPÍTULO III</b>		
3.1	Potenciales estándar de fuerza electromotriz (potenciales de reducción)	42
3.2	Relación del % peso de los componentes orgánicos del sistema epoxi-sílice	43
3.3	Relación del % mol de los componentes orgánicos del sistema PMMA-sílice	44
<b>CAPÍTULO IV</b>		
4.1	Espesores de recubrimientos híbridos epoxi-sílice medidos con un instrumento Positector 6000	54
4.2	Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR de los recubrimientos epoxi-sílice	61
4.3	Grado de oxidación (ASTM D-610) después de diferentes tiempos de inmersión en solución de NaCl al 5% para paneles de acero al carbón recubiertos con híbridos epoxi-sílice	65
4.4	Grado de ampollamiento (ASTM D-714) después de diferentes tiempos de exposición in solución de NaCl al 5% para paneles de acero al carbón recubiertos con híbridos epoxi-sílice	65
4.5	Desempeño anticorrosivo de algunos recubrimientos reportados en la literatura	70
4.6	Promedio de porosidad de los recubrimientos epoxi-sílice al inicio de la inmersión	70
4.7	Valores de potencial/corriente para los recubrimientos 75-25 y 100-00 al inicio y 500 horas de exposición	79
4.8	Resultados del análisis espectral de las series de tiempo para los sistemas 100-00 y 75-25 como una función del tiempo de	80



	exposición	
4.9	Espesores de recubrimientos híbridos PMMA-sílice	86
4.10	Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR de los recubrimientos PMMA-sílice	92
4.11	Grado de oxidación (ASTM D-610) después de diferentes tiempos de inmersión en solución de NaCl al 5% para paneles de acero inoxidable 316L recubiertos con híbridos PMMA-sílice	97
4.12	Grado de ampollamiento (ASTM D-714) después de diferentes tiempos de exposición en solución de NaCl al 5% para paneles de acero inoxidable 316L recubiertos con híbridos PMMA-sílice	97
4.13	Promedio de porosidad de los recubrimientos PMMA-sílice al inicio de la inmersión	102
4.14	Valores de potencial/corriente para los recubrimientos PMMA-sílice	110
4.15	Resultados del análisis espectral de las series de tiempo para el sistema PMMA-sílice como una función del tiempo de exposición	112
4.16	Resultados de la caracterización física y evaluación anticorrosiva epoxi-sílice	119
4.17	Resultados de la caracterización física y evaluación anticorrosiva PMMA-sílice	120

# *INTRODUCCIÓN*

Todos los materiales presentes en nuestro entorno, tanto los producidos por la naturaleza, así como los producidos por el hombre están sujetos al proceso natural de corrosión. Es por eso que muchos objetos presentes en nuestra vida diaria desde artículos personales, computadoras, carros, muebles, etc., hasta equipos con aplicaciones industriales y militares involucran el uso de recubrimientos protectores. La importancia de los recubrimientos se ha incrementado enormemente durante la era moderna de la tecnología debido al enorme impacto económico de la corrosión sobre estructuras metálicas, el cual es un aspecto muy importante que enfrenta la industria y la sociedad en general [1].

En varios de los países que se dispone de datos incluyendo a los Estados Unidos, el costo anual de la corrosión representa aproximadamente entre un 2% y un 4% del PIB [2]. De acuerdo a un estimado, cerca del 15% de los costos de corrosión se podrían reducir considerablemente, con el solo hecho de aprovechar el conocimiento que tenemos hoy [3].

México no se encuentra ajeno a este problema ya que una encuesta realizada hace algunos años sobre los problemas que plantea la corrosión a la Industria Química Mexicana [4] ha señalado la incidencia del fenómeno en más de un 90% de las empresas que contestaron la encuesta. Ello habla por sí mismo de la gravedad del problema, y seguramente a nivel nacional, englobando a todos los sectores productivos, representa una cantidad más que respetable de dinero [5].

Todo esto ha generado la necesidad de aumentar y fortalecer las investigaciones en el área de protección de materiales, lo que ha favorecido el mejoramiento de las propiedades y características de los recubrimientos convencionales, así como la síntesis de nuevos recubrimientos que son diseñados para aplicaciones específicas [6].

En el presente proyecto de investigación se busca sintetizar recubrimientos híbridos con una mayor adhesión y que tengan una resistencia mejorada a la abrasión, al rayado y al desgaste, sobre los recubrimientos orgánicos tradicionales, así como una mayor flexibilidad que los recubrimientos inorgánicos tradicionales [7]. La suma de estas características daría una resistencia mejorada a la corrosión y haría a estos híbridos una proposición atractiva para la industria de recubrimientos. Por lo tanto, el objetivo principal del presente proyecto de investigación es sintetizar un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico para evaluar su resistencia a la corrosión sobre sustratos metálicos y su caracterización microestructural a través de técnicas físicas. Y como objetivos específicos: sintetizar materiales híbridos epoxi-SiO<sub>2</sub> y PMMA-SiO<sub>2</sub>, aplicar estos materiales como recubrimientos sobre sustratos de acero al carbón y acero inoxidable 316L para después caracterizarlos por las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y por último evaluar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos por medio de pruebas de evaluación visual y ruido electroquímico. En el capítulo I se dan las bases teóricas del proceso sol-gel, técnica fundamental utilizada para la síntesis de los materiales

híbridos, en el capítulo II se hace mención de las características y propiedades de uno de los métodos más ampliamente usado para la protección de metales como lo son los recubrimientos protectores así como la técnica de ruido electroquímico como método de evaluación de recubrimientos orgánicos. En el capítulo III se describe la metodología utilizada así como las técnicas de caracterización y evaluación anticorrosiva, en el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos y se hace una discusión de estos y por último se dan las conclusiones.

## ***RESUMEN***

Por medio del proceso sol-gel, se sintetizaron dos materiales híbridos orgánico-inorgánico, epoxi-sílice y PMMA-sílice. Por el método de inmersión se depositaron como recubrimientos sobre sustratos de acero al carbón y acero inoxidable 316L respectivamente. Se caracterizaron por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se evaluó el efecto de incorporar diferentes composiciones orgánico-inorgánico en los recubrimientos híbridos sol-gel sobre la resistencia a la corrosión acuosa de sustratos acero al carbón y acero inoxidable 316L en una solución de NaCl al 5% por medio de pruebas de evaluación visual (normas ASTM D610 y D714) y mediciones de ruido electroquímico (EN). Los resultados mostraron recubrimientos con una alta transparencia óptica, uniformes y libres de defectos así como la relación existente entre la rugosidad de la superficie del recubrimiento y el contenido de sílice. El mejor desempeño anticorrosivo fue para los sistemas híbridos con 75% de componente orgánico y 25% de componente inorgánico, los cuales mostraron mejores propiedades anticorrosivas que los recubrimientos puramente orgánicos (epoxi y PMMA).

## ***ABSTRACT***

By sol-gel process, it was synthesized two organic-inorganic hybrid materials, epoxy-silica and PMMA-silica. Dip coating process was used to deposit a layer on carbon steel and stainless steel 316L respectively. The coatings were characterized by Scanning Electronic Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Fourier Transform Infrared (FTIR). It was evaluated the effect of incorporating different compositions organic-inorganic in sol-gel hybrid coatings on the aqueous corrosion resistance of carbon steel and stainless steel 316L substrates in 5 wt.% NaCl solution by visual evaluation test (ASTM standards D610 and D714) and electrochemical noise measurements (EN). The results showed coatings with high optical transparency, uniform and free cracks and the relationship between coating surface roughness and silica content. The best anticorrosive performance were to hybrid systems with 75% organic and 25% inorganic components, which shown better anticorrosive properties than neat polymers coatings (epoxy and PMMA).

## CAPÍTULO I

### PROCESO SOL-GEL

#### 1.1 Introducción

El proceso sol-gel ha sido uno de los más atractivos campos de investigación para ingenieros ceramistas y científicos debido a su capacidad de producir cerámicos homogéneos y de alta pureza, usando bajas temperaturas de síntesis [8-11]. Este sistema aparece como una importante fuente de materiales a ser usados en aplicaciones avanzadas tales como dispositivos semiconductores, biosensores ópticos y compositos reforzados para alta temperatura [12,13].

En los últimos 20 años el método sol-gel se ha utilizado para preparar vidrios cerámicos [14,15]. El término sol, describe la dispersión de coloides en líquidos. Los coloides a su vez, se describen como partículas sólidas cuyos diámetros están entre 10 y 1000 Amstrongs, conteniendo entre  $1 \times 10^3$  y  $1 \times 10^9$  átomos.

Cuando se incrementa la viscosidad de un sol, por lo general mediante la pérdida de su fase líquida, éste se vuelve rígido. Este material se llama gel, y los geles inorgánicos más ampliamente estudiados son los de sílice y silicatos.

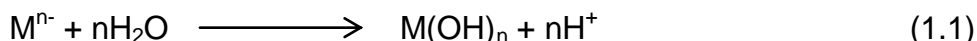
El método sol-gel requiere de tres etapas esenciales:

- 1.- Formación del sol.
- 2.- Formación del gel.
- 2.- Secado del gel.

En la primera etapa se mezclan los precursores necesarios para producir un sol, entonces, el sol se desestabiliza y se logra el gelado. Aquí las partículas elementales del gel se interconectan para formar un retículo, una fase líquida intersticial. Una solución base acuosa se llamará acuogel y una alcohólica, alcogel. Además deben desarrollarse procesos de envejecimiento, decisivos en la formación de la textura y fases de estos geles húmedos. Una vez formado el gel, se debe eliminar la fase líquida o intersticial del mismo.

## 1.2 Clasificación de los procesos sol-gel

1.- Proceso Base Acuosa. Los precursores son sales metálicas y obedecen la siguiente reacción:



2.- Proceso Base Alcohol (método de los alcóxidos). Los precursores son alcóxidos metálicos y obedecen la siguiente reacción:

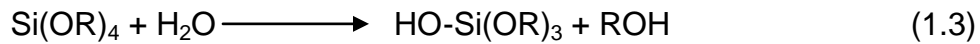


Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de compuestos metalorgánicos y conforman la clase de precursores más ampliamente usados en las investigaciones sol-gel. Su fórmula general es  $M(OR)_x$ , donde M es el metal o metaloide, OR es el grupo alcoxi, y x el grado de valencia del metal. De este tipo de compuestos el tetraortosilicato (TEOS),  $Si(OC_2H_5)_4$  ha sido el más utilizado.

Estos alcóxidos son precursores muy populares, debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Dicha reacción se conoce como hidrólisis, porque un ión



hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , se une al átomo metálico de acuerdo con la siguiente reacción que se ilustra para un alcóxido de silicio.

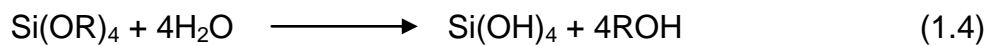


La variación de las velocidades de reacción especialmente en la reacción de hidrólisis puede dar lugar a un producto final no homogéneo, como sucede con los vidrios de silicato y materiales que contienen silicio en general.

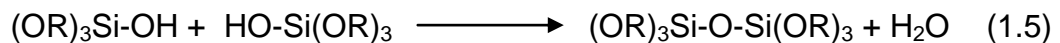
Una manera de evitar este problema es acelerar la hidrólisis de los alcóxidos; en el caso de los alcóxidos de silicio se requiere de un catalizador ácido o básico para hacerlo y aún así la reacción ocurre lentamente.

El método de hidrólisis puede variarse y muchas veces depende del uso final del producto.

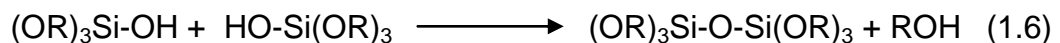
De acuerdo con la cantidad de agua y catalizadores presentes, la hidrólisis puede concluirse, reemplazando los grupos  $\text{OR}^-$  por grupos  $\text{OH}^-$ ,



O detenerse mientras el metal está solo parcialmente hidrolizado, pueden unirse en una sola reacción de condensación de la siguiente forma [16,17]:



O bien,



Por definición durante la condensación se libera una molécula, como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir moléculas más grandes cada vez, con enlaces metal-oxígeno-metal, por el proceso de polimerización.

Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que pueda formar. Si una molécula puede alcanzar dimensiones macroscópicas de manera que se extiende por toda la solución, la sustancia se dice que es un gel,

La velocidad de reacción es altamente dependiente del pH del medio. Dependiendo del precursor sol-gel, los ácidos y bases pueden influenciar en que tan rápido proceden los pasos de hidrólisis y condensación. El catalizador ácido protona el grupo alcoxi mejorando la cinética de reacción, produciendo alcohol como grupo saliente, mientras que las bases producen fuertes nucleófilos de los ligandos hidroxil. Bajo condiciones ácidas, la velocidad de condensación es relativamente baja a la velocidad de hidrólisis [18]. Bajo condiciones ácidas generalmente se logra una estructura lineal más abierta. Bajo condiciones básicas, la velocidad de condensación es mucho más rápida que la velocidad de hidrólisis y da como resultado óxidos metálicos tridimensionales altamente condensados en forma de agregados resultando en estructuras más cerradas [16]. De forma simple, en la figura 1.1, se esquematizan las estructuras finales para una reacción sol-gel catalizada por un ácido y una base. Un importante factor que puede influenciar la cinética de la reacción en el sistema sol-gel es la naturaleza del solvente mutuo [19]. La selección correcta del solvente ayuda al control de la estructura del material sol-gel [20].

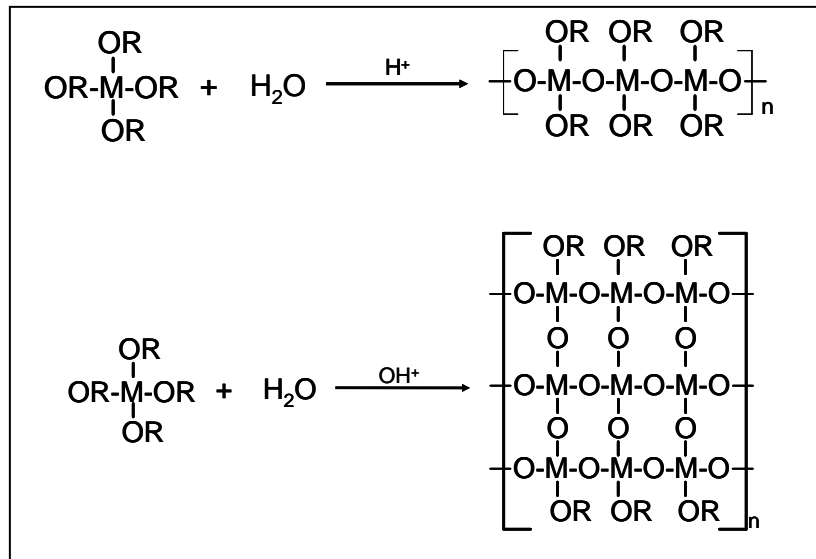


Figura 1.1 Formación de estructuras catalizadas por ácidos y bases en recubrimientos sol-gel

### 1.3 Recubrimientos cerámicos derivados de sol-gel

La deposición de recubrimientos por sol-gel sobre metales es relativamente reciente y no ha sido suficientemente investigada a pesar de su interesante potencial tecnológico. Los recubrimientos cerámicos aplicados por el proceso sol-gel mas extensamente estudiados para prevenir la corrosión son  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [21-23].

La preparación de recubrimientos cerámicos gruesos por sol-gel, induce la formación de defectos durante el procedimiento de secado debido a los diferentes coeficientes térmicos de expansión entre las películas derivadas sol-gel y los sustratos metálicos. Las fallas locales de los recubrimientos sol-gel en sitios aislados causa corrosión por picadura sobre los sustratos [7] después del contacto con especies corrosivas. Las películas que son libres de defectos, generalmente son muy delgadas (cerca de 100nm) o incompactas. Esas películas pueden

generar defectos durante el secado de los recubrimientos por lo que las propiedades barrera de esos recubrimientos no son lo suficiente para alcanzar una buena protección contra las especies corrosivas debido a la formación de recubrimientos no compactos con una alta cantidad de microporos.

Por lo tanto, las mayores desventajas del proceso sol-gel desde el punto de vista de la resistencia de las capas a la corrosión son: 1) dificultad para alcanzar recubrimientos gruesos ( $>1 \mu\text{m}$ ), sin que haya agrietamiento [24]; 2) las películas sol-gel son frágiles [24]; y 3) se requieren altas temperaturas de curado y sinterización (600 GC) para alcanzar buenas propiedades [22-25].

Por el otro lado, los recubrimientos sol-gel inorgánicos proporcionan una buena capa de adhesión entre los sustratos metálicos y recubrimientos orgánicos [26-28]. La ventaja de los recubrimientos sol-gel es la formación de fuertes enlaces Van der Waals entre las moléculas del polímero y la superficie metálica. Esos enlaces pueden ser transformados a enlaces covalentes estables Me-O-Si durante la etapa de secado de la película [29] como se muestra en la figura 1.2

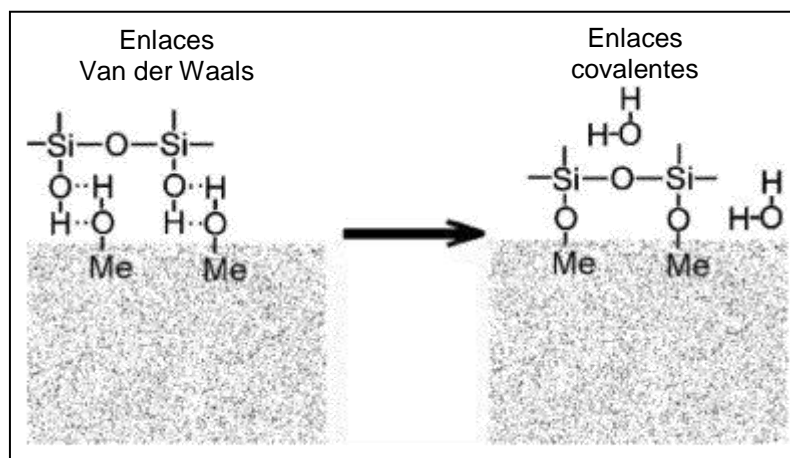


Figura 1.2 Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película sol-gel

### **1.4 Deposición y curado de recubrimientos sol-gel**

Las películas pueden ser depositadas de soluciones sol-gel usando diferentes métodos como atomización, inmersión y centrifugado. Las técnicas de inmersión y centrifugado pueden ser usadas solamente para la deposición de recubrimientos sobre superficies planas.

Otra importante etapa después de la deposición del recubrimiento, es el secado de la película sol-gel. Las películas derivadas sol-gel no pueden proporcionar propiedades barrera adecuadas para las especies corrosivas debido a los poros y defectos que se presentan en la película después del procedimiento de secado por lo que es necesario un tratamiento térmico posterior a alta temperatura.

### **1.5 Recubrimientos híbridos**

La adición de un componente orgánico a los sistemas sol-gel nos lleva a la formación de películas más gruesas y más flexibles.

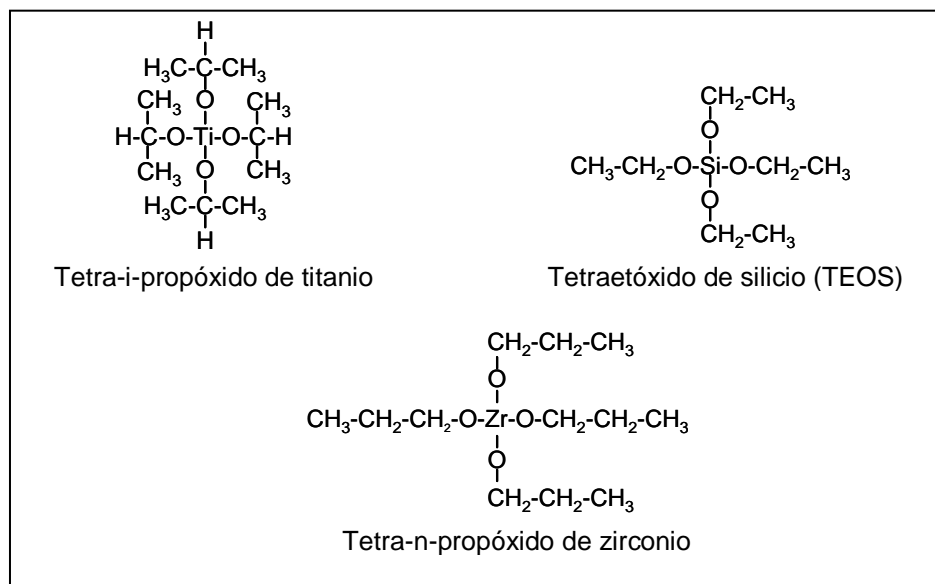
En estos recubrimientos se combinan una estructura inorgánica y otra orgánica, a escala nanométrica (esto es, prácticamente a escala molecular), por lo que presentan una combinación de las buenas propiedades que aportan la estructura inorgánica y la estructura orgánica. La naturaleza de estos recubrimientos, y por tanto sus propiedades, depende en gran medida del proceso de obtención, por lo que un adecuado control de este proceso resulta fundamental para asegurar la calidad del recubrimiento [30].

Los recubrimientos híbridos pueden ser preparados sobre un rango composicional continuo desde casi orgánico a casi inorgánico [31]. Las propiedades de esos recubrimientos pueden ser cambiadas continuamente para formar un recubrimiento óptimo [32]. Los componentes inorgánicos contribuyen a incrementar la resistencia al rayado y al desgaste, la estabilidad térmica, la resistencia química, la durabilidad y adhesión al sustrato metálico. El componente orgánico incrementa la densidad, resistencia, y flexibilidad.

Los recubrimientos que tienen un alto contenido inorgánico (95-45% en peso) y un bajo contenido orgánico (5-55% en peso) son llamados “ormocers” (cerámicas modificadas orgánicamente). El componente inorgánico de esos recubrimientos es usualmente sílice típicamente preparada de alcoxisilanos vía el proceso sol-gel. Los alcoxisilanos tienen un grupo funcional que se entrecruza vía homo polimerización o copolimerización con un grupo complementario.

Los recubrimientos orgánico-inorgánico han recibido mucha atención durante los últimos 20 años. En un inicio los recubrimientos inorgánico/orgánico basados en precursores sol-gel fueron llamados “ceramers”. El término “ceramer” se define como un material con características cerámicas y poliméricas [33]. Esos materiales están basados en el concepto de incorporar partículas inorgánicas coloidales a una fase orgánica vía proceso sol-gel formando una red polimérica continua con propiedades físicas mejores que los polímeros orgánicos convencionales. Los recubrimientos ceramers también han sido desarrollados utilizando alcóxidos metálicos modificados [34]. En general, la matriz orgánica es la fase continua en los materiales ceramers y la matriz inorgánica es la fase

continua en los materiales ormocer. Los materiales resultantes proporcionan una combinación de propiedades físicas encontradas en los materiales cerámicos y poliméricos al producir un material homogéneo con características inorgánicas y orgánicas a baja temperatura de curado. Esos materiales son a menudo considerados de alto desempeño tomando en cuenta la capacidad para resistir aplicaciones a alta temperatura. Algunos ejemplos de los precursores comúnmente usados en el proceso sol-gel se muestran en la figura 1.3.



**Figura 1.3 Ejemplos de precursores sol-gel usados comúnmente en recubrimientos**

### 1.5.1 Clasificación de híbridos

Un material híbrido es cualquier material orgánico-inorgánico ó sistema bio-mineral en que por lo menos uno de los componentes, orgánico ó inorgánico, está presente con un tamaño del orden nanométrico. Los componentes que constituyen los híbridos podrían ser moléculas, oligómeros, polímeros, agregados

e incluso partículas. Por consiguiente son considerados como nanocompositos ó incluso compuestos a nivel molecular.

Los materiales híbridos pueden ser clasificados de diversas maneras, que dependen de la composición relativa de los componentes seleccionados, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados.

Los híbridos orgánico-inorgánico pueden ser distinguidos en diferentes combinaciones morfológicas como se muestra en la figura 3.1, las cuales incluyen las siguientes categorías [35]:

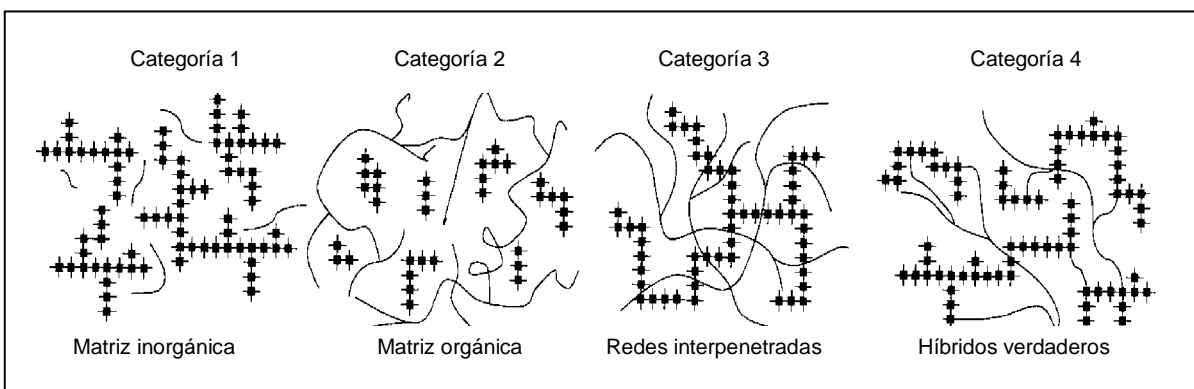
**Categoría 1.- Matriz inorgánica**, donde los materiales orgánicos están embebidos en un polímero inorgánico. Un ejemplo de esta categoría es la obtenida por la incorporación de pequeñas cantidades de productos orgánicos como por ejemplo una tinta orgánica en una matriz inorgánica de sílice.

**Categoría 2.- Matriz orgánica**, donde los materiales inorgánicos están embebidos en un polímero orgánico. Algunos de los híbridos orgánico-inorgánico más viejos y bien conocidos de esta categoría son usados en la industria de pinturas debido a la dispersión de pigmentos inorgánicos en aglutinantes orgánicos.

**Categoría 3.- Redes interpenetradas**, donde las redes poliméricas inorgánicas y orgánicas son formadas independientemente sin enlaces químicos mutuos. En los híbridos categorías 1, 2 y 3, hay un pequeño entrecruzamiento pero no existen enlaces químicos entre las fases orgánica e inorgánica, solamente fuerzas de atracción débiles e interacciones de Van der Waals.



**Categoría 4.- híbridos verdaderos**, hay un entrecruzamiento íntimo entre los componentes orgánicos e inorgánicos y están unidos a través de fuertes enlaces covalentes ó iónico-covalentes. En la figura 1.4 se esquematizan estas estructuras. Algunos autores clasifican las categorías 1, 2 y 3 como híbridos clase I, y la categoría 4 como híbridos clase II.



**Figura 1.4 Estructuras de híbridos orgánico-inorgánico**

### 1.5.2 Alcoxisilanos funcionalizados

Una manera de incrementar la densidad de entrecruzamiento y obtener una interacción más fuerte entre los componentes inorgánicos y orgánicos, es usar alcoxisilanos funcionalizados (agentes de acoplamiento) como entrecruzadores. Los agentes de acoplamiento son compuestos polifuncionales, que pueden unirse por un extremo al componente orgánico y por otro al inorgánico, haciéndolos compatibles entre sí. En otras palabras, el agente de acoplamiento modifica químicamente al refuerzo haciéndolo compatible con la matriz. Estas moléculas poseen grupos alcoxi (enlaces Si-OR) los cuales deben experimentar reacciones hidrólisis-condensación en la presencia de agua, dando como resultado una

estructura oxo-polimérica, y también poseen ligandos metal a carbón (enlaces Si-R), los cuales son estables en las reacciones de hidrólisis. Los agentes de acoplamiento más empleados son organosilanos de fórmula general X-Si(OR)<sub>3</sub>, donde R es etilo o metilo, y X es un grupo organofuncional (epoxi, vinil, metacrilato, etc.) capaz de proporcionar la compatibilidad deseada con la matriz orgánica, figura 1.5. A menudo el silano es capaz de copolimerizar con el monómero orgánico a través de X.

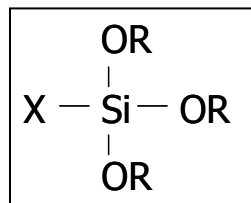


Figura 1.5 Agente de acoplamiento

Los recubrimientos derivados de sol-gel con tales grupos organofuncionales tienen una densidad de entrecruzamiento más alta y mejores propiedades mecánicas debido al entrecruzamiento adicional de los grupos orgánicos [36-38] en comparación con materiales sol-gel basados en organosilanos no funcionales. Esta ventaja abre la posibilidad para preparar recubrimientos gruesos y libres de defectos que pueden proporcionar una barrera efectiva a los agentes corrosivos.

### 1.5.3 Recubrimientos híbridos epoxi/sílice

El proceso sol gel es una herramienta adecuada para preparar redes poliméricas híbridos a partir de alcóxidos de silicio.

La literatura menciona que los grupos amino son especialmente capaces para reaccionar con los recubrimientos poliméricos epoxi y proporcionar una excelente unión del polímero [39].

Se han probado películas sol-gel epoxi-sílice sobre aleaciones de aluminio 2024-T3 preparadas con un grosor de 2.2  $\mu\text{m}$  mostrando excelentes propiedades barrera y mejor protección a la corrosión bajo pruebas aceleradas de corrosión [40]. La adición de componentes epoxi o vinil a soluciones de sílice puede disminuir la velocidad de corrosión por picadura de aleaciones de aluminio 2024-T3 debido a la eliminación de defectos y flexibilidad mejorada del recubrimiento [41]. Buenas propiedades barrera de tales recubrimientos se puede explicar por la polimerización adicional del componente epoxi durante la preparación del recubrimiento. Davis et al [42], prepararon un recubrimiento híbrido epoxi/sílice a partir del 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y dietilentriamina como agente de curado. Los resultados de la caracterización estructural mostraron que, existe un entrecruzamiento entre la red inorgánica y orgánica. Farhadyar et al [43] sintetizaron un recubrimiento híbrido a partir del tetraetoxisilano y de una resina epóxica comercial, por medio de microscopía electrónica de barrido encontró que el diámetro promedio de las partículas era de 167 nm, lo que indica la transparencia del sistema híbrido. Wei-Gang et al [44] modificaron químicamente resinas epóxicas comerciales con silanos catalizados por compuestos orgánicos de estaño, mejorando la adhesión de los recubrimientos epóxicos y la resistencia a la corrosión del sustrato. Seok et al [45] prepararon recubrimientos híbridos mediante la adición de 3 glicidoxipropiltrimetoxisilano a

soluciones acuosas de boehmita (AlOOH), observaron que el grado de protección del sustrato contra la corrosión depende la concentración relativa de los componentes. Wu et al [46], sintetizaron por el método sol-gel recubrimientos híbridos basados en silicatos modificados orgánicamente y curados con amina, fueron aplicaron sobre sustratos de aluminio, los resultados de las técnicas de caracterización indicaron que el recubrimiento era altamente entrecruzado, denso y adherido al sustrato de aluminio aumentando la protección contra la corrosión.

#### **1.5.4 Recubrimientos híbridos PMMA/sílice**

En la literatura se ha reportado que los recubrimientos híbridos sol-gel conteniendo metacrilato sobre acero inoxidable proporcionan protección mejorada a la corrosión por la formación uniforme de barreras físicas libres de defectos y relativamente densas contra especies corrosivas [47].

Ono et al. preparó películas híbridas sílice-PMMA (polimetilmetacrilato) y sílice-PVB sobre sustratos de acero y aluminio [48]. Claramente demostraron que la introducción de una solución polimérica durante la síntesis del sistema sol-gel lleva a la formación de recubrimientos libres de defectos. El incremento de la concentración del componente polimérico tiende a promover la formación de películas más gruesas. T.P. Chou et al [49] prepararon soluciones híbridas por medio de la copolimerización del tetraetilortosilicato y el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano por un proceso de catálisis ácida de dos pasos. Los recubrimientos se aplicaron por inmersión sobre sustratos de acero inoxidable 304 y se trataron a 300 °C durante 30 minutos. Los estudios de caracterización

mostraron recubrimientos densos, uniformes y libres de defectos, así como también proporcionan excelente protección a la corrosión al formar una barrera física que separa efectivamente el ánodo del cátodo. Rubio et al [50] prepararon recubrimientos híbridos polimetilmetacrilato/sílice a partir del metilmetacrilato y sílice coloidal preparada por el método Stöber. Las partículas de sílice se modificaron haciéndolas reaccionar químicamente con el 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato) para hacer compatibles los componentes orgánico e inorgánico de la mezcla precursora. Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de vidrio por el método de inmersión, resultando con buenas propiedades de homogeneidad, transparencia óptica, dureza y adhesión. Jui-Ming Yeh et al [51], sintetizaron recubrimientos híbridos PMMA/sílice a partir de la copolimerización del 3-(trimetoxisilis)propil metacrilato (MSMA) con metil metacrilato usando peróxido de benzoilo como iniciador. Posteriormente, este copolímero se cohidrolizó con varios contenidos de tetraetilortosilicato dando una serie de recubrimientos híbridos los cuales se aplicaron sobre cupones de acero. Las mediciones electroquímicas encontraron que los recubrimientos híbridos son muy superiores en eficiencia anticorrosiva con respecto a los de PMMA. Este mejoramiento de la protección a la corrosión puede ser debida al incremento de la fuerza de adhesión del recubrimiento híbrido sobre los cupones de acero y puede ser atribuida a la formación de enlaces covalentes Si-O-Fe.

### 1.5.5 Síntesis de recubrimientos híbridos a partir de un alcóxido de silicio, resina epóxica y polimetilmetacrilato

Aunque la literatura menciona varias formas de obtención de recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice, se puede decir que un método simple de obtención consiste en sintetizar la sílice mediante el proceso Sol-Gel, que se representa de manera muy esquemática en la figura 1.6. En este proceso se utiliza como precursor el  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ , tetraetóxido de silicio (TEOS).

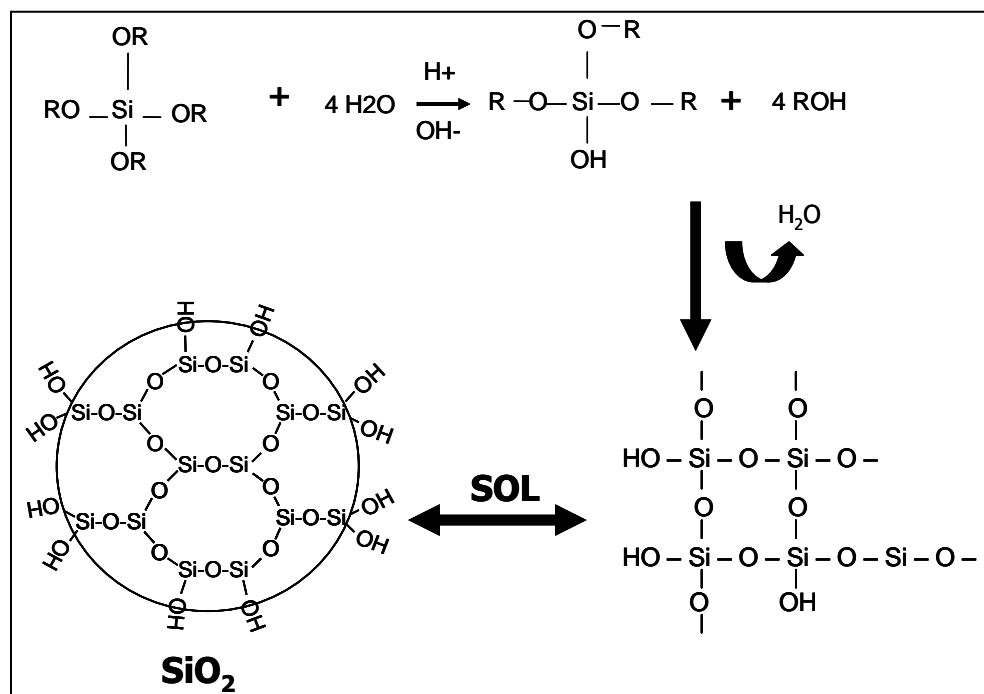


Figura 1.6 Síntesis de sílice por el proceso sol-gel

La hidrólisis del alcóxido, es catalizada por ácidos o por bases, por lo que se forman grupos silanol (Si-OH) y se libera alcohol (R-OH). Los grupos Si-OH comienzan a polimerizar por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) y desprendiendo agua. En la primera fase se

obtiene un sol, esto es, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño nanométricas. El sol obtenido, una vez estabilizado, puede utilizarse para aportar la sílice al recubrimiento híbrido como el que se está considerando.

Las estructuras del sol y el gel formados en las primeras etapas dependen marcadamente de las velocidades relativas de hidrólisis y de condensación, que a su vez dependen de la temperatura y del pH del medio de reacción. Por lo que es necesario controlar adecuadamente estos factores para alcanzar las estructuras y tamaño de partículas deseado [52,53].

La utilización, de partículas de muy pequeño tamaño, como refuerzo en los recubrimientos, plantea un problema importante de falta de homogeneidad. Las partículas pequeñas presentan una marcada tendencia a aglomerar, especialmente cuando se encuentran en un entorno químicamente muy diferente, como es el caso de la sílice en un entorno orgánico. Consecuentemente, la correcta dispersión de las nanopartículas de sílice en la matriz orgánica es difícil. Para mejorar la dispersión se utilizan agentes de acoplamiento en proporciones importantes en la formulación de las mezclas para recubrimientos.

En la figura 1.7 se muestra esquemáticamente como este silano tras la hidrólisis posee grupos silanol, con los que puede polimerizar por condensación con los silanoles de las partículas de sílice.

De esta forma se obtiene una modificación química de las partículas de sílice, que ahora contienen grupos orgánicos superficiales y por tanto pueden copolimerizar con los grupos epóxicos y metacrilatos, figura 1.6. La mezcla líquida

de reactivos se aplica sobre el sustrato, en el curado se produce la solidificación y endurecimiento del recubrimiento, que se debe a una copolimerización. El recubrimiento obtenido es un nanocomposite, un material compuesto con nanopartículas, aunque también se le suele denominar como material híbrido orgánico-inorgánico.

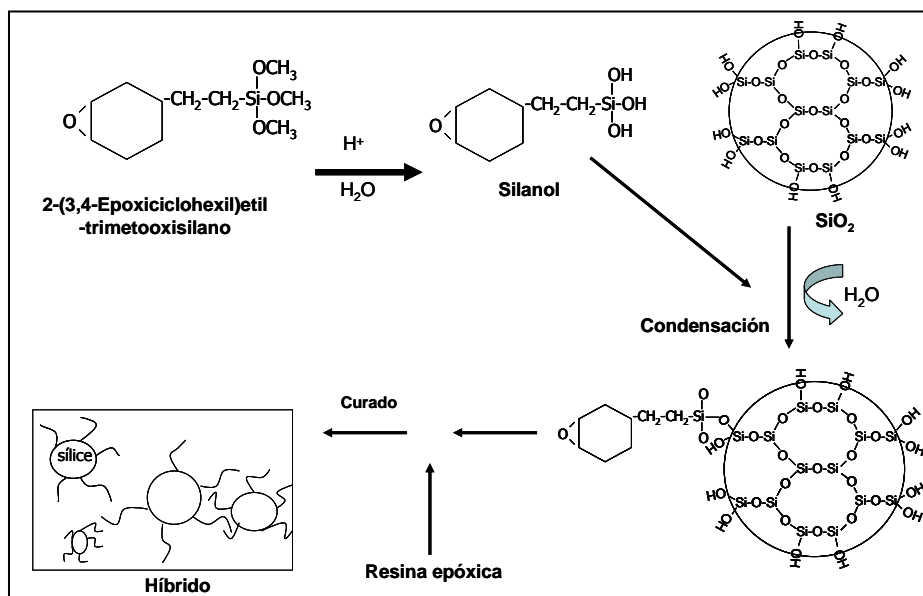


Figura 1.7 Esquema de formación de un recubrimiento híbrido epoxi-sílice

Un método alternativo al anterior que permite alcanzar una mejor dispersión de las partículas y por tanto una mayor homogeneidad del recubrimiento, consiste básicamente en la preparación *in situ* de las nanopartículas de sílice mediante un proceso Sol-Gel, que se realiza en gran parte de forma paralela al proceso de curado del recubrimiento. Esto es, las partículas del refuerzo inorgánico participan, durante su etapa de crecimiento, en la copolimerización con el monómero orgánico.



En esta alternativa se parte de una solución que contiene en las proporciones adecuadas todos los precursores, el componente orgánico, el agente de acoplamiento y el alcóxido (parcialmente hidrolizados los dos últimos). De esta forma se consigue un elevado grado de mezcla de todos los componentes.

Esta mezcla se aplica sobre el sustrato y se cura, proceso durante el cual se producen paralelamente las dos polimerizaciones que conducen a un recubrimiento duro y estable. Cuando este proceso se realiza en las condiciones adecuadas se obtienen recubrimientos muy homogéneos, en los que las dos estructuras, orgánica e inorgánica, están íntimamente mezcladas de manera que estos recubrimientos serían propiamente materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

#### **1.5.6. Preparación de la superficie**

Un factor importante asociado con el uso de recubrimientos protectores, es la adhesión característica en la interface sustrato-recubrimiento. Hay varios mecanismos que son responsables de la adhesión entre dos materiales que van desde los enlaces covalentes hasta las fuerzas de atracción de van der Waals, y que incluye la atracción electrostática, fuerza mecánica y adhesión capilar, esos mecanismos dependen de la química y composición de la interface [54,55].

Los recubrimientos sol-gel tienen la ventaja de formar fuertes enlaces entre las moléculas del polímero y la superficie del sustrato metálico. Por lo tanto, una estrategia para mejorar la adhesión de los recubrimientos híbridos sobre sustratos metálicos, es promover la formación de enlaces químicos a través de

reacciones de condensación entre la superficie del sustrato metálico y el recubrimiento híbrido [56,57].

Los recubrimientos híbridos derivados de sol-gel basados en el silicio, se caracterizan por la gran cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  presentes sobre su superficie, como resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación que toman lugar durante la síntesis del recubrimiento híbrido (ver capítulo I). Cuando el sol es aplicado sobre un metal, los  $\text{OH}^-$  del recubrimiento sol-gel se enlazan covalentemente con los  $\text{OH}^-$  de la superficie metálica mediante reacciones de condensación dando lugar a la formación de fuertes enlaces covalentes Me-O-Si entre el recubrimiento y la superficie metálica durante la etapa de secado de la película [58,59]. Si la superficie metálica estuviera completamente cubierta con grupos  $\text{OH}^-$ , habría mayor cantidad de enlaces covalentes entre el recubrimiento y la superficie metálica lo que redundaría en una mayor fuerza de adhesión entre el recubrimiento y la superficie metálica, en la figura 1.8 se describe este proceso.

Al limpiar o pulir una superficie metálica, se elimina la película de óxido e hidróxidos formada naturalmente en la superficie metálica, lo que lleva a la necesidad de preparar la superficie del acero mediante un tratamiento químico a fin de introducir grupos  $\text{OH}^-$  para mejorar la afinidad y la humectación del recubrimiento híbrido sobre el sustrato [60-62]. Entonces lo ideal sería tener la superficie del acero completamente cubierta con grupos  $\text{OH}^-$  a fin de asegurar una buena adhesión en la interface metal-recubrimiento.

El tratamiento de la superficie del acero por medio de una solución química es simple y sencillo sin embargo, el comprender como se lleva a cabo

este proceso, así como las reacciones involucradas es complejo y difícil de entender.

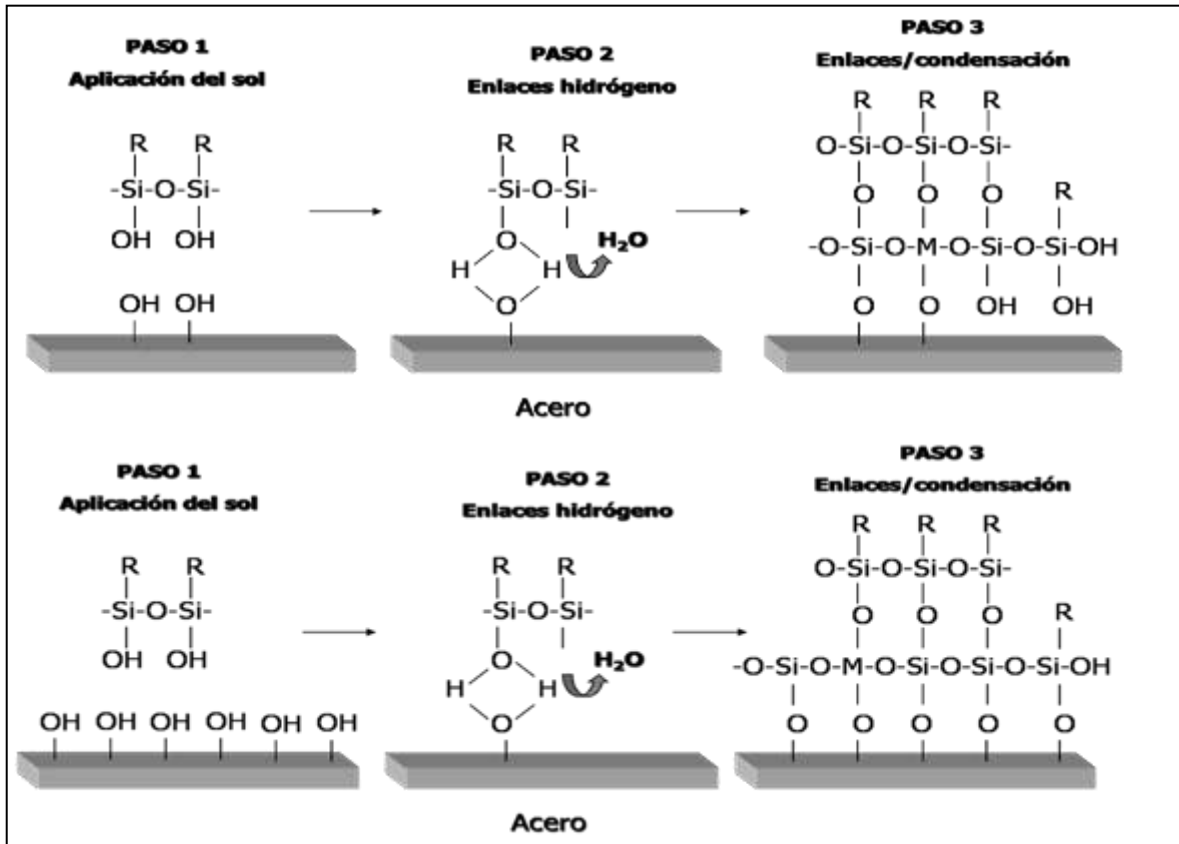


Figura 1.8 Esquema de formación de enlaces químicos entre un sol híbrido y la superficie del acero: a) formación de dos enlaces químicos, b) formación de cinco enlaces químicos

## CAPÍTULO II

### PROTECCIÓN DEL ACERO Y EVALUACIÓN ANTICORROSIVA

#### 2.1 Introducción

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras.

Sin embargo, la European Federation of Corrosion (EFC) [63] define la corrosión como “la interacción fisicoquímica entre un metal y su ambiente el cual resulta en cambios en las propiedades del metal y el cual puede a menudo llevar al deterioro de la función del metal, el ambiente ó el sistema técnico del cual éstos forman parte”.

En la definición de la EFC, el término “corrosión” aplica al proceso, no al resultado el cual es “daño por corrosión” deterioro o efecto. En el concepto de corrosión como proceso esta implícito la velocidad de reacción de corrosión; en el daño causado esta implícito el alcance y naturaleza del daño en relación a la función de los sistemas relacionados.

El 90% de los aceros son aceros al carbón ya que es el más común, barato y aplicable de los metales que se emplean en la industria debido a sus características físicas como ductilidad, soldabilidad, alta resistencia, maleabilidad, dureza, etc. Sin embargo es de los metales más susceptibles a sufrir corrosión.

Los aceros inoxidables son usados en aplicaciones marinas, aplicaciones médicas y en la industria alimentaria debido a sus características físicas tales como dureza, alta resistencia y buena resistencia a la corrosión con respecto a otras aleaciones comerciales [64,65]. Sin embargo, presentan corrosión localizada en algunos ambientes tales como soluciones que contienen cloruros [66,67]. El acero inoxidable 316L está considerado como un material biocompatible y se ha usado en la fabricación de prótesis. Sin embargo, éste tiende a sufrir corrosión localizada [68] y libera cantidades significativas de iones hierro a los tejidos cercanos ocasionando riesgo de aparición de tumores locales y falla mecánica del implante [69,70]. En esos casos, la aplicación de recubrimientos que reduce la liberación de los iones potencialmente tóxicos al cuerpo humano e incrementa la resistencia a la corrosión sería necesaria.

Como puede observarse, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados, de cada diez toneladas de acero fabricadas por año, se pierden dos y media por corrosión [71]. Por esta razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión [72].

## **2.2 Recubrimientos protectores**

Existen varias formas de control de la corrosión, sin embargo, el poner una barrera entre un medio corrosivo y el material a ser protegido es un método fundamental de control de la corrosión y es probablemente el método más ampliamente usado de protección de metales y otros sustratos.

Un recubrimiento protector es cualquier material que cuando es aplicado a una superficie, resistirá el ambiente de servicio y previene una avería o falla del sustrato.

Los recubrimientos protectores pueden ser metálicos, por conversión química, cerámicos y orgánicos [73]. Sin embargo, en los últimos años han aparecido nuevas clases de recubrimientos avanzados con interesantes aplicaciones potenciales como son los recubrimientos híbridos en los cuales se combinan las propiedades de una cerámica con las propiedades de un polímero orgánico. Estos recubrimientos híbridos ya se explicaron con detalle en la sección 1.5.

### **2.2.1 Recubrimientos cerámicos**

Las cerámicas son en general más resistentes que los metales a la corrosión, tienen buenas propiedades térmicas y eléctricas que las hacen particularmente interesantes como materiales de recubrimiento.

Los recubrimientos cerámicos se depositan sobre metales para mejorar su desempeño en ambientes agresivos y a altas temperaturas [74]. Algunas de las aplicaciones importantes son: mejoran la resistencia contra la corrosión,

disminuyen el desgaste, las pérdidas de calor y el reflejo de radiaciones en sistemas de alta temperatura, son inertes y tienen buenas propiedades dieléctricas (por ejemplo para empaquetamiento electrónico).

Existen varias técnicas para recubrir metales con capas cerámicas, entre las más importantes se encuentran: PVD (Deposición Física en Fase Vapor), CVD (Recubrimiento por Deposición en Fase Vapor), atomización por plasma, electroforesis, y el proceso sol-gel [75-76].

### **2.2.2 Recubrimientos orgánicos**

Los recubrimientos orgánicos pueden ser efectivos en la protección del acero en ambientes corrosivos, su propósito es aislar el material de los ambientes agresivos. Los recubrimientos orgánicos están basados en polímeros hidrocarbonados. La adherencia al sustrato metálico es principalmente mecánica con unos pocos enlaces covalente entre los grupos OH del óxido del metal y los grupos orgánicos activos en el polímero.

Los recubrimientos poliméricos son aplicados a sustratos metálicos para proporcionar una barrera contra las especies corrosivas, sin embargo ellos no son puramente impenetrables. Por otra parte, los defectos o daños en el recubrimiento proporcionan rutas por las cuales las especies corrosivas pueden alcanzar la superficie del metal, después de lo cual puede ocurrir corrosión localizada. La introducción de pigmentos y cargas a los recubrimientos poliméricos incrementa la longitud de la ruta de difusión para las especies corrosivas, y disminuye la penetración del recubrimiento [77]. Algunos tipos de arcilla tales como la

montmorillonita se han mezclado con resina orgánica para incrementar el efecto barrera hacia las moléculas de agua y oxígeno y de ese modo mejorar el desempeño anticorrosivo del recubrimiento [78].

Investigaciones en el campo de polímeros ha resultado en el desarrollo de muchos recubrimientos orgánicos tales como epoxi, poliuretano, etc. Recientemente, recubrimientos más sofisticados han aparecido tales como fusion bonded epoxy (FBE), recubrimientos aplicados por plasma [79], y en general, recubrimientos ambientalmente amigables, cuyas principales propiedades incluyen una disminución significativa de compuestos orgánicos volátiles y metales peligrosos [80].

Kendig y Scully [81] propusieron tres mecanismos para explicar las propiedades anticorrosivas proporcionadas por los recubrimientos orgánicos.

**1.- Inhibición anódica:** la reacción anódica es retardada por medio de la adición de un pigmento. Recubrimientos ricos en zinc basados en resinas orgánicas e inorgánicas han sido desarrollados para proteger una variedad de sustratos metálicos [82,83].

**2.- Inhibición catódica:** el recubrimiento actúa como una barrera física evitando el contacto del oxígeno y el agua con el sustrato metálico.

**3.- Inhibición óhmica:** la alta resistencia eléctrica del recubrimiento impide el flujo de corriente entre el metal y el ambiente.

Los recubrimientos orgánicos generalmente tienen buena resistencia a la conducción iónica y ofrecen una barrera a la difusión de especies químicas. Sin embargo, puede ser imposible prevenir tal difusión por un tiempo ilimitado. En



otras palabras no pueden evitar la corrosión sobre periodos vastos de tiempo, pero pueden ayudar a disminuir su progreso.

### 2.2.2.1 Resinas epóxicas

Son materiales orgánicos que se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una resina con una estructura tridimensional que no se funde y polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión formando una masa rígida y dura y generalmente se usan como recubrimientos y matrices para materiales compuestos [84].

Los compuestos epoxi son un grupo de éteres cíclicos u óxidos de alquenos que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano, figura 2.1).

Estos éteres reaccionan con grupos amino, oxhidrilo y carboxilo (llamados endurecedores), así como con los ácidos inorgánicos, para dar compuestos relativamente estables.

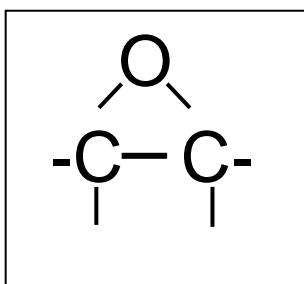


Figura 2.1 Estructura oxirano

El mecanismo de curado implica la interacción del anillo oxirano, fundamentalmente con hidrógenos activos, dando como resultado la apertura del

ciclo. El mecanismo de esta reacción es de tipo iónico. En la figura 2.2 se muestra el proceso de reacción o curado de una resina epóxica con una diamina.

El 95% de las resinas epóxicas utilizadas son tipo glicidil-éteres, su estructura molecular se muestra en la figura 2.3.

Los parámetros más importantes que caracterizan a las resinas epoxi son: el peso molecular, el equivalente epoxi (peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi) y el índice de hidroxilo (peso de resina que contiene un equivalente gramo de hidroxilo).

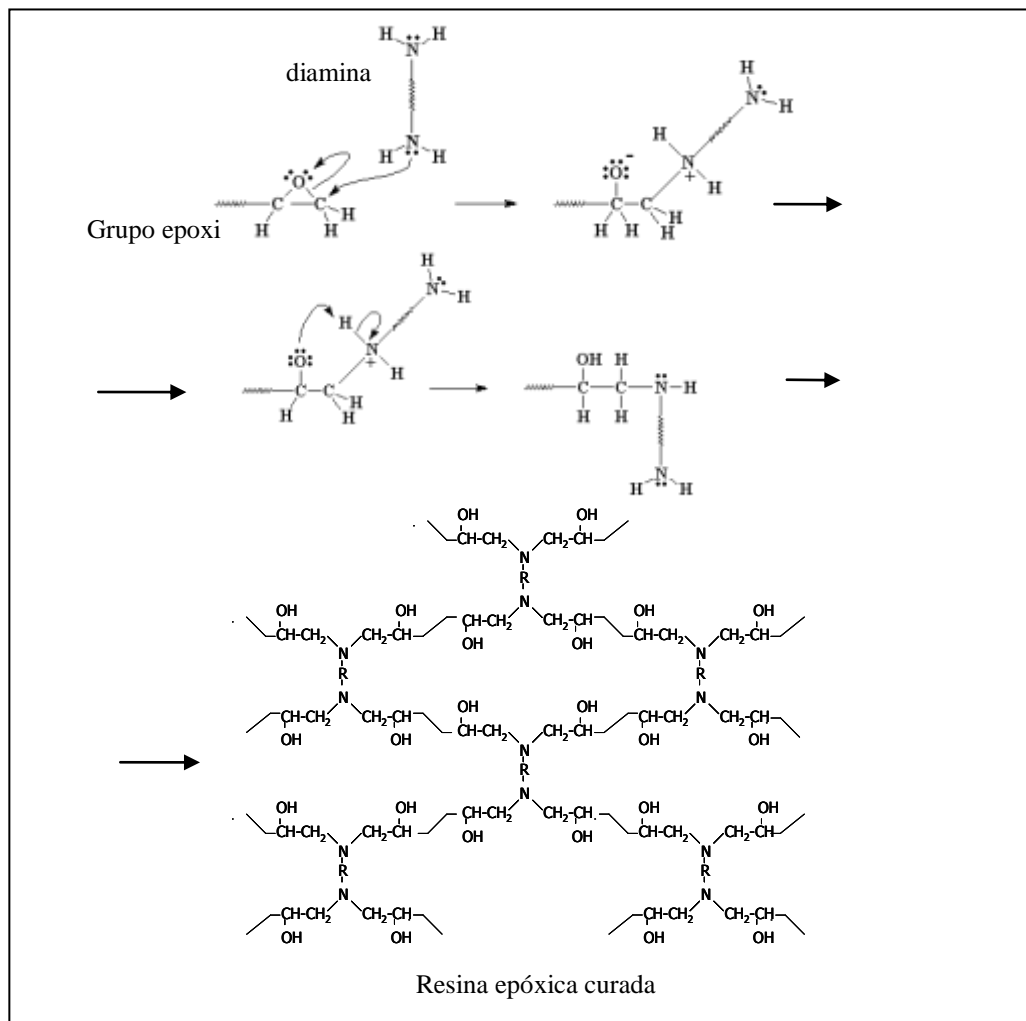


Figura 2.2 Proceso de reacción de una resina epóxica

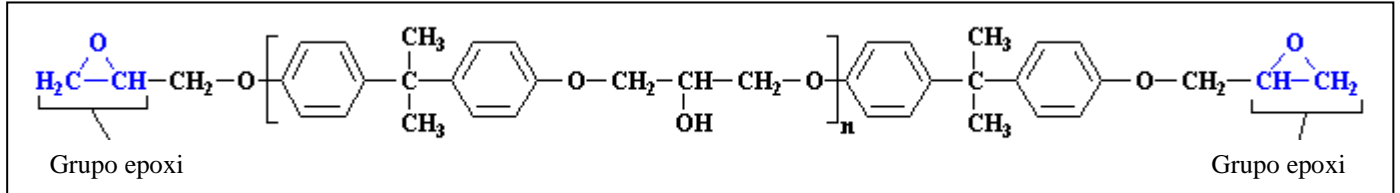


Figura 2.3 Estructura molecular de una resina tipo diglicil éter de bisfenol

### 2.2.2.2 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Es el más importante de los polímeros derivados del ácido acrílico. Es un material rígido, con buenas características mecánicas y se puede pulir con facilidad, es transparente, posee una excepcional capacidad de transmisión de la luz, superior a la de los mismos vidrios inorgánicos. Estas características ópticas son la base de sus principales aplicaciones, como son la fabricación de objetos de decoración y sustituto del vidrio para construir vitrinas, dada su resistencia a los golpes. En su presentación traslucida o transparente se usa para fabricar letreros, paneles luminosos y gafas protectoras.

Por otra parte, el PMMA tiene propiedades mecánicas que pueden ser similares a las de los tejidos naturales, y tiene aplicación en la construcción de dispositivos biomédicos [85]. Actualmente, este polímero está siendo ampliamente usado en medicina y cirugía, incluyendo aplicaciones intracorpóreas, paracorpóreas y extracorpóreas (dentro, interfaciales, o fuera del cuerpo, respectivamente).

El PMMA es formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metilmetacrilato (figura 2.4). Usando peróxido de benzoilo como iniciador.

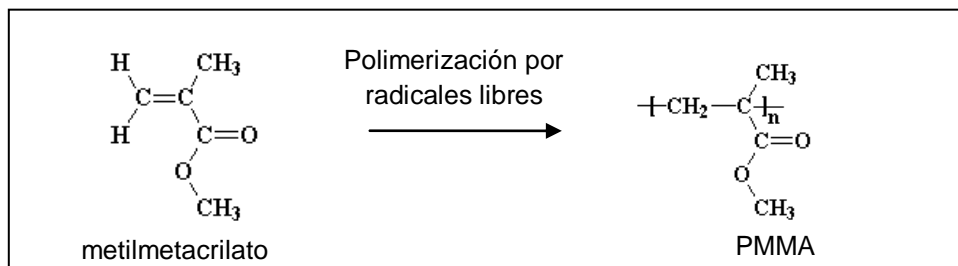


Figura 2.4 Estructura molecular del metilmetacrilato y PMMA

### 2.3 Método de ruido electroquímico (ENM) para evaluar recubrimientos orgánicos.

Cuando un recubrimiento es expuesto a una solución acuosa, ocurre un proceso de absorción de agua [86]. Los métodos más sensibles y disponibles para monitorear la absorción de agua por un recubrimiento y medir la actividad de la corrosión se basan en mediciones electroquímicas [87-89].

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es uno de los métodos más frecuentemente usados para evaluar las propiedades protectoras de recubrimientos orgánicos cuando se exponen a ambientes corrosivos [90,91], ya que permite estudiar la degradación del recubrimiento cuando se expone a un ambiente agresivo y usando el circuito eléctrico equivalente apropiado, puede dar información acerca de las propiedades intrínsecas del recubrimiento y comportamiento electroquímico en la interfase metal/recubrimiento. Sin embargo, el modelamiento e interpretación de los datos de EIS representa el paso crucial

para extraer información detallada relacionada a las características de corrosión [92].

Por otra parte el ruido electroquímico (ENM) es una técnica muy útil para el estudio de recubrimientos orgánicos. Existen muchos artículos [93-99] dedicados a la aplicación del ENM para la evaluación de recubrimientos orgánicos cuando se exponen a ambientes corrosivos. La obtención de los datos es simple, no es perturbativa ya que sólo se miden las pequeñas alteraciones eléctricas que suceden naturalmente y por lo tanto puede ser usado como un rápido indicador de la condición del recubrimiento [100-102]. Sin embargo también puede tener un complejo tratamiento matemático dependiendo del nivel de información que el investigador requiera.

Debido a que el objetivo de la evaluación anticorrosiva de los recubrimientos sintetizados es solo discriminar que recubrimientos poseían el mejor desempeño anticorrosivo se decidió usar el método de ruido electroquímico.

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento.

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia,

mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica [103].

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El registro de la variación de potencial y corriente en el tiempo se conoce como series de potencial/corriente-tiempo o simplemente series de tiempo. ASTM [104] define el ruido electroquímico como fluctuaciones de potencial o corriente, típicamente de baja frecuencia (<10 Hz) y baja amplitud. El ruido electroquímico se origina en parte de variaciones naturales de la cinética electroquímica durante un proceso de corrosión. Esto es a menudo considerado como un fenómeno estocástico acoplado a la cinética determinista.

Para un metal que se corroe, la corrosión procede debido a la operación de una celda electroquímica. Para que se forme una celda electroquímica, o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, y de un medio conductor de iones. El material que pierde electrones se conoce como ánodo y es el que experimenta la reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce y se le llama cátodo; el medio en el que se encuentran el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como electrolito. Por lo tanto, el monitoreo continuo de los parámetros eléctricos básicos, potencial y corriente proporcionan una visión acerca del proceso de corrosión subyacente. El ruido es un término general usado para describir el comportamiento de la fluctuación de una variable física con el tiempo. Para un proceso electroquímico, tanto el ruido en potencial electroquímico (EPN, la fluctuación en el potencial electroquímico con el tiempo) o el ruido en

corriente electroquímica (ECN, la fluctuación de la corriente galvánica fluyendo entre dos especímenes) puede ser medida [105]. El ruido electroquímico puede ser obtenido por mediciones bajo control potencioestático o galvanostático o al potencial de corrosión libre [104].

El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente "idéntico". El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo control potencioestático.

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto la señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de  $\mu\text{V}$  a  $\text{mV}$  para el ruido electroquímico en potencial, y de  $\text{nA}$  a  $\mu\text{A}$  para el ruido electroquímico en corriente. El ruido en corriente se mide entre dos electrodos a través de un amperímetro de resistencia cero, suponiéndolo ideal (sin caída de voltaje), comportándose los dos electrodos de acero utilizados para medir la corriente efectiva, como un solo electrodo del doble del área de uno de ellos.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, o sea la velocidad de corrosión, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea uniforme o localizada. Además es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción [106-108].

### 2.3.1 Resistencia al ruido, $R_n$

El parámetro más útil para valorar recubrimientos orgánicos es la resistencia al ruido  $R_n$ , la cual es calculada por analogía con la ley de Ohm como la desviación estándar del potencial dividido por la desviación estándar de la corriente para obtener un valor con unidades de resistencia, ecuación 2.1.

$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad (2.1)$$

Bacon et al. [109] encontraron una relación entre el valor de la resistencia y la protección a la corrosión proporcionado al sustrato. Menos de  $1 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$  indica pobre protección a la corrosión, más de  $100 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$  indica buena protección a la corrosión, y un valor entre esos dos límites demuestra un nivel intermedio de protección a la corrosión.

La ventaja de la  $R_n$  sobre la EIS es la relativa sencillez y rapidez para obtener la resistencia. Mientras que la ventaja sobre los métodos de medición de resistencia DC, es que el ENM solamente usa las pequeñas fluctuaciones que suceden naturalmente en potencial y corriente entre los electrodos, mientras que las otras técnicas DC y electroquímicas como la resistencia a la polarización imponen algunas veces voltajes muy altos a través del recubrimiento para obtener una lectura. Esto es potencial y físicamente dañino al recubrimiento ya que puede destruir la dinámica de una delicada celda de corrosión [110].

### 2.3.2 Técnicas de registro

El registro de datos puede ser analógico y digital, aunque este último hace posible el análisis de la señal. El ancho de banda de la señal está limitado en altas



frecuencias por el llamado límite de Nyquist que es la mitad de la frecuencia de muestreo ( $f_{\max}=1/2\Delta T$ ); y en bajas frecuencias por el inverso del tiempo de duración de la serie de tiempo, o sea el inverso del número de muestras multiplicado por el periodo de muestreo. Se requiere un tratamiento antes de analizar la señal. Este consiste en remover el corrimiento en DC mediante el ajuste de una línea por el método de mínimos cuadrados [111-113].

### **2.3.3 Métodos de análisis de ruido electroquímico**

#### *a) Series de tiempo*

El método de análisis más directo, es el examinar las series de tiempo para la identificación de detalles que son característicos de los tipos de corrosión particulares. Por ejemplo, la detección visual de transitorios de rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a resquicios o corrosión por picadura.

#### *b) Dominio de la frecuencia*

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos. Cuando se analizan las frecuencias presentes en una señal compleja, se divide la potencia entre las varias frecuencias. La gráfica de potencia en función de la frecuencia se conoce como espectro en potencia.

## CAPÍTULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 3.1 Metodología

La estrategia empleada para llevar a cabo el proyecto de investigación se divide en dos partes, como se muestra en la figura 3.1. La primera parte es la síntesis y deposición del recubrimiento, y la segunda parte consiste en la caracterización y evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

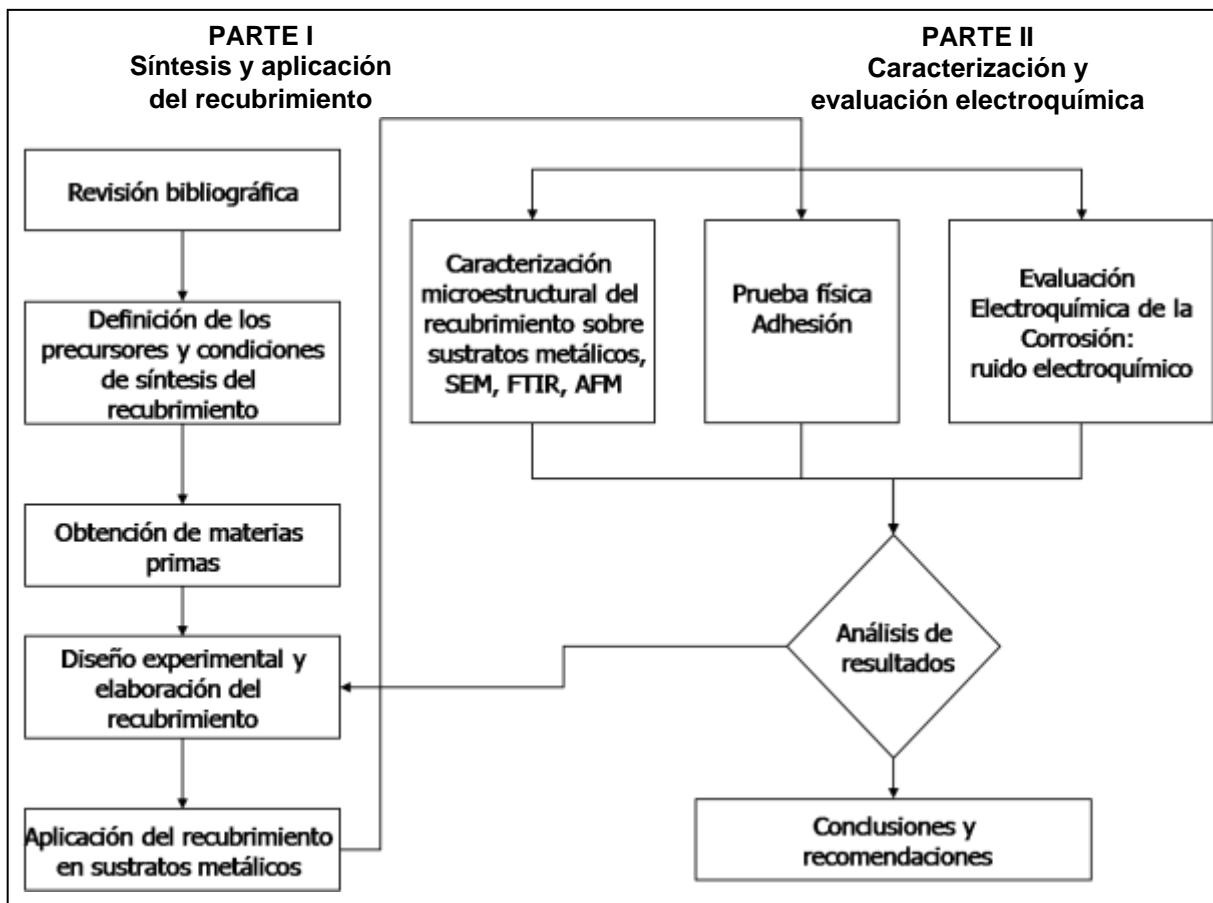


Figura 3.1. Estrategia de trabajo

### 3.2 Síntesis de recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice

La síntesis de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice se hizo por el proceso sol-gel. El componente inorgánico (sílice) se obtuvo a partir del tetraetoxisilano (TEOS), se utilizó etanol (ETOH) como solvente y ácido clorhídrico como catalizador. En la figuras 3.2 y 3.3 se muestran los procesos de síntesis de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice.

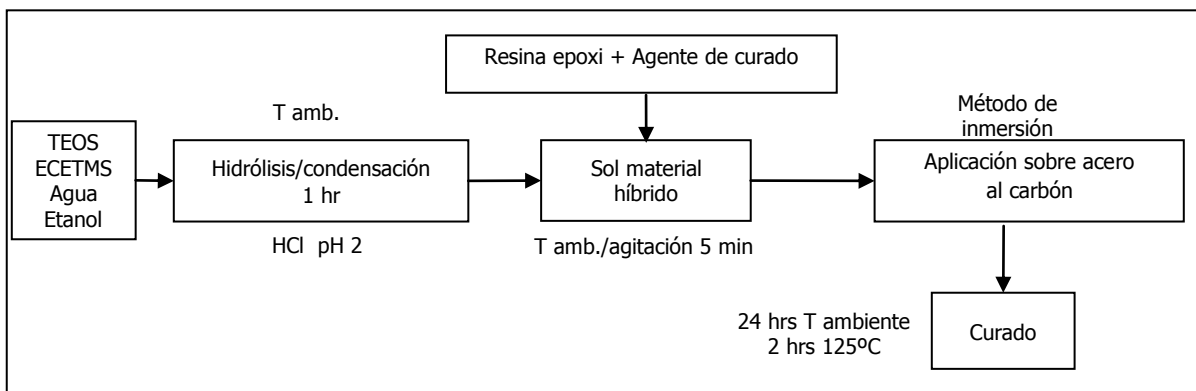


Figura 3.2 Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento híbrido epoxi-sílice

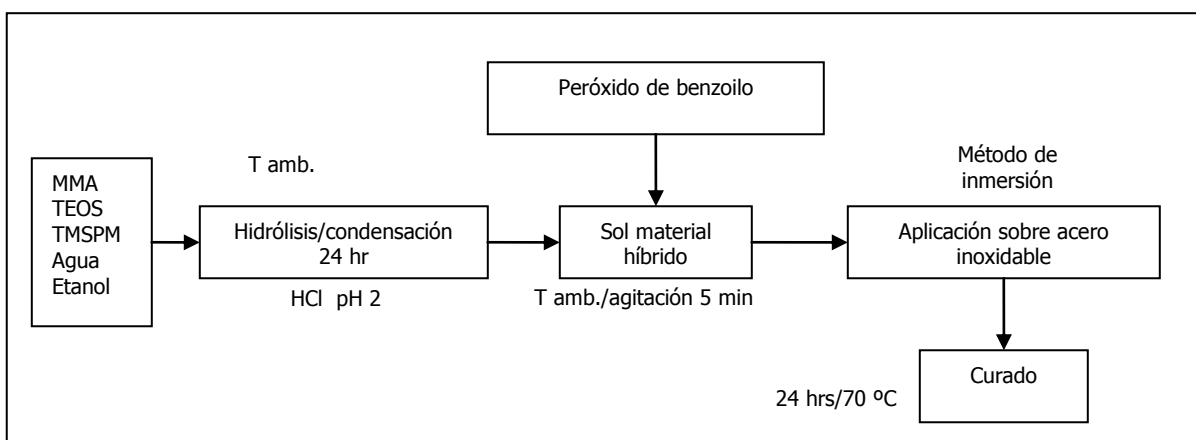


Figura 3.3 Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento híbrido PMMA-sílice

### 3.2.1 Materiales

Para el material híbrido epoxi-sílice, el componente orgánico se preparó curando resina epóxica DER 332 (Sigma-Aldrich) con 4,4' diamino difenil metano (DDM) de Fluka. Para hacer compatible el componente orgánico con el componente inorgánico, se utilizó el agente de acoplamiento -(3,4-Epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano (ECETMS), ver figura 3.4. Como sustratos se utilizaron cupones de lámina de acero al carbón (AC) con la siguiente composición nominal: 0.04% C, 0.18% Mn, 0.007% P, 0.006% S, 0.03% Al y 99.737% Fe, con dimensiones de 7cm x 2cm.

Para el material híbrido PMMA-sílice, la síntesis de la fase orgánica se hizo a partir de la polimerización del metilmetacrilato (MMA) usando peróxido de benzoilo como iniciador y para hacer compatible el componente orgánico con el componente inorgánico se usó el agente de acoplamiento 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (TMS), figura 3.5. Todos los precursores se compraron a Sigma-Aldrich. Como sustratos se usaron cupones de acero inoxidable AISI 316L con la siguiente composición nominal: 0.03% max C, 2% max Mn, 1% max Si, 0.45% max P, 0.03% max S, 16-18% Cr, 2-3% Mo, 10-14% Ni, con dimensiones de 3cm x 3 cm.

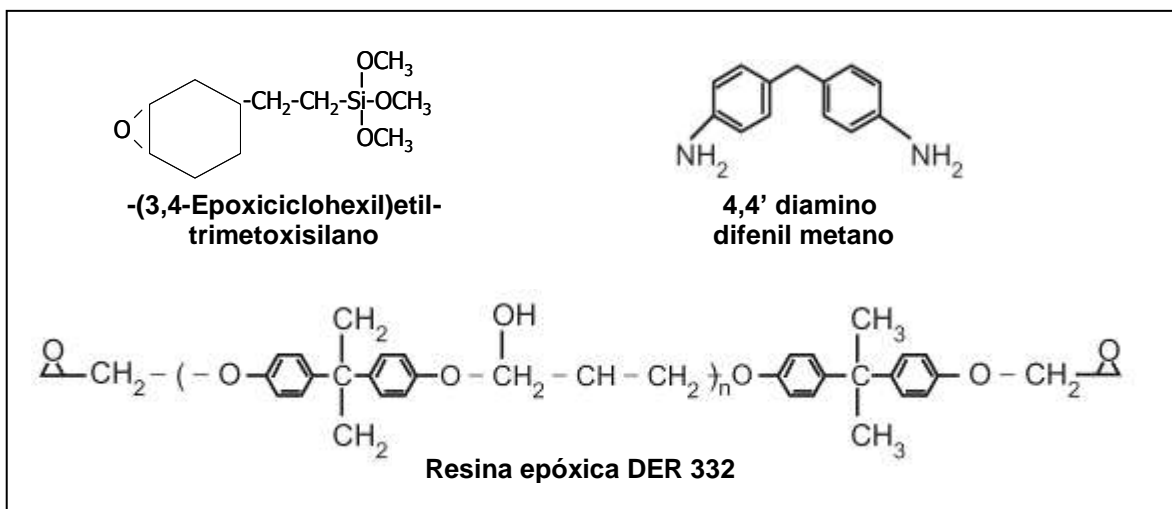


Figura 3.4 Precursores del material híbrido epoxi-sílice

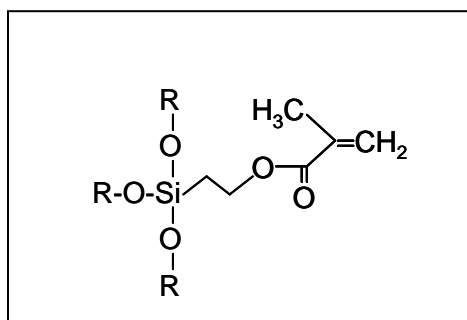
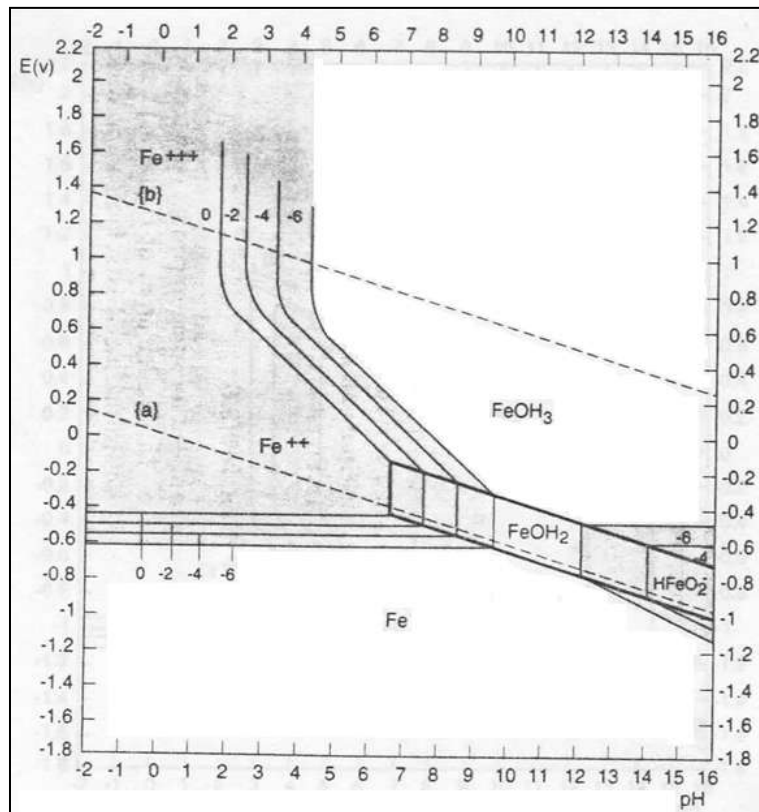


Figura 3.5 3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano

### 3.2.2 Preparación de los sustratos de AC

Los cupones de AC se lavaron con detergente. Para asegurar un enlace fuerte y buena adhesión entre la superficie del sustrato y el recubrimiento híbrido mediante la introducción de hidróxidos, los cupones de AC estuvieron inmersos en una solución de NaOH al 5% en peso, a 60°C por 24 h, después se enjuagaron con agua DI y acetona y se secaron por 15 minutos a 70°C.

Este tratamiento químico mediante el NaOH, se puede explicar mediante la figura 3.6 donde se muestra el diagrama potencial-pH para el sistema hierro-agua, se observa que el hierro tiene un campo de estabilidad para el hidróxido sustancialmente más grande a elevados pH, y el hierro es mucho más resistente a soluciones alcalinas. También se aprecia que la contribución a la resistencia completa del hierro, son los potenciales del electrodo de media celda más nobles para las reacciones de disolución anódica, los cuales bajan la fuerza impulsora para las reacciones de corrosión sin embargo esta resistencia desaparece en soluciones más ácidas.



**Figura 3.6 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema hierro-agua, a 25°C [114].**

### 3.2.3 Preparación de los sustratos 316L

Los cupones de acero inoxidable 316L se lavaron con detergente, posteriormente se sometieron a un tratamiento químico con el objetivo de pasivar e introducir grupos hidroxil sobre la superficie. Se expusieron a ácido nítrico concentrado durante 15 min y posteriormente se expusieron a una solución química que consistió de una mezcla de 70% de ácido sulfúrico concentrado con 30% de peróxido de hidrógeno y calentado a una temperatura de 90°C durante 30 minutos. Después se enjuagaron con agua DI para eliminar el exceso de la solución química y estuvieron inmersos en agua DI durante 24 horas antes de su uso.

El tratamiento químico de la superficie de los cupones de acero inoxidable 316L se puede explicar termodinámicamente por medio del diagrama de potencial-pH para el sistema cromo-agua mostrado en la figura 3.7 y los potenciales estándar de la tabla 3.1.

En el diagrama potencial-pH se observan las condiciones de estabilidad para el hidróxido crómico ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). El campo de estabilidad para el hidróxido esta desde pH mayores a 1.5, hasta cubrir todo el rango de pH elevados. Mientras que de acuerdo a la tabla B.1, el potencial estándar para la reacción del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es más activo (-0.654 V vs SHE) que el de la reacción para el óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (-0.579 V vs SHE), por lo tanto es mayor la estabilidad para el hidróxido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , sin embargo, esta estabilidad desaparecen soluciones ácidas con pH muy bajo.

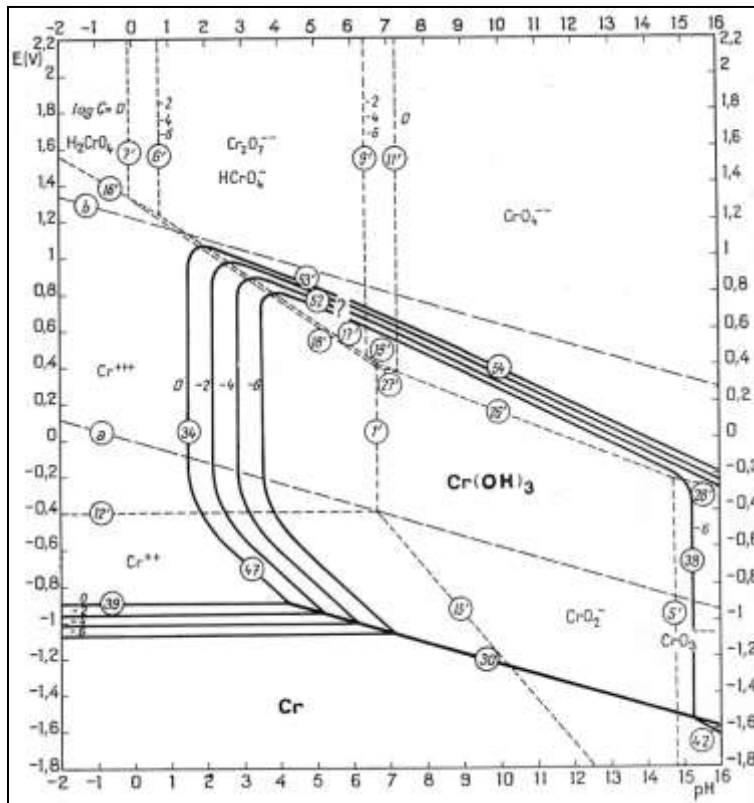


Figura 3.7 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema cromo-agua, a 25°C [114].

Tabla 3.1 Potenciales estándar de fuerza electromotriz [114] (potenciales de reducción)

	Reacción	Potencial estándar, e° (volts vs SHE)
Noble	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Cr + 3H_2O$	- 0.579
	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Cr + 3H_2O$	- 0.654
Activo	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	- 0.744



### 3.2.4 Síntesis de la solución híbrida epoxi-sílice

El TEOS se prehidrolizó por catálisis ácida mezclando TEOS:ECETMS:H<sub>2</sub>O:ETOH a una relación molar de 0.8:0.2:1:2 respectivamente a temperatura ambiente durante 1 h. La solución prehidrolizada se mezcló con el componente orgánico DER 332-DDM para iniciar la formación simultánea de las fases poliméricas orgánico-inorgánico. Se prepararon diferentes formulaciones epoxi-sílice en % en peso, según se muestra en la tabla 3.2.

La deposición de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice se hizo por el método de inmersión a una velocidad de 10 cm/min. Los recubrimientos se presecaron a temperatura ambiente por 24h y posteriormente se curaron a 125°C durante 2 h.

**Tabla 3.2 Relación del % peso de los componentes orgánicos del sistema epoxi-sílice**

<b>Relación % peso</b>	
<b>Epoxi</b>	<b>Sol</b>
100	0
90	10
75	25
50	50
25	75
10	90

### 3.2.5 Síntesis de la solución híbrida PMMA-sílice

El TEOS se hidrolizó por catálisis ácida mezclando TEOS:TMS:MMA:H<sub>2</sub>O:ETOH a temperatura ambiente durante 24 h. Para llevar a

cabo la polimerización del MMA, se agregó peróxido de benzoilo como iniciador a la solución híbrida (1% en peso con respecto al contenido de MMA) y se prepolimerizó a 70°C durante 30 min. La relación molar TEOS:TMS:H<sub>2</sub>O:ETOH fue de 0.8:0.2:4:4 respectivamente. Se prepararon diferentes formulaciones MMA-TEOS en %mol según se muestra en la tabla 3.3. La deposición del recubrimiento se hizo por el método de inmersión a una velocidad de 25 cm/min. Los cupones 316L recubiertos se presecaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y se curaron a 70°C durante 24 h.

Los recubrimientos epoxi-sílice y PMMA-sílice se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se midió la fuerza de adhesión de los recubrimientos y se evaluaron las propiedades anticorrosivas por evaluación visual y ruido electroquímico.

**Tabla 3.3 Relación del % mol de los componentes orgánicos del sistema PMMA-sílice**

<b>Relación % mol</b>	
<b>PMMA</b>	<b>TEOS</b>
100	0
90	10
75	25
50	50
25	75
10	90

### **3.3 Instrumentación y técnicas de caracterización.**

#### **3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

Para analizar la composición química elemental de la superficie y la morfología de los recubrimientos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV, equipado con una sonda de dispersión de energía de rayos X (EDS), marca Oxford. La operación del equipo se hizo con un voltaje de aceleración a 20, 15 y 5 KV, formándose imágenes con la señal de electrones secundarios y retrodispersados, estando el microscopio en los modos de alto y bajo vacío, en los puntos seleccionados de cada muestra.

#### **3.3.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para determinar de manera cualitativa las especies moleculares presentes en las muestras. El análisis se realizó con un espectrofotómetro con transformada de Fourier marca BRUKER modelo VERTEX 70, en un intervalo de medición de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica**

Por medio de la Microscopía de Fuerza Atómica se pueden medir algunas propiedades físicas de los recubrimientos, como la rugosidad y observar con mayor detalle algunas características de la superficie de los recubrimientos. Se uso un microscopio de fuerza atómica marca JEOL modelo JSPM-5200.

### **3.3.4 Medición de la adhesión por prueba de la cinta (ASTM D 3359)**

La fuerza de adhesión mediante la prueba de la cinta se usó para evaluar el desempeño de la adhesión de los recubrimientos orgánicos puros resina epóxica y PMMA y los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice al sustrato metálico de acuerdo a la norma ASTM D 3350-02. El procedimiento típico es como sigue: primero, la superficie recubierta de la muestra se corta con una cuchilla a manera de hacer una cuadrícula. El área total es de  $1 \text{ cm}^2$  y cada cuadro de la cuadrícula tiene una dimensión de  $1 \times 1 \text{ mm}$ . Se utiliza una cinta especial llamada Permacel 99 (con un ancho de 25 mm, fabricada por Peermacel) se aplica firmemente para cubrir el área cuadrículada del recubrimiento a temperatura ambiente. Después de 90 s, la cinta Permacel se despega de un tirón. La fuerza de adhesión del recubrimiento puede estimarse contando el número de cuadros con recubrimiento despegado y comprándolo con el número total de cuadros.

### **3.3.5 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos**

Las muestras estuvieron inmersas en una solución de NaCl al 5% en peso a temperatura ambiente y se removieron para evaluación después de diferentes tiempos de exposición. Los paneles fueron visualmente inspeccionados de acuerdo a la norma ASTM D 610 (grado de oxidación) y ASTM D 714 (grado de ampollamiento), y después se llevaron a cabo mediciones de ruido electroquímico (EN). Las mediciones de EN se hicieron en una celda de tres

electrodos. Los electrodos de trabajo ( $WE_1$  y  $WE_2$ ) fueron muestras recubiertas nominalmente idénticas con un área de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ . Se usó un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia. El electrolito fue NaCl al 5% a temperatura ambiente. Las mediciones de ruido electroquímico se llevaron a cabo en una unidad electroquímica (Gill AC de ACM Instruments) acoplada a una computadora personal (PC), la cual se usó para almacenar la información. Los datos de potencial y corriente se adquirieron simultáneamente. El método consiste de medir como una función del tiempo, el ruido del potencial electroquímico (EPN) entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia saturado de calomel, y el ruido en corriente electroquímica (ECN) entre los dos electrodos de trabajo. En las mediciones del EPN, el espécimen se dejó al potencial de circuito abierto (potencial de corrosión libre). El ECN se obtuvo al potencial de corrosión en la celda de tres electrodos. Esto fue logrado usando una interfase electroquímica controlada por una PC, la cual también actuó como un analizador/registrador de datos a una velocidad de muestreo de una lectura por segundo, como lo establecieron Hladky and Dawson [115,116]. Después de reunir los datos como series de tiempo de potencial y corriente de 1024 lecturas, la tendencia de la DC se removió mediante la forma de una substracción de los datos mediante una regresión polinomial [117].

Si el ruido en potencial y corriente se miden, la desviación estándar del potencial puede dividirse entre la desviación estándar de la corriente para obtener un valor con unidades de resistencia conocido como la resistencia al ruido electroquímico  $R_n$ . Para las mediciones de resistencia al ruido, el arreglo

experimental mostrado en la figura 3.8 fue usado, usando un par de electrodos de trabajo acoplados para medir el ruido en corriente y el potencial de este par acoplado se midió contra el electrodo de referencia.

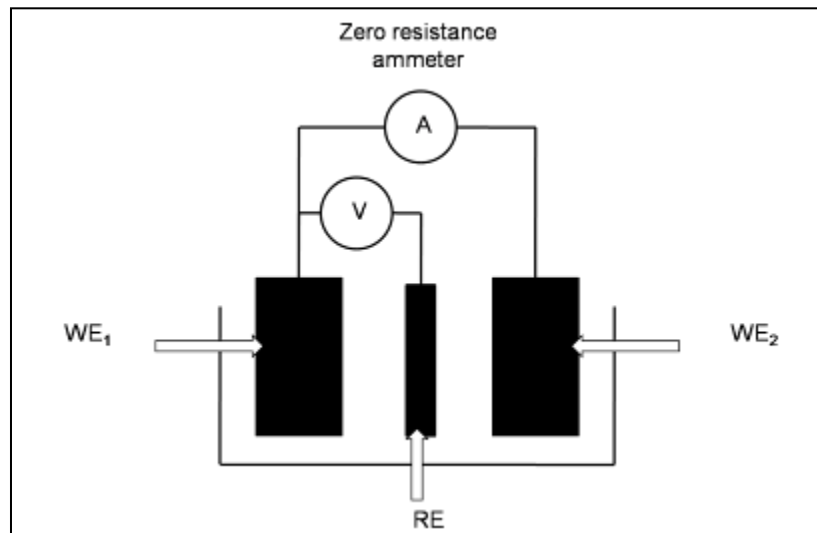


Figura 3.8 Arreglo experimental de la celda electroquímica

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales se presentaran de la siguiente manera: En primer lugar se analizaran los obtenidos para el sistema epoxi-sílice, en segundo lugar los obtenidos para el sistema PMMA-sílice y finalmente se hará una discusión general de ambos sistemas.

#### 4.1 Resultados y discusión del sistema epoxi-sílice

En la figura 4.1 se muestra una imagen de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice depositados sobre los sustratos de acero al carbón. Se puede observar la alta transparencia óptica obtenida en estos recubrimientos.

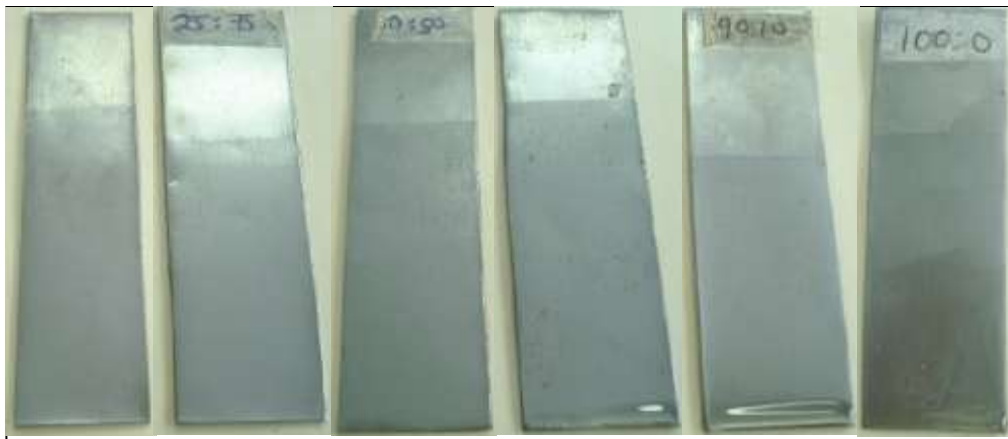


Figura 4.1 Recubrimientos híbridos epoxi-sílice depositados sobre acero al carbón

##### 4.1.1 Microscopia electrónica de barrido, epoxi-sílice

En la figura 4.2 se muestran imágenes de SEM, de las superficies de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice sobre acero al carbón, amplificadas 100X. Se

observan una morfología homogénea y uniforme, no se observan defectos tales como fisuras, grietas o poros. La figura 4.3 muestra imágenes a 5000X, donde se aprecia con mayor detalle la morfología de las superficies. Los recubrimientos 100-00 y 10-90 (imágenes 4.3a y 4.3f), presentan superficies suaves, y uniformes, en el recubrimiento 10-90 se alcanzan a ver los detalles del sustrato. Los recubrimientos 90-10 y 50-50 (imagen 4.3b y 4.3d) muestran superficies menos suaves y algunos agregados del orden de  $1\mu\text{m}$ . Mientras que en los recubrimientos 75-25 y 25-75 (imágenes 4.3c y 4.3e) se observan las superficies con menor suavidad y revelan la formación de cadenas de agregados. En la figura 4.4 se observan con mayor detalle estos agregados, los cuales están perfectamente embebidos en la matriz, con un tamaño del orden de  $0.5\mu\text{m}$  a  $2.0\mu\text{m}$ . Un análisis elemental representativo de los recubrimientos se muestra en la figura 4.5 y permite identificar que está formado por carbono 67.2%, oxígeno 19.5%, silicio 9.9%, cloro 1.2%, fierro 1.2%. El carbono nos indica la presencia del componente orgánico, mientras que el silicio nos indica la existencia del componente inorgánico.

La figura 4.6 muestra una micrografía de SEM de la sección transversal de un recubrimiento sobre acero al carbón. En ésta también se observa que el recubrimiento está libre de defectos tales como grietas y poros y está perfectamente unido al sustrato. El espesor del recubrimiento fue del orden de  $10\mu\text{m}$ , como se puede observar en la imagen. En la tabla 4.1 se muestran los espesores de los recubrimientos híbridos medidos con un medidor de espesores comercial, Positector 6000, se observa que el espesor del recubrimiento disminuye



conforme aumenta el contenido de sílice, el espesor de los recubrimientos medidos con este instrumento fue de 11  $\mu\text{m}$  a 4.3  $\mu\text{m}$ .

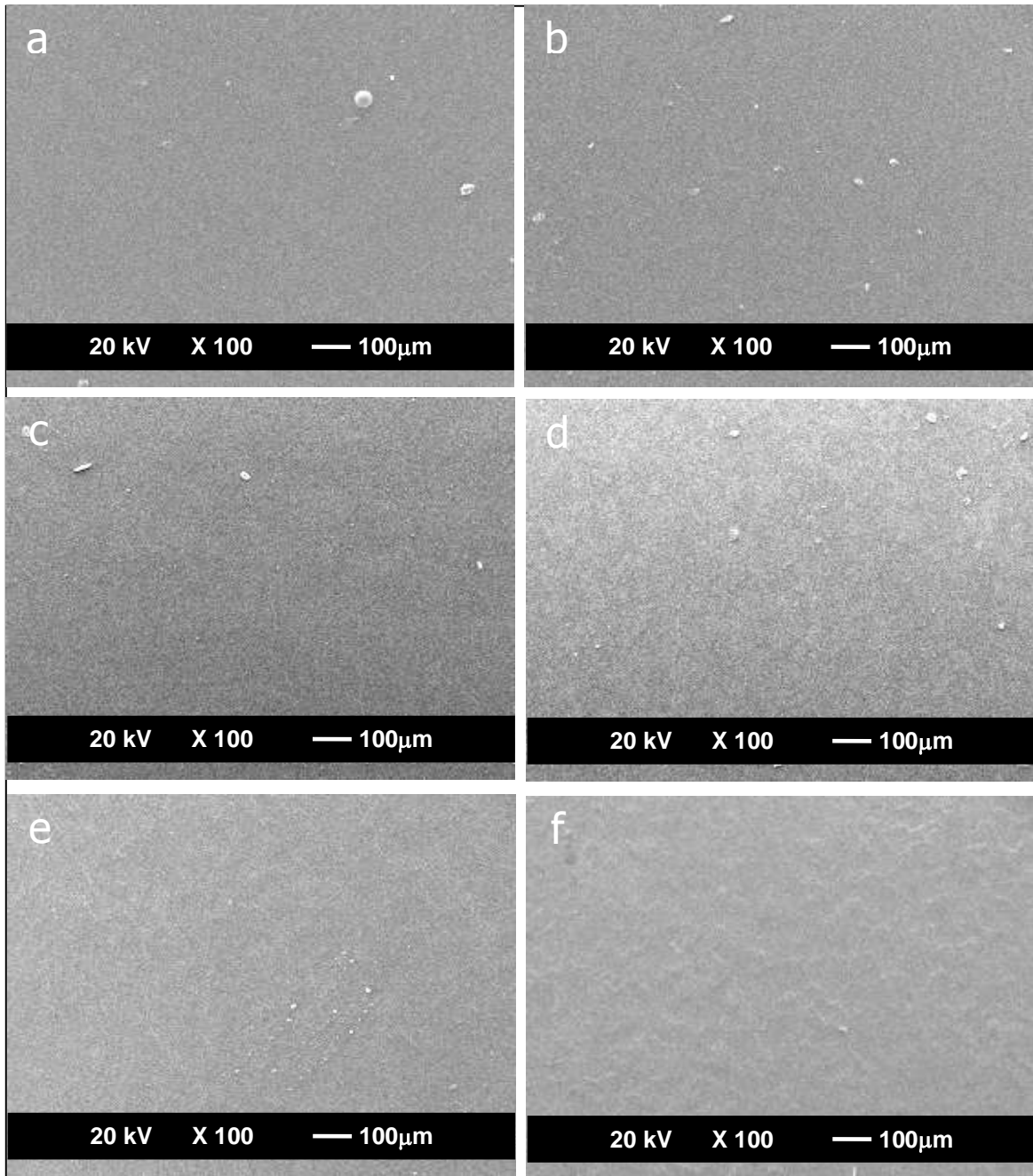


Figura 4.2 Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice X100, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90.

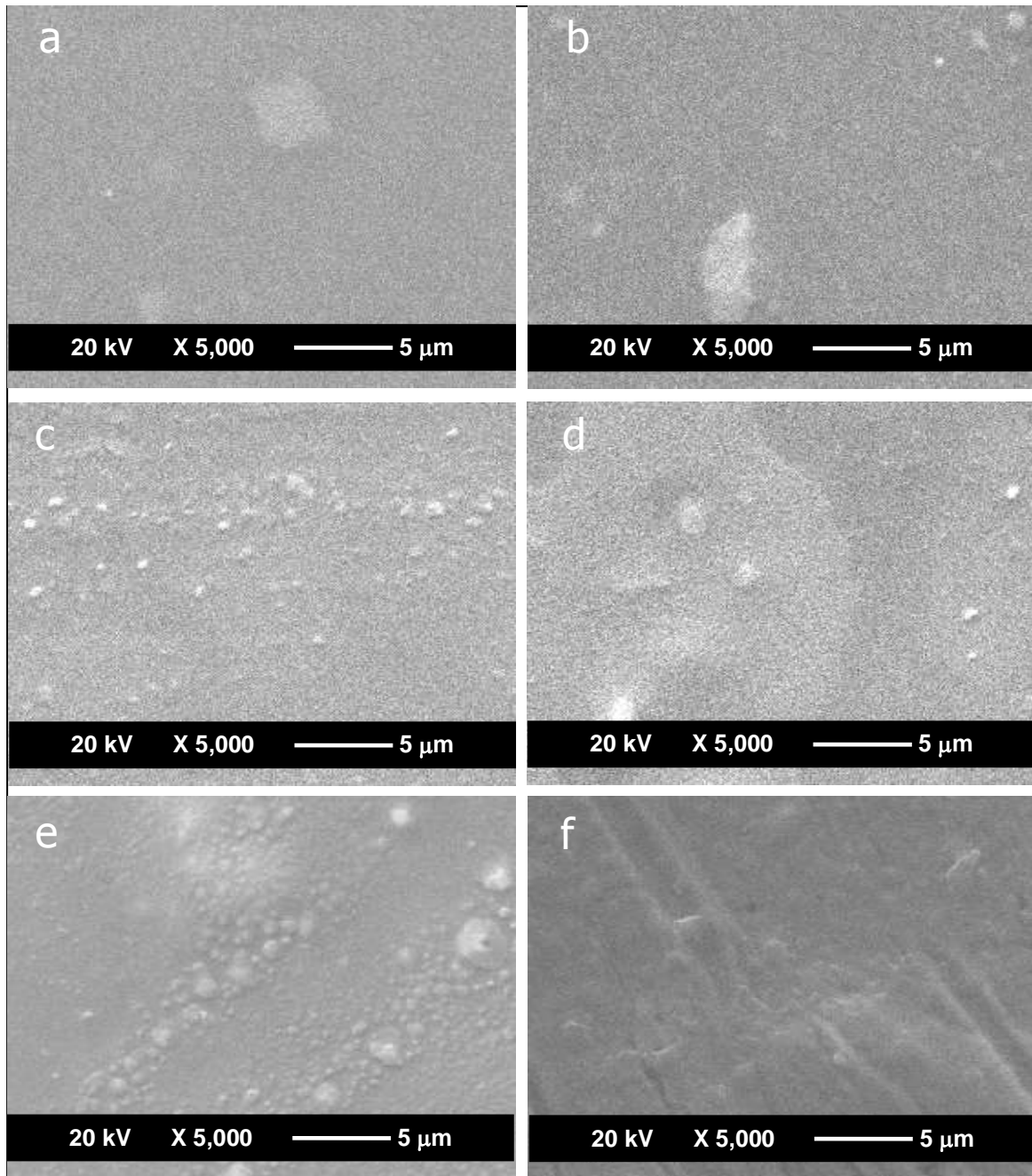


Figura 4.3. Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice X5000, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90.

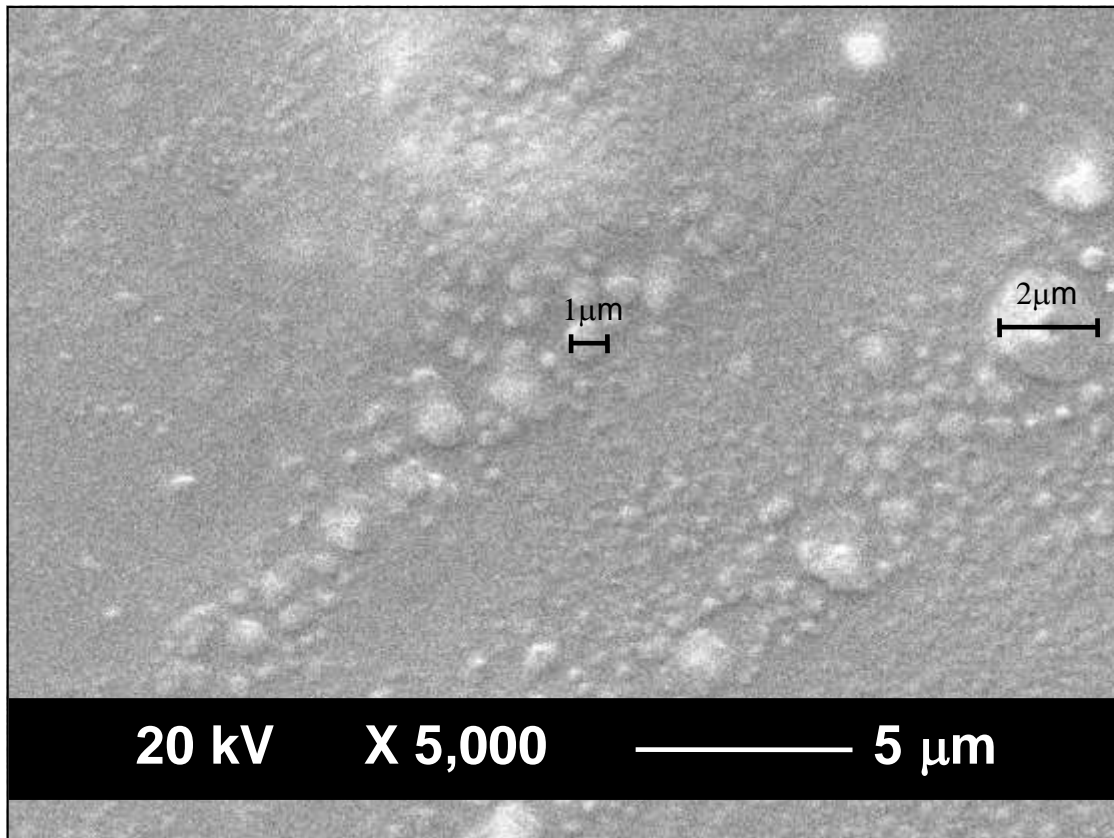


Figura 4.4 Imagen de SEM donde se muestran con más detalle los agregados

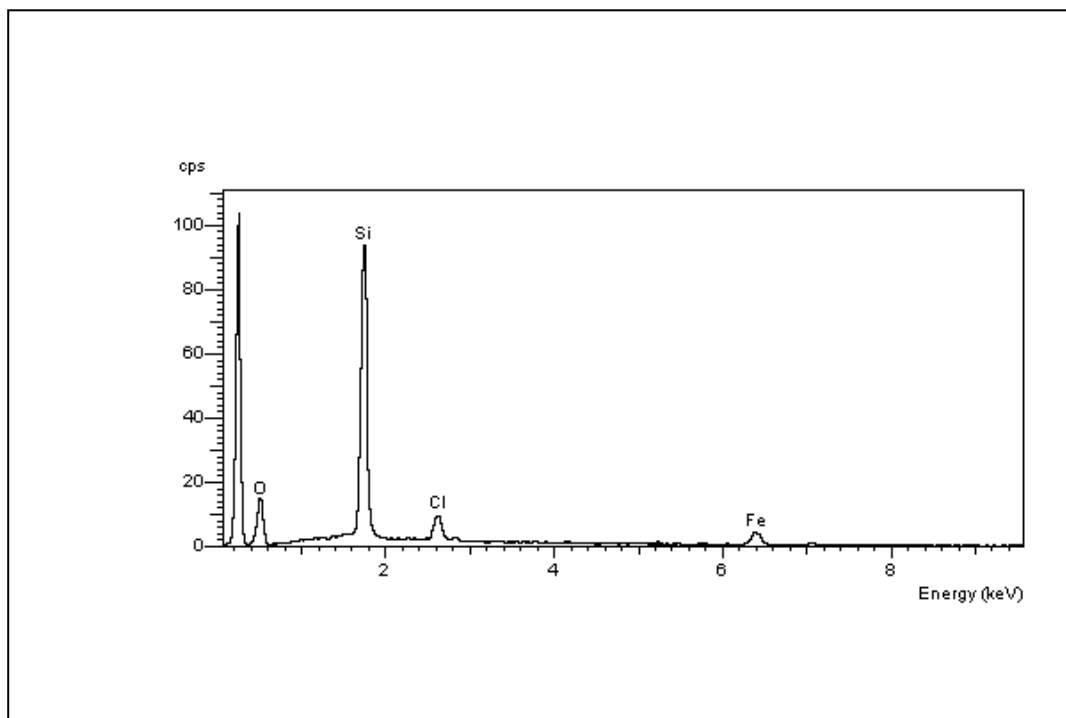


Figura 4.5 Análisis EDS del recubrimiento epoxi-sílice 25-75

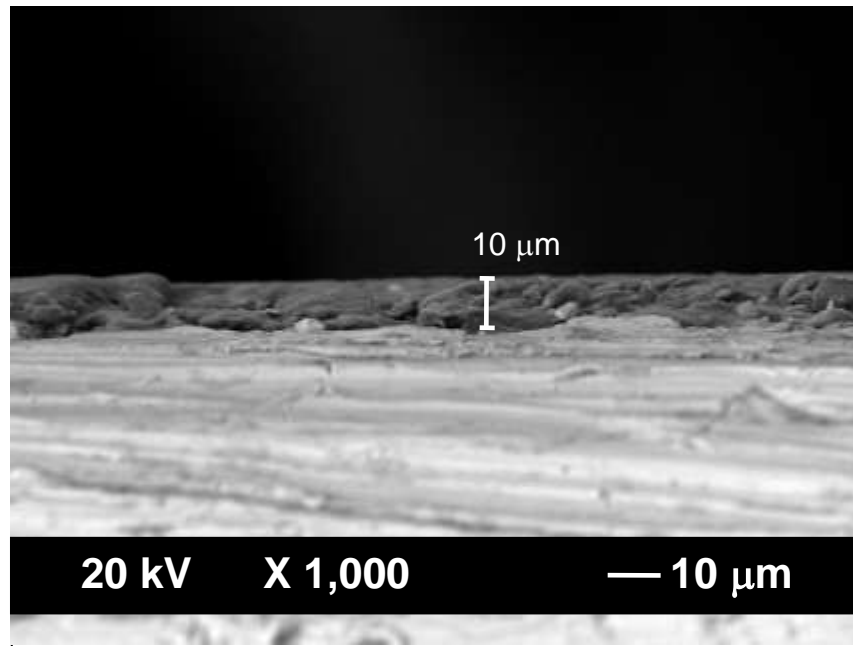


Figura 4.6 Micrografía de la sección transversal de un recubrimiento híbrido epoxi-sílice.

Tabla 4.1 Espesores de recubrimientos híbridos epoxi-sílice medidos con un instrumento Positector 6000

Recubrimiento	Espesor $\mu\text{m}$ (Positector 6000)	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
100-00	11	+/- 1.05
90-10	11	+/- 0.9
75-25	11	+/- 1.0
50-50	9.6	+/- 0.9
25-75	6.6	+/- 0.6
10-90	4.3	+/- 0.6

La estructura del sistema epoxi-sílice depende de las concentraciones relativas de los componentes epoxi y sílice. El espesor de los recubrimientos se incrementa linealmente a medida que la concentración del sistema epoxi se

incrementa (tabla 4.1). Esta dependencia es debido al incremento de la viscosidad de la solución [118].

La morfología de los recubrimientos epoxi-sílice es un indicio de la compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica y tiene un gran efecto sobre las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas del recubrimiento. Con base a lo anterior, en la figura 4.4 claramente se observa la distribución de la sílice en la matriz híbrida donde se muestran claramente partículas o agregados, perfectamente embebidos. Lo que lleva a concluir que en el curso de formación de la red epoxi-amina, la fase sílice se separó de la fase rica en epoxi, generando partículas ricas en sílice con un tamaño promedio del orden de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de partículas dispersas en fase es característico de una polimerización inducida por proceso de separación de fase [119].

#### **4.1.2 Microscopia de fuerza atómica, epoxi-sílice**

Para conocer el impacto de la concentración relativa de los componentes orgánico-inorgánico sobre las características topográficas de los recubrimientos se hicieron análisis de AFM.

La figura 4.7 muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica de los sustratos de acero al carbón recubiertos con los recubrimientos sintetizados. La superficie del recubrimiento 100% epóxico (figura 4.7a) se observa rugosa, con un promedio de rugosidad de 20.4 nm, mientras que el recubrimiento 90-10 (figura 4.7b), revela estructuras de poro menos grande que la estructura del recubrimiento epóxico, con un promedio de rugosidad de 15.8 nm. El recubrimiento 75-25 (figura 4.7c)

muestra la superficie más suave y uniforme, con el promedio de rugosidad más bajo con valor de 4.63 nm. El recubrimiento 50-50 (figura 4.7d), también tiene una superficie suave pero con algunas estructuras rugosas con un promedio de rugosidad de 9.63nm. Los recubrimientos 25-75 y 10-90 (figuras 4.7e y f), presentan mayor cantidad de estructuras rugosas con alturas del orden 168 nm y 194 nm resultando en promedios de rugosidad de 24.4 y 33.2 nm, respectivamente.

Es interesante observar en la figura 4.7 el comportamiento que presentan las diferentes concentraciones relativas epoxi-sílice en la topografía y promedios de rugosidad de los recubrimientos. Con base al análisis de esta imagen, es claro que el recubrimiento que exhibe mejores características topográficas corresponde al recubrimiento 75-25 (figura 4.7c), ya que éste recubrimiento es significativamente el más liso. Por otra parte, también es interesante observar la tendencia de los promedios de rugosidad de las superficies de los recubrimientos epoxi-sílice. En la figura 4.8, se observa la tendencia del promedio de la rugosidad con cada formulación epoxi-sílice, mostrando un mínimo de 4.63 nm para el recubrimiento 75-25. Este comportamiento nos sugiere que a esta concentración relativa epoxi-sílice, prácticamente no hay separación de fase entre los componentes orgánico-inorgánico es decir, se exhibe buena compatibilidad entre el componente epóxico y la sílice.

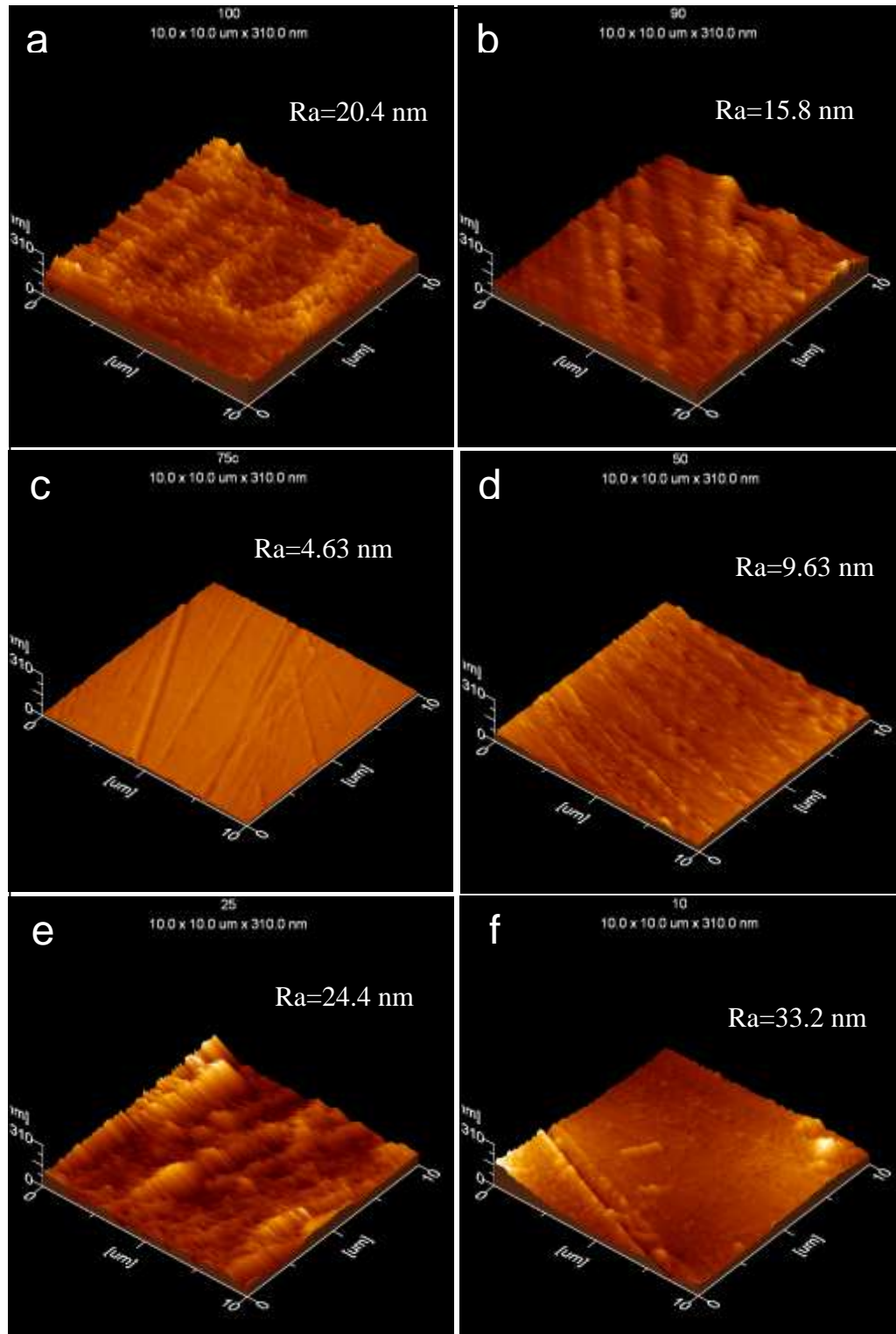
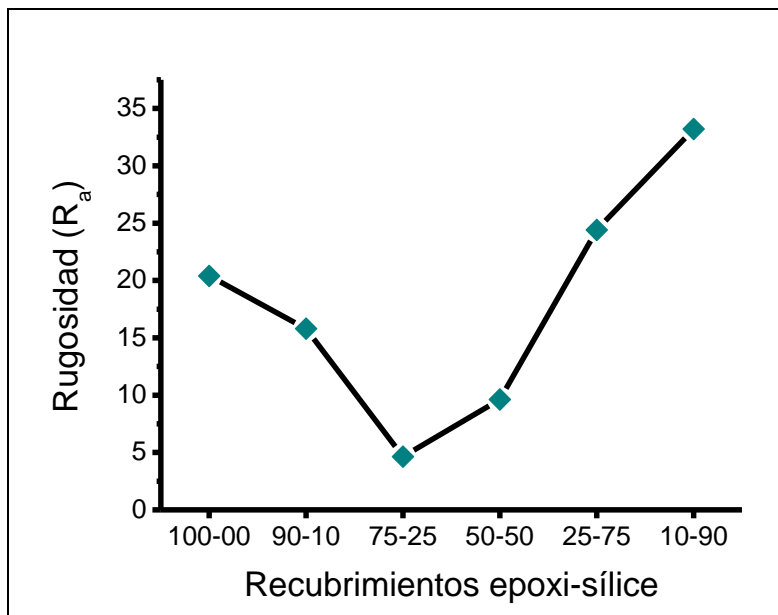


Figura 4.7 Imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos epoxi-sílice sobre acero al carbón, a) 100-00, b) 90-10, c) 75-25, d) 50-50, e) 25-75 y f) 10-90



**Figura 4.8. Promedios de rugosidad de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice medidos por AFM**

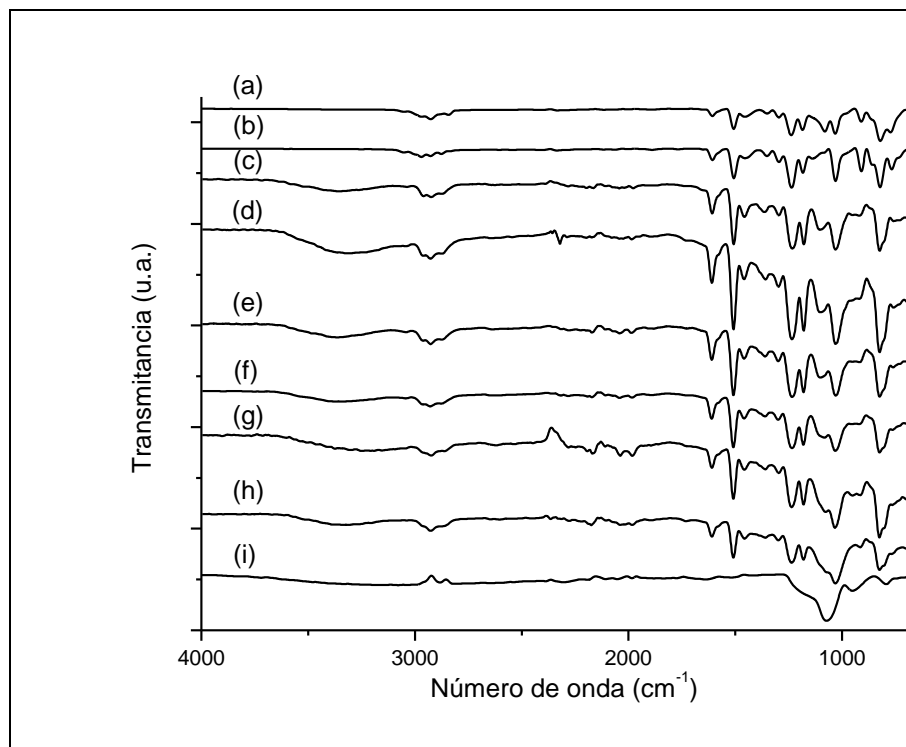
#### **4.1.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

En la figura 4.9 se muestran los espectros de FTIR del agente de acoplamiento (ECETMS), de la resina epóxica DER 332, de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y de la sílice y en la tabla 4.2 los números de onda con su correspondiente grupo funcional. Se puede observar que los espectros de los recubrimientos híbridos son muy parecidos, esto se debe a que contienen los mismos grupos funcionales.

En la figura 4.10 se muestran los espectros de FTIR de ECETMS, la resina DER 332, el sistema 50-50 y la sílice. El rango del espectro de FTIR va de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción del ECETMS muestra picos característicos de enlaces epoxi a 912  $\text{cm}^{-1}$ , la banda a 1237  $\text{cm}^{-1}$  está asignado a los enlaces éter de los grupos epóxido y el enlace Si-O-C a 1081  $\text{cm}^{-1}$ . Las



bandas de absorción de DER 332 son como siguen: vibraciones de grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  a  $2967$  y  $2874 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, así otras vibraciones a  $3053 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a enlaces C-H relacionadas al anillo bencénico. Los enlaces C=C del anillo bencénico vibran a  $1508$  y  $1608 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción de los grupos epóxicos se observan a  $912$ , y  $862 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro del híbrido 50-50 indica la formación de enlaces Si-O a  $1072 \text{ cm}^{-1}$  y  $952 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia del grupo etoxi se encontró en todos los espectros por bandas de absorción de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  a  $2967$  y  $2874 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Vibraciones C=C para el anillo bencénico a  $1508$  y  $1608 \text{ cm}^{-1}$  también se observaron. La banda de absorción a  $1081 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a los enlaces Si-O-C, y la vibración a  $3350 \text{ cm}^{-1}$  a los grupos OH. El espectro de FTIR de la sílice muestra vibración característica de enlaces Si-O a  $793$  y  $1071 \text{ cm}^{-1}$ , y enlaces Si-OH a  $953 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.9 Espectros de FTIR de ECETMS (a), DER 332 (b), sistemas 100-00 (c), 90-10 (d), 75-25 (e), 50-50 (f), 25-75 (g), 10-90 (h) y sílice (i)**

Los resultados de FTIR indican que se forman enlaces covalentes entre las redes orgánica e inorgánica. Lo anterior lo podemos ver en el espectro del híbrido 50% epoxi, donde se observa la desaparición de la banda de absorción de los grupos epoxi, es decir, la apertura del anillo epóxico. En cambio se observa una banda de absorción Si-O-C, indicada por la línea roja a  $1081\text{ cm}^{-1}$ , indicando la formación de enlaces químicos entre los componentes orgánico e inorgánico.

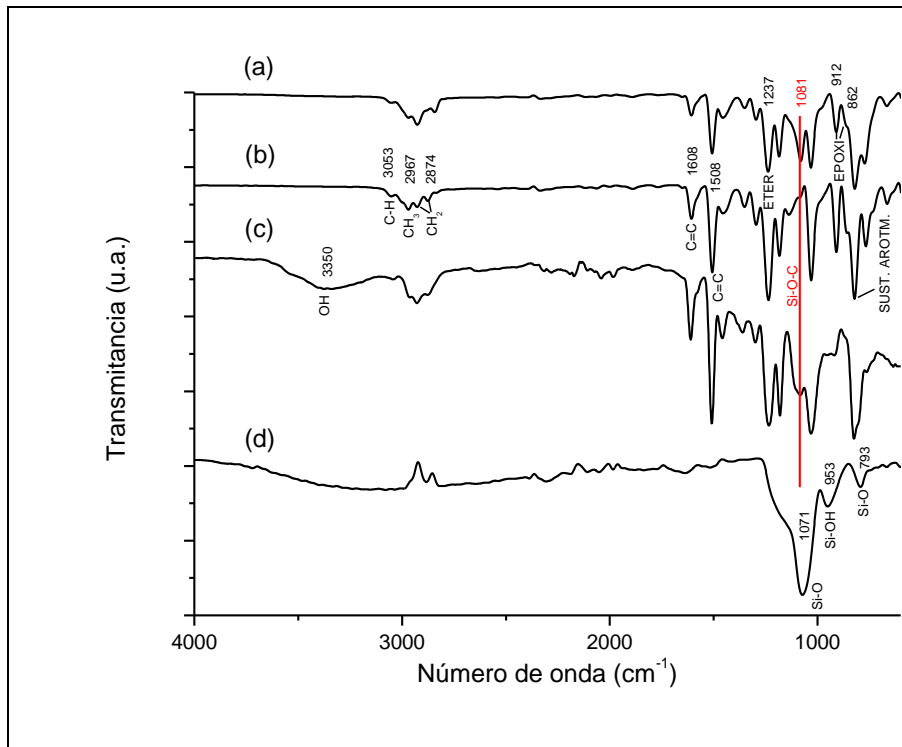


Figura 4.10 Espectros de FTIR de ECETMS (a), DER 332 (b), sistema 50-50 (c) y sílice (d)

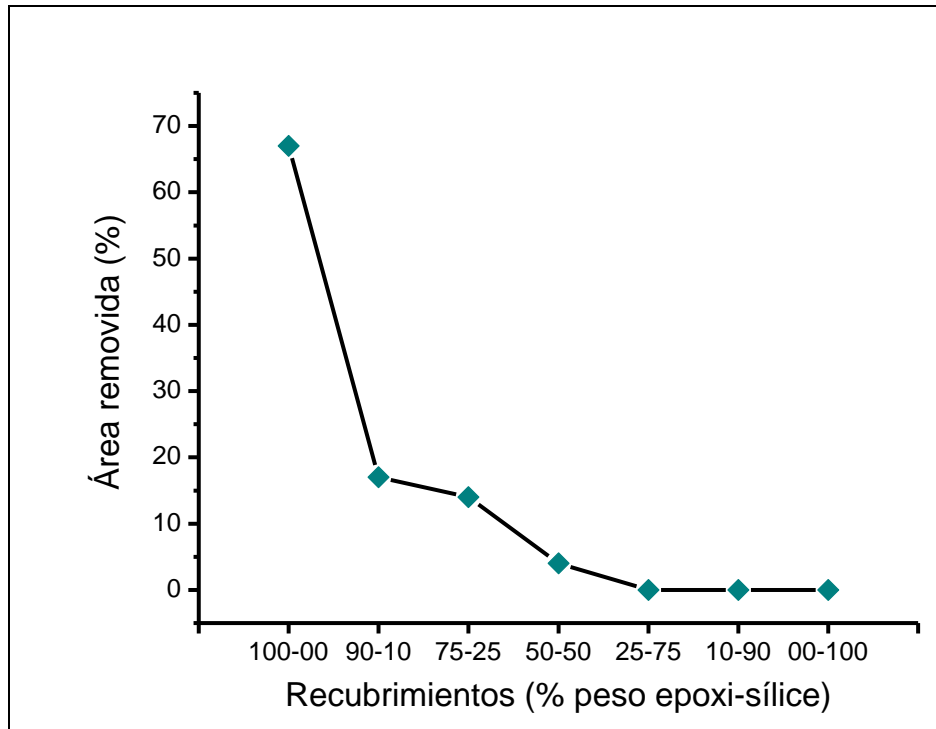
**Tabla 4.2 Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR de los recubrimientos epoxi-sílice**

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional asignado</b>
793	Si-O
823	Sustituciones aromáticas
862	epoxido
912	epoxido
953	Si-OH
1071	Si-O
1081	Si-O-C
1237	Éter
1508	C=C
1608	C=C
2874	CH <sub>2</sub>
2967	CH <sub>3</sub>
3053	CH
3350	OH

#### **4.1.4. Medición de la fuerza de adhesión, sistema epoxi-sílice**

En la figura 4.11 se muestran los resultados de la medición de la fuerza de adhesión entre los recubrimientos y los sustratos metálicos de acero al carbón usando la prueba de la cinta de acuerdo a la norma ASTM D 3359-02. En la figura se indica el porcentaje de área removida para cada recubrimiento, los resultados muestran una severa delaminación después de la prueba para el recubrimiento 100% epoxi con el 67% de área removida. Para el recubrimiento 90-10 se observa una menor delaminación con el 17% de área removida mientras que para los recubrimientos 75-25 y 50-50, el porcentaje de área removida fue de 14 y 4% respectivamente. Finalmente para los sistemas 25-75, 10-90 y 00-100, los

recubrimientos permanecieron intactos después de la prueba con 0% de área removida.



**Figura 4.11** Porcentaje de área removida de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice de acuerdo a la norma ASTM D 3359-02

#### **4.1.5. Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice por inspección visual.**

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran los resultados del grado oxidación y ampollamiento obtenidos, después de la evaluación visual de los paneles recubiertos con el híbrido epoxi-sílice a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% a temperatura ambiente conforme a las normas ASTM D 610 y ASTM D 714. En las figuras 4.12, 4.13 y 4.14, se muestran imágenes de los resultados de las pruebas de evaluación visual donde se pueden apreciar los distintos grados de corrosión que presentan los paneles recubiertos con el híbrido epoxi-sílice después de 250, 500 y 950 horas de inmersión en la solución de NaCl al 5%. Las flechas negras en las figuras 4.13 y 4.14 señalan puntos de corrosión presentes en los paneles recubiertos. La figura 4.12 muestra imágenes de los recubrimientos a las 250 horas de exposición donde se puede observar corrosión en los paneles 25-75, 10-90, 00-100 y acero desnudo, mientras que la figura 4.13 muestra imágenes a las 500 horas de inmersión donde se observa un punto de corrosión en el recubrimiento epóxico (100-00) y la figura 4.14 muestra imágenes a las 950 horas de inmersión donde se observan puntos de corrosión en los sistemas 90-10 y 50-50 mientras que el recubrimiento 75-25 no presenta signos de corrosión.

El impacto de la composición relativa epoxi-sílice en el grado de oxidación y ampollamiento de los paneles recubiertos se observa en la figura 4.12 donde claramente se muestra que los recubrimientos 00-100,10-90 y 25-75, fallaron antes de las 250 horas de exposición a la solución de NaCl al 5% en peso (en la

figura se observa perfectamente el grado de oxidación de estos recubrimientos). En tanto, que en la figura 4.13 se muestra que el recubrimiento puramente epóxico (100-00), falló antes de 500 horas de exposición en la solución de NaCl, mostrando la aparición de un punto de ampollamiento y oxidación, mientras que los otros sistemas (recubrimientos 90-10, 75-25 y 50-50) permanecen aparentemente sin daño (no se observa ampollamiento ni oxidación en los otros sistemas). Por último, en la figura 4.14 se observa que después de 950 horas de inmersión, los recubrimientos 90-10 y 50-50 también presentan signos de corrosión mientras que el recubrimiento 75-25 no muestra signos de corrosión.

Debe hacerse notar que la evidencia visual de daño al recubrimiento, en este caso, se refiere al paso visible de la oxidación a través del recubrimiento, pero no se puede obtener ninguna información acerca de la condición del sustrato metálico, esta evaluación es sólo cualitativa y no se puede obtener información alguna acerca del tipo de corrosión presente, de si es localizada o uniforme, lo cual hace necesario otro tipo de medición cuantitativa como las mediciones electroquímicas.

**Tabla 4.3 Grado de oxidación (ASTM D-610) después de diferentes tiempos de inmersión en solución de NaCl al 5% para paneles de acero al carbón recubiertos con híbridos epoxi-sílice**

Tiempo de inmersión, h	100-0	90-10	75-25	50-50	25-75	10-90	0-100	acero
250	10	10	10	10	8	7	5	5
500	9	10	10	10	8	4		
650	6	10	10	10	3	1		
800	2	10	10	10	2	1		
950	1	8	10	9				
1150	1	7	10	9				
1400	1	6	10	8				
1750			9					

**Tabla 4.4 Grado de ampollamiento (ASTM D-714) después de diferentes tiempos de exposición in solución de NaCl al 5% para paneles de acero al carbón recubiertos con híbridos epoxi-sílice**

Tiempo de inmersión, h	100-00	90-10	75-25	50-50	25-75	10-90	0-100
250	10	10	10	10	8F	8F	8F
500	10	10	10	10	6F	8M	
650	8F	10	10	10	6M	8M	
800	6M	8F	10	10	6M	6F	
950	6D	6F	10	10			
1150	4D	6M	10	6M			
1400	4D	6M	8F	6M			
1750			6F				

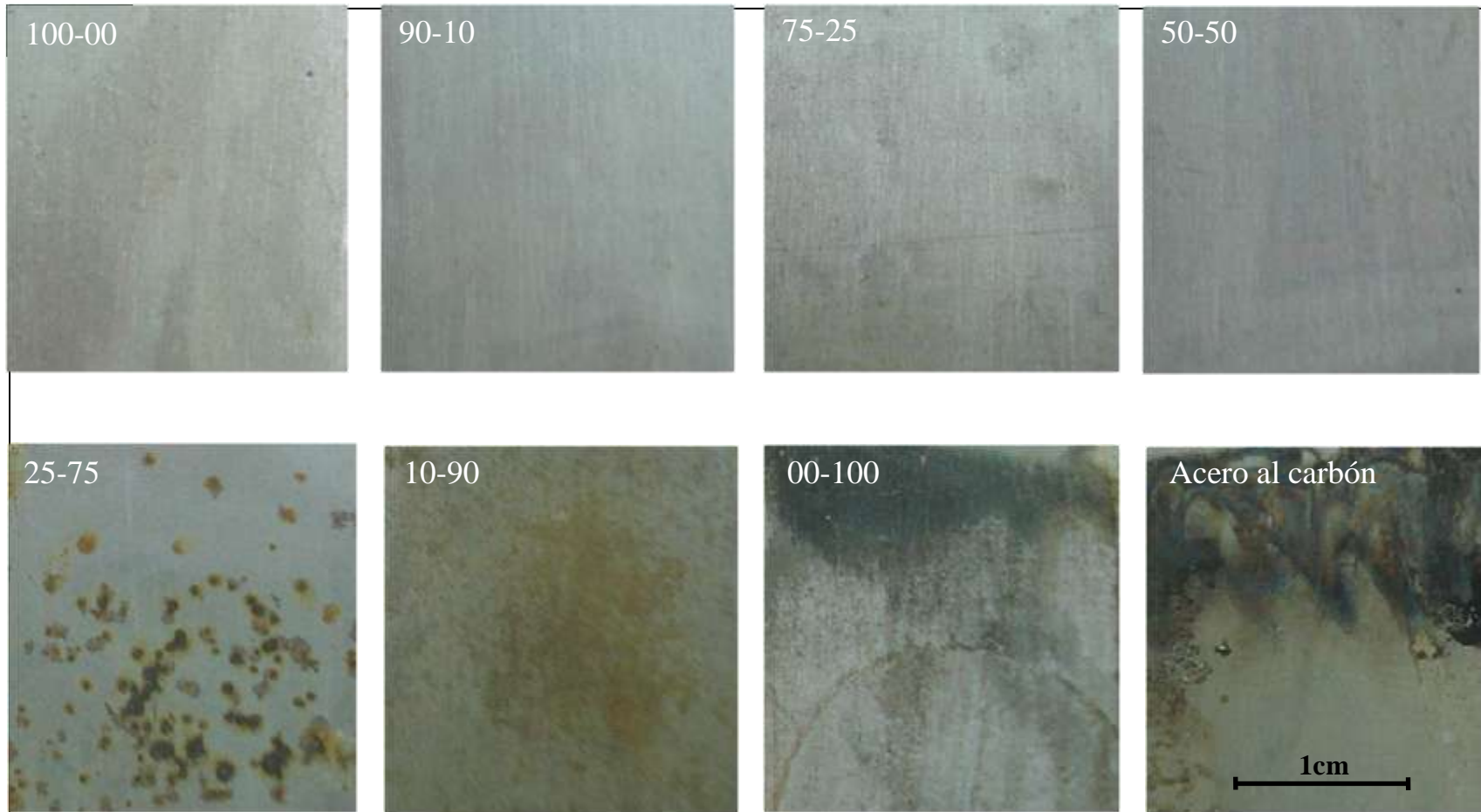


Figura 4.12 Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 250 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso



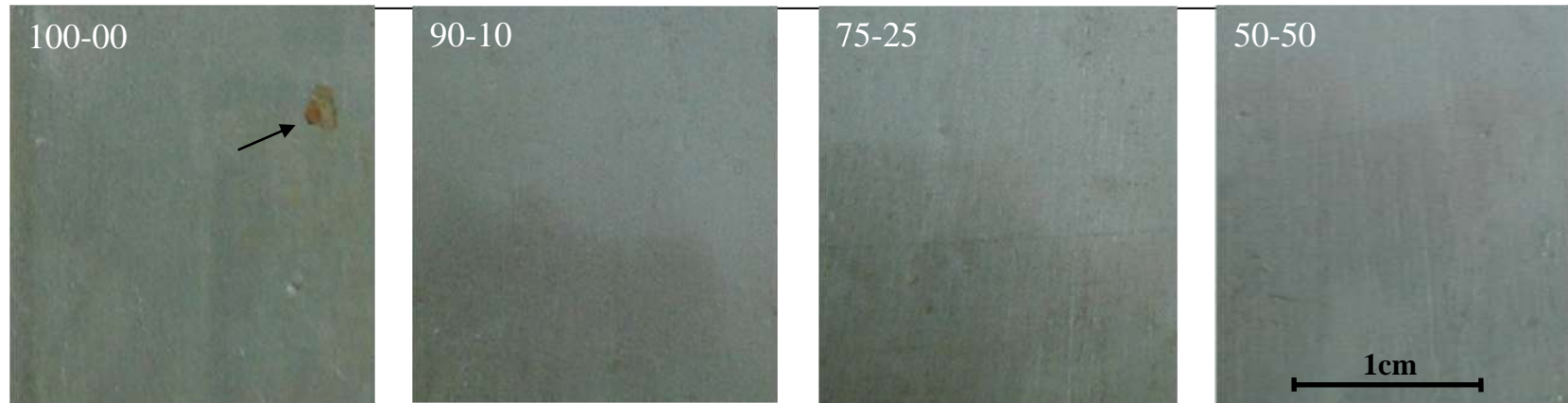


Figura. 4.13 Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 500 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso

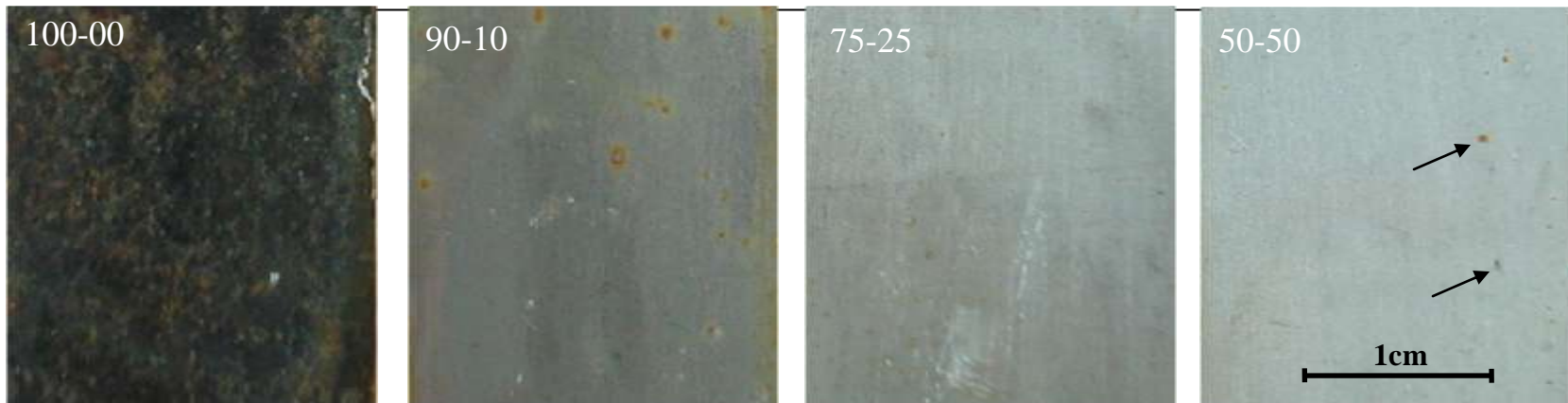


Figura. 4.14 Evaluación visual de recubrimientos híbridos epoxi-sílice después de 950 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso

#### **4.1.6 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice por ruido electroquímico.**

##### **4.1.6.1 Resistencia al ruido, $R_n$ .**

En la figura 4.15 se muestra el comportamiento de la  $R_n$  de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice 100-00, 90-10, 75-25, 50-50, 25-75, 10-90 y el acero al carbón desnudo, como una función del tiempo de exposición a la solución de NaCl al 5% en peso. Se aprecia que los valores de  $R_n$  para el sistema 75-25, fueron los mas altos con una tendencia constante durante toda la prueba ( $10^7$  ohms), estos valores fueron calculados hasta un tiempo de 1750 horas de inmersión, mientras que para los sistemas 100-00, 90-10 y 50-50 los valores de  $R_n$  estuvieron dos órdenes de magnitud abajo con una clara tendencia a disminuir con el tiempo, se calcularon hasta 1400 horas y por último, los sistemas 25-75, 10-90 y el acero al carbón tuvieron los valores de  $R_n$  más bajos, del orden de  $10^4$  y  $10^3$  ohms, también con una clara tendencia a disminuir y la  $R_n$  se calculó hasta 800 horas. El tiempo de prueba para cada recubrimiento fue seleccionado con base en los resultados de las pruebas de evaluación visual que se hicieron en paralelo.

Debido a los diferentes espesores de los recubrimientos involucrados, en la figura 4.16 se muestra el comportamiento de la  $R_n$  específica (ohms/ $\mu\text{m}$  espesor) con el fin de determinar si había alguna diferencia en el comportamiento de la  $R_n$ , observándose un comportamiento similar. Para el cálculo de esta grafica se usaron los espesores reportados en la tabla 4.1. También en la Tabla 4.5 se compara el desempeño anticorrosivo de algunos recubrimientos epóxicos reportados en la literatura con los sistemas 100-00 y 75-25. Éstos últimos tienen espesores de 11  $\mu\text{m}$ ,

mientras que los reportados en la literatura tienen espesores entre 44 y 635  $\mu\text{m}$ . Con el fin de tener una base de comparación, se calcularon las horas de inmersión en electrolito por  $\mu\text{m}$  de espesor, observándose que el recubrimiento estudiado tiene un buen desempeño anticorrosivo comparado con estos recubrimientos.

El análisis de los resultados se hizo tomando como base el sistema 75-25 ya que es el recubrimiento que tuvo mejor desempeño anticorrosivo y el sistema 100-00 es la base de comparación.

Para el recubrimiento 100% epoxi (sistema 100-00), el cual falló en la inspección visual después de 500 h de exposición, el valor de  $R_n$  inicial se encontró que disminuye por dos órdenes de magnitud después de 250 horas. Entonces se incrementa después de 500 horas y disminuye nuevamente después de 650 horas, asumiendo valores muy bajos de  $10^4$  ohms después de 950 horas, esto proporciona un claro indicio que este recubrimiento pierde sus propiedades anticorrosivas debido a la penetración del electrolito a través de las fallas y poros que se incrementan con el tiempo. La porosidad  $P$  puede ser estimada por la siguiente ecuación [120].

$$A_d = \rho_0 dA / R_p \quad (4.1)$$

Donde  $A_d$  es el área de defectos o porosidad,  $\rho_0$  es la resistividad del electrolito en el poro = 93.72 ohm-cm [121],  $d$  es el espesor del recubrimiento (tabla 4.1),  $A$  es el área total de la muestra ( $1 \text{ cm}^2$ ),  $A_d$  es el área de defectos o porosidad y  $R_p$  es la resistencia a la polarización, se asume que  $R_p$  es igual a  $R_n$ . En la tabla 4.6 se muestran los valores de porosidad calculados de acuerdo a la ecuación 4.1. Los valores de porosidad sugieren que al inicio de la inmersión la película esta actuando

como una buena barrera al electrolito con una muy baja porosidad, lo cual está en buena concordancia con la observación por SEM.

**Tabla 4.5. Desempeño anticorrosivo de algunos recubrimientos reportados en la literatura**

Recubrimiento	$R_n(\Omega \text{ cm}^2)$	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Horas inmersión	Horas inmersión/ $\mu\text{m}$ espesor	Electrolito
Epoxi (con defecto artificial) [98]	$10^4$	110	2	NA	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5% NaCl
Epoxi (c/10% silicón) [122]	$10^8$	150-160	24	NA	NaCl 3%
Epoxi (aluminio) [123]		59		NA	Ionico, no acuoso
Epoxi [44]	$10^6$	44	120	2.72	NaCl 3%
Epoxi altos sólidos (100% volumen)[124]	$6.6 \times 10^6$	300	720	2.4	HCl 3M
Epoxi industrial c/pigmentos[125]	$10^6$	635	3000	4.72	NaCl 0.5 M
Epoxi (Beckopox-Hardener EH 623 W/ZAP) [87]	$10^4$	58	504	8.68	NaCl 5%
Sílice-metacrilato [65]	$5 \times 10^5$	3.8	720	189	Plasma humano simulado
PMMA-sílice 75-25 [51]	$8.3 \times 10^4$	115	0	NA	NaCl 5%
Sistema estudiado 100-00 DER 332	$10^6$	11	500	45.45	NaCl 5%
Sistema estudiado epoxi-sílice 75-25	$10^7$	11	1750	159	NaCl 5%
Sistema estudiado PMMA 100-00	$6 \times 10^5$	10	1750	175	NaCl 5%
Sistema estudiado PMMA-sílice 75-25	$4 \times 10^6$	8	3000	375	NaCl 5%

**Tabla 4.6 Promedio de porosidad de los recubrimientos epoxi-sílice al inicio de la inmersión**

Recubrimiento	% Porosidad
100-00	$4.46 \times 10^{-7}$
90-10	$6.81 \times 10^{-7}$
75-25	$4.52 \times 10^{-6}$
50-50	$8.91 \times 10^{-8}$
25-75	$6.44 \times 10^{-7}$
10-90	$4.59 \times 10^{-6}$

Como se puede observar en la gráfica 4.15, los valores de  $R_n$  para el sistema 75-25 (recubrimiento híbrido con 75% epoxi y 25% sílice) son mayores que para el sistema 100-00 (recubrimiento 100% epoxi). Este comportamiento puede ser atribuido a una disminución en la absorción de agua en el recubrimiento híbrido 75-25 causado por las reacciones de hidrólisis de grupos alcoxi activos en la matriz híbrida por lo cual el agua libre absorbida puede ser consumida y como consecuencia, las reacciones de condensación entre los grupos hidrolizados, se espera que mejoren el entrecruzamiento de los recubrimientos híbridos de acuerdo a lo reportado por W.G. Ji et al [44]. Este hecho nos lleva a una conductividad más baja en el recubrimiento y entonces (en teoría al menos) nos llevaría consecuentemente a proporcionar un incremento en la protección del sustrato. Además, los productos de la hidrólisis como el etanol, también pueden repeler la penetración del agua en el recubrimiento polimérico como lo reportó Flis y Kanoza [126].

Otra causa que también se puede atribuir a este comportamiento de la  $R_n$ , es que los grupos alcoxi al ser hidrolizados y formar silanoles (Si-OH), pueden ser posteriormente químicamente adsorbidos sobre la superficie del metal y ser transformados a enlaces covalentes estables Fe-O-Si llevando a un mejoramiento en la adhesión del recubrimiento como lo propone Zheludkevitch et al [58] lo cual también mejoraría la protección del sustrato. Este hecho se puede confirmar con los resultados de adhesión mostrados en la figura 4.11 donde el porcentaje de área removida para el sistema 100-00 fue más grande que para el sistema 75-25. El contenido de  $\text{OH}^{-1}$  en el sistema 75-25 se puede soportar con los espectros de FTIR de la figura 4.9 donde la banda de absorción a los  $3400\text{cm}^{-1}$  corresponde a los  $\text{OH}^{-1}$ . Es importante observar

que en los espectros de FTIR correspondientes al epoxi, la banda de absorción correspondiente a los grupos OH<sup>-</sup>, es de menor intensidad, esto explica porque el polímero orgánico tuvo una fuerza de adhesión menor al de los recubrimientos híbridos.

En los resultados de AFM, se observa una relación entre el comportamiento de la  $R_n$  y el promedio de rugosidad ( $R_a$ ) de los recubrimientos. La figura 4.8 muestra la tendencia del  $R_a$  donde se observa que el sistema 75-25 tiene el menor  $R_a$ . La figura 4.7 muestra las superficies de los recubrimientos donde se observa que el sistema 75-25 es la más lisa de todas, tal pareciera que existe una excelente afinidad entre los componentes orgánico-inorgánico a estas concentraciones relativas (75% epoxi y 25% sílice). Lo cual esta en concordancia con las pruebas de evaluación visual y comportamiento de la  $R_n$ .

Los sistemas 90-10 y 50-50, los cuales fallaron en la evaluación visual después de 950 horas de inmersión, tuvieron valores de  $R_n$  menores al sistema 75-25. El comportamiento del sistema 90-10 también se puede atribuir a una menor adhesión que el sistema 75-25, ver figura 4.11 (% área removida) como consecuencia de un menor contenido de grupos OH<sup>-</sup> como lo confirman los resultados de FTIR, figura 4.9. Mientras que el sistema 50-50 tiene un menor efecto barrera debido a una disminución del 13% en el espesor del recubrimiento respecto al sistema 75-25 (11 vs 9.6  $\mu\text{m}$ ).

Los recubrimientos 25-75 y 10-90 tuvieron la  $R_n$  más baja de todos los recubrimientos, esto se atribuye al bajo efecto barrera de los recubrimiento (espesores de 6.6 y 4.3  $\mu\text{m}$ ).

Los resultados de la figura 4.15 proporcionan una buena indicación de la protección anticorrosiva proporcionadas por los sistemas bajo prueba, indicando que

los sistemas 25-75, 10-90 y 00-100 son significativamente los peores recubrimientos, siendo los sistemas 100-00, 90-10 y 50-50 los segundos peores y el sistema 75-25 fue el mejor recubrimiento mostrando buena resistencia a la corrosión a niveles similares de protección (de  $10^6$  a  $10^8 \Omega\text{cm}^2$ , Bacon, et al [109]).

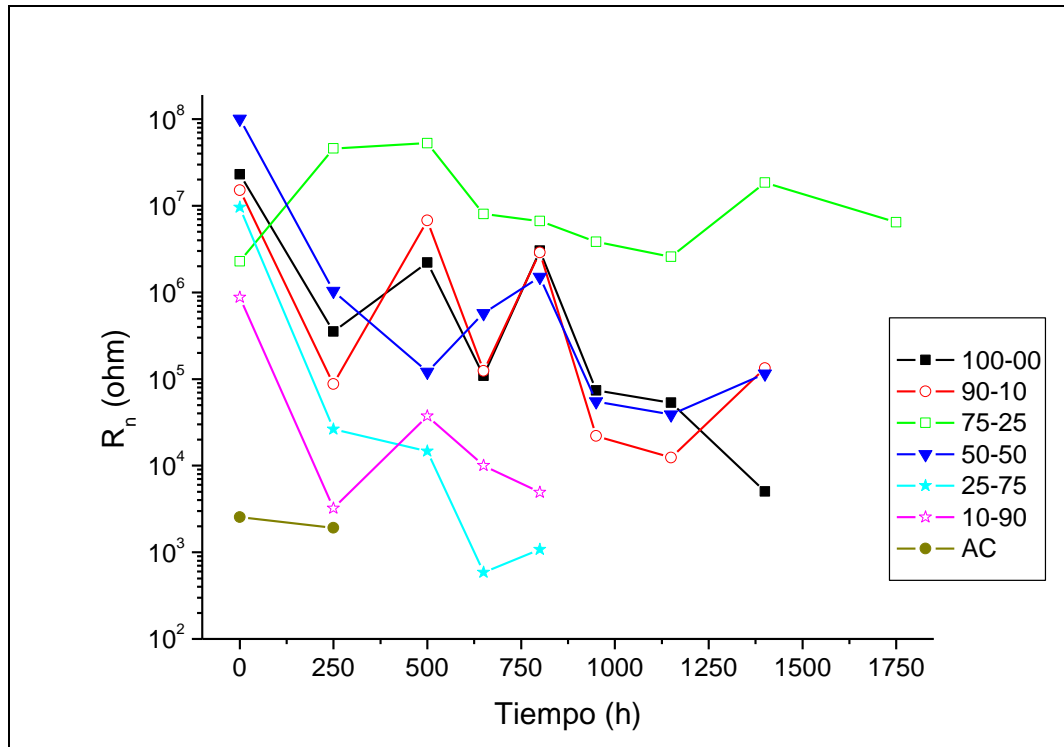


Figura 4.15  $R_n$  de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso

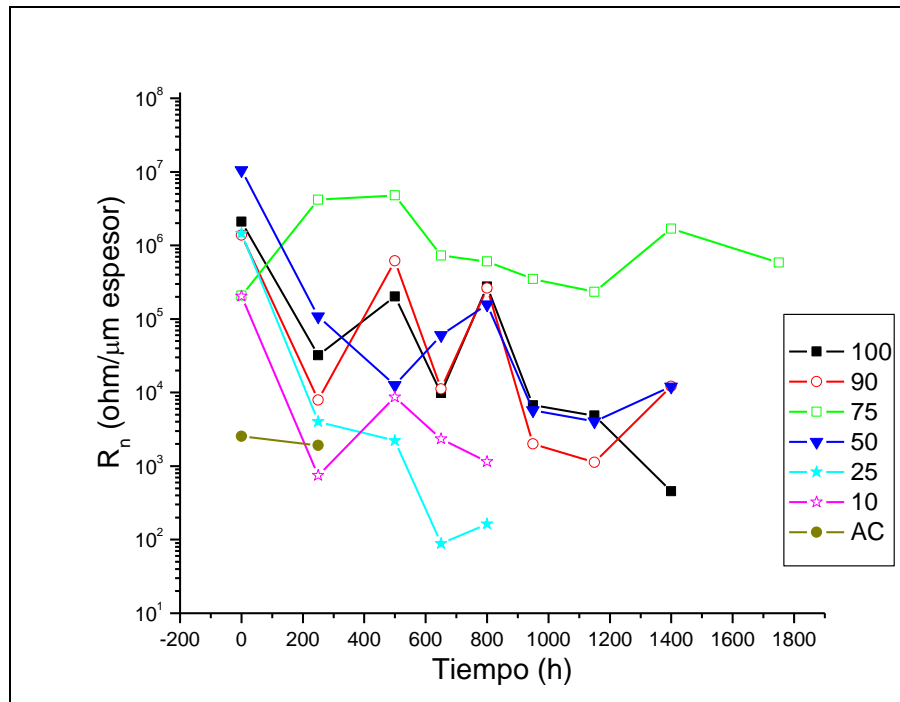


Figura 4.16  $R_n$  específica de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso

#### 4.1.6.2 Series de tiempo

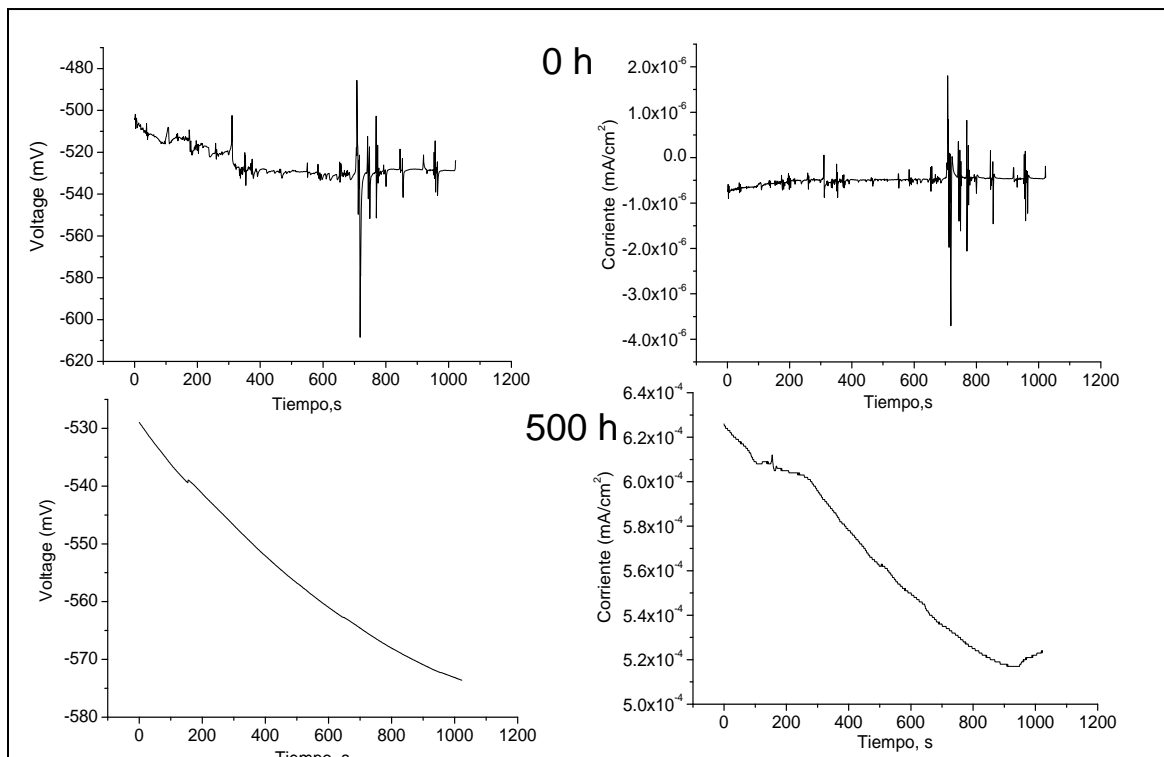
En las figura 4.17 y 4.18 se muestran las series de tiempo de potencial y corriente para los recubrimientos 100-00 y 75-25 al inicio de la prueba (0 horas) y después de un tiempo de exposición de 500 horas en solución de NaCl al 5% en peso. Estos recubrimientos se seleccionaron en base a los resultados obtenidos en la evaluación visual y la  $R_n$ , donde el mejor desempeño fue para el sistema 75-25 y el recubrimiento 100-00 es la base de comparación. El tiempo de exposición se seleccionó debido a que el sistema 100-00 falló después de este intervalo.

En la figura 4.17 puede verse que los valores de potencial para el sistema 100-00 son más nobles al inicio de la exposición (de -500 mV a -535 mV vs SCE). Para un tiempo de exposición más alto (500 h), el potencial de corrosión cambia a valores más

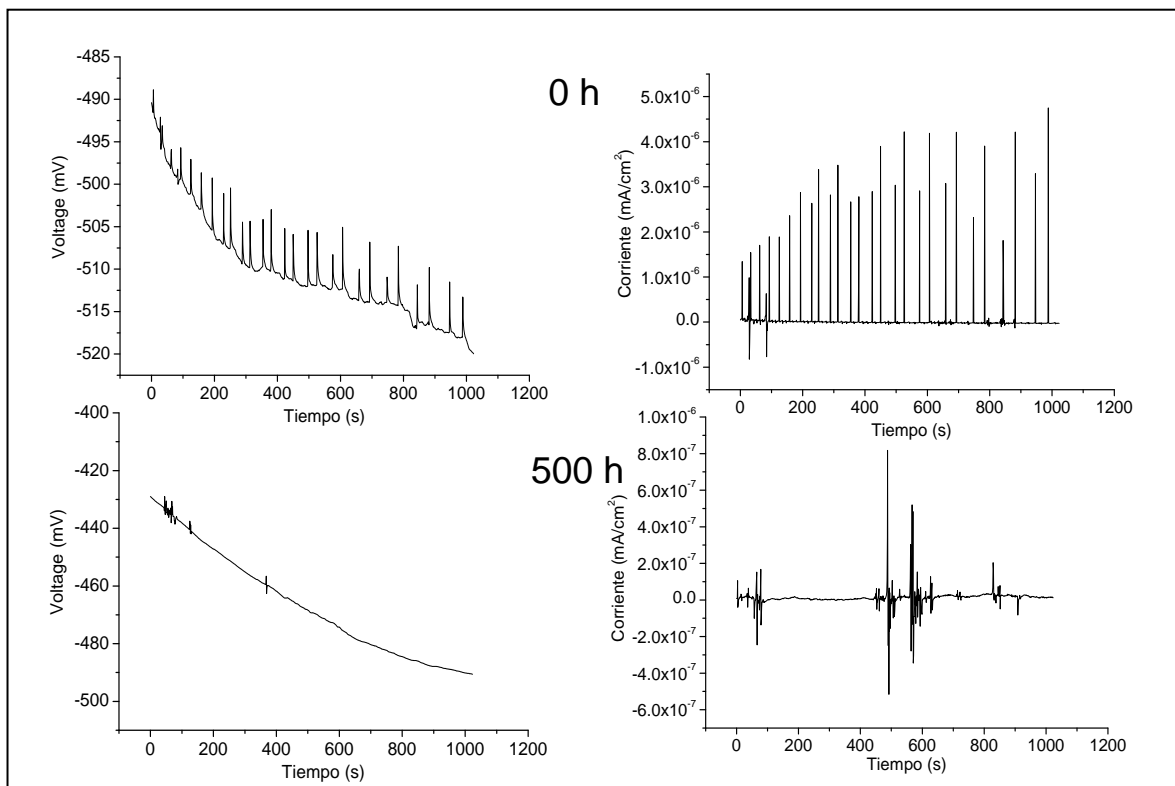


activos (entre -530 y -575 mV). Notar que en esta figura, a un tiempo de exposición más grande, (y consecuentemente, recubrimiento más degradado), es menor la amplitud del ruido en potencial. Para el sistema 75-25 (figura 4.18), los valores en potencial al inicio (entre -490 y -520 mV) y a 500 horas (entre -430 y -495 mV) se ven muy similares, mostrando que el sistema 75-25 tiene valores de potencial más nobles a la 500 horas y por lo tanto, mejores propiedades anticorrosivas que el sistema 100-00.

Para el sistema 100-00 se encontraron valores de corriente de aproximadamente  $-1 \times 10^{-6} \text{ mAcm}^{-2}$  en promedio durante la etapa de protección (0 h); y entre  $6.2$  y  $5.2 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$  para protección dudosa (500 h), como se muestra en la figura 4.17b, mientras que para el sistema 75-25, (figura 4.18b), los valores de corriente al inicio (0 horas) y a las 500 horas de exposición, son en promedio muy aproximados a  $0 \text{ mAcm}^{-2}$  mostrando señales transitorias con amplitudes al inicio de la exposición (entre  $4 \times 10^{-6}$  y  $0 \text{ mAcm}^{-2}$ ) y a 500 h (entre  $6$  y  $4 \times 10^{-6}$  and  $0 \text{ mAcm}^{-2}$ ), mostrando mejores propiedades anticorrosivas en buena concordancia con la figura 4.15.



**Figura 4.17** Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema 100-00, a las 0 y 500 horas de inmersión



**Figura 4.18** Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema 75-25, a las 0 y 500 horas de inmersión.

### 4.1.6.3 Señales transitorias

Después de reunir los datos como series de tiempo de potencial y corriente de 1024 lecturas, se removió la tendencia de la DC mediante la sustracción de una línea por regresión lineal de los datos. En las figuras 4.19 y 4.20 se muestran las señales transitorias de potencial y corriente al inicio (0 horas) y a las 500 horas de exposición en solución 5% NaCl después de la remoción de DC. Las gráficas de potencial y corriente contra el tiempo corresponden a los sistemas 100-00 y 75-25.

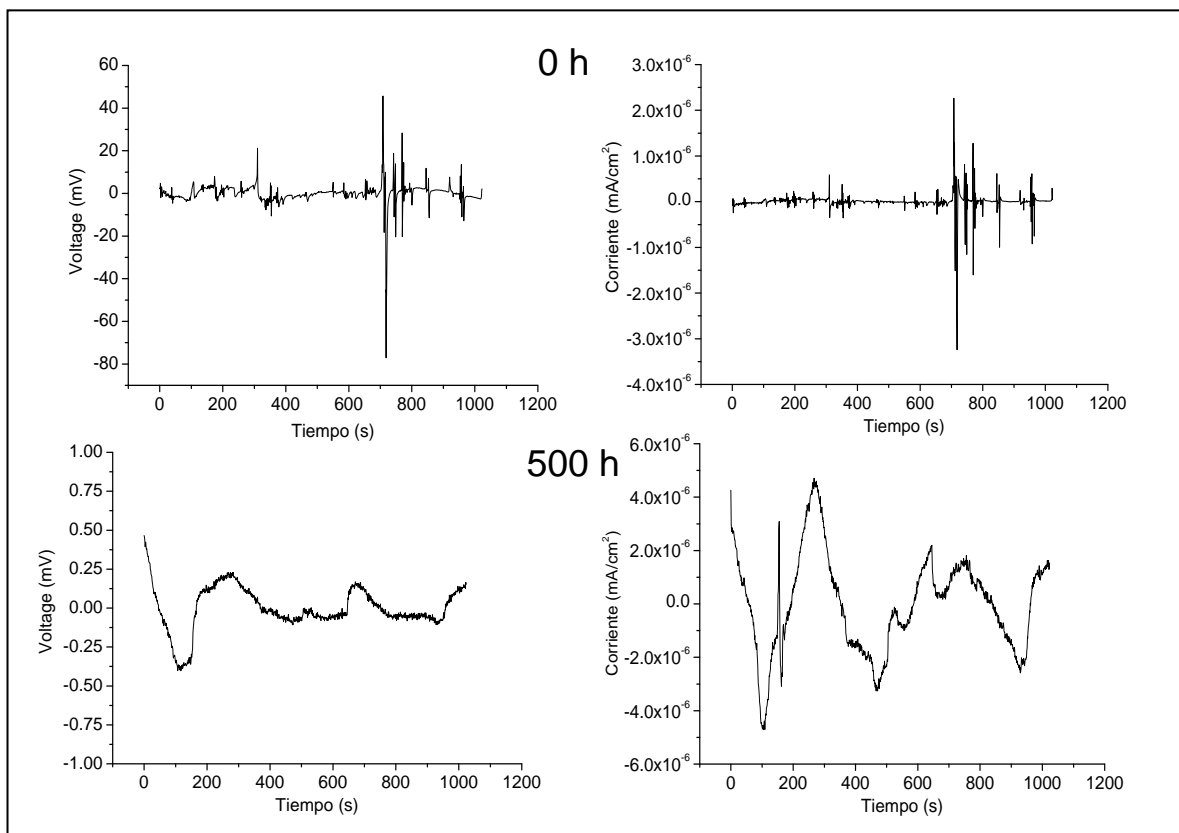
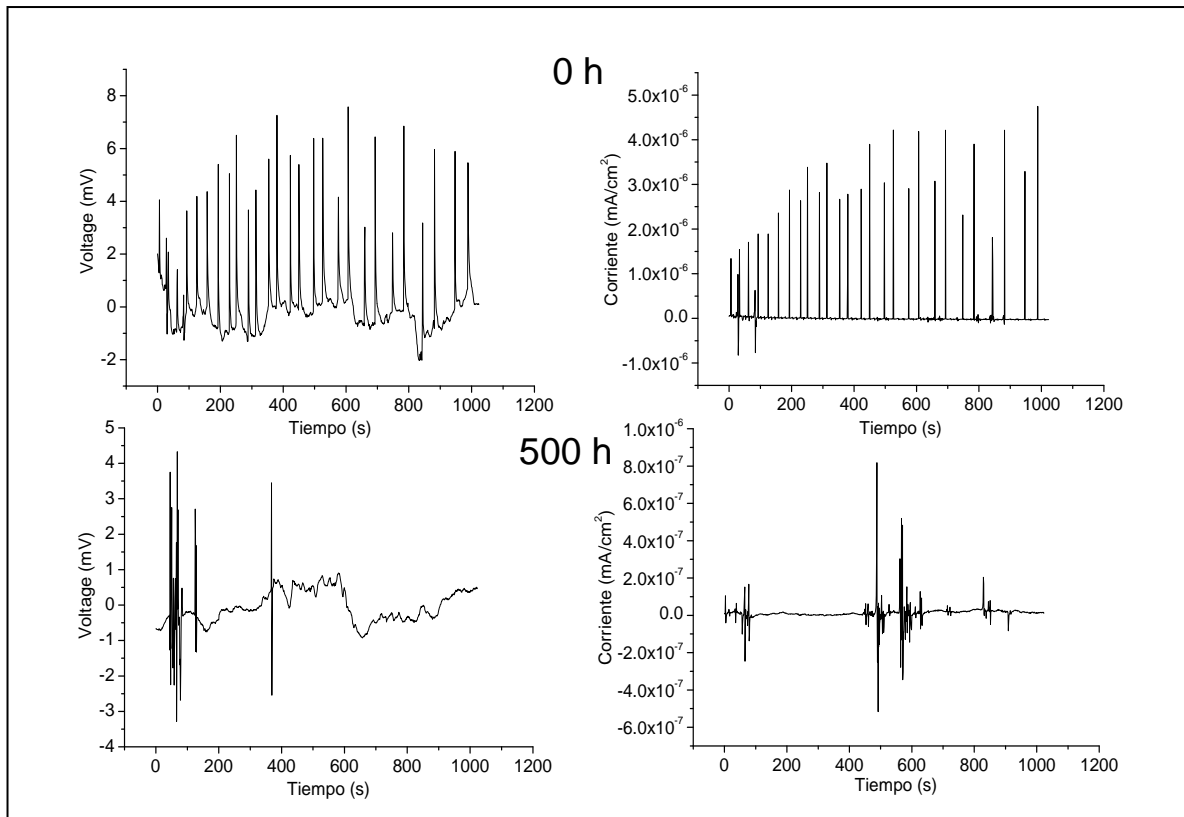


Figura 4.19 Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de DC para el sistema 100-00



**Figura 4.20 Series de tiempo de potencial y corriente con remoción de la tendencia de DC para el sistema 75-25**

Es interesante estudiar la forma y magnitud de las señales transitorias de potencial y corriente. Al inicio de la exposición, el sistema 100-00 (figura 4.19), muestra grupos de oscilaciones que tienen tanto picos positivos como negativos, mientras que el sistema 75-25 (figura 4.20), muestra mayormente picos positivos lo que sugiere que un electrodo de trabajo está más activo que el otro. El sistema 100-00, muestra picos de hasta aproximadamente 80 mV, mientras que para el sistema 75-25 son del orden de 8 mV en promedio, en buena concordancia con la figura 4.15, mostrando que el sistema 100-00 tiene mejores propiedades anticorrosivas al inicio de la prueba. A las 500 horas de exposición, hay cambios sustanciales en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos, el sistema 100-00 ya no muestra picos, solo presenta oscilaciones que son características de corrosión uniforme [124,127], mientras que

para el sistema 75-25 es muy diferente, mostrando picos positivos y negativos del orden de 4 mV en algunos casos, en buena concordancia con la figura 4.15, mostrando que el sistema 75-25 tiene mejores propiedades anticorrosivas lo cual significa que el recubrimiento proporciona aislamiento significativo del ambiente. Un resumen de los valores anteriores se muestra en la tabla 4.7.

**Tabla. 4.7 Valores de potencial/corriente para los recubrimientos 75-25 y 100-00 al inicio y 500 horas de exposición**

Parámetro	100-00		75-25	
	0 horas	500 horas	0 horas	500 horas
Potencial	-500 a -540 mV	-530 a -575 mV	-490 a -520 mV	-430 a -490 mV
Corriente	$-1 \times 10^{-6}$ mA/cm <sup>2</sup>	$6.2 \times 10^{-4}$ a $5.2 \times 10^{-4}$ mA/cm <sup>2</sup>	0 mA/cm <sup>2</sup>	0 mA/cm <sup>2</sup>
Amplitud de ruido en potencial	80 mV	Oscilaciones 0.05 mV	8 mV	4 mV
Amplitud de ruido en corriente	$-3 \times 10^{-6}$ mA/cm <sup>2</sup>	oscilaciones	$5 \times 10^{-6}$ mA/cm <sup>2</sup>	$8 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>

#### 4.1.6.4 Densidad espectral de potencia (PSD)

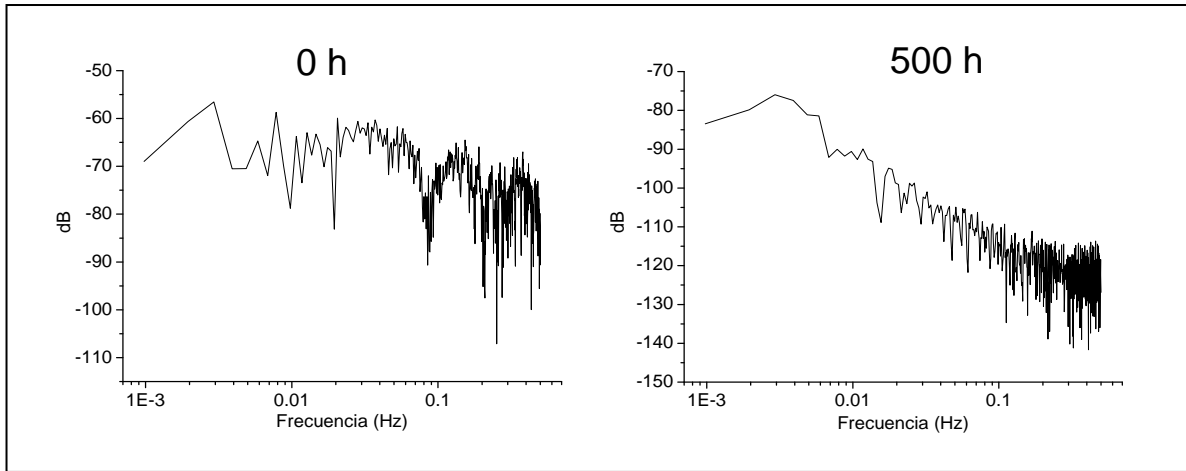
Para un análisis más exacto, se calcularon las pendientes de los espectros de ruido en potencia de los sistemas 100-00 y 75-25, al inicio de la prueba (0 h) y a las 500 horas de exposición. Esas pendientes se pueden relacionar con las formas de corrosión. Las densidades espectrales de potencia se calcularon por medio de la Transformada Rápida de Fourier (FFT), los espectros resultantes se muestran en las figuras 4.21 y 4.22 y en la tabla 4.8 se muestran los valores resultantes de las pendientes de los espectros.

El sistema 100-00, mostró pendientes de -8 dB/década y -22 dB/década a las 0 y 500 horas de exposición respectivamente, como se ve en la tabla 4.8, lo que puede indicar la ocurrencia de corrosión uniforme a las 500 horas. En contraste, el sistema 75-25 muestra pendientes de -8 dB/década al inicio de la exposición (0 horas) y de -10 dB/década después de 500 horas de exposición, estando en el límite entre el ruido blanco y el inicio de corrosión localizada.

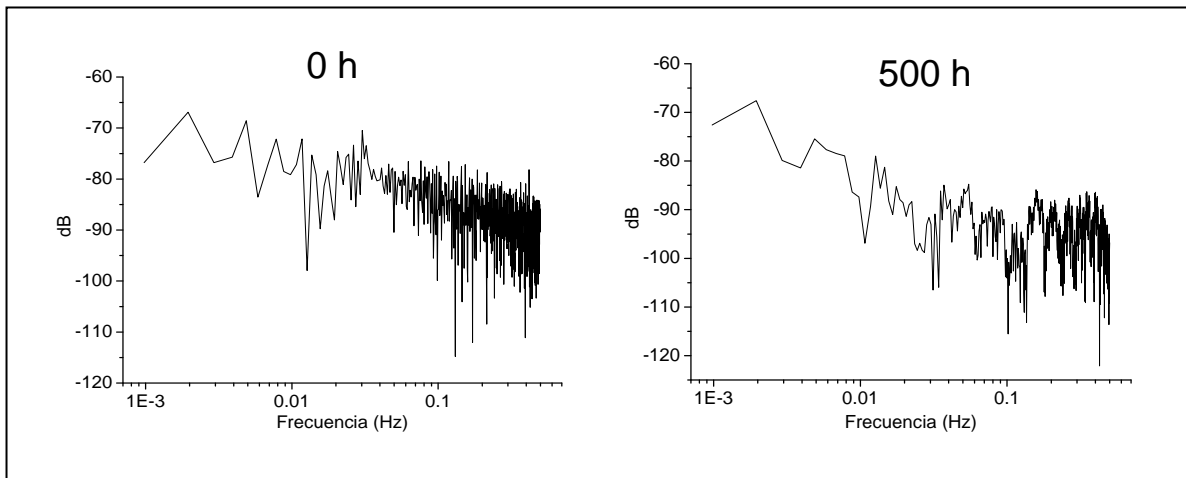
En general, cuando la pendiente está entre -10 y -20 dB/década, se puede esperar corrosión localizada, pendientes con valores en exceso de -20 dB/década se asocian con corrosión uniforme, mientras que valores entre 0 y -5 dB/década, los cuales corresponden a ruido blanco, denotan un alto grado de aislamiento del ambiente [125].

**Tabla 4.8 Resultados del análisis espectral de las series de tiempo para los recubrimientos 100-00 y 75-25 como una función del tiempo de exposición**

Tiempo, h	Pendiente, dB/década	
	Sistema 100-00	Sistema 75-25
0	-8.9	-8.4
500	-22.8	-10



**Figura 4.21 Densidad espectral de potencia del sistema epoxi-sílice 100-00**



**Figura 4.22 Densidad espectral de potencia del sistema epoxi-sílice 75-25**

## 4.2 Resultados y discusión del sistema PMMA-sílice

En la figura 4.23 se muestran imágenes de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice depositados sobre los sustratos de acero inoxidable 316L. En esta imagen se observa la alta transparencia óptica obtenida en estos recubrimientos, en algunos inclusive son apenas perceptibles a la vista.



Figura 4.23 Recubrimientos híbridos PMMA-sílice depositados sobre acero inoxidable 316L



#### 4.2.1 Microscopia electrónica de barrido, PMMA-sílice

En la figura 4.24 se muestran las micrografías de SEM obtenidas de las superficies de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice sobre acero inoxidable 316L, amplificadas 500X.

Las superficies de los recubrimientos muestran una morfología homogénea y uniforme, no se observan defectos tales como fisuras, grietas o poros. La figura 4.25 muestra imágenes amplificadas 2000X, donde se revela la formación de agregados, embebidos en la matriz polimérica (imágenes c, y d), con un tamaño promedio del orden de 1  $\mu\text{m}$ . Un análisis elemental en esa área mostró la siguiente composición: 45.6% C, 20.2% O, 0.4% Mg, 8% Si, 5% Cr, 18.3% Fe y 2.4 Ni. El espectro de EDS se muestra en la figura 4.26. La figura 4.27 muestra secciones transversales de los recubrimientos depositados sobre cupones 316L, donde se puede observar que los recubrimientos están bien unidos al sustrato y libres de defectos tales como ampollas y grietas. Los espesores medidos de los recubrimientos corresponden a un rango de 0.3 a 10  $\mu\text{m}$ , como se muestran en la tabla 4.9.

La compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica, juega un papel muy importante en la morfología de los recubrimientos híbridos y tiene un gran efecto sobre las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas del recubrimiento. En base a lo anterior, en los recubrimientos 75-25 y 50-50 (figuras 4.24c y d), se observa la distribución de la sílice en la matriz híbrida donde se observan ciertas partículas o agregados, perfectamente embebidos. Lo que indica, que en el curso de formación de la red del PMMA, la fase sílice se separó de la fase rica en PMMA, generando

partículas ricas en sílice con un tamaño promedio del orden de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de partículas dispersas en fase es característico de una polimerización inducida por proceso de separación de fase [119].

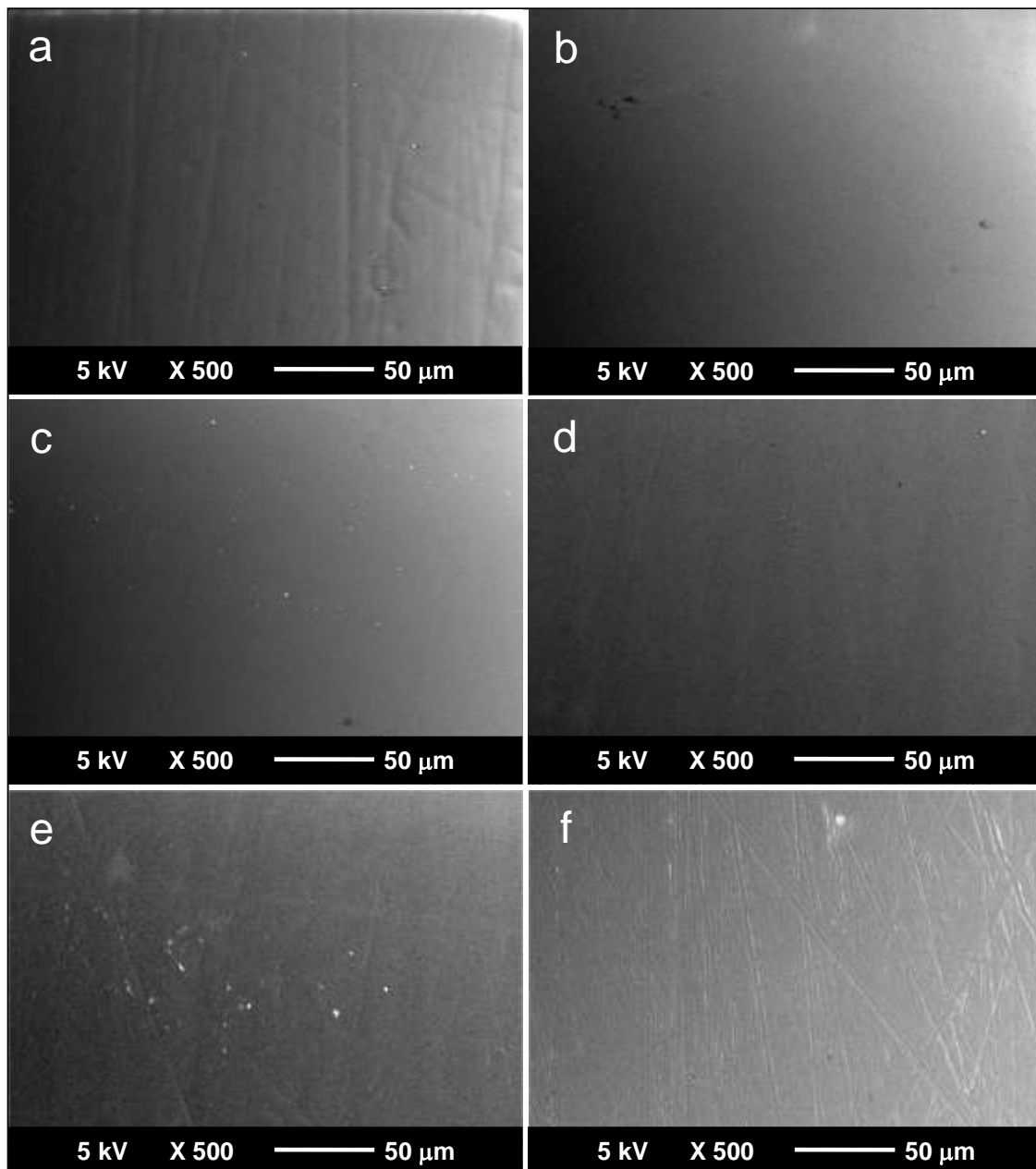


Figura 4.24 Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice X500, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90

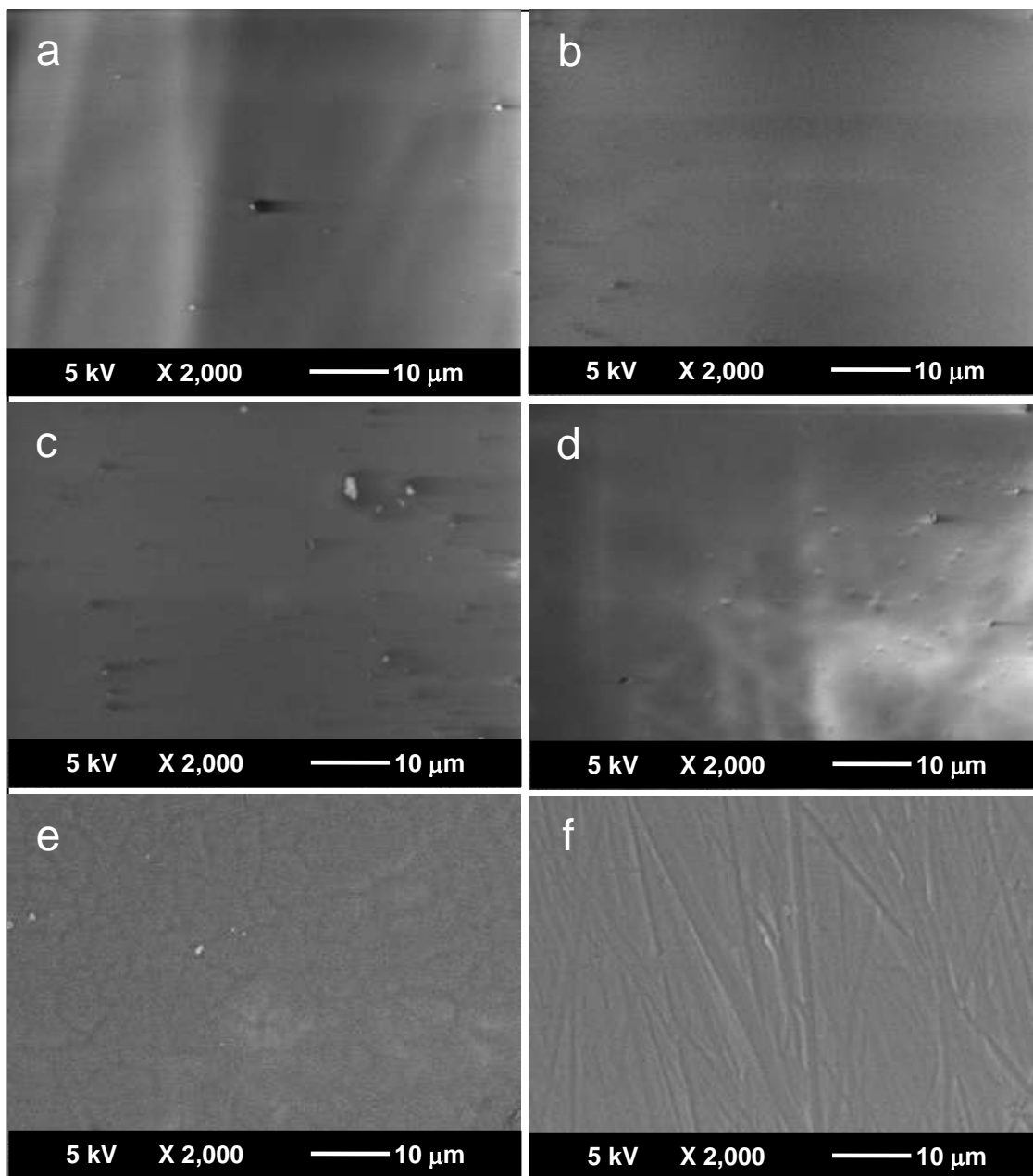


Figura 4.25 Imágenes de SEM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice X2000, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75 y f)10-90.

La estructura de los híbridos PMMA-sílice depende de las concentraciones relativas PMMA y sílice. Este impacto se observa en el espesor de los recubrimientos sintetizados los cuales se incrementan proporcionalmente a

medida que la concentración del PMMA se incrementa como puede verse en las figuras 4.27 y 4.28. Esta variación es debido al incremento de solvente el cual afecta la viscosidad de la solución [118] y afecta profundamente en el desempeño de sus propiedades protectoras y anticorrosivas como se verá posteriormente.

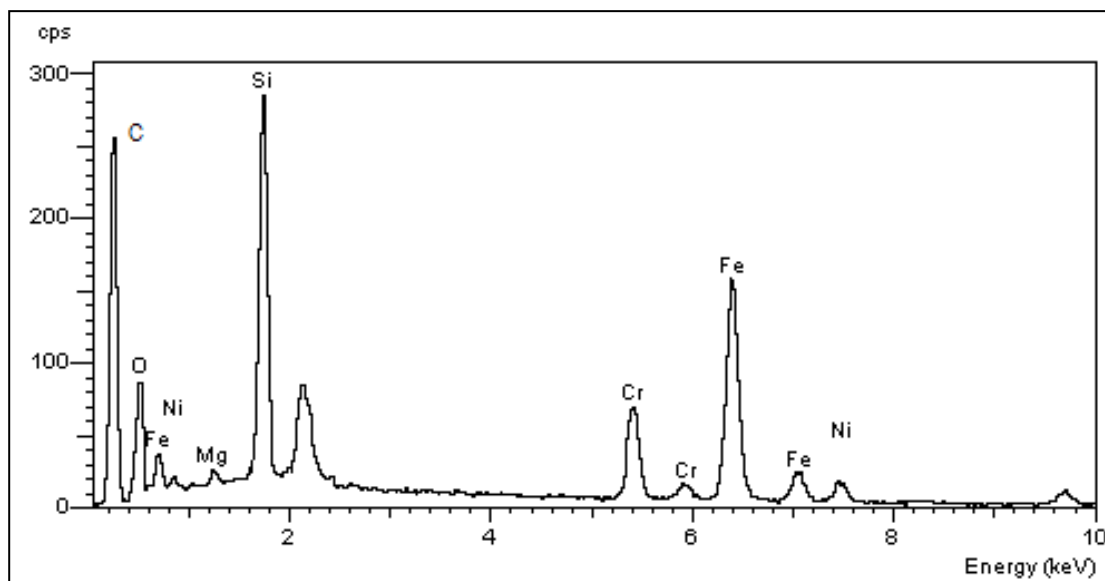


Figura 4.26 EDS del recubrimiento híbrido PMMA-sílice

Tabla 4.9 Espesores de recubrimientos híbridos PMMA-sílice

Recubrimiento	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
100-00	10
90-10	9
75-25	8
50-50	5
25-75	2.5
10-90	0.3

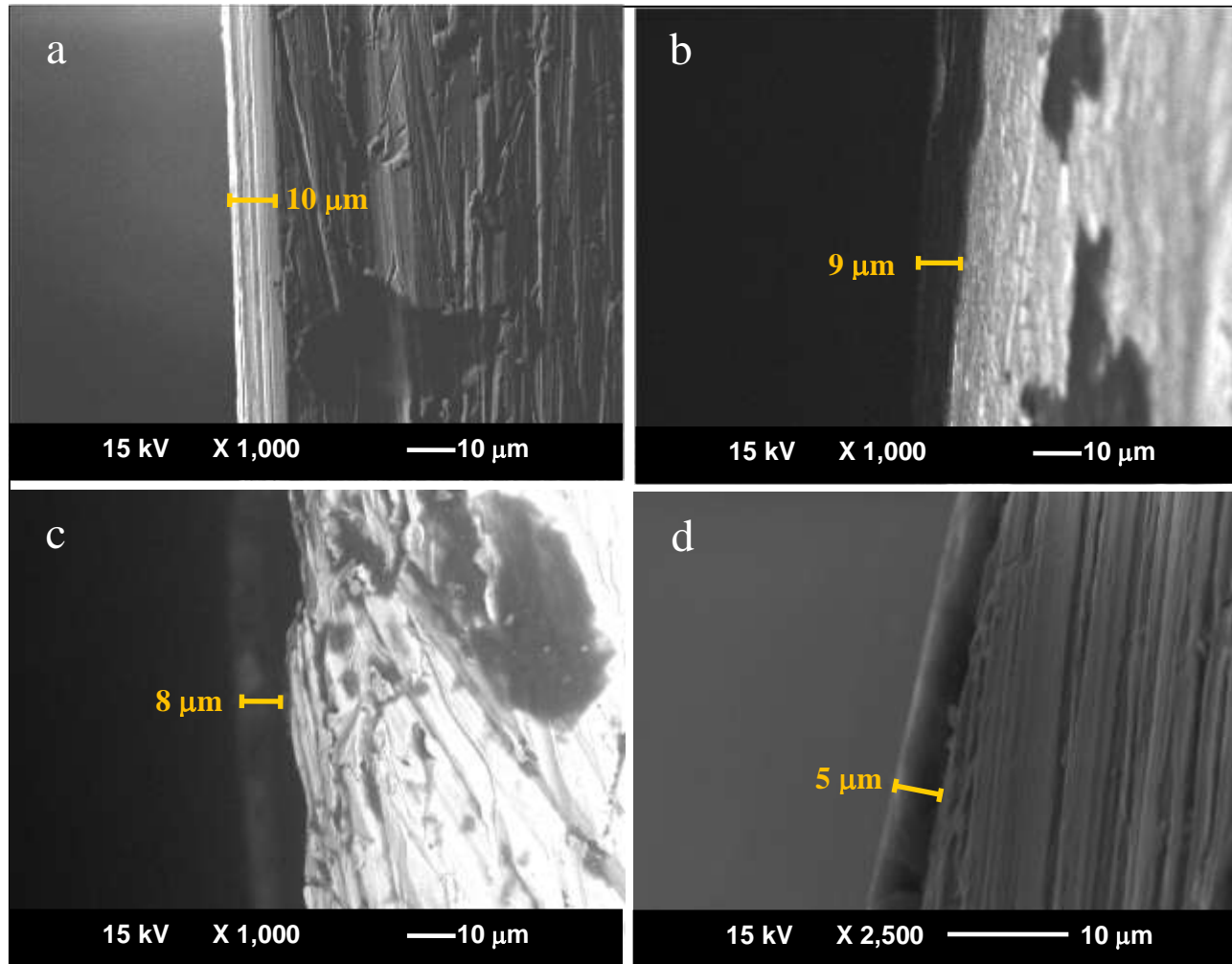


Figura 4.27 Micrografías de SEM de las secciones transversales de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50

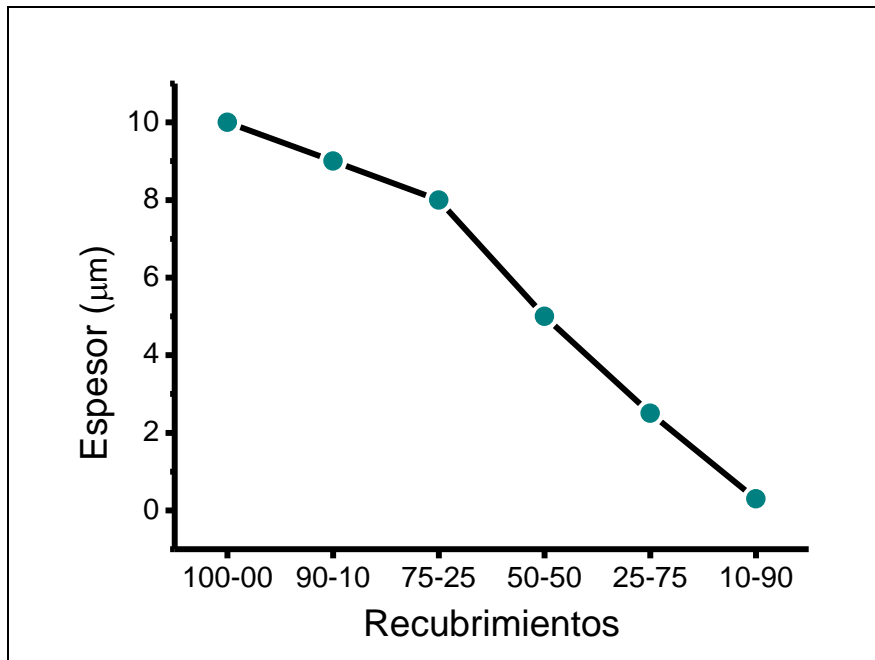


Figura 4.28 Espesor de los recubrimientos como función de la composición PMMA-sílice.

#### 4.2.2 Microscopía de fuerza atómica, PMMA-sílice

En la figura 4.29 se observan imágenes de AFM de la superficie de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice depositados sobre los sustratos de acero inoxidable 316L. Estas imágenes nos revelan la rugosidad presente en las superficies. A simple vista se observa que la rugosidad de los recubrimientos aumenta conforme se incrementa el contenido de la fase inorgánica (sílice), lo anterior queda corroborado al medir el promedio de rugosidad el cuál tiene el mismo comportamiento.

Es interesante observar en la figura 4.29, el comportamiento que presentan las diferentes concentraciones relativas epoxi-sílice en la topografía y promedios de rugosidad de los recubrimientos. En base al análisis de la imagen 4.29, es claro que los recubrimientos que exhiben mejores características

topográficas corresponden a los recubrimientos 100-00 y 90-10 (figuras 4.29a y 4.29b), ya que éstos recubrimientos son significativamente los más lisos. Por otra parte, también es interesante observar la tendencia de los promedios de rugosidad de las superficies de los recubrimientos PMMA-sílice. En la figura 4.30, se observa la tendencia de la rugosidad con cada formulación PMMA-sílice, mostrando que aumenta conforme se incrementa el contenido de la fase inorgánica (sílice) y mostrando menos rugosidad para los recubrimientos con alto contenido de PMMA, sistemas 100-00 y 90-10 (figuras 4.29a y 4.29b), y un máximo para el recubrimiento que contiene 75% de sílice. Este comportamiento es normal considerando que el PMMA es un material suave y flexible mientras que la sílice tiene una alta dureza y fragilidad. Por otra parte, las imágenes de AFM sugieren que al aumentar la concentración relativa del PMMA, la superficie del recubrimiento es más uniforme y suave y con menos estructuras rugosas y porosas. Pero al mismo tiempo los resultados de adhesión hacen ver la importancia de la concentración de la sílice al ser ésta un promotor de la adhesión de los recubrimientos híbridos.

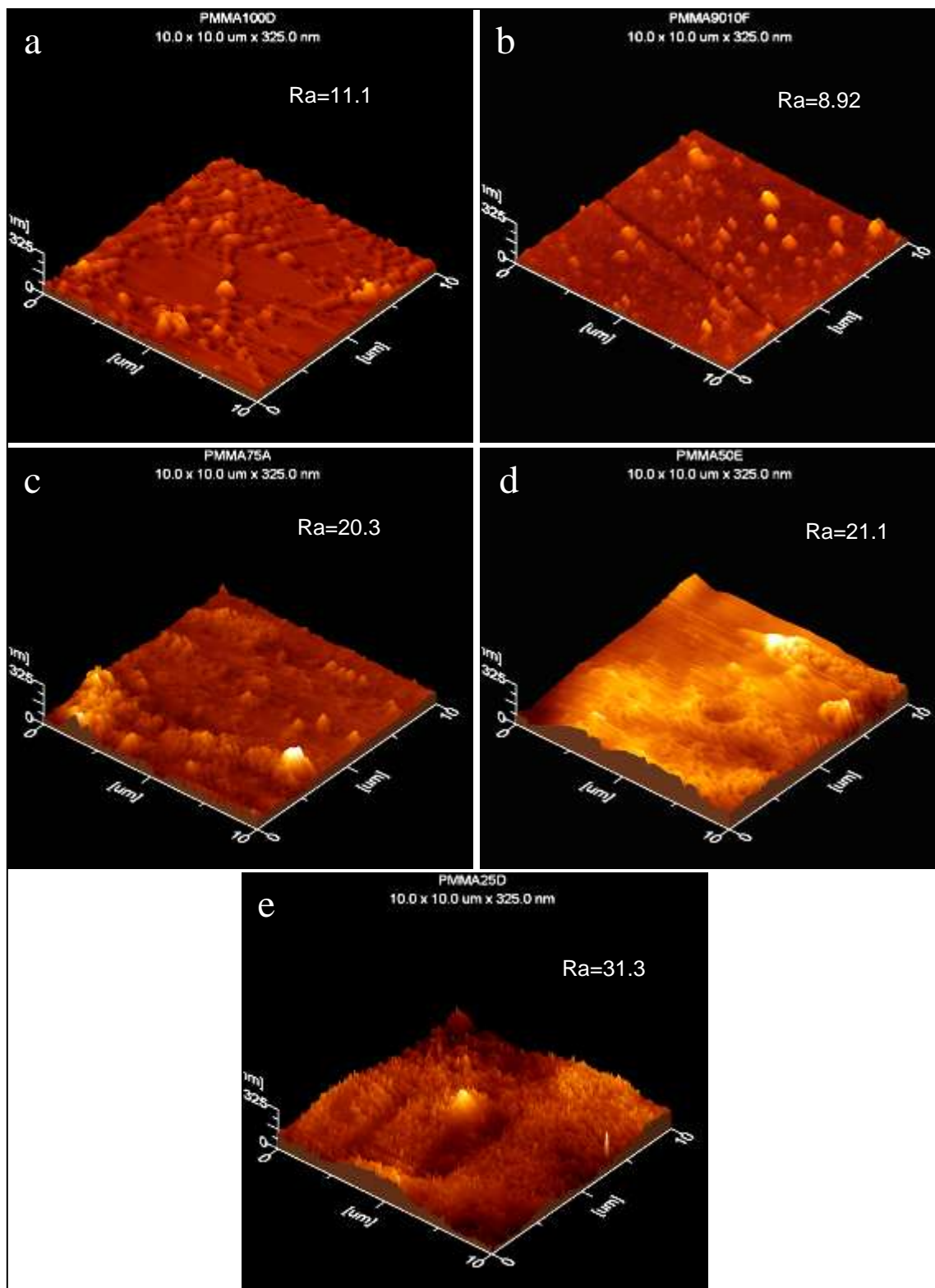


Figura 4.29 Imágenes de AFM de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75



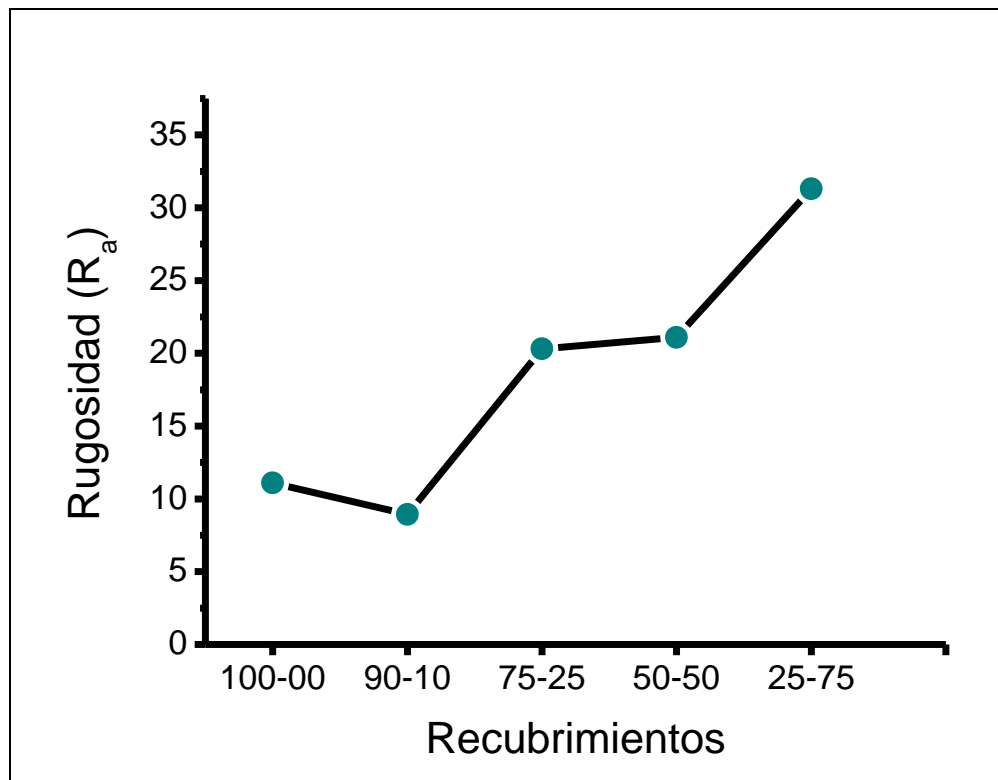


Figura 4.30 Promedios de rugosidad de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice medidos por AFM.

#### 4.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La figura 4.31 muestra los espectros de FTIR para el TMSM, PMMA (100-00) y los recubrimientos híbridos PMMA-sílice 90-10, 75-25, 50-50, 25-75 y 10-90. La tabla 4.10 indica los grupos funcionales con su correspondiente número de onda. Se puede observar que los espectros de los recubrimientos híbridos son muy parecidos debido a que básicamente contienen los mismos grupos funcionales. El rango del espectro de FTIR corresponde de  $500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

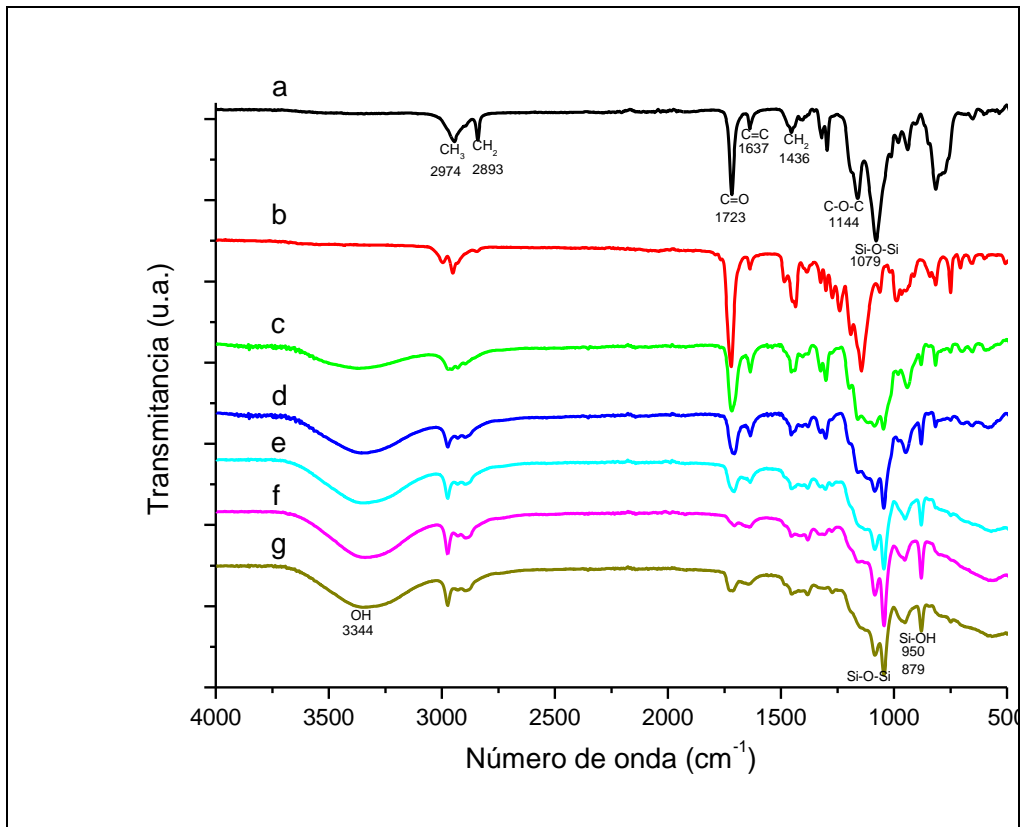


Figura 4.31 Espectros de FTIR de TMSM (a), PMMA (b), sistemas 90-10 (c), 75-25 (d), 50-50 (e), 25-75 (f) y 10-90 (g).

Tabla 4.10 Números de onda de las bandas de absorción de los espectros de FTIR de los recubrimientos PMMA-sílice

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional asignado
879	Si-OH
950	Si-OH
1079	Si-O-Si
1144	C-O-C
1436	$\text{CH}_2$
1637	C=C
1723	C=O
2893	$\text{CH}_2$
2974	$\text{CH}_3$

Los espectros de FTIR mostrados en la figura 4.31, indican la presencia de bandas de absorción características de los componentes PMMA y sílice. Estas bandas de absorción pueden observarse en todos los recubrimientos híbridos sol-gel. Las bandas de absorción características del PMMA que aparecen a 1436 y 2974  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a vibraciones de tensión de los grupos  $\text{CH}_2$ , y  $\text{CH}_3$  respectivamente. Así mismo, también se observa que las bandas de absorción localizadas a 1723 y 1637  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los grupos funcionales  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{C}$ , respectivamente, y son característicos del PMMA, estas aumentan de intensidad conforme aumenta la concentración de PMMA y disminuye la concentración del componente sílice. Las bandas a 1079  $\text{cm}^{-1}$  y 3344  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas con los enlaces  $\text{Si-O-Si}$  y los grupos  $\text{OH}$  respectivamente. Éstas son características de la sílice y se puede observar un aumento de intensidad en las bandas de absorción conforme aumenta la concentración del componente sílice y disminuye la concentración del componente PMMA. Las bandas a 950 y 879  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las uniones  $\text{Si-OH}$ . Estos resultados nos confirman la presencia de PMMA y sílice a diferentes concentraciones relativas.

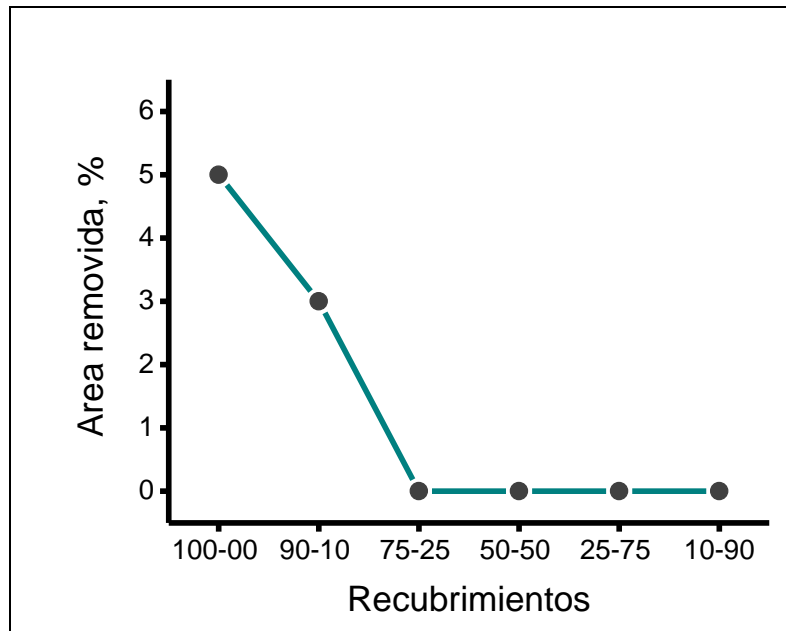
#### **4.2.4 Medición de la fuerza de adhesión de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice**

En este estudio, la medición de la adhesión por prueba de la cinta (ASTM D 3359-02), se uso para examinar la fuerza de adhesión entre la interface del recubrimiento híbrido polímero-sílice y la superficie de los sustratos de acero inoxidable 316L. En la figura 4.31 se grafican los resultados de la adhesión de los

sustratos metálicos 316L recubiertos con los híbridos, en función de la concentración relativa PMMA-sílice por prueba de la cinta (ASTM D 3359-02).

La gráfica 4.31 muestra que la fuerza de adhesión de los recubrimientos híbridos a la superficie de los sustratos metálicos de acero inoxidable 316L, resultó ser más fuerte que el puro recubrimiento orgánico.

Como se muestra en la figura 4.32, el grado de delaminación para el recubrimiento 100% PMMA es de 5%, mientras que los recubrimientos 75-25, 50-50, 25-75 y 10-90, permanecieron intactos después de la prueba con 0% de área removida. Estos resultados demuestran el beneficio en la adhesión al combinar el componente sílice con el componente PMMA.



**Figura 4.32** Medición de la adhesión de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice de acuerdo a la norma ASTM D 3350.

#### **4.2.5 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice por inspección visual**

En las tablas 4.11 y 4.12 se muestran los resultados del grado oxidación y ampollamiento obtenidos, después de la evaluación visual de los paneles de acero inoxidable 316L recubiertos con el híbrido PMMA-sílice para los diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% a temperatura ambiente conforme a las normas ASTM D 610 y ASTM D 714. En las figuras 4.33, 4.34 y 4.35, se muestran imágenes de los resultados después de las pruebas de evaluación visual donde se pueden apreciar los distintos grados de corrosión que presentan los paneles recubiertos con el híbrido PMMA-sílice después de 1500, 1750 y 3000 horas de inmersión en la solución de NaCl al 5%. Las flechas negras en las figuras 4.34 y 4.35 señalan puntos de corrosión y ampollamiento presentes en los paneles recubiertos. La figura 4.33 muestra imágenes de los recubrimientos a las 1500 horas de exposición donde se observa corrosión en los paneles 25-75, 10-90 y acero inoxidable 316L. La figura 4.34 muestra imágenes a las 1750 horas de inmersión donde se observa un punto de corrosión en el recubrimiento de PMMA (100-00) y puntos de ampollamiento en el recubrimiento 50-50. La figura 4.35 muestra imágenes a las 3000 horas de inmersión donde se aprecia que el recubrimiento 100-00 presenta varios puntos de corrosión y ampollas, mientras que el recubrimiento 90-10 también tiene puntos de corrosión pero con un grado de ampollamiento mayor (ampollas más grandes), mientras que el recubrimiento 50-50 muestra el grado de ampollamiento mayor, con una ampolla que cubre

aproximadamente 30-40% de la superficie, de acuerdo a la imagen, el único recubrimiento que no presenta signos de corrosión es el 75-25.

El impacto de la composición relativa PMMA-sílice en el grado de oxidación y ampollamiento de los paneles recubiertos se observa en la figura 4.33 donde claramente se muestra que los recubrimientos híbridos PMMA-sílice, 25-75 y 10-90 así como el acero inoxidable 316L desnudo, fallaron antes de las 1500 h de exposición a la solución de NaCl al 5% en peso, mostrando oxidación, mientras que en la figura 4.34 se observa que los recubrimientos 100-00 y 50-50 sufren daño después de 1750 horas de exposición mostrando ampollamiento y oxidación, y los otros sistemas (90-10 y 75-25) permanecen aparentemente sin daño (ni ampollamiento ni oxidación se observó). Por último, la figura 4.35 muestra que después de 3000 horas de exposición el recubrimiento 90-10 también falla al mostrar signos de ampollamiento y oxidación mientras que el recubrimiento 75-25 no muestra signos de corrosión. Demostrándose con estos resultados que el mejor desempeño durante esta prueba corresponde para el recubrimiento 75-25.

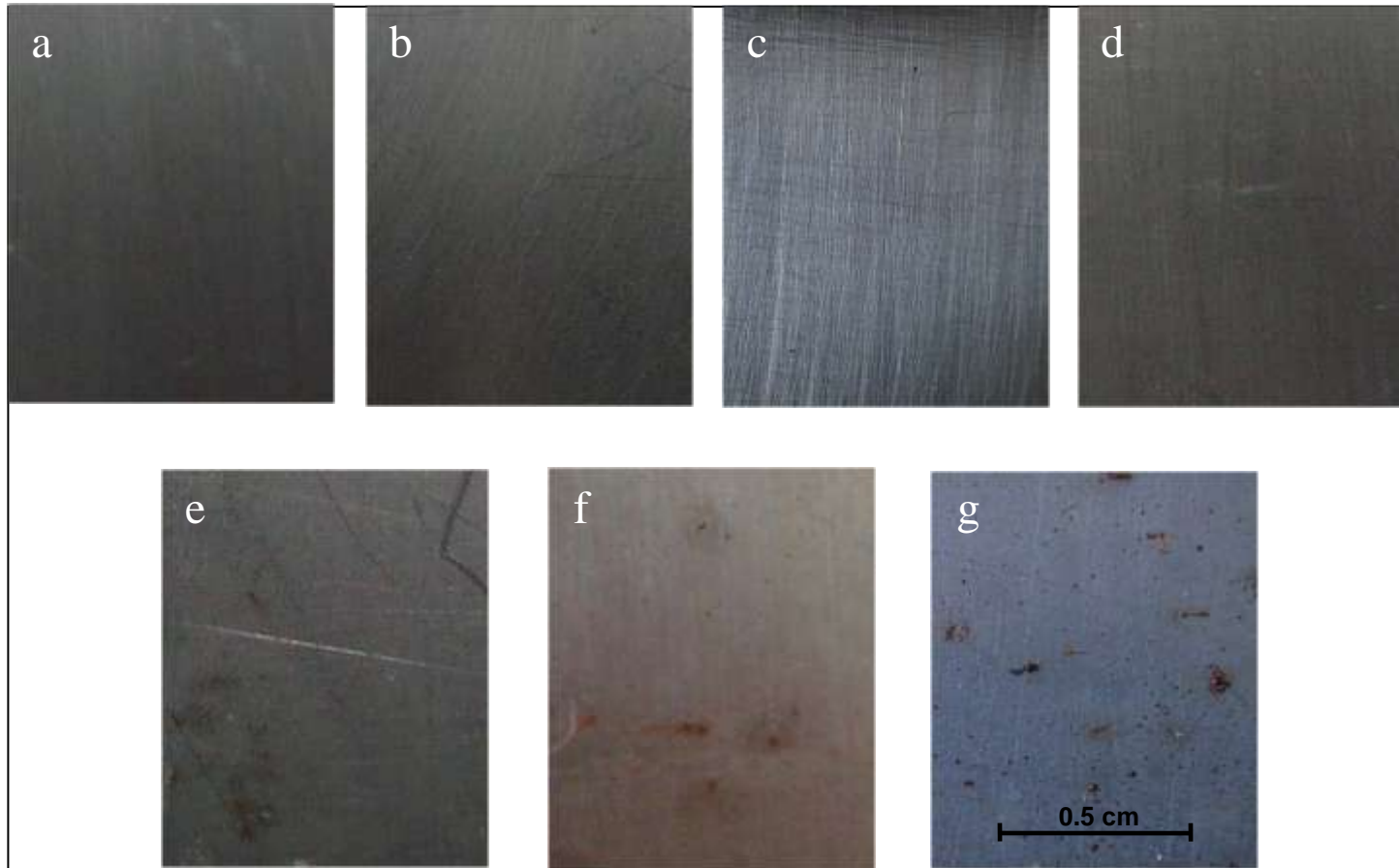
Debe hacerse notar que la evidencia visual de daño al recubrimiento, en este caso, se refiere al paso visible de la oxidación a través del recubrimiento, pero no se puede obtener ninguna información acerca de la condición del sustrato metálico, esta evaluación es sólo cualitativa y no se puede obtener información alguna acerca del tipo de corrosión presente, de si es localizada o uniforme, lo cual hace necesario otro tipo de medición cuantitativa como las mediciones electroquímicas.

**Tabla 4.11 Grado de oxidación (ASTM D-610) después de diferentes tiempos de inmersión en solución de NaCl al 5% para paneles de acero inoxidable 316L recubiertos con híbridos PMMA-sílice**

Tiempo de inmersión en solución salina, h	100-00	90-10	75-25	50-50	25-75	10-90	Acero
0	10	10	10	10	10	10	10
500	10	10	10	10	10	10	10
750	10	10	10	10	10	10	10
1000	10	10	10	10	10	10	9
1250	10	10	10	10	9	9	8
1500	10	10	10	9	8	8	7
1750	9	10	10	8	8	7	7
2000	9	9	10	8	7		
2250	9	8	10	8	7		
2500	8	8	10	7			
3000	8	8	9	7			

**Tabla 4.12 Grado de ampollamiento (ASTM D-714) después de diferentes tiempos de exposición en solución de NaCl al 5% para paneles de acero inoxidable 316L recubiertos con híbridos PMMA-sílice**

Tiempo de inmersión en solución salina, h	100-00	90-10	75-25	50-50	25-75	10-90
0	10	10	10	10	10	10
250	10	10	10	10	10	10
500	10	10	10	10	10	10
750	10	10	10	10	10	10
1000	10	10	10	10	10	10
1250	10	10	10	10	8F	8F
1500	10	10	10	8F	8F	8F
1750	8F	10	10	8F	8F	8F
2000	8F	8F	10	8M	6F	6F
2250	8M	8F	10	6F	6F	6F
2500	6F	8M	10	6F	6F	6F
3000	4M	6M	8F	6M	6F	6F



**Figura 4.33** Recubrimientos híbridos PMMA-sílice sobre acero inoxidable 316L, después de 1500 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a)100-00, b)90-10, c)75-25, d)50-50, e)25-75, f)10-90 y g)acero inoxidable 316L



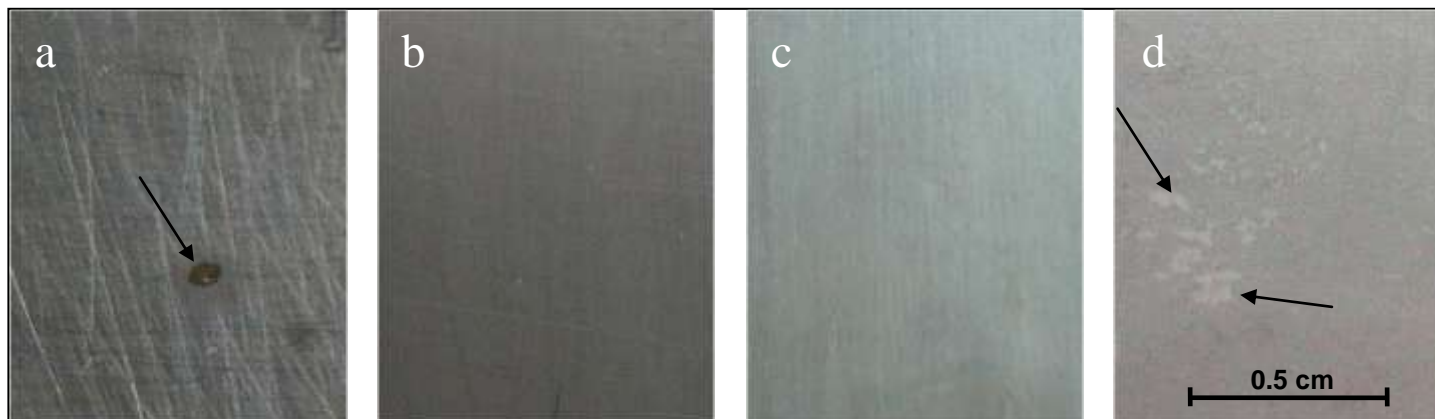


Figura 4.34 Recubrimientos híbridos PMMA-sílice después de 1750 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50

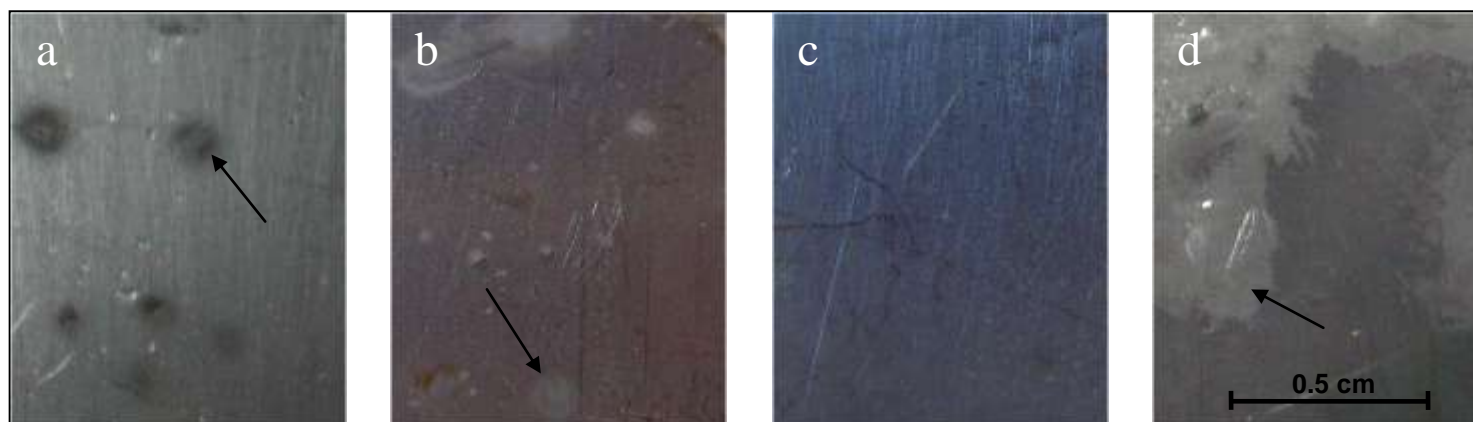


Figura 4.35 Recubrimientos híbridos PMMA-sílice después de 3000 horas de inmersión en solución de NaCl al 5% en peso, a)100-00, b)90-10, c)75-25 y d)50-50

## **4.2.6 Evaluación anticorrosiva de los recubrimientos híbridos PMMA-sílice por ruido electroquímico**

### **4.2.6.1 Resistencia al ruido, $R_n$**

En la figura 4.36 se muestra el comportamiento de la  $R_n$  para los sistemas 100-00, 90-10, 75-25, 50-50, 25-75, 10-90 y el acero inoxidable 316L desnudo, como una función del tiempo de exposición a la solución de NaCl al 5% en peso.

En la figura 4.36 se aprecia que para el sistema 75-25, los valores de  $R_n$  los cuales fueron calculados hasta un tiempo de 3000 horas de inmersión, fueron los mas altos y constantes después de 1500 horas de inmersión (aproximadamente  $10^7$  ohms) mientras que el valor más bajo de la  $R_n$  correspondió para el acero inoxidable 316L (aproximadamente  $10^5$  ohms) y se obtuvieron valores promedio de  $R_n$  de  $10^6$  ohms para los otros sistemas. Es notable que los valores de  $R_n$  para los sistemas 100-00, 90-10, 50-50, 25-75 y 10-90 comenzaran a caer antes de que la corrosión fuera visible (de hecho solamente el sistema 75-25 no mostró corrosión alguna durante toda la prueba), así mismo se muestra que los recubrimientos 100-00, y 90-10 tienen una resistencia inicial más alta que el recubrimiento 75-25. Sin embargo, después de las 1500 horas de exposición, el recubrimiento 75-25 tiene la resistencia más alta de todos los recubrimientos. El tiempo de prueba para los sistemas fue seleccionado con base en los resultados de las pruebas de evaluación visual que se hicieron en paralelo.

Debido a los diferentes espesores de los recubrimientos bajo prueba, en la figura 4.37 se muestra el comportamiento de la  $R_n$  específica (ohms/ $\mu\text{m}$  espesor) observándose un comportamiento diferente, más adelante se discutirá esta

diferencia. Para el cálculo de esta grafica se usaron los espesores reportados en la tabla 4.9. También en la Tabla 4.5 se compara el desempeño anticorrosivo de algunos recubrimientos híbridos PMMA-sílice reportados en la literatura con respecto a los sistemas estudiados 100-00 y 75-25. Éstos últimos tienen espesores de 10 y 8  $\mu\text{m}$ , mientras que los reportados en la literatura tienen espesores entre 3.8 y 115  $\mu\text{m}$ . Con el fin de tener una base de comparación, se calcularon las horas de inmersión por  $\mu\text{m}$  de espesor, observándose que los recubrimientos estudiados tiene un buen desempeño anticorrosivo comparado con las referencias encontradas.

El análisis de los resultados se hizo tomando como base el sistema 75-25 ya que es el recubrimiento que tuvo mejor desempeño anticorrosivo y el sistema 100-00 es la base de comparación.

Para el sistema 100-00 (100% PMMA), el cual fallo en la inspección visual después de un tiempo de exposición de 1750 horas, el valor inicial de  $R_n$  se encontró que disminuye por dos ordenes de magnitud después de 250 horas. Este se incrementa después de 500 horas y declina otra vez después de 750 horas, asumiendo entonces valores muy bajos de  $10^5$  ohms hasta las 3000 horas, esto proporciona un claro indicativo que este recubrimiento pierde sus propiedades anticorrosivas debido a la penetración del electrolito a través de las fallas y poros que se incrementan con el tiempo lo cual significa que la corrosión ha tomado lugar en la interface metal/recubrimiento, en buena concordancia con la inspección visual reportada previamente (figura 4.34). Entonces el efecto barrera inicial desaparece en el sistema 100-00 mientras que en los otros sistemas (90-10 y 75-

25) el efecto fue solamente atenuado. En la tabla 4.13 se muestran los valores de porosidad calculados de acuerdo a la ecuación 4.1. Los valores de porosidad sugieren que al inicio de la inmersión, la película esta actuando como una buena barrera al electrolito con una muy baja porosidad, lo cual está en buena concordancia con la morfología observada por SEM.

**Tabla 4.13 Promedio de porosidad de los recubrimientos PMMA-sílice al inicio de la inmersión**

<b>Recubrimiento</b>	<b>% Porosidad</b>
100-00	9.47E-08
90-10	2.96E-07
75-25	4.68E-07
50-50	2.86E-06
25-75	1.04E-06
10-90	2.50E-08

Como se puede observar en la gráfica 4.36, los valores de  $R_n$  para el sistema 75-25 (recubrimiento híbrido con 75% epoxi y 25% sílice) son mayores que para el sistema 100-00 (recubrimiento 100% epoxi). Este comportamiento es parecido al del sistema epoxi-sílice donde también puede ser atribuido a una disminución en la absorción de agua en el recubrimiento híbrido 75-25 causado por las reacciones de hidrólisis de grupos alcoxi activos en la matriz híbrida por lo cual el agua libre absorbida puede ser consumida y como consecuencia, las reacciones de condensación entre los grupos hidrolizados, se espera que mejoren el entrecruzamiento de los recubrimientos híbridos de acuerdo a lo reportado por W.G. Ji et al [44]. Este hecho nos lleva a una conductividad más baja en el recubrimiento y entonces (en teoría al menos) nos llevaría consecuentemente a

proporcionar un incremento en la protección del sustrato. Además, los productos de la hidrólisis como el etanol, también pueden repeler la penetración del agua en el recubrimiento polimérico como lo reportó Flis y Kanoza [126].

Otra causa que también se puede atribuir a este comportamiento de la  $R_n$ , es que los grupos alcoxi al ser hidrolizados y formar silanoles (Si-OH), pueden ser posteriormente químicamente adsorbidos sobre la superficie del metal y ser transformados a enlaces covalentes estables Fe-O-Si llevando a un mejoramiento en la adhesión del recubrimiento como lo propone Zheludkevitch et al [58] lo cual también mejoraría la protección del sustrato. Este hecho también se confirma con los resultados de adhesión mostrados en la figura 4.32 donde el porcentaje de área removida para el sistema 100-00 fue más grande que para el sistema 75-25 (5 vs 0%). El contenido de  $\text{OH}^{-1}$  en el sistema 75-25 se puede soportar con los espectros de FTIR de la figura 4.31 donde la banda de absorción a los  $3400\text{cm}^{-1}$  corresponde a los  $\text{OH}^{-1}$ . Es importante observar que en los espectros de FTIR correspondientes al PMMA, la banda de absorción correspondiente a los grupos  $\text{OH}^{-}$  no existe, esto explica porque el polímero orgánico tuvo una fuerza de adhesión menor al de los recubrimientos híbridos.

Con el sistema PMM-sílice 90-10, el valor inicial de  $R_n$  disminuye por un orden de magnitud después de 250 horas, manteniendo un valor promedio de  $10^6$  ohms después de 1750 horas y hasta el final de la prueba. El comportamiento del sistema 90-10 se puede atribuir a una menor adhesión que el sistema 75-25, ver figura 4.30 (% área removida) como consecuencia de un menor contenido de grupos  $\text{OH}^{-}$  como lo confirman los resultados de FTIR, figura 4.31. Mientras que

los sistemas 50-50, 25-75 y 10-90 tienen un menor efecto barrera como consecuencia de una disminución en el espesor del recubrimiento respecto al sistema 75-25 (8 vs 5, 2.5 y 0.3  $\mu\text{m}$  respectivamente) lo que promueve una penetración más rápida del electrolito y las especies corrosivas hacia el sustrato metálico disminuyendo la estabilidad de la película de productos de corrosión generando sitios activos y como consecuencia mayor corrosión.

El mejor desempeño fue para el sistema PMMA-sílice 75-25, para el cual el valor de  $R_n$  inicial disminuyó medio orden de magnitud después de 500 horas. Se incrementó después de 1000 horas y mantuvo un valor promedio de  $10^7$  ohms hasta el final de la prueba.

La grafica de la figura 4.36 proporcionan una buena indicación de la protección anticorrosiva proporcionados por los sistemas bajo prueba, indicando que el acero inoxidable 316L desnudo es el que tiene peor protección anticorrosiva, siendo los sistemas 100-00, 90-10, 50-50, 25-75 y 10-90 los segundos peores y el sistema 75-25 fue mejor recubrimiento mostrando buena resistencia a la corrosión a niveles similares de protección ( $1 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$  a  $100 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ , Bacon et al [109]).

El comportamiento de la  $R_n$  específica ( $R_n/\mu\text{m}$  espesor) mostrado en la figura 4.37 puede ser confuso ya que para los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico con alto el contenido cerámico sintetizados por sol-gel como el sistema 10-90, cuando se aumenta el número de capas o el espesor del recubrimiento también aumenta la fragilidad lo que conlleva al desarrollo de grietas y fallas en el recubrimiento [49] y por lo tanto menor desempeño anticorrosivo.

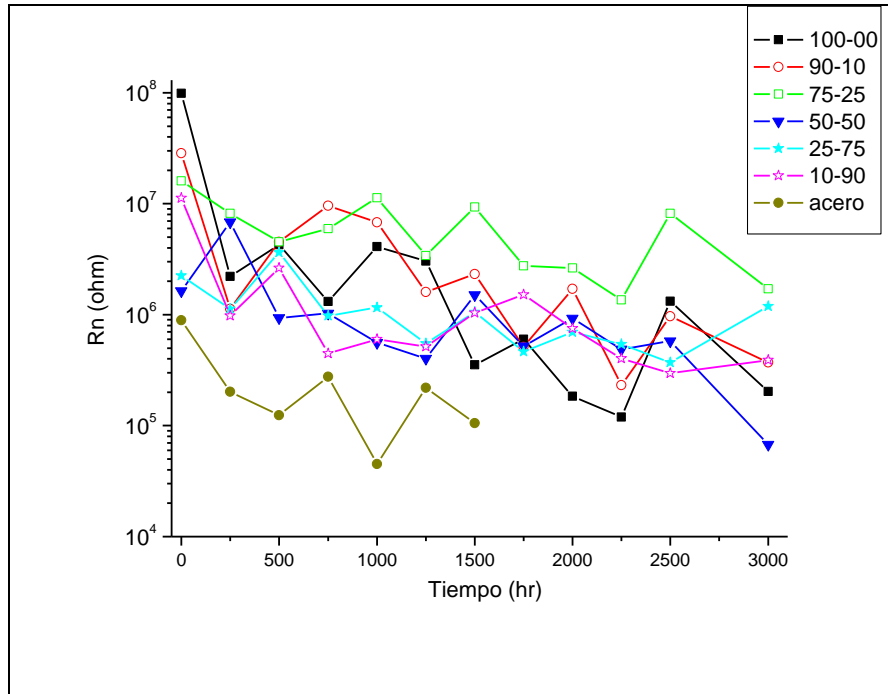


Figura 4.36  $R_n$  de recubrimientos híbridos PMMA-sílice, como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso

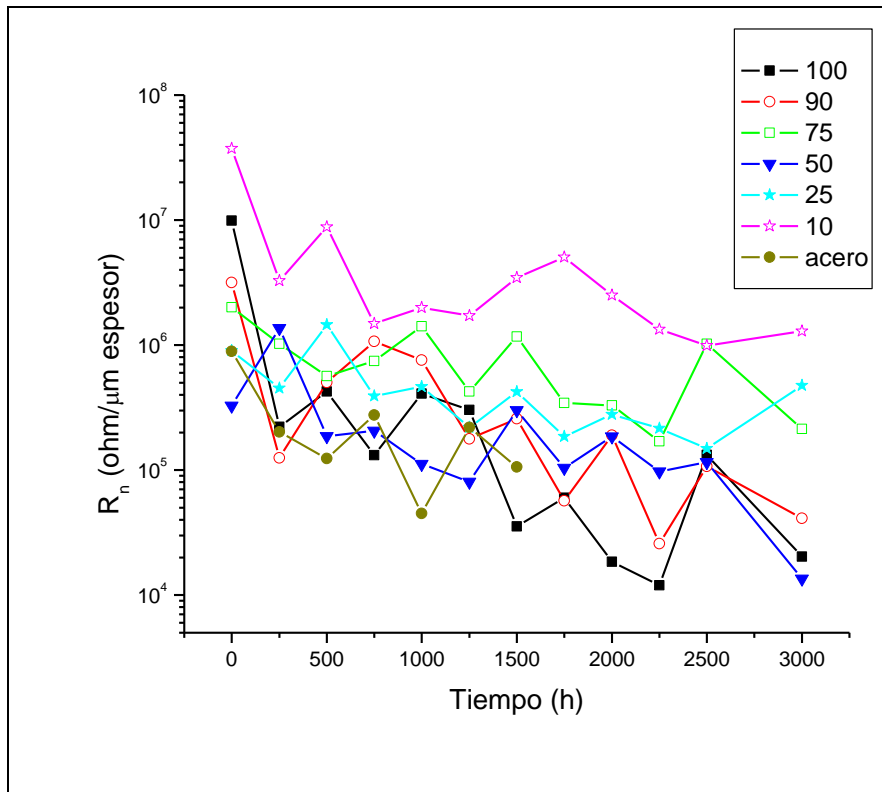


Figura 4.37  $R_n$  específica de recubrimientos híbridos PMMA-sílice, como una función del tiempo de exposición en una solución de NaCl al 5% en peso

#### 4.2.6.2 Series de tiempo

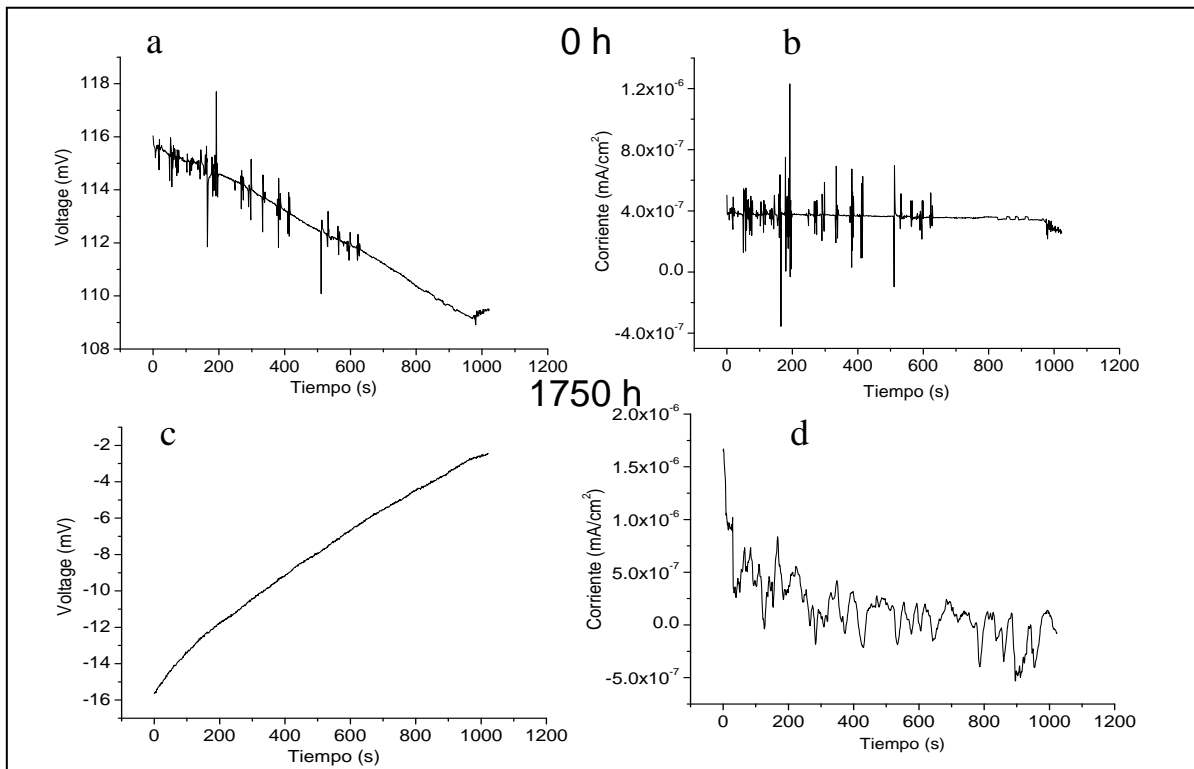
En las figuras 4.38 y 4.39 se muestran las series de tiempo de potencial y corriente para los sistemas 100-00 y 75-25 al inicio de la prueba (0 horas) y después de un tiempo de exposición de 1750 horas en solución de NaCl al 5% en peso. Estos sistemas se seleccionaron en base a los resultados obtenidos en la evaluación visual y  $R_n$ , donde el mejor desempeño fue para el sistema 75-25 y el sistema 100-00 es la base de comparación. El tiempo de exposición se seleccionó debido a que el sistema 100-00 falló después de este intervalo.

Las figuras 4.38 y 4.39 muestran que los valores de potencial para los sistemas 100-00 y 75-25 son más nobles al inicio de la exposición (de 109 mV a 116 mV vs SCE, figura 4.38a, y de 123 mV a 130 mV vs SCE, figura 4.39a). Para un tiempo de exposición más alto (1750 h), el potencial de corrosión cambia a valores más activos (entre -2 y -16 mV, figura 4.38c para el sistema 100-00 y entre 49 y 54 mV, figura 4.39c para el sistema 75-25). Es interesante observar que a un tiempo de exposición más grande, (y consecuentemente, recubrimiento más degradado), son más bajas las amplitudes del ruido en potencial para ambos sistemas [128], lo que nos sugiere que el sistema 75-25 conserva mejores propiedades anticorrosivas.

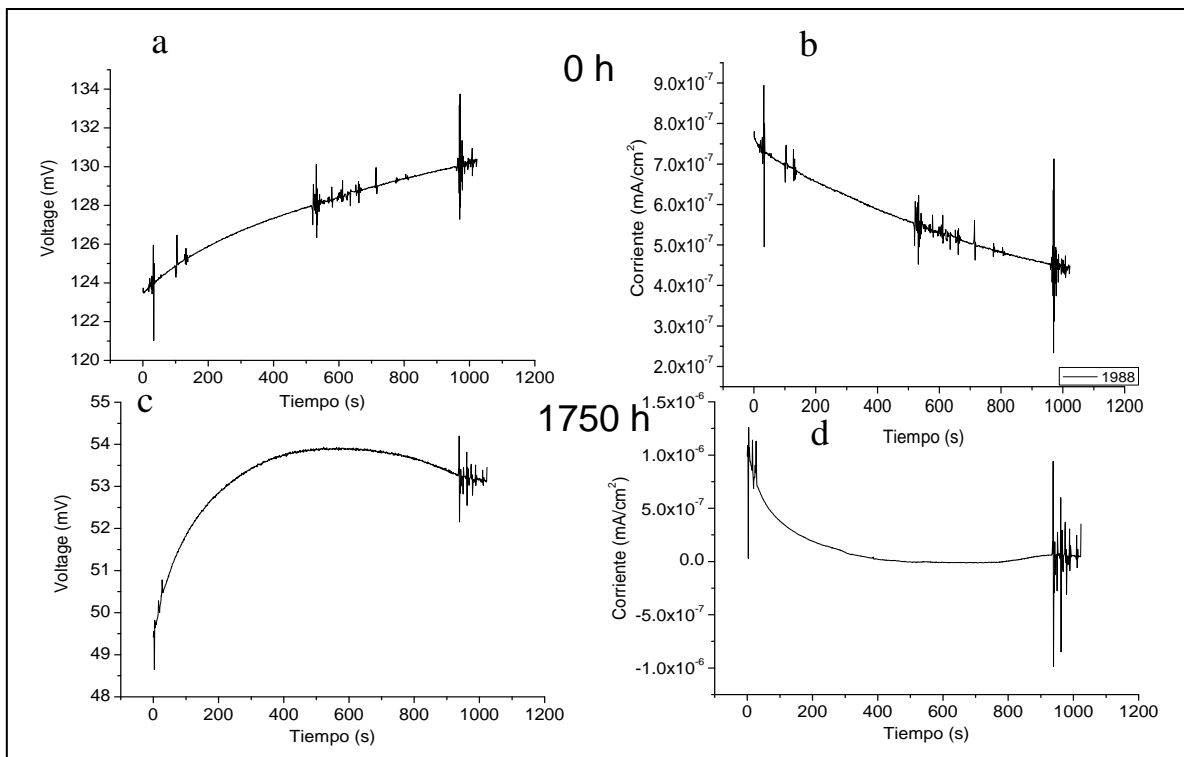
Las figuras 4.38b y 4.38d, muestra valores de corriente para dos etapas de degradación del recubrimiento. Para el sistema 100-00 se encontraron valores de corriente de  $4 \times 10^{-7}$  mAcm<sup>-2</sup> durante la etapa de buena protección (0 h, figura 4.38b); y de  $-5 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-6}$  mAcm<sup>-2</sup> para protección dudosa (1750 h, figura 4.38d). En la figura 4.38d se puede observar que la señal de corriente presenta



fluctuaciones que son características de la iniciación del mecanismo de corrosión [129]. Para el sistema 75-25, los valores de corriente son a 0 h (entre  $4$  y  $8 \times 10^{-7}$   $\text{mAcm}^{-2}$ , figura 4.39b) y a 1750 h (entre  $1$  y  $9 \times 10^{-7}$   $\text{mAcm}^{-2}$ , figura 4.39d), mostrando mejores propiedades anticorrosivas en buena concordancia con la figura 4.36.



**Figura 4.38** Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema PMMA-sílice 100-00 a las 0 y 1750 horas de inmersión



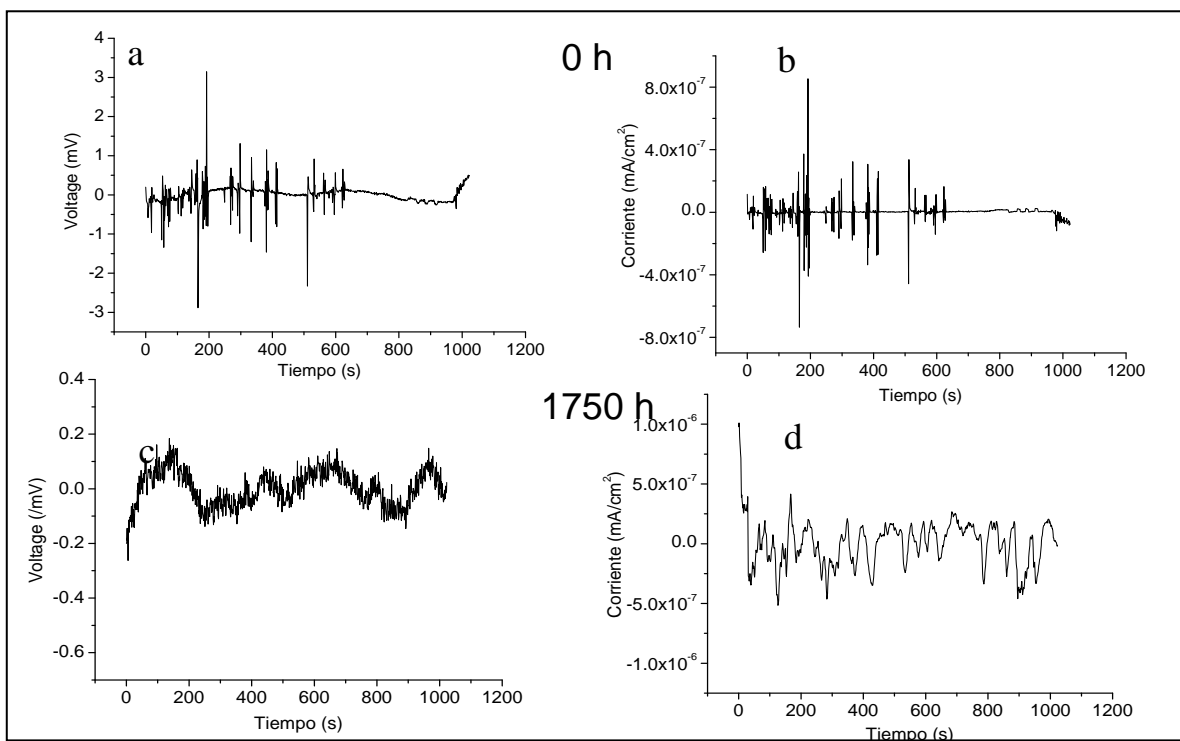
**Figura 4.39** Series de tiempo de potencial y corriente para el sistema PMMA-sílíce 75-25 a las 0 y 1750 horas de inmersión

#### 4.2.6.3 Señales transitorias de potencial y corriente

Después de reunir los datos como series de tiempo de potencial y corriente de 1024 lecturas, la tendencia de la DC se removió mediante la sustracción de una línea por regresión lineal de los datos. En las figuras 4.40 y 4.41 se muestran las señales transitorias de potencial y corriente al inicio (0 horas) y a las 1750 horas de exposición después de la remoción de DC. Las gráficas de potencial y corriente corresponden a los sistemas 100-00 y 75-25.

Al inicio de la exposición, los sistemas 100-00 y 75-25, muestran transitorios con grupos de oscilaciones que tienen tanto picos positivos como negativos (figuras 4.40a y 4.41a). Para el sistema 100-00 los picos son

aproximadamente hasta de 3 mV (figura 4.40a), mientras que para el sistema 75-25 los picos tienen un amplitud mayor en el orden de aproximadamente 4mV (figura 4.41a). A las 1750 horas de exposición, hay cambios en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos, el sistema 100-00 muestra oscilaciones con una amplitud del orden de 0.1 mV en promedio (figura 4.40c), que son características de corrosión [124,127], mientras que el sistema 75-25, muestra picos positivos y negativos con una mayor amplitud del orden de hasta 1 mV en algunos casos (figura 4.41c), en buena concordancia con la figura 4.36, mostrando que el sistema 75-25 tiene mejores propiedades anticorrosivas lo cual significa que el recubrimiento proporciona aislamiento significativo del ambiente. Un resumen de los valores anteriores se muestra en la tabla 4.14.



**Figura 4.40** Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema PMMA-silice 100-00

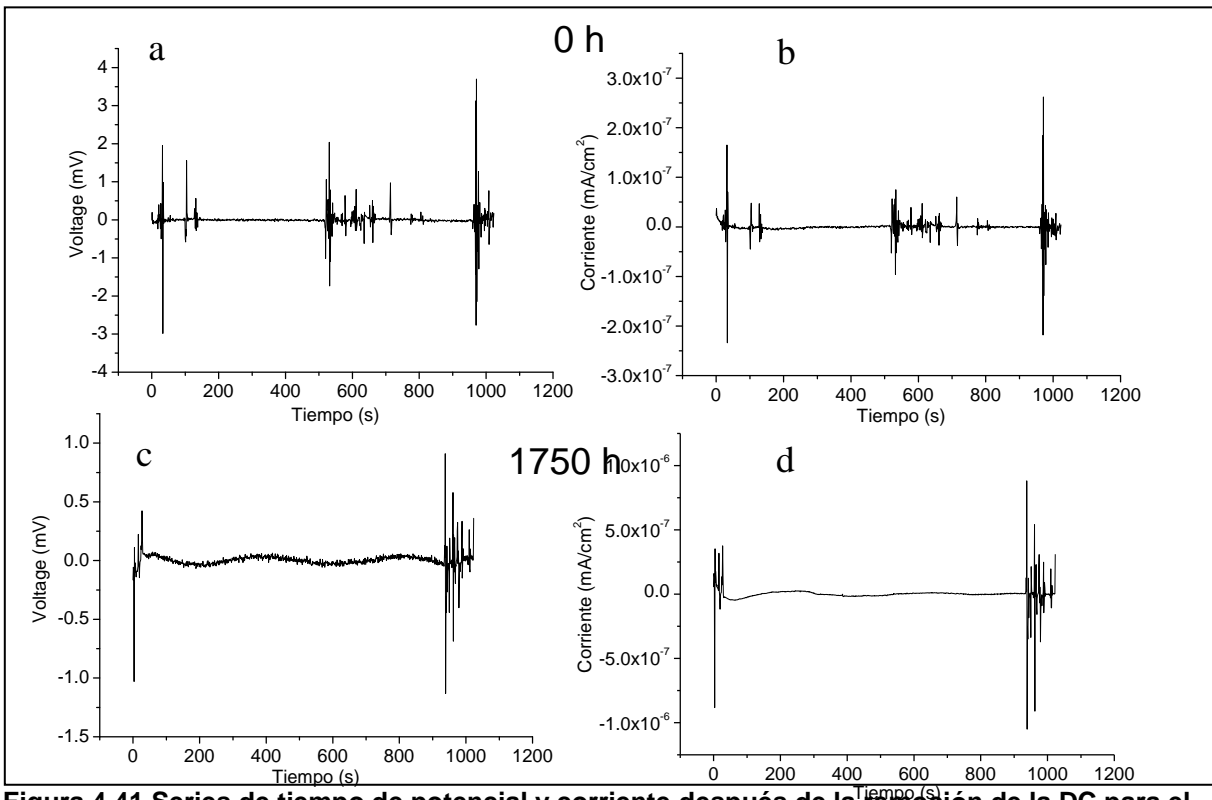


Figura 4.41 Series de tiempo de potencial y corriente después de la remoción de la DC para el sistema PMMA-sílice 75-25.

Tabla 4.14 Valores de potencial/corriente para los recubrimientos PMMA-sílice

Parámetro	100-00		75-25	
	0 horas	1750 horas	0 horas	1750 horas
Potencial	109 a 116 mV	-2 a -16 mV	123 a 130 mV	49 a 54 mV
Corriente	$4 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>	$-5 \times 10^{-7}$ a $1 \times 10^{-6}$ mA/cm <sup>2</sup>	$4 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>	$4 \times 10^{-7}$ a $8 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>
Ruido en potencial	3 mV	0.1 mV	4 mV	1 mV
Ruido en corriente	$8 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>	oscilaciones	$2.5 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>	$9 \times 10^{-7}$ mA/cm <sup>2</sup>

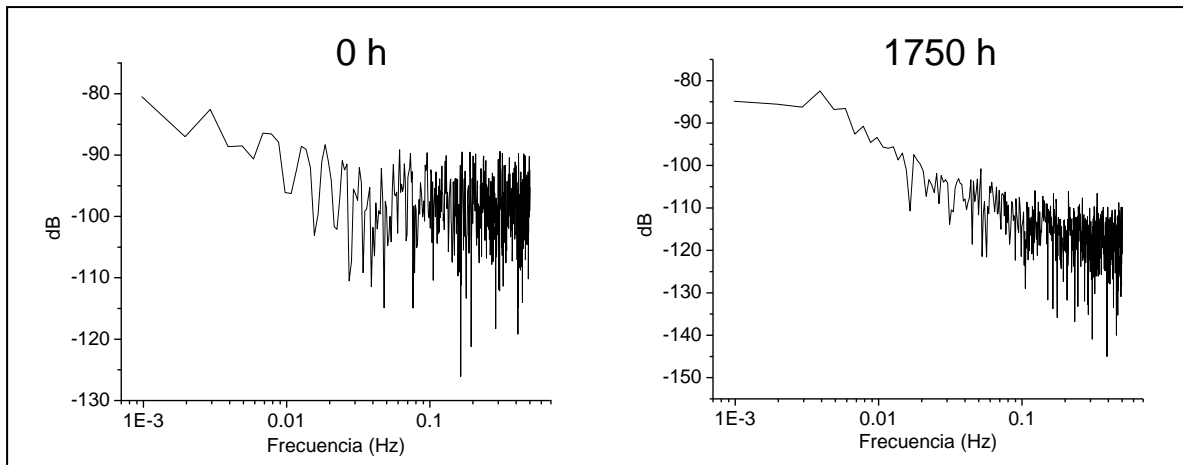
#### 4.2.6.4 Densidad espectral de potencia (PSD)

Para un análisis más exacto, se calcularon las pendientes de los espectros de ruido en potencia de los sistemas 100-00 y 75-25, al inicio y a las 1750 horas de exposición. Esas pendientes se pueden relacionar con las formas de corrosión.

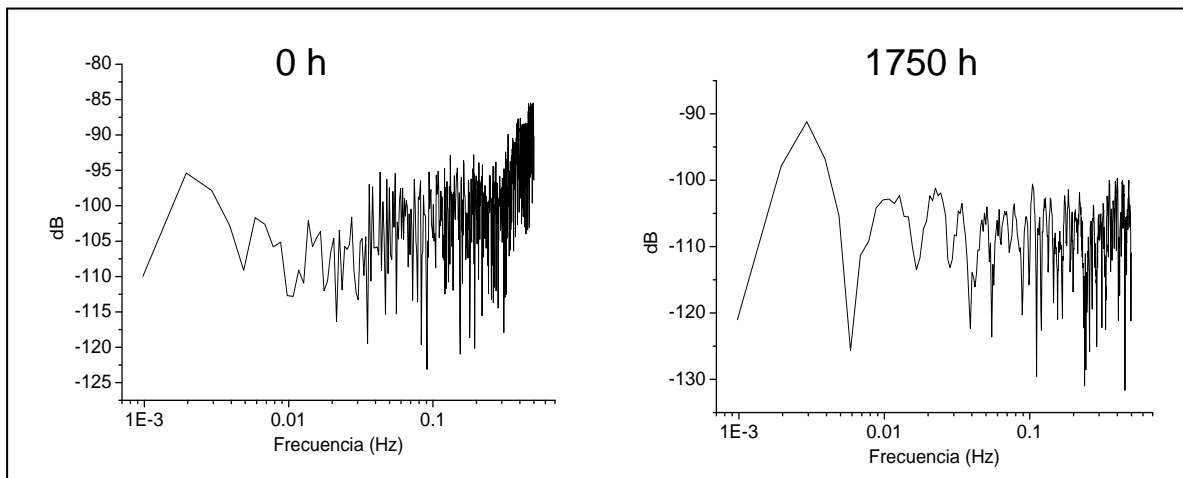
Las densidades espectrales de potencia se calcularon por medio de la Transformada Rápida de Fourier (FFT), los espectros resultantes se muestran en las figuras 4.42 y 4.43 y en la tabla 4.15 se muestran los valores resultantes de las pendientes de los espectros.

Los resultados de la tabla 4.15, indican que el sistema 100-00, mostró pendientes de -14 dB/década y -18 dB/década a las 0 y 1750 horas de exposición respectivamente. Lo que puede indicar la ocurrencia de corrosión por picadura a las 1750 horas. En contraste, el sistema 75-25 muestra pendientes de -2 dB/década al inicio de la exposición (0 horas) y de -1.8 dB/década después de 1750 horas de exposición, lo cuál puede interpretarse como ruido blanco.

En general, cuando la pendiente está entre -10 y -20 dB/década, se puede esperar corrosión localizada, pendientes con valores en exceso de -20 dB/década se asocian con corrosión uniforme, mientras que valores entre 0 y -5 dB/década, los cuales corresponden a ruido blanco, denotan un alto grado de aislamiento del ambiente [125].



**Figura 4.42 Densidad espectral de potencia del sistema PMMA-sílice 100-00**



**Figura 4.43 Densidad espectral de potencia del sistema PMMA-sílice 75-25**

**Tabla 4.15 Resultados del análisis espectral de las series de tiempo para el sistema PMMA-sílice como una función del tiempo de exposición**

Tiempo, h	Pendiente, dB/decada	
	Sistema 100-00	Sistema 75-25
0	-14.5	-2
1750	-18	-1.8

### **4.3 Discusión general de resultados de los sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice**

De los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización de los recubrimientos híbridos depositados sobre los sustratos metálicos y asociando las características morfológicas y topológicas observadas mediante SEM y AFM, así como las bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en los espectros de FTIR, se puede concluir que los recubrimientos sintetizados epoxi-sílice y PMMA-sílice son materiales híbridos.

Las reacciones sol-gel son catalizadas por el ácido clorhídrico para formar estructuras lineales abiertas. El injerto del grupo orgánico sobre la red de sílice es un factor importante en el control de la morfología del híbrido ya que éste promueve la miscibilidad y afecta la separación de fases. Para el sistema epoxi-sílice, debería mencionarse que la amina aromática reacciona con la mayor porción de resina DER 332 y del agente de acoplamiento, ya que cada hidrógeno activo en el grupo amina es capaz de abrir y enlazarse a un grupo epoxi, así que abre el anillo del grupo epoxi y el nitrógeno de la amina entra en la red orgánica. En ambos sistemas, la reacción de los grupos silanoles (Si-OH) de los agregados sílice-siloxano hidrolizados de la red orgánica resulta en una red híbrida. El entrecruzamiento entre las redes orgánico-inorgánico del sistema epoxi-sílice crece por condensación entre silanoles con hidroxil de los anillos epoxi abiertos, mientras que en el sistema PMMA-sílice es únicamente entre silanoles. Esto da como resultado materiales con alta transparencia óptica como se observa en las figuras 4.1 y 4.23.

Una de las propiedades importantes de los recubrimientos híbridos sintetizados por sol-gel, es su alta transparencia óptica.

Las imágenes 4.1 y 4.23 sugieren que las películas híbridas sintetizadas de los sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice, tienen una excelente transparencia óptica, donde la compatibilidad del componente orgánico con el inorgánico es lo suficientemente alta para no causar dispersión de la luz. La excelente compatibilidad entre los componentes orgánico-inorgánico, es consecuencia de una adecuada selección y concentración de los agentes de acoplamiento, así como de un buen control de los parámetros de síntesis tales como pH, temperatura, elección del solvente y concentración de reactivos, pues un inadecuado control de estos parámetros ocasionaría la síntesis de un material de baja compatibilidad en las fases orgánica-inorgánica resultando en un recubrimiento opaco y defectuoso. Por otra parte la excelente compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica se corrobora con los análisis de SEM, donde las imágenes 4.2 y 4.23 muestran que las superficies de los recubrimientos son uniformes y libres de defectos.

Un parámetro importante inherente a los recubrimientos es la fuerza de adhesión. La fuerza de adhesión se puede relacionar con los  $\text{OH}^-$  contenidos en los recubrimientos híbridos, donde los espectros de FTIR de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice mostrados en las figuras 4.9 y 4.31, revelan la gran cantidad de  $\text{OH}^-$  presentes en los recubrimientos híbridos, caracterizados por la banda de absorción alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Es importante observar que en los espectros de FTIR correspondientes a los polímeros epoxi y PMMA, la banda de



absorción correspondiente a los grupos  $\text{OH}^-$ , son muy pequeñas o no existen, esto explica por que los polímeros orgánicos tuvieron una fuerza de adhesión menor al de los recubrimientos híbridos.

También es interesante observar el comportamiento de la rugosidad medida por medio de AFM, para las diferentes superficies de los recubrimientos híbridos. En las tablas 4.16 y 4.17 se muestra el comportamiento de la rugosidad con respecto al desempeño anticorrosivo para los sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice. Para el sistema epoxi-sílice hay una relación entre el promedio de rugosidad y el grado de corrosión que sufren los sustratos, ver tabla 4.16, donde los recubrimientos con mayor rugosidad tuvieron el menor desempeño anticorrosivo (sistemas 100-00, 25-75 y 10-90), mientras que el sistema 75-25 cuyo promedio de rugosidad fue el más bajo (4.63 nm) tuvo el mejor desempeño anticorrosivo, tal pareciera que existe una excelente afinidad entre los componentes orgánico e inorgánico a estas concentraciones relativas (75% epoxi y 25% sílice). Este comportamiento esta en concordancia con las imágenes de AFM donde el sistema 75-25 muestra la superficie más suave (figura 4.7c). Lo que nos lleva a concluir que para el sistema epoxi-sílice, hay una relación directa entre el promedio de rugosidad del recubrimiento y la corrosión del sustrato, es decir a mayor rugosidad, mayor corrosión del sustrato, este comportamiento es válido únicamente para las condiciones experimentales usadas en este trabajo.

Para el sistema PMMA-sílice es diferente el comportamiento de la rugosidad respecto al desempeño anticorrosivo, de acuerdo a la tabla 4.17 hay una relación directa entre la concentración de sílice y la rugosidad. Por otra parte,

también el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos PMMA-sílice, depende en este caso, de la fuerza de adhesión y del espesor del recubrimiento, por lo tanto, hay una convergencia de estos parámetros para un óptimo desempeño anticorrosivo del recubrimiento 75% PMMA-25% sílice.

Los resultados demuestran que al combinar un polímero orgánico tal como una resina epóxica ó PMMA, con un cerámico como la sílice, hay una composición relativa de componente orgánico-inorgánico donde las propiedades anticorrosivas del recubrimiento al ambiente salino, muestran el mejor desempeño, como lo demuestran los resultados obtenidos para las formulaciones 75% epoxi-25% sílice y 75%PMMA-25% sílice.

Para poder comprender el porqué del comportamiento de los recubrimientos en el medio corrosivo utilizado, es conveniente observar los resultados de la caracterización física y evaluación anticorrosiva (tablas 4.16 y 4.17), así como las características físico-químicas de estos recubrimientos, donde las más importantes, relacionadas con la resistencia a la corrosión, son referidas a la adhesión, la densidad y el espesor del recubrimiento sobre la superficie metálica, además claro está, que la composición química del recubrimiento está entre las más importantes. Todos estos factores contribuyen a proporcionar al material recubierto efectividad o ineficacia al objetivo de proporcionar una barrera protectora ante la corrosión. La adhesión le da estabilidad mecánica a la película y la mantiene sobre la superficie del sustrato y le da continuidad a la barrera protectora. Los resultados obtenidos de la prueba de adhesión, para los recubrimientos PMMA-sílice sobre sustratos de acero inoxidable 316L y para los recubrimiento epoxi-sílice sobre acero al carbón

nos indican como impacta la adhesión en el desempeño de las propiedades anticorrosivas. Esta mayor adhesión se ve reflejada en mejores propiedades anticorrosivas para los sistemas epoxi-sílice (recubrimiento 75-25 con 14% de área removida) y PMMA-sílice (recubrimiento 75-25 con 0% de área removida).

La densidad de la película le da ciertas características de membrana por la porosidad de la superficie, que es originada durante la aplicación por sol-gel de los recubrimientos, y el tamaño y distribución de las porosidades afecta directamente a la permeabilidad del mismo, factor que limita o permite el paso del electrolito a la interface. De acuerdo a las imágenes de SEM (figuras 4.3 y 4.24) las cuales no muestran porosidades y defectos y también de acuerdo a los promedios de porosidad calculados para los recubrimientos, tablas 4.6 y 4.13, se puede concluir que los recubrimientos de ambos sistemas tuvieron una densidad adecuada lo cual afecta en el desempeño de la resistencia a la corrosión para las composiciones 75-25 de los sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice, como se observa en las tablas 4.16 y 4.17. Las imágenes de AFM (figuras 4.7 y 4.29) también confirman lo anterior ya que no se observa separación de fases entre los componentes orgánico-inorgánico. Esto puede ser atribuido al hecho de que la síntesis de la sílice *in situ* tiene gran cantidad de enlaces covalentes con el polímero orgánico lo que permite una unión más fuerte con la resina sobre su superficie, lo cual mejora la densidad de los recubrimientos de ese modo reduce las rutas de transporte para el electrolito corrosivo para pasar a través del recubrimiento y por lo tanto reducir el proceso de corrosión dando mejor resistencia al sistema [129]. Tal modificación puede tomar lugar solo en caso de una concentración y dispersión apropiada de los componentes en la matriz polimérica. La

sílice interactúa fuertemente con la base de la matriz polimérica mediante la fuertemente unida interface, no permitiendo la penetración del agua.

El espesor de la película o recubrimiento aplicado, forma una barrera entre el metal y el medio corrosivo o ambiente, y si la corrosión es de características electroquímicas, esta barrera toma el efecto de una resistencia eléctrica que reduce o retarda la difusión electrónica a través de ella generándole por consecuencia mayor resistencia a la corrosión. Es interesante hacer notar que al incrementar el espesor de la película dará mayor resistencia en forma general, pero el incremento del espesor puede generar mayor densidad de defectos microestructurales debido a la diferencia de expansión térmica y esfuerzos residuales durante la solidificación del recubrimiento.

Al analizar los espesores de película de los recubrimientos de ambos sistemas epoxi-sílice y PMMA-sílice, es evidente el gran impacto de esta característica sobre las propiedades anticorrosivas. Como puede verse en las tablas 4.16 y 4.17, los recubrimientos que tuvieron mejor desempeño anticorrosivo, tienen los espesores más grandes siendo de 11  $\mu\text{m}$  (epoxi-sílice) y de 8  $\mu\text{m}$  (PMMA-sílice). Para el caso del sistema epoxi-sílice, los recubrimientos 100-00 y 90-10 que fallaron a las 500 y 950 horas respectivamente, también tienen espesores de 11  $\mu\text{m}$ , pero tienen menor fuerza de adhesión (17 y 67% de área removida respectivamente) mientras que el sistema 50-50 que fallo a las 950 horas y los sistemas 25-75 y 10-90 que fallaron a las 250 horas, tienen menores espesores de película (9.6, 6.6 y 4.3  $\mu\text{m}$  respectivamente, tabla 4.16), aunque con mejores resultados en la fuerza de adhesión (4, 0, y 0 % área removida respectivamente, tabla 4.16). Para el sistema

PMMA-sílice tiene un comportamiento similar donde los recubrimientos 100-00 y 90-10 que fallaron a las 1750 y 3000 horas respectivamente, tienen espesores de 10 y 9  $\mu\text{m}$  respectivamente, pero tienen menor fuerza de adhesión (5 y 3% de área removida respectivamente, tabla 4.12), para el recubrimiento 50-50 que falló a la 1750 horas y los recubrimientos 25-75 y 10-90 que fallaron a las 1500 horas, tienen espesores de película mucho menores (5, 2.5 y 0.3  $\mu\text{m}$  respectivamente, tabla 4.17) y con resultados de adhesión de 0% de área removida.

Los resultados anteriores hacen notar el gran impacto que tiene el espesor del recubrimiento, así como la composición en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

**Tabla 4.16 Resultados de la caracterización física y evaluación anticorrosiva epoxi-sílice**

Composición Epoxi-sílice	Adhesión % área removida	Espesor $\mu\text{m}$	AFM (Ra)	Desempeño anticorrosivo (Horas de exposición)
100-00	67	11	20.4	500
90-10	17	11	15.8	950
75-25	14	11	4.63	Más de 950
50-50	4	9.6	9.63	950
25-75	0	6.6	24.4	250
10-90	0	4.3	33.2	250
Acero al carbón	NA	NA	NA	250

**Tabla 4.17 Resultados de la caracterización física y evaluación anticorrosiva  
PMMA-sílice**

Composición PMA-sílice	Adhesión (% área removida)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	AFM (Ra)	Desempeño anticorrosivo (Horas de exposición)
100-00	5	10	11.1	1750
90-10	3	9	9.92	3000
75-25	0	8	20.3	Más de 3000
50-50	0	5	21.1	1750
25-75	0	2.5	31.3	1500
10-90	0	0.3		1500
Acero inoxidable 316L	NA	NA	NA	1500

## CONCLUSIONES

Se investigó el efecto de combinar la sílice con resina epóxica y PMMA sobre la corrosión y propiedades mecánicas.

Por medio del proceso sol-gel, fue posible sintetizar sistemas híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice con una alta transparencia óptica. Utilizando tetraetoxisilano como precursor de la fase sílice, resina DER332 y 4,4' diaminodifenilmetano como precursores del sistema epoxi y metilmetacrilato como precursor del PMMA.

El método de inmersión demostró ser efectivo para la deposición de los recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice sobre sustratos de acero al carbón y acero inoxidable 316L como lo demuestran los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y microscopía de fuerza atómica.

Por medio del proceso sol-gel se obtuvieron recubrimientos híbridos epoxi-sílice sobre una superficie corroible tal como el acero al carbón y recubrimientos PMMA-sílice sobre una superficie pasiva tal como el acero inoxidable.

Las micrografías de SEM de los recubrimientos híbridos, muestran recubrimientos uniformes, libres de defectos y bien unidos a los sustratos metálicos.

El resultado del análisis de AFM y los promedios de rugosidad para el sistema epoxi-sílice, muestran que el mejor desempeño anticorrosivo corresponde al menor promedio de rugosidad y a la superficie más suave.

Los espectros de FTIR para ambos sistemas, muestran las bandas de absorción de los grupos OH<sup>-</sup> presentes en cada recubrimiento los cuales son precursores de la adhesión de los materiales híbridos.

La adición de sílice a un polímero orgánico tal como un sistema epóxico o PMMA, puede mejorar la resistencia a la corrosión y sus propiedades de adhesión.

La prueba de evaluación visual en solución de NaCl al 5%, demostró que los recubrimientos epoxi-sílice y PMMA-sílice con mejor desempeño corresponden a la concentración 75-25 para ambos sistemas.

Los resultados de la medición de la resistencia al ruido electroquímico ( $R_n$ ), muestra que el mejor desempeño anticorrosivo de los recubrimientos híbridos corresponde en el sistema epoxi-sílice al recubrimiento 75-25, y en el sistema PMMA-sílice al recubrimiento 75-25.

Los resultados de  $R_n$  muestran que se sintetizaron recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice con resistencia a la corrosión a niveles medios de protección  $1 \times 10^7$  ohmcm<sup>2</sup>.

El análisis de las pendientes de las densidades espectrales de potencia proporcionan información útil acerca del estado de la corrosión bajo la película, aún cuando los productos de corrosión no han pasado a través del recubrimiento sugiriendo la presencia de corrosión uniforme en los sustratos de acero al carbón y corrosión localizada en los sustratos de acero inoxidable 316L.

Se observa buena concordancia entre los resultados de la evaluación visual, Ruido electroquímico ( $R_n$ , transitorios de ruido en potencial y densidad espectral de potencia).



Estos resultados nos muestran que es posible sintetizar recubrimientos híbridos epoxi-sílice y PMMA-sílice con mejor resistencia a la corrosión para el acero al carbón y el acero inoxidable 316L, que únicamente los puros recubrimientos de epoxi y PMMA, como lo demuestran los resultados obtenidos para los sistema 75% epoxi - 25% sílice y 75% PMMA - 25% sílice. Así mismo, mediante la optimización de los parámetros de síntesis se puede mejorar el desempeño de las propiedades del recubrimiento mediante una mejor dispersión de la sílice dentro de la matriz polimérica. Por otra parte, los recubrimientos epoxi-sílice pueden ser optimizados mediante la adición de pigmentos e inhibidores así como el uso de materias primas alternas a fin de bajar los costos de producción. Por último sería conveniente hacer un estudio comparativo los recubrimientos estudiados con recubrimientos comerciales similares a fin de determinar el beneficio real.

## ***REFERENCIAS***

- 1.- J.M. West, Basic Corrosion and Oxidation, Halsted Press, New York, 1980.
- 2.- Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, September 2001, Report FHWA-RD-01-156.
- 3.- Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, National Bureau of Standards, Special Publication 511 (1978).
- 4.- Ciencia y Desarrollo núm. 64, septiembre-octubre (1985)p 103.
- 5.- J. Ávila y J. Genescá, “Más allá de la herrumbre”, Segunda reimpresión, Fondo de Cultura Económica, México D.F. (1996).
- 6.- B. Arkies, “Commercial Applications of Sol-Gel Derived Hybrid Materials”, MRS Bulletin/may (2001)p 402-407.
- 7.- M. Guglielmi, “Sol-Gel Coatings on Metals”, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8 (1997)p 443-449.
- 8.- L. Hench L. and K. West John, “The sol-gel process”, Chemical Reviews, vol. 90, No.1 (1990)p 33-72.
- 9.- G. Kickelbick, “Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale”, Progress in Polymer Science 28 (2003)p 83–114.
- 10.- S. Sakka, and K. Kamiya, “The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films”, Journal of Non-Crystalline Solids 48,1 (1982)p 31-46.

- 11.- B.J.J. Zelinski, and D.R. Uhlmann, "Gel technology in ceramics", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 45,10 (1984)p 1069-1090.
- 12.- R. Lambert Orefice and W. Luiz Vasconcelos, "Sol-gel Transition and Structural Evolution on Multicomponent Gels Derived from Alumina-Silica System", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9 (1997)p 239-249.
- 13.- K. Rose, S. Dzyadevych, R. Fernández-Lafuente, N. Jaffrezic, G. Kuncova, V. Matejec, and P. Scully, "Hybrid coatings as transducers in optical biosensors", *J. Coat. Technol. Res.*, 5, 4 (2008)p 491–496.
- 14.- Estíbaliz Sánchez González, Antonia Pajares, Pedro Miranda, A. Díaz Parralejo y Fernando Guiberteau, "Efecto de los Recubrimientos sol-gel de Zirconia sobre la Fractura de Materiales Frágiles", *Anales de Mecánica de la Fractura* 22 (2005).
- 15.- A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.W. Zoch, "The Influence of Processing on Crack Formation, Microstructure, Density and Hardness of Sol-Gel Derived Zirconia Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 36, (2005)p 25–32.
- 16.- A. Atkinson and D.L. Segal, "Some Recent Developments in Aqueous Sol-Gel Processing", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998)p 133-139.
- 17.- L.C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes", Noyes Publications, Park Ridge, NJ(1988).
- 18.- M.S. Donley, R.A. Mantz, A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten and D.J. Gaspar, "The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a

- nanoscience approach to coatings”, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003)p 401.
- 19.- D. Niznansky and J.L. Rehspringer, *Journal of Sol–Gel Science Technology* (1995)p 180-191.
  - 20.- T.L. Metroke and A. Apblett, “Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy”, *Progress in Organic Coatings* 51, 1(2004)p 36.
  - 21.- J.D. Mackenzie and E.P. Bescher, “Physical Properties of Sol-Gel Coatings”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000)p 23–29.
  - 22.- M. Langlet, D. Walz, P. Marage and J.C. Joubert, “SiO<sub>2</sub> thin films deposited by a new sol-gel technique”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148 (1992)p 488-492.
  - 23.- P.L. Neto, M. Atik, L.A. Avaca, and M.A. Aegerter, “Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994)p 529-534.
  - 24.- C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of the Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
  - 25.- L. Neto, M. Atik, L.A. Avaca and M.A. Aegerter, “Sol-gel ZrO<sub>2</sub> coatings for chemical protection of stainless steel”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1 (1994)p 177-184.
  - 26.- L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian and R. Di Maggio, *Electrochim. Acta* 46 (2001)p 3715.

- 27.- G.P. Thim, M.A.S. Oliveira, E.D.A. Oliveira and F.C.L. Melo, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000)p 124.
- 28.- Haixing Zheng, Yuhua Du, M. Damron, J. Wright and T. Myhanh, Met. Finish. 96 (1998)p 35.
- 29.- M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado and M.G.S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", Journal of Materials Chemistry 15 (2005)p 5099-5111.
- 30.- H. Schmidt "Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces", Journal of non-crystalline solids 178 (1994)p 302-312.
- 31.- T.L. Metroke, R.L. Parkhill and E.T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials, a review", Progress in Organic Coatings 41 (2001)p 233-238.
- 32.- J.D. Mackenzie and E. Bescher, J. Sol-Gel Sci. Technol. 27 (2003)p 7.
- 33.- G.L. Wilkes, Polym. Prepr., 26 (1985)p 300.
- 34.- H. Schmidt, J. Non-cryst. Solids 73 (1985)p 681.
- 35.- B.M. Novak, "Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers", Advanced Materials 5 (1993)p 422-433.
- 36.- A.J. Atanacio, B.A. Latella, C.J. Barbe and M.V. Swain, Surf. Coat. Technol. 192 (2005)p 354.
- 37.- S. Hofacker, M. Mechtel, M. Mager and H. Kraus, Progress in Organic Coatings 45 (2002)p 159.
- 38.- B. Smarsly, G. Garnweitner, R. Assink and C.J. Brinker, Prog. Org. Coat. 47 (2003)p 393.

- 39.- Guo Yang, Shao-Yun Fu, Jiao-Ping Yang, "Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines", *Polymer* 48 (2007)p 302-310.
- 40.- R.L. Parkhill, E.T. Knobbe and M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 261.
- 41.- N. Voevodin, C. Jeffcoate, L. Simon, M. Khobaib and M. Donley, *Surface and Coatings Technology* 14 (2001)p 29.
- 42.- S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson, "Formation of silica/epoxy hybrid network polymers", *Journal of Non-Crystalline Solids* 315 (2003)p 197-205.
- 43.- N. Farhadyar, A. Rahimi, and A.E. Langroudi, "Preparation and Characterization of Aromatic Amine Cured Epoxy-Silica Hybrid Inorganic-Organic Coating via In Situ Sol-gel Process", *Iranian Polymer Journal* 14 (2) (2005)p 155-162.
- 44.- Wei-Gang Ji, Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Quing Zhang and Chu-Nan Cao, "Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers", *Surface and Coatings Technology* 201(2007)p 4789-4795.
- 45.- Sang I. Seok, Jae Hong Kim, Kyung Hun Choi and Young Young Hwang, "Preparation of corrosion protective coatings on galvanized iron from aqueous inorganic-organic hybrid sols by sol-gel method", *Surface and Coatings Technology* 200 (2006)p 3468-3472.

- 46.- K.H. Wu, T.C. Chang, C.C. Yang and G.P. Wang, "Dynamics and corrosion of amine-cured organically modified silicate coatings on aluminum alloys", *Thin Solid Films* 513 (2006)p 84-89.
- 47.- T.P. Chou, C. Chandrasekaran and G.Z. Cao, "Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003)p 321-327.
- 48.- S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi and S. Hirano, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 29 (2004)p 147.
- 49.- T.P. Chou, C. Chandrasekaran, S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M.J. Forbess, C. Nguyen and G.Z. Cao, "Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection", *Journal of Non-Crystalline Solids* 290 (2001)p 153-162.
- 50.- E. Rubio, J. Almaral, R. Ramírez-Bon, V. Castaño and V. Rodríguez, "Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)", *Optical Materials*, doi:10.1016/j.optmat.2004.11.022
- 51.- Jui-Ming Yeh, Chang-Jiang Weng, Wen-Jia Liao, and Yi-Wen Mau, "Anticorrosively enhance PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid coating prepared from the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent", *Surface and Coating Technology* 201 (2006)p 1788-1795.
- 52.- M.D. Soucek "Inorganic/Organic Hybrid Coatings", *Hybrid Materials Synthesis, Characterization and Applications*, Edited by Guido Kickelbick, WILEY-VCH (2007)p 433-476.
- 53.- H. Reuter, "Sol-Gel Processes", *Advanced Materials* 3 (5) (1991)p 258-259.
- 54.- J.J. Senkevich and S.B. Desu, *Chem. Vap. Deposition*, 4 (92) (1998).

- 55.- H. Shin, R.J. Collins, M.R. De Guire, A.H. Heuer, and C.N. Sukenik, *Mater. Res.* 10 (1995)p 692.
- 56.- L.J. Gerenser, *J. Adhesion Sci., Technol.* 7 (1993)p 1019.
- 57.- L.J. Gerenser, *J. Adhesion Sci. Technol.* 4 (1987)p 303.
- 58.- M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado and M. G.S. Ferreira, *Surface and Coatings Technology*, 2004 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.09.007.
- 59.- G. Grundmeier, W. Schmidt and M. Stratmann, *Electrochim. Acta*, 45 (2000)p 2515.
- 60.- F.D. Egitto and L.J. Matienzo, "Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement", *IBM J. Res. Develop.* 38 (1994)p 423.
- 61.- A.C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, (1998).
- 62.- J.D. Wright and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications* (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001).
- 63.- <http://www.efcweb.org/>
- 64.- Jones D.A., *Principles and prevention of corrosion*, 2nd edn., Prentice-Hall, New Jersey (1996).
- 65.- Douglas, C. and Hansen "Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario", *The Electrochemical Society Interface*, Summer (2008).
- 66.- D.A. López, N.C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, and S. Ceré, "Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on



- stainless steel 316L: Electrochemical evaluation”, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008)p 2194–2201.
- 67.- M.G. Pujar, N. Parvathavarthini, Sidhartha S. Jena, B.V.R. Tata, R.K. Dayal, and H.S. Khatak, “Corrosion Behavior of 316LN and 316 Stainless Steels During Long-term Exposure to Aerated 0.5 M NaCl Using Electrochemical Noise Technique”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 17 (2008)p 793-801.
- 68.- J. Ballarre, D.A. López, N.C. Rosero, A. Durán, M. Aparicio, and S.M. Ceré, “Electrochemical evaluation of multilayer silica–metacrylate hybrid sol–gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel”, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008)p 80-86.
- 69.-- F. Mammeri, L. Rozes, and C. Sanchez, “Mechanical Properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA Based Hybrid Organic-Inorganic”, *Thin Films Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003)p 413-417.
- 70.- C. Martinez, M. Sancy, J.H. Zagal, F.M. Rabagliati, B. Tribollet, H. Torres, J. Pavez, A. Monsalve, and M.A. Paez, “A zirconia-polyester glycol coating on differently pretreated AISI 316L stainless steel: corrosion behavior in chloride solution”, *J. Solid State Electrochem.* (2008) DOI 10.1007/s10008-008-0674-4.
- 71.-- H.H. Uhlig, *Uhlig’s Corrosion Handbook* 2da ed. (ed. R. W. Revie) (John Wiley & Sons, Londres, 2000).
- 72.- María Teresa Cortés M. y Pablo Ortiz H, “Corrosión” *Hipótesis/Apuntes Científicos Uniandinos* 4 (2004)p 14-18.

- 73.- Einar Mattsson, Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers, Second Edition, IOM Communications (1996)p 107-126.
- 74.- M.G. Hocking, V. Vasantasree, and P.S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications", Harlow, England/New York, Longman Scientific and Technical/John Wiley and Sons (1989).
- 75.- E. Machnikova, M. Pazderova, M. Bazzaoui and N. Hackerman, "Corrosion study of PVD coatings and conductive polymer deposited on mild steel Part I: Polypyrrole", Surface and Coatings Technology 202 (2008)p 1543–1550.
- 76.- A.J. Atanacio, B.A. Latella, C.J. Barbe, and M.V. Swain, "Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films", Surface and Coatings Technology 192 (2005)p 354–364.
- 77.- L. Hochmannov , Eur. Coat. J. 2003, 9, 26–32.
- 78.- K.H. Wu, T.C. Chang, C.C. Yang and G.P. Wang, "Dynamics and corrosion of amine-cured organically modified silicate coatings on aluminum alloys", Thin Solid Films 513 (2006)p 84-89.
- 79.- G. Grundmater and M. Stratmann, Thin Solid Films 352 (1999)p 119.
- 80.- M. del Grosso, J. Vogelsang and L. Fedrizzi, Progress in Organic Coatings 37 (1999)p 57 and 37 (1999)p 69.
- 81.- M. Kendig and J. Scully, Corros. Sci. 39 (1997)p 25.
- 82.- N. Kouloumbi, and P. Moundoulas, Pigment Resin Technol. 31 (4) (2002)p 206-215.
- 83.- N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, and P. Moundoulas, Pigment Resin Technol. 32 (2) (2003)p 89-99.

- 84.- El-Tantawya, K. Kamadab and H. Ohnabec, "In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin-carbon black composites for electrical heater applications", *Mater. Lett.* 56 (2002)p 112-126.
- 85.- J.L. Kroschwitz "Polymers: Biomaterials and Medical Applications", Encyclopedia Reprint Series, John Wiley and Sons, USA (1989).
- 86.- S. Turgoose and R.A. Cottis, "Electrochemical impedance-analysis and interpretation", *ASTM STP 1188* (1991)p 173-191.
- 87.- M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, and A. Barba, "Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings", *Corrosion Science* (2008), doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.011.
- 88.- J.N. Murray, "Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part II: single test parameter measurements", *Progress in Organic Coatings* 31 (1997)p 255-264.
- 89.- F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee, C. Chen, G. Zhang and H. Xiao, "Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metals", *Corrosion Science* 39, Issue 2(1997) p 255-279.
- 90.- J.M. McIntyre, *Prog. Org. Coat.* 30 (1997)p 255–263.
- 91.- B. del Amo, R. Romagnoli, C. Dey, and J.A. Gonz´alez, *Prog. Org. Coat.* 45(2002)p 389–397.
- 92.- C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and A. Matthews, *Corr. Sci.* 45 (2003) 1243

- 93.- Quan Su, Kerry Allahar, and Gordon Bierwagen, "Embedded electrode electrochemical noise monitoring of the corrosion beneath organic coatings induced by ac–dc–ac conditions", *Electrochimica Acta* 53 (2008)p 2825-2830.
- 94.- Sung-Woo Kim and Hong-Pyo Kim, "Electrochemical noise analysis of PbSCC of Alloy 600 SG tube in caustic environments at high temperature", *Corrosion Science* 51 (2009)p 191-196.
- 95.- Gordon P. Bierwagen, Kerry N. Allahar, Quan Su and Victoria Johnston Gelling, "Electrochemically characterizing the ac–dc–ac accelerated test method using embedded electrodes", *Corrosion Science* 51 (2008)p 95-101.
- 96.- A. Niño Gómez, Z. Mahmud, C. Valentini y A. Iglesias, "Evaluación de recubrimientos orgánicos sobre metales por técnica de ruido electroquímico", 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación (2002).
- 97.- S. Mabbutt, D.J. Mills and C.P. Woodcock, "Developments of the electrochemical noise method (ENM) for more practical assessment of anti-corrosion coatings", *Progress in Organic Coatings* 59 (2007)p 192-196.
- 98.- D.J. Mills and S. Mabbutt, "Investigation of defects in organic anti-corrosive coatings using electrochemical noise measurement" *Progress in Organic Coatings* 41 (2000)p 39-48.
- 99.- R.L. De Rosa, D.A. Earl and G.P. Bierwagen, "Statistical evaluation of EIS and ENM data collected for monitoring corrosion barrier properties of organic coatings on Al-2024-T3" *Corrosion Science* 44 (2002)p 1607-1620.

- 100.- J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, E. Boese, O. Ezers'ka, and J. Hickling, "State-of-the-Art of Corrosion Testing by Using Electrochemical Noise Measurements", *Materials Science*, (37) (3) (2001)p 509-519.
- 101.- G.P. Bierwagen, et al., Proc. "Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings II", Pub. Electrochemical Society 95 (1995)p 13.
- 102.- C.T. Chen and B.S. Skerry, *Corrosion* 47 (8) (1991)p 598-611.
- 103.- J.M. Malo Tamayo y J. Uruchurtu Chavarín "La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión", *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Capítulo 4, D.R. Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F.
- 104.- J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert and D.C. Silverman, "Electrochemical noise measurement for corrosion applications", *ASTM STP 1277* (1996)p 446-470.
- 105.- J.L. Dawson, "Electrochemical noise measurements for corrosion applications", (ed. J.R. Kearns et al), *ASTM STP 1277*, Philadelphia, PA, ASTM (1996)p 3-35.
- 106.- A. Legat and V. Dolecek, "Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise", *Corrosion Science* 51, (1995) 295-300.
- 107.- P.R. Robergé, "Analysis of Electrochemical Noise by the Stochastic Process Detector Method", *Corrosion Science* 50,(1994)502-512.

- 108.- T. Shibata, J. Horikawa, and S. Fujimoto, "Corrosion Noise Analysis for 304 Stainless Steel in  $\text{NgCl}_2$  Solution", Corrosion Engineering 38, (1989)175-183
- 109.- R.M. Bacon, B. Smith and F. Rugg, Ind. Eng. Chem. 40 (1948)p 161-167.
- 110.- H.S. Klapper, J. Goellner and A. Heyn, "Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión", Ingeniería y Desarrollo 21, (2007).
- 111.- A.N. Rothwell, and D.A. Eden, "Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms", Corrosion 92, The NACE Annual Conference and Corrosion Show, Paper No. 223, (1992).
- 112.- D.A. Eden and A.N. Rothwell, "Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation", Corrosion 92, The NACE Annual Conference and Corrosion Show, Paper No. 292, (1992).
- 113.- M. Dornbusch, "The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings", Progress in Organic Coatings 61 (2008)p 240–244.
- 114.- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1974.
- 115.- K. Hladky and J.L. Dawson, "The measurement of localized corrosion using electrochemical noise" Corrosion Science 21 (1981)p 317-322.
- 116.- K. Hladky and J.L. Dawson, "The Measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise" Corrosion Science 22 (1982)p 231-237.

- 117.- R. Cottis and S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and noise." Corrosion Testing Made Easy Series (ed. B.C. Syrett), 68; Houston, NACE International (1999).
- 118.- S.H. Messaddeq, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, R.M. Laine, C. Sanchez, C.J. Brinker and E. Giannelis, "Organic/Inorganic Hybrid Materials", MRS Symposium Proceedings, Vol. 519, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1998)p 369.
- 119.- J.P. Pascual, H. Sautereau, J. Verdu and R.J.J. Williams, "Thermosetting Polymers" Dekker: New York (2002).
- 120.- F. Deflorian, L. Fedrizzi, and P.L. Bonora, "Determination of the Reactive Area of Organic Coated Metals Using the Breakpoint Method", Corrosion 50(1994)p 113-119.
- 121.- D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, (2005).
- 122.- S. Ananda Kumar, M. Alagar, and V. Mohan, "Studies on Corrosion-Resistant Behavior of Siliconized Epoxy Interpenetrating Coatings over Mild Steel Surface by Electrochemical Methods", Journal of Materials Engineering and Performance 11(2) (2002)p 123-129.
- 123.- B.R. Hinderliter, K.N. Allahar, G.P. Bierwagen, D.E. Tallman and S.G. Croll, "Water sorption and diffusional properties of a cured epoxy resin measured using alternating ionic liquids/aqueous electrolytes in electrochemical impedance spectroscopy", Journal of Coatings Technology and Research 5 (4) (2008)p 431-438.

- 124.- J.M. Sanchez-Amaya, R.M. Osuna, M. Bethencourt and F.J. Botana, "Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN", *Progress in Organic Coatings* 60 (2007)p 248-254.
- 125.- J. Mojica, F.J. Rodríguez, E. García and J. Genescá, "Evaluation of thick industrial films by EIS and EN", *Corrosion Engineering, Science and Technology* 39 (2004)p 131-136.
- 126.- J. Flis and M. Kanoza, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2338.
- 127.- H.S. Klapper and J. Goellner, "Electrochemical noise from oxygen reduction on stainless steel surfaces", *Corrosion Science* 51 (2009)p 144-150.
- 128.- C.T. Chen and B.S. Skerry, *Corrosion*, 47 (1991) 598.
- 129.- L.H. Yang, F.C. Liu and E.H. Han, "Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size", *Progress in Organic Coatings* 53 (2005)p 91-98.



## ***ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS***

### ***ARTÍCULOS EN PROCESO***

1. J. Varela, V. Rodríguez-Lugo, E. Rubio and V.M. Castaño, “Hybrid Epoxy-Silica Anticorrosive Coatings for Carbon Steel”, Journal of New Materials for Electrochemical Systems,
2. J. Varela-Caselis, V. Rodríguez-Lugo, E. Rubio-Rosas, A. Diaz and V.M. Castaño-Meneses, “Hybrid PMMA-Silica Anticorrosive Coatings For Stainless Steel 316L”.
3. J. Varela, E. Rubio, and V. Rodríguez-Lugo, “Epoxy-Silica Hybrid Coatings on Glass Substrates”.
4. J. Varela, E. Rubio, C. Gutierrez and V. Rodríguez, “Self-assembled monolayers of stearic acid as a template for hydroxyapatite nucleation”.

### ***TESIS ASESORADAS***

1. “Síntesis y Caracterización de un Recubrimiento Híbrido Resina Epóxica-Sílice sobre Sustratos de Vidrio”, Guadalupe Itzcua Juárez, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Mayo 2008.

## ***TESIS EN PROCESO***

1. “Síntesis y Caracterización de un Recubrimiento Híbrido Epoxi-Sílice dopado con Polianilina”, Israel Carrasco Varela, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química.
2. “Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Híbridos PMMA-Sílice sobre Polimetilmetacrilato”, Lorena Ivonne Pérez Andrade, Universidad de las Américas Puebla, Facultad de Ingeniería Química.

## ***CONGRESOS***

1. XVI International Materials Research Congress, “Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Híbridos Epoxi-Sílice”, from October 28<sup>th</sup> to November 1<sup>st</sup>, 2007, Cancun, Mexico
2. NACE INTERNATIONAL, Mexican Section, VII International Nace Mexican Section Congress, “Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Híbridos Epoxi-sílice sobre Acero al Carbón”, del 17 al 21 de Agosto del 2008, Cancún, Quintana Roo.
3. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 3<sup>er</sup> Simposium de Ingeniería en Materiales, “Recubrimientos Anticorrosivos Epoxi-Sílice sobre Acero al Carbón”, del 11 al 13 de marzo del 2009.

4. XVIII International Materials Research Congress, “Hybrid Coatings PMMA-Silica on Stainless Steel”, from August 16<sup>th</sup> to 20<sup>th</sup>, 2009, Cancun, Mexico.

### ***CURSOS***

1. NACE FUNDATION, “Participación en entrenamiento en campo como parte de un estudio de los sistemas de protección catódica de PEMEX”, Julio de 2006.
2. “Corrosión: Protección Catódica”, XVI International Materials Research Congress, Cancun, Quintana Roo. Mexico, 20-24 August, 2006.