



Ciencia e Ingeniería de  
Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

**EVALUACIÓN ANTICORROSIVA DE MATERIALES  
HÍBRIDOS PREPARADOS VÍA SOL-GEL**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**Q. MARÍA TERESA RAMÍREZ PALMA**

Tutor:

**Dra. Genoveva Hernández Padrón**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## DEDICATORIAS

*A DIOS, por brindarme la oportunidad de seguir en esta vida y cuidar siempre de mi familia.*

*A mi esposo Iván y a mis hijos Rubén y Dani, por su paciencia y apoyo para la realización de este proyecto, sé que tuvieron que cambiar muchas cosas en sus vidas, **LOS AMO MUCHO.***

*A mi Madre con mucho cariño por toda su ayuda, disponibilidad y amor, Gracias Mami, mucho de lo que soy (lo bueno), es gracias a TI y a mi Padre por toda su confianza, ayuda, amor y por todos su correos electrónicos alentadores Gracia Pa!!!. **Los amo mucho.***

*A mis hermanos, Liz y Arturo, mis mejores amigos, quienes siempre me escuchan y apoyan, los quiero mucho.*

*A mis suegros por su apoyo, gracias.*

*A mi tía Pilar, y a mi madrina Lilia a por sus consejos, ayuda y porque siempre aprendo de su experiencia, Gracias por sus cuidados. A mis queridas tías y tíos: Mary, Ros, Lucha, Cuca, Georgina, Paco y Demetrio. A quienes ya partieron y formaron parte de mi vida, Tía Meche<sup>†</sup> y Padrino<sup>†</sup>, porque también ustedes contribuyeron a esto.*

*Gracias Mary, Noemí y Sra. Mary, por su apoyo y cuidados de mis peques.*

*A ti Eugin, gracias por tu valiosa amistad, eres una persona con mucha fuerza interior. Este trabajo va dedicado a TI.*

Cursar la maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), fue una grata experiencia, desde el primer día del curso propedéutico en el Instituto de Investigaciones en Materiales, hasta ahora que culmino esta etapa.

Los desvelos y dificultades se desvanecen, cuando pienso que haber sido parte de este posgrado me ha dejado plasmada una noble enseñanza.

Formar parte de los alumnos del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), permitió desarrollarme profesionalmente, conocer excelentes investigadores y admirables profesores.

*GRACIAS UNAM, IIM, CFATA*

*“cuando una puerta se cierra...otras se abren”*

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por todo el apoyo brindado para la realización de este proyecto y por permitirme formar parte de la Máxima Casa de Estudios.

Al **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA)** de la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo el apoyo académico, técnico y administrativo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo económico brindado para la realización de la maestría.

Al **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)** por permitirme realizar la estancia de investigación y el apoyo en la caracterización mecánica y evaluación electroquímica.

Al **Centro de Química Sustentable (UAEM-UNAM)**, por el apoyo en los análisis de RMN.

A mi tutora, la **Dra. Genoveva Hernández Padrón**, por sus enseñanzas, paciencia y comprensión para la realización de este proyecto, así como su apoyo en los análisis de FT-IR y FT-Raman.

A mi **comité tutorial**, el **Dr. Miguel Apátiga Castro** y al **Dr. Alfredo Maciel Cerda** por sus valiosas aportaciones y revisiones de tesis. Gracias por su tiempo y dedicación a este proyecto.

Al mi **Jurado**, **Dra. Tessy María López Goerne**, **Dr. Víctor Castaño Meneses**, **Dr. Fernando Rojas González**, **Dr. Fernando García Hernández** y a la **Dra. Genoveva Hernández Padrón**, por sus valiosas revisiones y comentarios.

Al **M. en C. José Mojica Gómez**, por su asesoría en mi estancia de investigación en el CIDETEQ y el apoyo técnico en la caracterización mecánica y evaluación electroquímica.

Al **I.Q.M. Jaime Gutiérrez Ramírez**, por el apoyo técnico, paciencia, tiempo y consejos en los ensayos de evaluación electroquímica de este trabajo.

Al **Dr. Erick Cuevas Yáñez** y al **Dr. David Díaz Corona**, por el apoyo técnico en los análisis de resonancia magnética nuclear.

A la **M. en I. Q. Alicia del Real López** y **Sr. Antonio Loeza Herrera** por el apoyo técnico en microscopía electrónica de barrido.

A la **Dra. Margarita García Garduño** y a la **M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega** por el apoyo técnico en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Al **I. Q. Miguel Ángel Canseco Martínez**, por el apoyo técnico en los análisis termogravimétricos.

A la **T.S.U. María Elena Zúñiga Arcila**, por la ayuda técnica en las pruebas de caracterización mecánica y evaluación electroquímica.

Al **Dr. Rafael Quintero Torres** y a la **Fís. Rosa Elena López Escalera** por el apoyo académico y administrativo durante la realización de la maestría.

A **Paloma Adriana Calderón Barrera** por el apoyo administrativo durante la realización de la maestría.

A mis **profesores de maestría** por su paciencia, esmero y enseñanzas.

A la **Q. Kamlin Ley Lee** y al **I. Q. Héctor Rafael Guagnelli Cuevas** por sus consejos, apoyo y su amistad.

Al personal administrativo y del taller del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, así como al personal de la biblioteca del campus Juriquilla, UNAM. Gracias por todo su apoyo y disponibilidad.

A mis amigos y compañeros de la maestría, por su apoyo, consejos y palabras alentadoras. En especial a Tere, Yoxkin, Rafa y Paco por su amistad y charlas interminables en el comedor que siempre dejaban algo bueno que aprender.

**A quienes formaron parte de mi formación profesional,**

**Gracias, éste es un eslabón más.**

## INDICE

### INDICE DE FIGURAS

### INDICE DE TABLAS

	Pág.
ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	i
RESUMEN.....	ii
SUMMARY.....	iv
JUSTIFICACIÓN.....	vi
ALCANCE.....	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1 RESINA EPÓXICA	
2.1.1 Desarrollo histórico.....	3
2.1.2 Preparación de resinas epóxicas.....	4
2.1.3 Usos de las resinas epóxicas.....	7
2.1.4 Resinas epóxicas modificadas.....	7
2.2. MATERIALES HÍBRIDOS	
2.2.1 Definición.....	8
2.2.2 Clasificación de los materiales híbridos.....	9
2.3 PROCESO SOL-GEL	
2.3.1 Inicios de la ciencia sol-gel.....	12
2.3.2 Química del sol-gel.....	14
2.3.3 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel.....	16
2.3.2 El proceso sol-gel para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos.....	17
2.4 CORROSIÓN	
2.4.1 Definición.....	19
2.4.2 Importancia de la corrosión.....	20



2.4.3 Teoría de la corrosión electroquímica	
2.4.3.1 Oxidación y reducción.....	21
2.4.3.2 Polarización.....	22
2.4.3.3 Velocidad de corrosión.....	22
2.4.4 Tipos de corrosión.....	24
2.4.5 Control de la corrosión.....	34
2.4.6 Recubrimientos.....	35
2.4.6.1 Tipos de recubrimientos.....	35
3. OBJETIVOS	
3.1 Objetivo general.....	40
3.2 objetivos específicos.....	40
4. HIPÓTESIS.....	41
5. PARTE EXPERIMENTAL	
5.1 Metodología.....	43
5.2 Síntesis de la resina epóxica.....	43
5.3 Síntesis de la resina epóxica modificada.....	44
5.4 Síntesis de los materiales híbridos.....	45
5.4.1 Síntesis de la resina epóxica-SiO <sub>2</sub> (H1).....	45
5.4.2 Síntesis de la resina epóxica modificada-SiO <sub>2</sub> (H2).....	46
5.5 Caracterización por FT-IR.....	47
5.6 Caracterización por FT-Raman.....	47
5.7Caracterización por RMN.....	47
5.8 Caracterización por MEB.....	48
5.9 Caracterización por TGA.....	48
5.10 Limpieza y recubrimiento de las placas de acero al bajo carbón y cobre.....	48
5.10.1 Limpieza.....	49
5.10.2 Aplicación del recubrimiento.....	49
5.11Medición del espesor del recubrimiento.....	49

5.12 Contenido de materia volátil y no volátil.....	50
5.13 Dureza.....	51
5.14 Adhesión.....	52
5.15 Abrasión.....	55
5.16 Intemperismo acelerado.....	56
5.17 Resistencia a la polarización.....	58
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1 Análisis por FT-IR.....	61
6.2 Análisis por FT-Raman.....	67
6.3 Análisis por RMN.....	70
6.4 Análisis por MEB.....	79
6.5 Análisis por TGA.....	85
6.6 Evaluación de los recubrimientos.....	86
6.6.1 Contenido de materia volátil y no volátil.....	86
6.6.2 Medición del espesor.....	87
6.6.3 Dureza.....	87
6.6.4 Adhesión.....	88
6.6.5 Abrasión.....	89
6.6.6 Intemperismo acelerado.....	90
6.6.7 Resistencia a la polarización.....	99
7. CONCLUSIONES.....	103
8. RECOMENDACIONES.....	104
BIBLIOGRAFÍA.....	105
ANEXOS	
ANEXO 1: Propiedades fisicoquímicas de los reactivos utilizados.....	112
ANEXO 2: Acero.....	117
ANEXO 3: Cobre.....	120

## INDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Reacción entre el bisfenol A y la epíclorhidrina para la obtención del DGEBA.....	4
2	Mecanismo de reacción entre el bisfenol A y el hidróxido de sodio.....	5
3	Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y la epíclorhidrina.....	6
4	Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y epíclorhidrina para la obtención del DGEBA.....	6
5	Representación esquemática de los materiales híbridos clase I. En el cuadro (a), la parte orgánica queda en la parte superior del material híbrido, en el cuadro inferior (b) la parte inorgánica queda en la parte superior.....	10
6	Representación de los materiales híbridos clase II, en este caso los grupos polimerizables orgánicos (A) se encuentran unidos a las nanopartículas inorgánicas..	11
7	Representación de los materiales híbridos clase II, en este caso, los grupos no polimerizables orgánicos (B), se unen a la fase inorgánica.....	11
8	Representación esquemática de la reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel.....	15
9	Representación esquemática de la reacción de condensación.....	15
10	Corrosión uniforme.....	24
11	Diferencia entre corrosión uniforme (A) y localizada (B).....	25
12	Corrosión galvánica o bimetálica.....	26
13	Fase inicial (A) y final (B) de la corrosión por grietas.....	27
14	Corrosión por picaduras.....	28
15	Corrosión intergranular.....	30
16	Corrosión por lixiviación.....	31
17	Corrosión por estrés.....	33
18	Corrosión por fatiga.....	33
19	Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato Metálico y una película sol-gel base silicio.....	38

20	Representación esquemática de la compatibilidad de diferentes sistemas de pinturas con un recubrimiento híbrido sol-gel epoxi-funcionalizado.....	39
21	Representación esquemática de los cortes realizados a las placas de acero al bajo carbón y cobre.....	53
22	Representación esquemática del trazo sobre una placa de cobre cubierta.....	57
23	Diseño del dispositivo para la prueba de resistencia a la polarización.....	58
24	Espectros de FT-IR de la resina epóxica, la resina epóxica funcionalizada y de los híbridos H1 y H2 en un intervalo de 4000 a 500cm <sup>-1</sup> .....	61
25	Espectros de FT-IR de la resina epóxica, la resina epóxica funcionalizada y de los híbridos H1 y H2, en un intervalo de 2000 a 400cm <sup>-1</sup> .....	62
26	Estructura molecular de la resina epóxica y su asignación de bandas de infrarrojo...	63
27	Estructura molecular de la resina epóxica funcionalizada con ácido abiético y su asignación de bandas de infrarrojo.....	64
28	Estructura molecular del material híbrido 1 y su asignación de banda de infrarrojo...	65
29	Estructura molecular del material híbrido 2 y su asignación de bandas de infrarrojo..	65
30	Estructura molecular del SiO <sub>2</sub> y su asignación de bandas de infrarrojo.....	66
31	Espectro de Raman de la resina epóxica (RE).....	68
32	Espectro de Raman de la resina epóxica funcionalizada (REF).....	68
33	Espectro de Raman del material híbrido 1 (H1).....	69
34	Espectro de Raman del material híbrido 2 (H2).....	69
35	Espectro de Raman del SiO <sub>2</sub> .....	70
36	Espectro de RMN H <sup>1</sup> de la resina epóxica (RE).....	71
37	Espectro de RMN C <sup>13</sup> de la resina epóxica (RE).....	72
38	Espectro de RMN H <sup>1</sup> de la resina epóxica funcionalizada (REF).....	73
39	Espectro de RMN C <sup>13</sup> para la resina epóxica funcionalizada (REF).....	74
40	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para el material híbrido 1 (H1), base seca en tolueno.....	76

41	Espectro de RMN C <sup>13</sup> del material híbrido 1 (H1).....	77
42	Espectro de RMN H <sup>1</sup> para el material híbrido 2 (H2).....	78
43	Espectro de RMN C <sup>13</sup> para el material híbrido 2 (H2).....	79
44	Micrografías MEB de la resina epóxica (RE) y de la resina epóxica funcionalizada (REF) a 1000X.....	80
45	Micrografías MEB del material híbrido sintetizado a partir de la resina epóxica H1 y de la resina epóxica funcionalizada (H2) a 2000X.....	80
46	Micrografías MEB de la (a) resina epóxica sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X y (b) resina epóxica funcionalizada sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.....	81
47	Micrografías MEB del (a) material híbrido 1 sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X y (b) del material híbrido 2 sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.....	82
48	Micrografías MEB de la (a) resina epóxica sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X y (b) resina epóxica funcionalizada sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.....	83
49	Micrografías MEB del (a) material híbrido 1 sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X y (b) del material híbrido 2 sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X.....	84
50	Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales: RE, REF, H1, H2 y SiO <sub>2</sub> .....	85
51	Fotos digitales de las placas de acero al bajo carbón recubiertas con (a) resina epóxica+agente curante, (b) con resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con el material híbrido 2 (H2) antes de ser sometidas a la prueba de cámara de niebla salina.....	93
52	Fotos digitales de las placas de acero al bajo carbón cubiertas con (a) con resina epóxica+agente curante, (b) resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con material híbrido 2 (H2) después de 24 h en cámara de niebla salina.....	94
53	Fotos digitales de las placas de cobre cubiertas con (a) resina epóxica+agente	

	curante, (b) con resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con el material híbrido 2 (H2) antes de ser sometidas a la prueba de cámara de niebla salina.....	95
54	Fotos digitales de las placas de cobre cubiertas con (a) con resina epóxica+agente curante, después de 72 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina (b) resina epóxica funcionalizada+agente curante después de 72 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina, (c) con el material híbrido 1 (H1) después de 120 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina y (d) con material híbrido 2 (H2) después de 120 h en cámara de niebla salina.....	96
55	Curvas de polarización en acero al bajo carbón.....	100
56	Curvas de polarización en cobre.....	102

## INDICE DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Escala de dureza (ASTM D 3363-05).....	52
2	Clasificación de los resultados de adhesión (ASTM 3359-02).....	54
3	Desprendimiento promedio representativo a partir del trazo (ASTM D 1645-05).....	57
4	Resultados de la prueba de contenido de materia volátil y no volátil.....	86
5	Resultados de las pruebas de dureza en placas de acero al bajo carbón y cobre.....	87
6	Resultados de las pruebas de adhesión de los recubrimientos en placas de acero al bajo carbón y cobre.....	88
7	Resultados de las pruebas del índice de desgaste de los recubrimientos en placas de acero al bajo carbón.....	89
8	Resultados de las pruebas del índice de desgaste en placas de cobre.....	90
9	Resultados de intemperismo acelerado en la cámara de niebla salina.....	92
10	Resultados de la prueba de desprendimiento de los recubrimientos en placas de acero al bajo carbón.....	98
11	Resultados de la prueba de desprendimiento de los recubrimientos en placas de cobre.....	98
12	Resultados de la prueba de resistencia a la polarización de los recubrimientos en acero al bajo carbón.....	99
13	Resultados de la prueba de resistencia a la polarización de los recubrimientos en cobre.....	101

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

<b>RE:</b>	Resina epóxica
<b>REF:</b>	Resina epóxica funcionalizada
<b>H1:</b>	Material híbrido de resina epóxica
<b>H2:</b>	Material híbrido de resina epóxica funcionalizada
<b>RMN:</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>FT-IR:</b>	Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier
<b>FT-Raman:</b>	Espectroscopia Raman con transformada de Fourier
<b>MEB:</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TGA:</b>	Análisis termogravimétrico
<b>CNS:</b>	Cámara de niebla salina
<b>CP:</b>	Curvas de polarización
<b>ASTM:</b>	Asociación Americana de Ensayo de Materiales (American Society of Testing Materials)



## RESUMEN

En el presente estudio se sintetizaron y caracterizaron dos materiales orgánicos y dos materiales híbridos, los cuales fueron evaluados en dos sustratos (acero al bajo carbono y cobre). Los materiales orgánicos fueron, la resina epóxica (RE) y la resina epóxica funcionalizada (REF) y los materiales híbridos fueron la resina epóxica-SiO<sub>2</sub> (H1) y resina epóxica funcionalizada-SiO<sub>2</sub> (H2).

La caracterización espectroscópica de los materiales se llevó a cabo utilizando técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier, FT-Raman, resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico, mediante esta caracterización se determinó la estructura de las moléculas, grupos funcionales, la modificación de la resina epóxica después de la funcionalización, la morfología y la pérdida de peso a diferentes temperaturas. Por otra parte, también se determinó el contenido de materia volátil y no volátil en todos los materiales evaluados.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de estos materiales se determinó mediante las pruebas mecánicas de abrasión, adhesión y dureza, así como con la prueba electroquímica (resistencia a la polarización) e intemperismo acelerado (cámara de niebla salina).

Los recubrimientos se aplicaron por la técnica “brush painting”. Las resinas se curaron con un agente endurecedor comercial HY956 de la casa Ciba-Geigy a 140°C por una hora, después de haber sido aplicadas en los sustratos. Los materiales híbridos fueron aplicados directamente sobre los sustratos y curaron a 140°C por 48 h. Después de siete días de haber aplicado los recubrimientos, se determinó el espesor de los mismos y posteriormente se sometieron a las pruebas mecánicas, mediante las cuales, se determinó la dureza (gouge y scratch) de los recubrimientos sobre los sustratos, la adhesión de los recubrimientos sobre los sustratos, la pérdida de masa del recubrimiento al someterse a ciclos de desgaste y el índice de desgaste.

Mediante la prueba de resistencia a la polarización se determinó la velocidad de corrosión de los substratos recubiertos. Los substratos recubiertos con materiales híbridos mostraron una velocidad de corrosión menor comparada al de las resinas epóxicas.

La prueba de cámara de niebla salina permitió conocer el tiempo en el cual los recubrimientos habían presentado el primer signo de corrosión y determinar el grado de desprendimiento del recubrimiento después de 96 h. Mediante esta técnica se corroboró que los materiales híbridos presentaron mayor protección anticorrosiva que las resinas epóxicas.

El resultado más significativo de esta investigación recae en la prueba de adhesión. Se encontró que los materiales híbridos no se desprendieron de los substratos de cobre y acero al bajo carbón. Este resultado en particular, resulta de gran importancia ya que los recubrimientos híbridos pueden utilizarse como adhesivos en trabajos posteriores y abrir nuevos caminos de investigación.

## SUMMARY

In the present study, two organic materials and two hybrid materials were synthesized and characterized. Then, the materials were applied in two substrates (low carbon steel and copper). Organic materials were epoxy resin (ER) and epoxy functionalized (REF) and hybrid materials were epoxy-SiO<sub>2</sub> (H1) and epoxy-functionalized SiO<sub>2</sub> (H2).

The spectroscopic characterization of materials was carried out using spectroscopic techniques of Fourier transform infrared, FT-Raman, nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. By this characterization was possible to determine the structure of the molecules, functional groups, the modification of the epoxy resin after the functionalization, the morphology and mass loss of the materials at different temperatures. It was determined the non-volatile and volatile matter in all the materials tested.

The corrosion evaluation of these materials was determined by mechanical tests of abrasion, adhesion and hardness (Gouge and Scratch) as well as the electrochemical test (polarization resistance) and accelerated weathering (salt spray chamber).

The coatings were applied by "brush painting". The resins were cured with a curing agent (HY956 Ciba-Geigy) at 140 ° C for one hour after being applied on substrates. The hybrid materials were applied directly to substrates and cured at 140 ° C for 48 h. After seven days of being applied the coatings, it was determined the thickness of the coatings.

The coatings were evaluated by mechanical testing, through these tests, it was determined the hardness (gouge and scratch) of the coatings on the substrates, the adhesion of the coatings on the substrates, the mass loss of the coating when subjected to cycles of attrition and the rate of wear.

The polarization resistance test allowed determining the corrosion rate of coated substrates. The substrates coated with hybrid materials showed a lower corrosion rate compared to that of epoxy resins.

The salt spray chamber test, allowed determining the time in which the coating had presented the first sign of corrosion. The degree of detachment of the coating was determined after 96 h. This test confirmed that hybrid materials have higher corrosion protection than the epoxy resins.

The most significant result of this investigation are shown in the adhesion test. It was found that the hybrid materials are not detached from the substrates of copper and low carbon steel. This result is important because the hybrid coatings could be used as adhesives in future researches.

## JUSTIFICACIÓN

El gran impacto económico de la corrosión es un tema muy importante. En Estados Unidos el costo total anual es de aproximadamente 276 mil millones de dólares (3.1% del PIB de ese país) (Orozco *et al.*, 2007).

En México todavía no se ha hecho ningún estudio para estimar los gastos que representan las pérdidas por corrosión. Pese a este desconocimiento, se pueden palpar los problemas debidos a este fenómeno, por lo que es clara la necesidad de instrumentar medidas pertinentes (Orozco *et al.*, 2007).

La mayoría de los sistemas de protección de corrosión efectivos para los metales contienen cromatos. El cromo hexavalente muestra una mejor resistencia a la corrosión debido a sus propiedades fuertes para evitar la oxidación. Sin embargo, esta propiedad de oxidación superior implica que el cromato sea enemigo del medio ambiente.

El contacto con la piel, inhalación e ingestión del  $\text{Cr}^{+6}$  causa daños en el organismo humano. Las especies de cromo hexavalente son responsables del daño del ADN y del cáncer, por la cual, se han vuelto más exigentes las regulaciones en el uso de este compuesto (Zheludkevich *et al.*, 2005).

En base a lo anterior, la propuesta de este proyecto ofrece una alternativa para sustituir los recubrimientos derivados del cromo, mediante la preparación de materiales híbridos derivados del proceso sol-gel. En los materiales híbridos, la unión de dos diferentes tipos de polímeros orgánicos e inorgánicos combinan sus propiedades dando como resultados materiales resistentes a la abrasión, corrosión, buena adhesión al sustrato metálico y flexibilidad. Por otra parte, la tecnología sol-gel ofrece varias formas de preparar recubrimientos con diferentes propiedades y permite la deposición de la película a temperaturas cercanas al medio ambiente, en contraste con los procesos de los cerámicos.

El objetivo de funcionalizar la resina epóxica es el mejorar sus propiedades adherentes al substrato, ya que las resinas epóxicas son altamente utilizadas comercialmente por sus características anticorrosivas y de adherencia. (Zheludkevich *et al.*, 2005), (Rosero-Navarro *et al.*, 2009), (Zareba-Grodz *et al.*, 2004),(Zheludkevich *et al.*, 2006), (Zandi-zand *et al.*, 2005), (Kuan *et al.*, 2007).

El principal objetivo de este trabajo fue el diseño de materiales que dieran mayor resistencia anticorrosiva a los substratos: cobre y acero al bajo carbón. La excelente adhesión de los recubrimientos, en especial de los materiales híbridos, fue primordial para lograr este propósito.

## ALCANCE

En este proyecto se pretende caracterizar espectroscópica y mecánicamente, así como evaluar electroquímicamente los recubrimientos sintetizados a partir de una resina epóxica, una resina epóxica funcionalizada y dos materiales híbridos sintetizados mediante el proceso sol-gel.

La visión general del proyecto contempla las siguientes metas:

- ④ Síntesis de la resina orgánica y su modificación con grupos funcionales apropiados.
- ④ Síntesis del material híbrido, con resina funcionalizada y sin funcionalizar, mediante el proceso sol-gel.
- ④ Caracterización de los materiales híbridos y de las resinas orgánicas.
- ④ Pruebas de corrosión de las placas con recubrimiento.
- ④ Determinación del desempeño de los materiales preparados en su aplicación de recubrimientos en superficies metálicas.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

¿Qué es la corrosión? La palabra “corroer” se deriva del latín “corrodere”, que significa “roer las piezas”. La corrosión de los metales es un proceso electroquímico, esto es, las reacciones corrosivas del metal normalmente involucran reacciones químicas y un flujo de electrones. Este proceso de corrosión implica la generación y transferencia del catión metálico a la solución, la transferencia del oxígeno al cátodo metálico, la transferencia electrónica del metal al oxígeno, el paso de los electrones del ánodo al cátodo y la difusión de los iones en el electrolito (Orozco *et al.*, 2007).

El costo del fenómeno de la corrosión ocurre en un amplio campo de ejemplos, que van desde la corrosión de una gran estructura metálica colocada en un medio agresivo hasta los implantes metálicos colocados en el cuerpo humano (Orozco *et al.*, 2007). La corrosión es de gran importancia en términos económicos debido a todas las medidas que se toman para combatir la corrosión y las consecuencias que involucra (During, 1997). Existen diferentes métodos primarios para el control y prevención de la corrosión, uno de los métodos más prácticos son los recubrimientos anticorrosivos, los cuales pueden ser orgánicos, inorgánicos o híbridos (Orozco *et al.*, 2007).

Los recubrimientos orgánicos se aplican en forma líquida sobre una superficie y después de secarse dan como resultado una capa sólida continua (Alcántara, 1998). Los recubrimientos orgánicos utilizados en este proyecto son las resinas epóxicas. Para que una resina epóxica pueda ser utilizada como recubrimiento, ésta debe involucrar dos partes: la primera es la resina epóxica; la segunda parte involucra el uso de un agente curante, el cual es el responsable de conferirle la propiedad termofija. Las resinas epóxicas han sido ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones, entre las cuales incluyen: estructuras adhesivas, recubrimientos y como matriz polimérica. Las resinas epóxicas tienen un buen balance entre las propiedades térmicas y mecánicas, así como una buena resistencia química, lo cual ha contribuido a su extensa aplicación (Sánchez-Soto *et al.*, 2007), también



---

se encuentran en varios rubros como: aeronaves y aeroespacial, en la rama automotriz, de la construcción, eléctrica y electrónica, alimentos, marina y textil (Pascu *et al.*, 2008).

Los recubrimientos híbridos, los cuales se componen de una parte orgánica y de una parte inorgánica, aún se encuentran en estudio, debido a que poseen buena resistencia a la corrosión, son químicamente inertes, tienen excelente adhesión a los metales y alta flexibilidad, además de ser muy durables. (Zareba-Grodz *et al.*, 2004). Los recubrimientos híbridos combinan propiedades de la parte orgánica e inorgánica, los componentes inorgánicos contribuyen al incremento de la resistencia a los rayones, durabilidad y adhesión al sustrato metálico. El componente orgánico incrementa la flexibilidad y la densidad. En los recubrimientos utilizados en este proyecto derivados del proceso sol-gel la parte orgánica la compone una resina epóxica y una resina epóxica modificada con ácido abiético; la parte inorgánica está compuesta por silicio, el cual es integrado al material híbrido por medio del proceso sol-gel.

Con el propósito de determinar las características de cualquier material, es importante realizar la caracterización que permita conocer sus propiedades, a fin de conducirlo a una correcta aplicación. En el presente trabajo se realizaron diferentes caracterizaciones espectroscópicas del material mediante el uso de las técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier, FT-Raman, resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico.

A fin de evaluar los recubrimientos, se llevaron a cabo diferentes pruebas, tanto de caracterización mecánica como de evaluación electroquímica. La técnica de evaluación electroquímica utilizada fue la resistencia a la polarización. La prueba de evaluación de intemperismo acelerado fue la cámara de niebla salina. Para determinar las características mecánicas de los recubrimientos, éstos se sometieron a diferentes pruebas de dureza (gouge y scratch), adhesión y abrasión.

---

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. RESINA EPÓXICA

#### 2.1.1. Desarrollo histórico

La resina epóxica comúnmente utilizada se basa en el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Escola *et al.*, 2005), cuya síntesis fue patentada por Pierre Castan en los años 30s. Sin embargo, las resinas epóxicas fueron ofrecidas comercialmente en 1946 y ahora son utilizadas en una gran variedad de industrias (Ponce, 2007).

Las posibilidades comerciales para las resinas epóxicas fueron primero reconocidas por DeTrey Freres en Suiza y por DeVoe y Reynolds en los Estado Unidos. DeTrey Freres produjo una resina epóxica basada en bisfenol A de baja fundición que daba una composición termofija con anhídrido ftálico. Durante 1939, una resina de peso molecular alto fue producida en los Estados Unidos con bisfenol A y epíclorhidrina. Después de la segunda guerra mundial, Devoe y Reynolds patentaron una serie de resinas epóxicas entre las cuales se incluían a las resinas ésteres de resinas. En los años 40s dos compañías de Estados Unidos, Shell Chemical Company y Union Carbide Corporation al mismo tiempo iniciaron investigaciones sobre resinas epóxicas basadas en bisfenol A. En 1955, la Dow Chemical Company y Reichhold Incorporate se unieron a la patente común y empezaron a comercializar resinas epóxicas (Domínguez, 2001).

En los años 60s, CIBA Products comercializó y manufacturó resinas o-cresol novolac de glicidilos, que fueron desarrollados por Koppers Co. como polímeros resistentes a altas temperaturas. Dow ofreció resinas fenol novolac de glicidilos. Shell introdujo éteres de poliglicidilo de fenol tetrafuncional y Union Carbide desarrolló una resina de p-aminofenol de triglicidilo. La epoxidación de ácido peracético de olefinas fue desarrollado en los años 60s por Union Carbide en los Estados Unidos y por CIBA AG en Europa para estructuras cicloalifáticas. FMC Corporation desarrolló una resina epóxica basada en la epoxidación de ácido peracético de polibutadieno de bajo peso molecular, pero los productos fueron discontinuados en 1965 (Domínguez, 2001).

---

En los años 70s, Shell Chemical Company, introdujo resinas de glicidilo de bisfenol A hidrogenado, pero su comercialización fue limitada (Domínguez, 2001).

### 2.1.2. Preparación de resinas Epóxicas

Químicamente hay dos procedimientos para la preparación de las resinas epóxicas, uno de ellos consiste en epoxidar una doble ligadura. El otro, es introducir el grupo epóxico indirectamente haciendo reaccionar dos moléculas, teniendo una de ellas esa unión epóxica. Las resinas epóxicas usadas hasta ahora se basan en éste último proceso e incluyen la interacción del Bisfenol A con la epíclorhidrina en presencia de un álcali (Ponce, 2007).

Las resinas epóxicas líquidas de bajo peso molecular se preparan haciendo reaccionar el Bisfenol A con epíclorhidrina en presencia de un álcali, para dar como resultado el diglicidil éster de bisfenol A (DGEBA) (Ponce, 2007). La resina epóxica tiene la siguiente estructura:

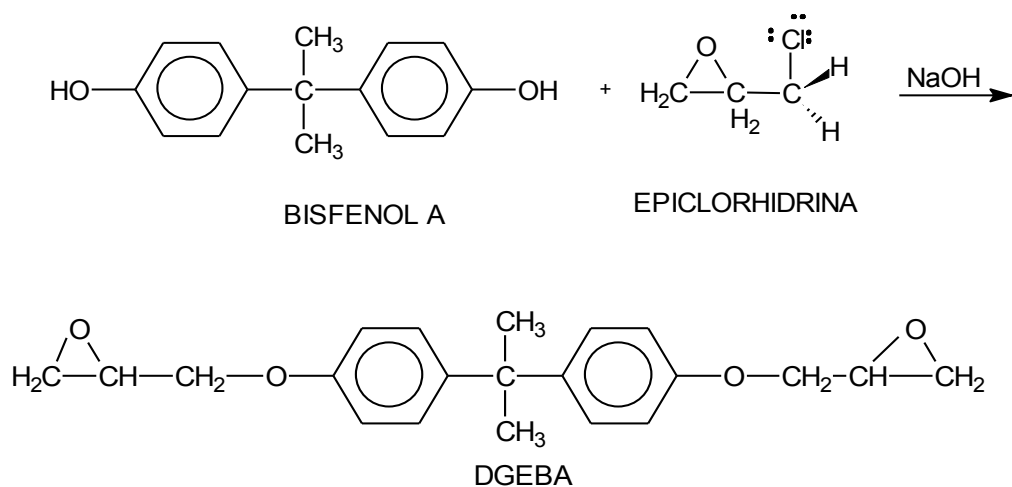


Fig. 1 Reacción entre el bisfenol A y la epíclorhidrina para la obtención del DGEBA (Domínguez, 2001).

En el primer paso de la reacción, el NaOH reacciona con el bisfenol A, para dar la sal sódica de bisfenol A. La sal tiene un oxígeno con tres pares de electrones sin compartir, por lo tanto comparte sus electrones con el átomo de hidrógeno unido al oxígeno del bisfenol A (Ponce, 2007). Fig. 2

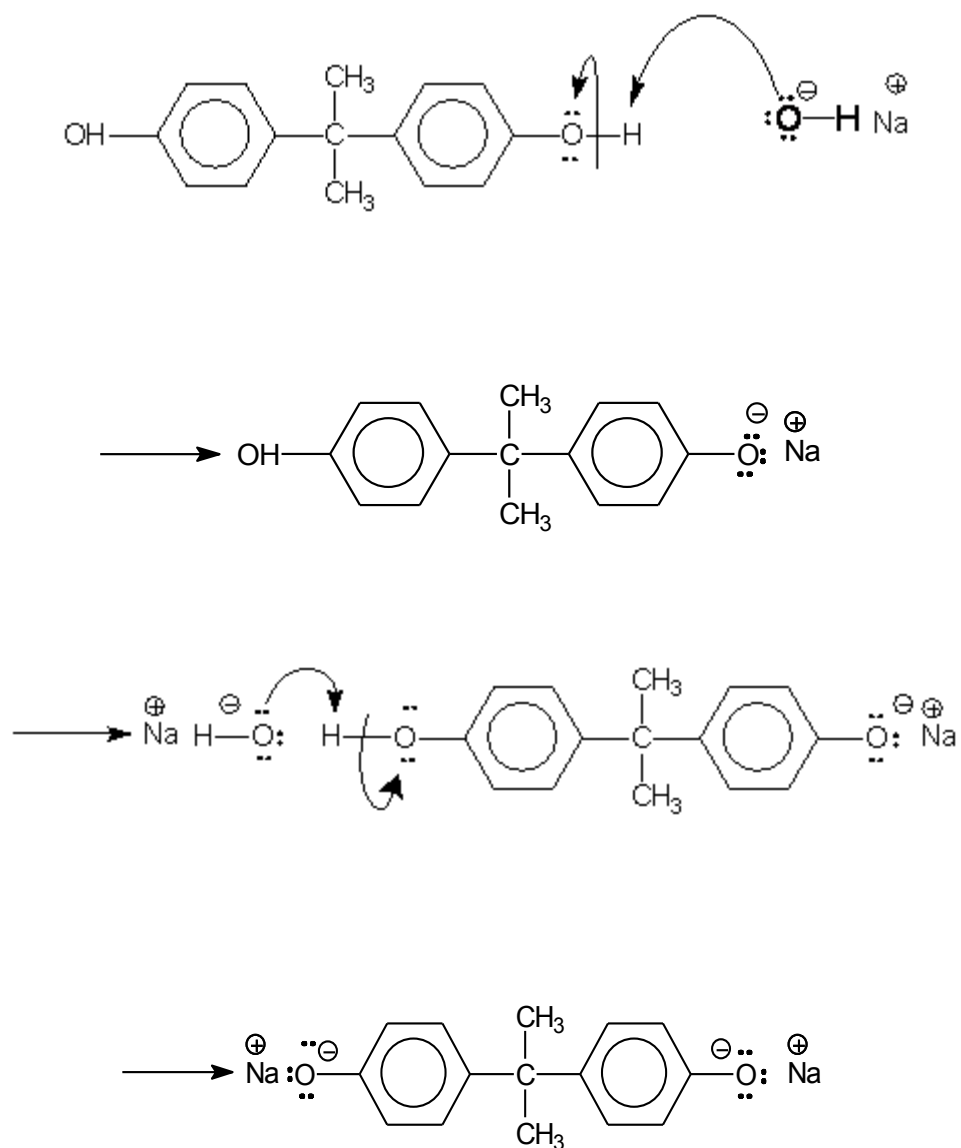


Fig. 2 Mecanismo de reacción entre el bisfenol A y el hidróxido de sodio (Domínguez, 2001).

La epiclorhidrina más cercana, encuentra un átomo de carbono que podría usar algunos electrones. Ese átomo es el carbono vecino al cloro. Se supone que debería ser el cloro el que compartiera un par de electrones con ese carbono, pero siendo tan electronegativo como es, el cloro tiende a acaparar ese par (Ponce, 2007). Fig. 3

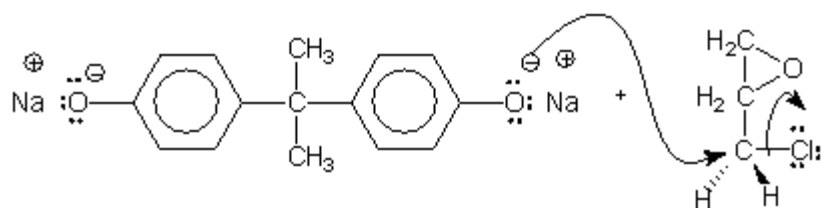


Fig. 3 Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y la epiclorhidrina (Domínguez, 2001)

El oxígeno, dona un par de sus electrones al carbono. Como el carbono sólo puede compartir cuatro pares de electrones por vez, toma el par del oxígeno, otro par deberá irse, por lo que se deshace del par que compartía con el cloro y libera a éste en forma de anión para unirse al sodio que se encuentra en forma catiónica (Ponce, 2007). Fig. 4

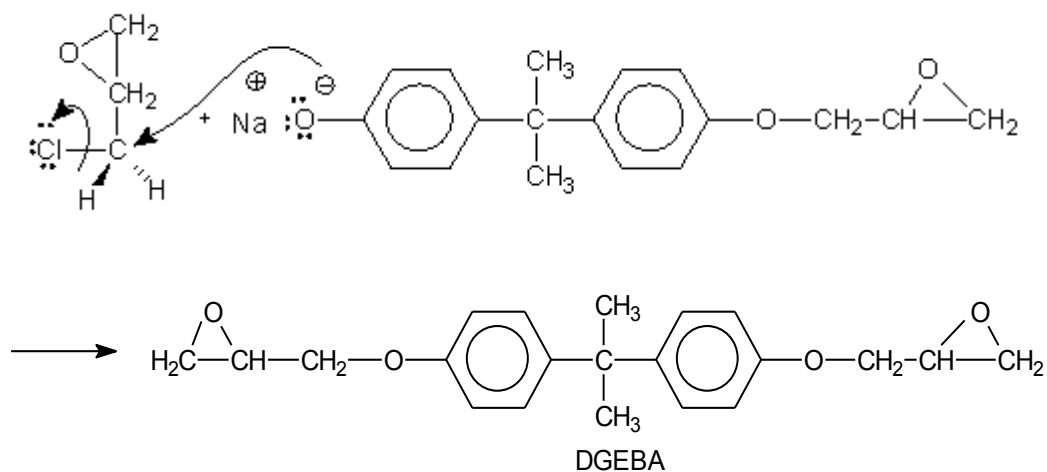


Fig. 4 Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y la epiclorhidrina para la obtención del DGEBA (Domínguez, 2001).

---

### **2.1.3. Usos de las resinas epóxicas**

Las resinas epóxicas son consideradas una de las más importantes clases de polímeros termofijos. Este tipo de resinas han sido utilizadas en varias aplicaciones como recubrimientos, adhesivos de alto rendimiento, matrices de composites, películas de barrera en el empaque de alimentos, resinas matrices en composiciones de fibra reforzada, entre otros, debido a que son fáciles de manejar y procesar (Ghaemy *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2008). Una vez curadas, las resinas epóxicas se caracterizan por tener alta resistencia química y a la corrosión, así como buenas propiedades mecánicas y térmicas (Wang *et al.*, 2009).

### **2.1.4. Resinas epóxicas modificadas**

Muchas aplicaciones requieren mejorar algunas de las propiedades de las resinas epóxicas. Con el fin de modificar estas propiedades, se han realizado investigaciones para incrementar la dureza de las resinas epóxicas mediante la introducción de partículas inorgánicas rígidas. (Sánchez-Soto *et al.*, 2007). Otra forma de modificar a las resinas epóxicas es el embeber partículas inorgánicas de tamaño nanométrico para la fabricación de resinas resistentes al empañado y rayado (Chen *et al.*, 2009). En otros trabajos, se introdujeron materiales termoplásticos como modificadores de las propiedades térmicas y mecánicas (Gahemy and Hassanpour-Shahriari, 2008). La modificación por materiales elastoméricos también son frecuentemente utilizados para mejorar las propiedades de las redes epóxicas (Thomas *et al.*, 2007). La epoxidación de resinas novolac fenólica y novolac cresol es también una forma de modificar a las resinas epóxicas y proveer una funcionalización mayor para una mejor adhesión y resistencia química (Shukla, 2006).

Las propiedades de la resina curada o modificada no sólo depende de la naturaleza de la estructura química de la resina inicial sino también de la estructura molecular de los agentes modificadores y de curado y de la estructura final de la resina epóxica (Xu *et al.*, 2007).

Se han publicado muchos trabajos sobre los estudios de mecanismos de reacción y curado de resinas epóxicas modificadas con el fin de mejorar las propiedades de las resinas

---

epóxicas de acuerdo a las características que se deseen obtener del material. Entre estos trabajos se puede citar el uso de varios agentes curantes tales como: nanotubos de carbono (Wang *et al.*, 2009), cristales líquidos (Gao *et al.*, 2008), aminas aromáticas (Ghaemy *et al.*, 2006; Gahemy and Hassanpour-Shahriari, 2008), zeolitas (Erdogan, *et al.*, 2008) y ácidos carboxílicos (Pascu *et al.*, 2008).

El conocimiento y entendimiento del mecanismo de reacción y cinética de las resinas epóxicas modificadas son esenciales para conocer y asignar las relaciones estructura-propiedades y para establecer el uso de los materiales (Thomas *et al.*, 2007; Ghaemy *et al.*, 2007).

## **2.2. MATERIALES HÍBRIDOS**

### **2.2.1. Definición**

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos no son simplemente mezclas físicas. Los híbridos son sistemas homogéneos, derivados de monómeros y componentes orgánicos e inorgánicos miscibles o bien sistemas heterogéneos (nanocompositos) donde al menos uno de los componentes domina, tendiendo un intervalo de dimensiones de algunos Å a varios nanómetros. Las propiedades de estos materiales no sólo dependen de la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, sino también de las interfaces internas entre los sistemas involucrados (Sanchez *et al.*, 2005).

(Zou, 2008) hace una aclaración sobre los términos “híbrido y “nanocompositos”, debido a que existen algunas ambigüedades para identificar si los materiales caen dentro de los materiales “nanocompositos” o no. La definición más utilizada de un material híbrido es un material que incluye dos mitades mezcladas a escala molecular. Comúnmente el término híbrido ese utiliza cuando las unidades orgánicas se forman *in situ* por el proceso sol-gel. Mientras que el uso de la palabra “nanocomposito” implica que los materiales consisten de varias fases con diferentes composiciones y al menos una fase matriz (Zou *et al.*, 2008).

---

### 2.2.2. Clasificación de los materiales híbridos

La clasificación de los materiales híbridos derivados de sol-gel depende de la naturaleza de las interfaces entre las fases orgánicas e inorgánicas (Zheludkevich *et al.*, 2005).

El grado de organización y las propiedades relativas de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos ciertamente dependen de la naturaleza química de sus componentes, pero también recae en su sinergia. Así, un punto clave para el diseño de los híbridos es modificar su naturaleza, el alcance y la accesibilidad de las fases internas. De este modo, se propone una clasificación simple basada en la naturaleza de los enlaces e interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos. La clase I corresponde a sistemas donde ambas fases intercambian sólo interacciones débiles, tales como las fuerzas de Van der Waals, enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas. En los materiales de la clase II, los componentes orgánicos e inorgánicos están unidos por enlaces químicos fuertes tales como los enlaces covalentes ó iónicos-covalentes (Mammeri *et al.*, 2005).

Los materiales clase I se obtienen normalmente por el simple mezclado en un solvente común del precursor mineral previo a la hidrólisis con moléculas orgánicas o macromoléculas. Los alcóxidos de silicio, titanio o zirconio pueden mezclarse con varios polímeros disueltos en un solvente común que guía a la formación *in situ* de minerales de relleno. Los materiales de la clase I pueden obtenerse por la formación simultánea de dos componentes, que generalmente forman redes de alta interpenetración (Mammeri *et al.*, 2005).



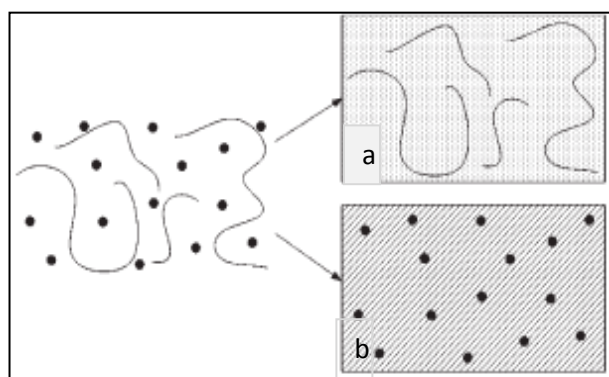


Fig. 5 Representación esquemática de los materiales híbridos clase I. En el cuadro (a), la parte orgánica queda en la parte superior del material híbrido, en el cuadro inferior (b) la parte inorgánica queda en la parte superior (Zheludkevich *et al.*, 2005).

En los materiales clase II se requiere la formación de enlaces químicos fuertes así como de precursores heterofuncionales con la fórmula general  $R'M(OR)_{n-1}$ . Los grupos OR se hidrolizan para formar la estructura inorgánica y R' representa a los grupos orgánicos, los cuales se unen al metal (M), de forma que no se eliminan después de la hidrólisis. Este enlace puede ser M-C (C, es el carbono de los grupos orgánicos) cuando la electronegatividad del metal lo permite, por ejemplo silicio y estaño. La alta ionicidad del enlace M-C cuando M es menos electronegativo (metales de transición) lo hace muy sensible a la hidrólisis y a los ataques nucleofílicos. Por lo tanto, la ruta que se utiliza para funcionalizar a los precursores de metales de transición con los enlaces M-C no puede utilizarse. Se han propuesto diferentes estrategias para superar este problema, incluyendo la funcionalización por grupos complejos o la formación de enlaces estables M-O-Si-R, conocidos como oxo-polímeros (Mammeri *et al.*, 2005).

Los grupos R' pueden no tener funciones peculiares, ellos actúan como un modificador de la red inorgánica. No obstante, estos grupos tienen una mayor importancia para la cinética de las reacciones de hidrólisis-condensación. Ellos pueden guiar a propiedades especiales como hidrofobicidad o plasticidad al producto final. R' también puede tener una función

---

activa, lo cual confiere a los materiales propiedades peculiares, tales como cromóforos para aplicaciones ópticas (Mammeri *et al.*, 2005).

R' puede tener una función polimerizable que permite la construcción de un polímero orgánico conjuntamente al oxo-polímero. En este caso, R' actúa como un formador de red. La gran mayoría de este tipo de trabajos han sido llevados a cabo con silicio combinado con polidimetilsiloxano, poli(metil)acrilato, epoxi, poliimidas y tiofeno, así como con el pirrol para nanocompositos conductores polímero-dióxido de silicio (Mammeri *et al.*, 2005).

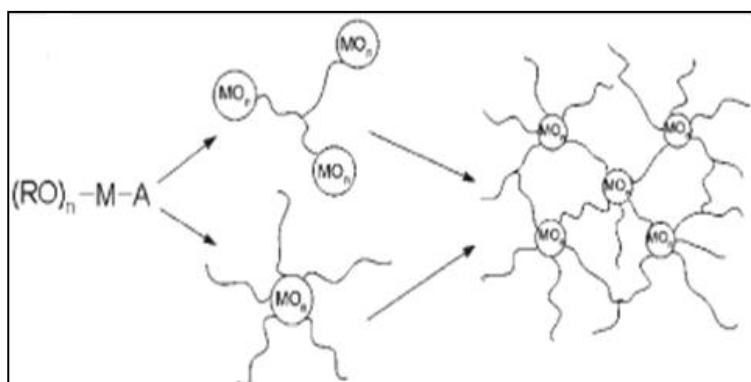


Fig. 6 Representación de los materiales híbridos clase II, en este caso, los grupos polimerizables orgánicos (A) se encuentran unidos a las nanopartículas inorgánicas (MO)<sub>n</sub> (Zheludkevich *et al.*, 2005).

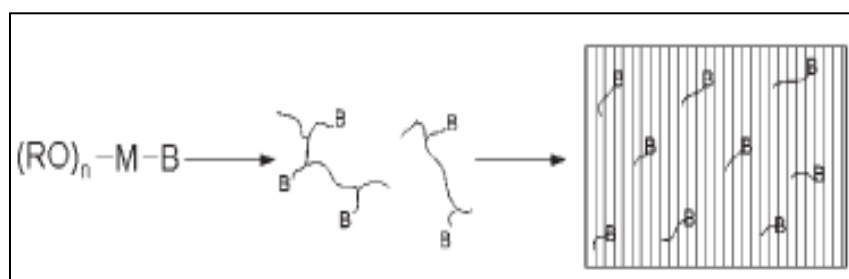


Fig. 7 Representación de los materiales híbridos clase II, en este caso, los grupos no polimerizables orgánicos (B), se unen a la fase inorgánica (Zheludkevich *et al.*, 2005).

---

## 2.3. PROCESO SOL-GEL

### 2.3.1. Inicios de la ciencia sol-gel

Muchas de las tecnologías tempranas se perdieron en los Tiempos Oscuros después de la caída del Imperio Romano y probablemente, el siguiente desarrollo significativo fue el descubrimiento del “vaso de agua” por Von Helmont en 1644, quien disolvió materiales de silicato (piedras, arena, cuarzo) en álcali y encontró que acidificando se obtenía un precipitado de sílice igual en peso que los materiales de sílice originales. En 1779, Bergman, reportó que si se utilizaba una cantidad correcta de ácido diluido, la mezcla gelaba. Este tipo de preparación de gel de sílice guió a una serie de remarcadas aplicaciones a la actual química sol-gel (Wright and Sommerdijk, 2001).

En 1832 Berthier utilizó una mezcla cúprica y sales de zirconio tratadas con amoniaco y posteriormente las calentó para producir un zirconato de cobre verde. En 1842, Ebelmen; reportó la síntesis del óxido de uranio por medio del calentamiento de hidróxido y en 1892 Von Chroustchoff calentó mezclas de geles de hidróxido de zirconio, silicio y alúmina, en un tubo sellado para obtener zirconopirofilita (Wright and Sommerdijk, 2001).

Las propiedades físicas de los coloides estuvieron bajo un intenso estudio por investigadores tales como: Becquerel, Faraday, Tyndall, Graham y Schulze; y en 1846 Ebelmen preparó los primeros alcóxidos mediante la reacción entre tetracloruro de silicio y alcohol, observando el producto gelado sobre una exposición prolongada a atmósferas con humedad relativa (Wright and Sommerdijk, 2001).

En 1876, Troost y Hautefeuille hicieron derivados hidrolizados de silicio y alcóxidos. En 1884 Grimaux hidrolizó tetrametoxisilano para preparar soles de ácido silícico e hizo coloides de óxido de hierro a partir de alcóxidos de hierro. Sin embargo, para los siguientes 50 años, estos desarrollos tuvieron poco impacto científico para el desarrollo del campo de los materiales de sol-gel. En 1923 W.A. Patrick, se convirtió en pionero en el campo de los desecantes de sol-gel, catálisis y materiales absorbentes (Wright and Sommerdijk, 2001).

---

En 1930, Geffcen y Berger de la compañía Shott, establecieron la forma de lograr un proceso de sol-gel para realizar capas de óxido sobre vidrios industriales utilizando combinaciones de precursores. Después D. Roy y R. Roy propusieron un método de preparación para fundidos más homogéneos y vidrios que usan un proceso de sol-gel. En la década de los 60's, H. Schroeder depositó recubrimientos transparentes sobre superficies de vidrios con el fin de corregir el índice de refracción utilizando butóxido de titanio. Al mismo tiempo, Dislich sintetizó vidrios de borosilicato por medio de baños de calentamiento de polvos de óxido obtenidos por medio de un proceso sol-gel a baja temperatura. Los resultados obtenidos motivaron a investigaciones sistemáticas realizadas por varios equipos de investigación y contribuyeron al desarrollo y a la popularización de la tecnología de sol-gel dentro de un corto periodo de tiempo (Dimitirev *et al.*, 2008).

De acuerdo con Dislich, el número de publicaciones de los 80's del siglo XX, muestra un crecimiento exponencial sustentable. La primera conferencia internacional sobre Vidrios y Vidrios Cerámicos obtenidos de Geles se realizó en Padova, Italia (1981). Este significativo evento marca el desarrollo actual de la ciencia del sol-gel. Las publicaciones oportunas de las conferencias internacionales de materiales son la principal fuente de nueva tecnología y el conocimiento básico y un estímulo para extender los estudios en varias direcciones (Dimitirev *et al.*, 2008).

En México, uno de los pioneros en este campo fue el Dr. Antonio Campero Celis, quien empezó formando un grupo de investigación en la ciencia sol-gel, en los años ochenta. En paralelo, otros investigadores consolidados como el Dr. Ricardo Gómez y el Dr. Pedro Bosch, aplicaron tanto en la química, como en los campos de biología y física, el proceso sol-gel. De esta manera se fueron integrando y extendiendo los primeros grupos de jóvenes investigadores entre los que destacan la Dra. Tessy López Goerne, el Dr. Víctor M. Castaño Meneses, el Dr. Fernando Rojas González, el Dr. Bokhimi, el Dr. Jesús González, el Dr. Rubén Arroyo, el Dr. Rogelio Rodríguez, el Dr. Juan Méndez Vivar, la Dra. Leticia Lomas entre otros (Ramírez-Palma, *et al.*, en prensa).

---

### **2.3.2. Química del proceso sol-gel**

Inicialmente el proceso sol-gel producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha ido mejorando y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico (De León, 2008).

El proceso sol-gel consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea de un alcóxido de metal (Al, Si, Zr, Ti, Ce), alcohol, agua, y un ácido o una base mezclados a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura de 10 a 100 °C (Hernández, 2000).

Existen tres métodos para hacer materiales amorfos y policristalinos a partir del proceso sol-gel: el método 1, comprende la gelación de una solución de polvos coloidales; el método 2, la hidrólisis y policondensación de los precursores de alcóxido o nitrato seguido por un secado hipercrítico de los geles; el método 3, es la hidrólisis y policondensación de precursores alcóxidos seguidos del envejecimiento y secado bajo condiciones atmosféricas (Hench, 2002).

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1 a 100nm. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro. El término gel abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías de acuerdo a Flory: (1) estructuras laminares bien ordenadas, (2) redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas, (3) redes de polímeros formados a través de agregaciones físicas, predominantemente

desordenadas, (4) estructuras particularmente desordenadas (Hench, 1990). A continuación se muestran las reacciones principales que se llevan a cabo en el proceso sol-gel.

1. La hidrólisis del alcóxido de metal es el reemplazo de grupos alcoxi por grupos hidroxilo:

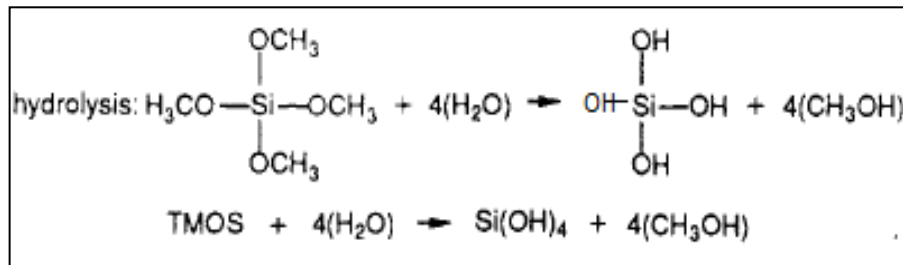


Fig. 8 Representación esquemática de la reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel (Hench, *et al.*, 1990).

2. En la condensación se elimina agua y alcohol y se producen uniones Si-O-Si, como se muestra a continuación:

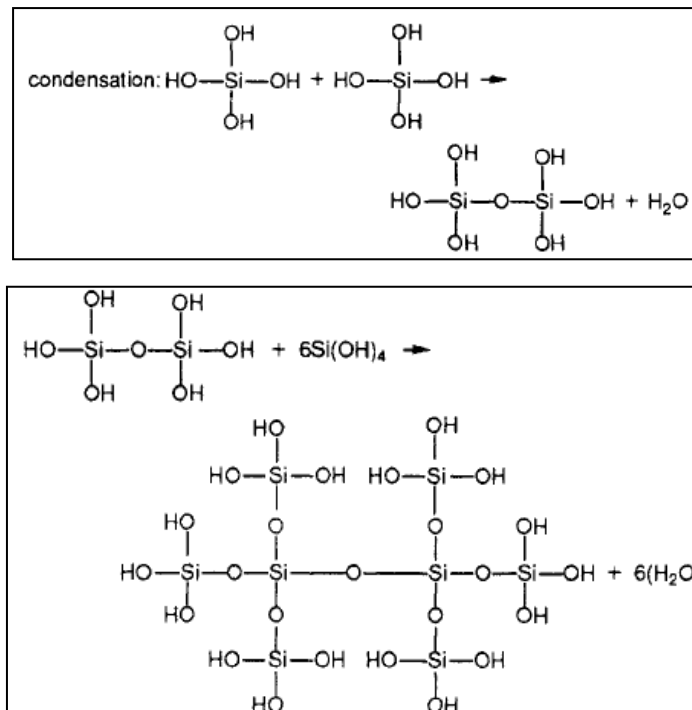


Fig. 9 Representación esquemática de la reacción de condensación (Hench *et al.*, 1990).

---

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente, pero generalmente no se llega a la formación de ácido ortosilícico,  $\text{Si(OH)}_4$ . Las constantes de velocidad de cada reacción dependen del catalizador y de su concentración, de la naturaleza del ligando en el silicio (OR, OH), del número de estos ligandos en el silicio y de la temperatura (Hench, 1990).

Una de las variables que más afectan la estructura del producto es el catalizador, ya que al utilizar un catalizador ácido se obtiene una red de cadenas fibrosas de sílice interconectadas dentro de un gel relativamente uniforme, mientras que con un catalizador básico, se obtiene un material muy poroso (Hernández P., 2000).

### **2.3.3. Ventajas y desventajas del proceso Sol-Gel**

Las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada. Este control de síntesis lleva a establecer la estructura de poro y espesor de pared de poro; por lo que se pueden predeterminar las aplicaciones a las que someterá el producto final como lo es por ejemplo: preparación de películas delgadas y recubrimientos, polvos nanocristalinos, compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta calidad, entre otras.

Esta importante peculiaridad de la tecnología de sol-gel, de controlar el mecanismo y cinética de las reacciones químicas producidas que permiten el diseño de estructuras y fases que acompañan el desarrollo de este proceso bien definido, puede monitorearse por diferentes técnicas físicas experimentales (Dimitirev *et al.*, 2008).

---

De las ventajas más importantes es que los precursores como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fácilmente de purificar (Uhlmann *et al.*, 1997).

El proceso sol- gel también presenta ciertas desventajas por ejemplo, a pesar de que su proceso es a bajas temperaturas, el costo del proceso es alto ya que los precursores son caros y de limitada escala de producción. El tiempo de consumo es largo y requiere cuidado y control del secado. Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel, explotar todas sus ventajas al máximo y aprovechar sus propiedades al máximo en diferentes aplicaciones (Zarzycki, 1997; Wright and Sommerdijk, 2001).

#### **2.3.4. El proceso sol-gel para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos.**

La tecnología sol-gel ofrece varias formas de preparar recubrimientos funcionales con diferentes propiedades. Los recubrimientos derivados del sol-gel pueden prepararse mediante procedimientos hidrolíticos y no-hidrolíticos en medios orgánicos o acuosos. La preparación de dichos materiales pueden controlarse variando parámetros que influyan en el proceso y darle propiedades diferentes al recubrimiento final. El procedimiento sol-gel es un método que permite la deposición de una película delgada de óxido a temperaturas cercanas al medio ambiente en contraste con los métodos tradicionales cerámicos. El proceso sol-gel tiene un excelente potencial para ser utilizado en la preparación de recubrimientos inorgánicos u orgánicamente modificados. El proceso sol-gel, como se mencionó anteriormente, se basa principalmente en reacciones de hidrólisis y condensación de metales alcóxidos ( $M(OR)_n$ ). Los materiales de óxido resultantes presentan estructuras que varían en el intervalo de soles de nanopartículas a geles de polímeros continuos dependiendo de la velocidad de cada una de estas reacciones y los subsecuentes pasos de secado. El estricto control de los parámetros en las reacciones del proceso sol-gel guían al diseño de nuevos materiales avanzados con propiedades interesantes para muchas aplicaciones. Se pueden obtener fácilmente materiales con diferentes composiciones en



---

forma de vidrios, fibras, polvos de cerámica y películas delgadas. La incorporación de un componente orgánico abre una gran gama de posibilidades para funcionalizar un material. La adición de moléculas cromóforas o grupos luminiscentes guía a la formación de grupos híbridos con propiedades ópticas avanzadas (Zheludkevich *et al*, 2005).

El proceso sol-gel permite la deposición de materiales tales como los híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de una solución cercana a la temperatura ambiente. Por tal motivo esta técnica se ajusta perfectamente para recubrimientos poliméricos, los cuales normalmente tiene una estabilidad térmica limitada (Mackenzie and Bescher, 2003). La incorporación de átomos inorgánicos mediante el proceso sol-gel mejoran la resistencia térmica de las resinas epóxicas. La estructura del silicio es estable a la oxidación, aunque es susceptible a algunos reacomodos a elevadas temperaturas. Las propiedades típicas del enlace Si-O son: estabilidad térmica debida a la excelente fuerza Si-O-Si y buena solidez del enlace Si-C (Mathivanan and Radhakrishna, 1997).

Las películas y recubrimientos obtenidos mediante el proceso sol-gel ofrecen una buena adhesión entre el metal y el recubrimiento, esta alta adhesión entre el recubrimiento derivado del proceso sol-gel y el sustrato se debe a la formación de enlaces covalentes Si-O-Me. Esto origina una corrosión estable metal/recubrimiento sol-gel (Zheludkevich *et al*, 2005).

Las películas o recubrimientos obtenidos a partir del proceso sol-gel muestran un gran potencial como sustitutos del cromo (Zheludkevich *et al*, 2005).

---

## 2.4 CORROSION

### 2.4.1. Definición

La corrosión es la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal y su medio ambiente, que produce un deterioro del material o de sus propiedades (During, 1997).

El término “herrumbe”, “aherrumbado” u “oxidación” se aplica a la corrosión del hierro y de las aleaciones en las que éste es el metal base (Uhling, 1979).

Existen dos formas básicas de corrosión:

- 1) La corrosión electroquímica o corrosión húmeda.
- 2) El ataque químico o corrosión seca.

La corrosión electroquímica resulta de la reacción entre una superficie del metal y un medio ambiente conductor de iones. Este tipo de corrosión puede ocurrir si el metal se encuentra en contacto con un electrolito para el transporte de corriente eléctrica. En la mayoría de los casos, la corrosión electroquímica ocurre en ambientes acuosos tales como la humedad atmosférica, la lluvia, el suelo húmedo, así como en ambientes creados por el hombre tales como el calentador de agua, el enfriador de agua, soluciones químicas, etc.

La corrosión también es posible bajo condiciones secas, principalmente a altas temperaturas en ambientes gaseosos, fundiciones, metales líquidos. Las reacciones de la corrosión seca son las reacciones químicas directas entre un metal y el medio. La corrosión en gases calientes se refiere como corrosión a alta temperatura. Aunque el medio ambiente no es conductivo, esta forma de corrosión puede verse como una corrosión electroquímica, en la cual los procesos iónicos se restringen a la superficie del metal y a las capas, productos de la corrosión. En la corrosión de sales fundidas, los mecanismos de deterioro son más variados que en la corrosión acuosa. La corrosión líquido-metal difiere fundamentalmente de las corrosiones acuosas y de fundido en que el medio está en un estado no-ionizado (During, 1997).

---

### 2.4.2. Importancia de la corrosión

En primer lugar figura el aspecto económico que comprende la reducción de las pérdidas del material que se produce por el desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, cascos de buques, estructuras marinas, etc. En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada y cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que acompaña a la producción y montaje de las estructuras metálicas, así como el ahorro de potencial humano que se emplea en diseñar y reconstruir los equipos metálicos corroídos (Orozco *et al.*, 2007).

Las pérdidas económicas se dividen en dos: 1) pérdidas directas y 2) pérdidas indirectas.

Las pérdidas directas se refieren a los costos de reponer estructuras y maquinaria corroída, o sus partes o componentes tales como tubos condensadores, silenciadores, tubos de escape, conductos y tuberías, tejados metálicos, etc. la reposición anual de varios millones de depósitos domésticos para agua caliente debido a fallos por corrosión, constituyen pérdidas directas de gran importancia. Las pérdidas directas incluyen el costo extra debido al empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión en aplicaciones donde el acero al carbono cumpliría las exigencias mecánicas, pero no sería utilizable por su insuficiente resistencia a la corrosión (Orozco *et al.*, 2007).

Las pérdidas indirectas se estiman que rebasan los costos de las pérdidas directas, como ejemplo se tiene la interrupción en la producción, el reponer una tubería corroída en una refinería de petróleo puede costar unos cientos de dólares, pero el paro de producción, como consecuencia de la avería de la tubería tiene un costo mucho mayor. De igual manera el paro de una central de energía para cambiar una caldera de vapor corroída o los tubos condensadores puede obligar a un gasto de 10 000 dólares al día para la compra de energía a otras centrales eléctricas. Otro ejemplo de pérdida directa son las pérdidas de producto, un ejemplo común es la pérdida de congelante del radiador corroído de un automóvil, las

---

pérdidas de petróleo, gas o agua que se producen a través de las tuberías corroídas, hasta localizar la avería y hacer la reparación (Orozco *et al.*, 2007).

Otro ejemplo de pérdida indirecta se da cuando una pequeña cantidad de metal, debida por la ligera corrosión de una tubería o de una instalación puede contaminar todo el producto. Ejemplo de ello es la producción del jabón, en la que las sales de cobre aceleran el proceso de arranciamiento de los jabones y acortan el tiempo que pueden permanecer almacenados (Orozco *et al.*, 2007).

### 2.4.3. Teoría de la Corrosión Electroquímica

#### 2.4.3.1. Oxidación y Reducción

La corrosión electroquímica ocurre en soluciones acuosas, en la atmósfera y en el suelo. La reacción de la corrosión es invariablemente la reacción anódica ó reacción de oxidación, en la cual un metal se disuelve mientras libera electrones como iones, por ejemplo:



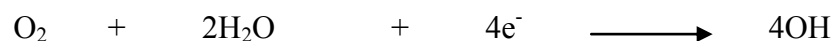
o es convertido a un compuesto sólido, tal como:



Sin embargo, estas reacciones proceden continuamente sólo si los electrones liberados son eliminados por una reacción catódica o anódica, como en la formación del hidrógeno.



La cual procede en soluciones acuosas, o por reducción del oxígeno:



---

La cual ocurre en soluciones neutras.

El sitio donde el metal se oxida, se llama ánodo, el sitio donde un componente del medio se reduce, se llama cátodo. (During, 1997)

#### **2.4.3.2.Polarización**

Si en la reacción electroquímica, uno de los electrodos se bloquea por la acumulación de los productos de reacción, se produce un estado de polarización y el proceso de corrosión de detiene. La corrosión se reanuda después de la despolarización del ánodo o cátodo.

La deposición de productos de corrosión sobre el ánodo, es por ejemplo el óxido ferroso. Esta capa puede arrastrarse o disolverse por un fuerte flujo o reducirse por el cambio de pH, lo cual se conoce como: despolarización

En la formación del gas hidrógeno en el cátodo en un medio ácido, el suministro de oxígeno remueve la película de hidrógeno por reacción con el agua. Aquí también, el flujo puede arrastrar las burbujas de hidrógeno: despolarización.

#### **2.4.3.3.Velocidad de Corrosión**

Un factor determinante en la aparición de la corrosión es la velocidad de corrosión. En las reacciones electroquímicas, la velocidad de corrosión generalmente se expresa por medio de la Ley de Faraday, como una densidad de corriente  $I_{corr}t$ .

$$I_{corr}t = \frac{nFw}{M}$$

Donde:

$I_{corr}$  = densidad de corriente se expresa en amperes,

t = tiempo en segundos en el cual ha fluido la corriente

nF = número de coulombs (C) requeridos para convertir 1mol de metal a un producto de corrosión.

---

$n$  = es el número de electrones que participan en la reacción de disociación del metal.

$F$  = constante de Faraday (96480 C/mol)

$M$  = peso molecular del metal en gramos

$w$  = masa del metal corroído en gramos

La velocidad de reacción depende de varios factores, tales como: la naturaleza de las reacciones precedentes, la concentración y suministro de los reactivos y la formación de los productos de corrosión. La velocidad de corrosión, se representa en diagramas de polarización, en los cuales las densidades de corriente de las reacciones se grafican contra el potencial.

$$\begin{array}{l} \text{En } E_{\text{corr}}: \\ I_{\text{ox}} = I_{\text{red}} \\ I_{\text{ox}} + I_{\text{red}} = 0 \\ I_{\text{corr}} + I_{\text{ox}} = I_{\text{red}} \end{array}$$

Donde  $E_{\text{corr}}$  es el potencial de corrosión

$I_{\text{ox}}$  = es la corrientes de oxidación

$I_{\text{red}}$  = es la corriente de reducción

$I_{\text{corr}}$  = es la corriente de corrosión

Debido a que el flujo de corriente neto es cero, la corriente de corrosión no puede medirse directamente.

Si el electrodo corroído sale fuera del estado de equilibrio, empezará a fluir una corriente neta. Utilizando un potencióstato, se puede alcanzar determinar el potencial y la densidad de corriente asociada a un electrodo. El sistema de dos electrodos utilizado para el potencial de corrosión se amplía a un sistema de tres electrodos. El tercer electrodo necesita permitir el paso de la corriente a través del electrodo que vaya a corroerse. De esta forma se establece una relación potencial/corriente, a lo cual se le conoce como curva de polarización o curva  $I/E$  (Durning, 1997).

---

#### 2.4.4. Tipos de Corrosión

La clasificación de la corrosión electroquímica es de alguna forma arbitraria. La clasificación más común de acuerdo a Fontana y Green se deriva en ocho formas:

1. Corrosión uniforme o general
2. Corrosión galvánica o bimetalica
3. Corrosión por grietas
4. Corrosión por picadura
5. Corrosión Intergranular
6. Corrosión lixiviación
7. Corrosión por impacto (corrosión por erosión, pinzamiento, corrosión por cavitación y corrosión por desgaste)
8. Corrosión por estrés (incluye la corrosión por fatiga)

##### *1. Corrosión Uniforme*

La corrosión uniforme, se conoce también como corrosión general y toma lugar sobre toda la superficie del metal. Esto debido a las reacciones anódica y catódica que son uniformemente divididas sobre la superficie (Fig. 10).

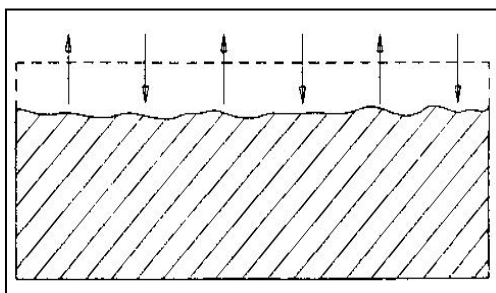


Fig.10 Corrosión uniforme (During, 1997).

##### *Corrosión Localizada*

En la corrosión localizada, el ataque está más ubicado. La esencia de la corrosión localizada es que fija sitios anódicos sobre la superficie que pueden ser indicativos del lugar donde la

reacción de oxidación domina, rodeada de una zona catódica, donde la reacción de reducción toma lugar (Fig. 11).

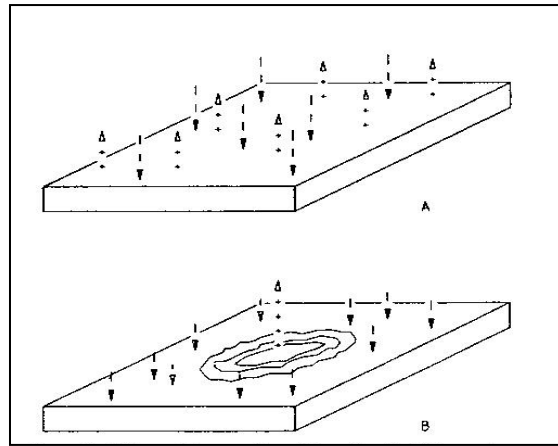


Fig. 11 Diferencia entre corrosión uniforme (A) y localizada (B) (During, 1997).

## 2. Corrosión Galvánica

La unión de dos metales con potenciales diferentes en una solución electrolítica conductora da como resultado un ataque acelerado al metal anódico y reduce el ataque al metal catódico. Esta forma de corrosión galvánica se conoce como corrosión de contacto o bimetalica.

En la corrosión galvánica, toda la superficie del metal se vuelve anódica debido al contacto con otro metal más noble. En el ánodo (el metal no-noble) se lleva a cabo la reacción de metal bivalente M:



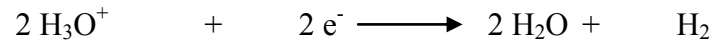
En el cátodo (metal noble) en un medio aireado, neutro o alcalino, la reducción del oxígeno toma lugar de acuerdo a la siguiente reacción:



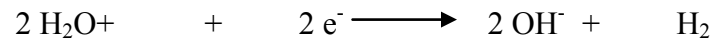


---

En ciertos casos, especialmente en medios ácidos o en la ausencia de oxígeno, la reacción catódica puede continuar, liberando hidrógeno:



o, en un medio neutro:



La combinación de dos metales creará un potencial. El metal noble, con el potencial de corrosión más negativo, guiará a una velocidad de corrosión más alta en el metal activo (el menos noble) Fig.12.

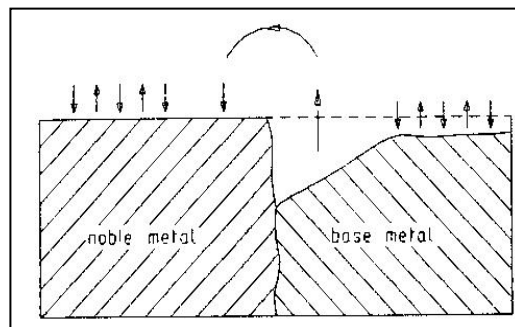


Fig. 12 Corrosión galvánica o bimetálica (Daring, 1997).

### 3. *Corrosión por grietas:*

La corrosión por grietas es una forma de corrosión en la cual los metales activos-pasivos son particularmente sensibles. La corrosión por grietas puede ocurrir por debajo de productos de corrosión y otros depósitos, cuando ocurre este fenómeno se le conoce como corrosión bajo depósito. La presencia de los iones cloruros es apropiada para la corrosión por grietas. La grieta debe estar suficientemente ancha para admitir humedad y suficientemente angosta para asegurar un medio estable: Fig. 13.

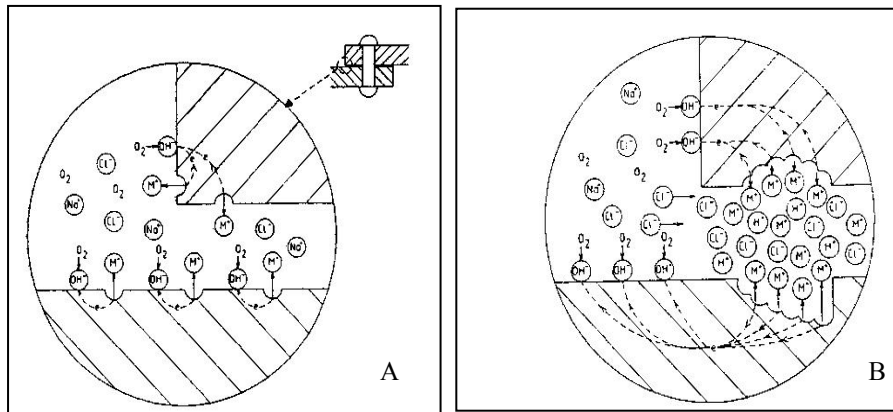


Fig. 13 Fase inicial (A) y final (B) de la corrosión por grietas (During, 1997).

Se toman como ejemplo dos placas de metal (M), las cuales se remachan juntas y se colocan en agua de mar aireada (pH=7).

La serie de reacciones consiste en la disolución del metal M y la reducción del oxígeno a iones hidróxido da como resultado el siguiente mecanismo de reacciones:

Oxidación:

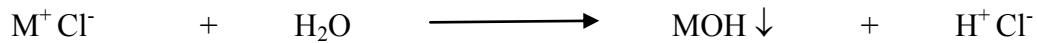


Reducción:



Inicialmente, estas reacciones ocurren sobre toda la superficie, también dentro de la grieta. Después de algún tiempo, el oxígeno dentro de la grieta se habrá consumido debido a la ausencia de flujo. El proceso de disolución del metal M, sin embargo, continúa dentro de la grieta. Esto resulta en una solución cargada positivamente, a través de la cual los iones del cloruro migran dentro de la grieta.

La concentración del cloruro de metal dentro de la grieta se incrementa. Estos cloruros de metal se hidrolizan en el agua y forman como producto un hidróxido insoluble y un ácido:



#### 4. Corrosión por Picadura

La corrosión por picadura es una forma peligrosa de corrosión localizada, capaz de causar hoyos. La corrosión por picadura es difícil de observar debido a los pequeños diámetros de las picaduras y también debido a que son por lo regular cubiertas por los productos de corrosión (Fig. 14).

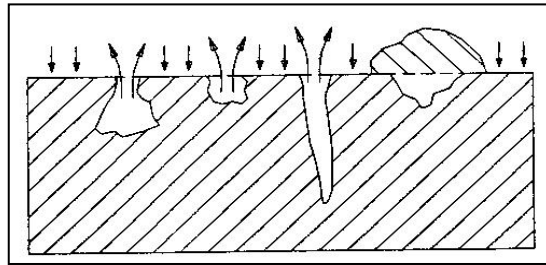


Fig. 14 Corrosión por picadura (During, 1997).

Existen dos tipos de corrosión por picadura que pueden distinguirse, llamados:

- Picadura causada por haluros (generalmente picaduras de cloro en el acero inoxidable) y
- Picadura de acero al bajo carbón causada por el ataque del oxígeno.

La corrosión por picadura causada por el cloro es un proceso auto catalítico. Dentro de la picadura, el metal M se disuelve permitiendo a los iones cloruro migrar a la carga positiva de la grieta. El cloruro de metal resultante se hidroliza y forma un hidróxido insoluble y ácido clorhídrico. Fuera de la grieta, el oxígeno reacciona para hidroxilarse, estas reacciones son las mismas que se llevan a cabo en la corrosión por grietas. La corrosión por grietas es una forma especial de picadura.

El medio que contiene cloruro tiene un gran efecto de picadura. Especialmente el acero inoxidable y otros metales pasivos tales como el níquel, el titanio y el aluminio son sensibles a la corrosión por picadura debido a los iones haluros. Los iones penetran dentro

---

de la piel protectora de óxido e impiden la recuperación de los sitios dañados en la zona atacada.

El mecanismo del ataque del oxígeno al acero al bajo carbón se da por las pequeñas diferencias en la estructura en la superficie del acero, debidas a las pequeñas cantidades de carbón, tratamiento de calor o deformación mecánica. Estas diferencias permiten la formación de pequeños sitios anódicos y catódicos que producen una corrosión uniforme.

En un medio neutro a ligeramente alcalino rico en oxígeno, pueden ocurrir las siguientes reacciones:

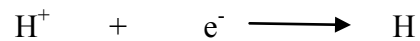
En el ánodo,

Oxidación:



En el cátodo,

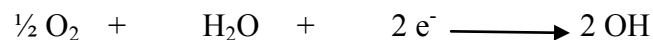
La formación de hidrógeno:



Despolarización:



Reducción de oxígeno:



La formación del hidróxido sobre toda la superficie del acero:



---

Una oxidación adicional:



$2 \text{Fe(OH)}_3$  puede reaccionar y dar como resultado  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 5. *Corrosión Intergranular*

Todos los metales están contruidos de pequeños cristales o granos, la superficie de un grano está a otra superficie de grano y de ahí que se forman fronteras de grano. Bajo ciertas condiciones, pequeñas áreas cerca de las fronteras de grano pueden volverse más reactivas (debido a que son más anódicas) que la mayoría de los granos.

La corrosión puede penetrar el metal vía las fronteras de grano, por lo cual se le conoce como corrosión intergranular (o intercrystalina). La corrosión intergranular puede disminuir la solidez de las construcciones, por la formación de una estructura en la cual los granos han desaparecido (Fig. 15).

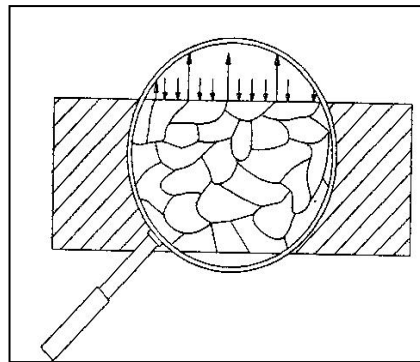


Fig. 15 Corrosión intergranular (During, 1997)

---

## 6. *Lixiviación selectiva*

En este tipo de corrosión se elimina un elemento en particular de una aleación debido a la aparición de la corrosión. En muchos casos, la corrosión no es visible, aunque puede ocurrir la perforación o fractura debido a la reducción de fuerza. En este proceso, el componente más activo de una aleación entrará selectivamente dentro de la solución, mientras que el metal noble permanecerá como un poro y una masa mecánicamente débil (Fig. 16).

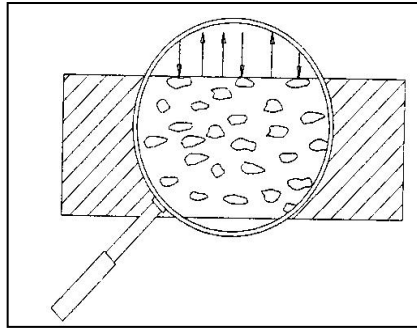


Fig. 16 Corrosión por lixiviación (During, 1997).

El ejemplo mejor conocido es la deszincificación del latón, la cual ocurre especialmente bajo depósitos de suciedad. Hay dos formas de deszincificación: 1) uniforme (deszincificación tipo-capas) y 2) localizada (deszincificación tipo-tapón). La última de éstas es la más severa.

## 7. *Corrosión por Impacto*

Hay diferentes formas de corrosión por impacto: corrosión por erosión, corrosión por pinzamiento, corrosión por cavitación y corrosión desgaste.

### a) Corrosión por erosión

La corrosión por erosión consiste en la aceleración ó incremento en el ataque a un metal por diferencias en la velocidad de un fluido corrosivo y la superficie del metal. La corrosión por erosión resulta de una turbulencia violenta en un sitio en particular debido a una alteración en el flujo patrón.

---

El metal se elimina de la superficie en forma de iones disueltos o productos de corrosión dimensionalmente estables. La corrosión por erosión puede ocurrir fácilmente en el caso de metales suaves o donde la capa de protección de la capa de protección ha sido dañada. La corrosión por erosión ocurre en forma de corrosión general intensificada. Las partículas solidas ó burbujas de aire en los líquidos son particularmente destructivas en el proceso de corrosión-erosión.

b) Corrosión por pinzamiento

Este tipo de corrosión puede ocurrir cuando el vapor húmedo cambia de dirección. El impacto de las gotas de agua causa una corrosión de erosión severa en forma de picaduras.

c) Corrosión por cavitación

Este tipo de corrosión se debe a la formación e implosión de burbujas de gas de un líquido cercano a la superficie del metal. Este puede dañar una película protectora, guiando el ataque a la superficie del metal.

d) Corrosión por desgaste

Este tipo de corrosión ocurre cuando dos superficies se encuentran en mutuo contacto, las cuales son sometidas a pequeños movimientos periódicos. Esto manifiesta por sí mismo picaduras alrededor. Existen dos teorías sobre el mecanismo de corrosión por desgaste. La primera teoría, supone la formación de micro soldaduras en los puntos de contacto, en las cuales, las vibraciones causan un rompimiento. De acuerdo a la segunda teoría, la fricción por calentamiento provoca una capa de óxido, la cual se descompone subsecuentemente.

**8. Agrietamiento debido a la Corrosión por estrés y corrosión por fatiga**

Hay dos formas de corrosión en las cuales hay un agrietamiento en el metal. Las grietas se forman penetrando hacia el interior del sustrato o de forma perpendicular a la superficie, esto provoca una interacción entre el metal, su medio ambiente y una carga mecánica. El agrietamiento debido a la corrosión por estrés se forma por una tensión que actúa en la superficie. La corrosión por estrés ocurre en formas, intergranular y transgranular.

---

Los ejemplos mejor conocidos son: el agrietamiento en el acero al bajo carbón por la corrosión por estrés debida a sustancias caústicas; el agrietamiento en las aleaciones de cobre por la corrosión por estrés debida al amoniaco y el agrietamiento en el acero inoxidable debida a la corrosión por estrés debida a los cloruros (Fig. 17).

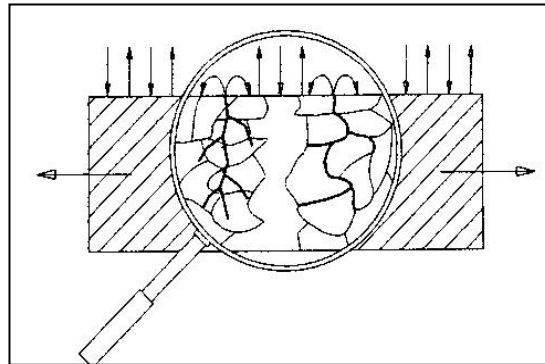


Fig. 17 Corrosión por estrés (During, 1997).

En la corrosión por fatiga, la carga es cíclica en lugar de estática. La resistencia a la fatiga se reduce debido un medio corrosivo. Cuando ocurre la fractura, la superficie de la fractura se divide en dos partes; la primera con una superficie áspera y la segunda con una parte lisa cubierta por productos de corrosión. Al contrario de la corrosión por estrés, la corrosión por fatiga no va acompañada por una grieta en forma de rama y ocurre principalmente en forma transgranular (Fig. 18).

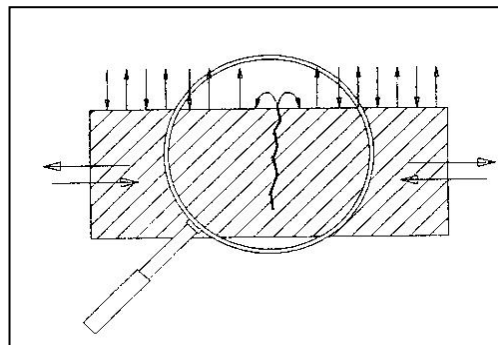


Fig. 18 Corrosión por Fatiga (During, 1997).



---

### 2.4.5. Control de la Corrosión

Existen cinco métodos primarios de control para la prevención de la corrosión, entre los cuales se encuentran:

#### 1. Selección de materiales

Cada metal y aleación tiene un comportamiento único e inherente ante la corrosión que se ve reflejado en la posición que toma en la serie electroquímica de metales o en una serie galvánica (Orozco *et al.*, 2007). La selección del material no sólo se determina por la resistencia a la corrosión, sino también por las propiedades mecánicas y consideraciones económicas (Orozco *et al.*, 2007).

#### 2. Recubrimientos

Los recubrimientos proporcionan y minimizan los efectos ocasionados por la corrosión. Un ejemplo de este sistema es el acero galvanizado, en el que el recubrimiento de zinc se corroe preferentemente y protege al acero (Orozco *et al.*, 2007).

#### 3. Inhibidores

Así como algunas especies químicas (las sales, por ejemplo) causan corrosión, otras especies químicas la inhiben como los cromatos, silicatos y aminas orgánicas. En el caso de las aminas orgánicas, el inhibidor es adsorbido sobre los sitios anódicos y catódicos y anula la corriente de corrosión (Orozco *et al.*, 2007).

#### 4. Protección catódica

Es una técnica destinada a controlar la corrosión de un metal haciéndolo trabajar como el cátodo de una celda electroquímica; esto se logra poniendo en contacto el metal a proteger con otro que tenga menor resistencia a la corrosión y que actúe como ánodo de la celda. De esta manera se previene la corrosión o disolución del metal (Orozco *et al.*, 2007).

---

## 5. Diseño

La aplicación de principios de diseño puede eliminar muchos problemas de corrosión y reduce el tiempo y costo asociados con el mantenimiento y reparación. La corrosión ocurre frecuentemente en espacios pequeños o resquicios en los que el medio corrosivo empieza a ser más agresivo (Orozco R. *et al.*, 2007).

### 2.4.6. Recubrimientos

El término se emplea para indicar el depósito de algún material sobre la superficie de otro, comúnmente con el propósito de proporcionar a la superficie cubierta alguna característica que el material no posee.

El efecto del recubrimiento sobre el material al que se aplica el sustrato, es el de proporcionar algún tipo de aislamiento, de protección o el de agregar una propiedad superficial o interfacial, sin alterar las propiedades del material cubierto (Estévez, 2002).

#### 2.4.6.1. Tipos de recubrimientos

Existen tres tipos de recubrimientos como medios de control de la corrosión, de los cuales nos enfocaremos especialmente a los orgánicos, híbridos e inorgánicos.

##### 1. *Orgánicos:*

Son aquellos que se aplican en forma líquida sobre una superficie y después de secarse dan como resulta una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas o simplemente evaporación del solvente. Ejemplos: pinturas, lacas, esmaltes y barnices (Alcántara, 1998).

##### 1.1. Recubrimientos Orgánicos Epóxicos:

Los recubrimientos epóxicos entrecruzados químicamente, se componen de dos partes, la primera consiste de la resina epóxica, pigmentos y algunos solventes y la segunda es el agente de curado. Las dos partes se mezclan inmediatamente antes de la aplicación y en el

---

curado se desarrolla la estructura de la macromolécula. Las propiedades del recubrimiento epóxico se encuentran influenciadas por el peso molecular y por el tipo de agente de curado utilizado para llevar a cabo el entrecruzamiento. La resina epóxica más utilizada en la industria es la del tipo glicidil éter, particularmente la que proviene del bisfenol A y la epiclorhidrina (Daring, 1997).

La reacción de entrecruzamiento entre la resina y el agente de curado es una copolimerización. La reacción ocurre principalmente a través de los anillos epóxicos y los grupos hidroxilos que se encuentran en la mitad de la cadena. El agente de curado normalmente es una amina o poliamida. Existen una gran variedad de agentes de curado que pueden utilizarse, como mercaptanos, anhídridos, resinas fenólicas y resinas fenol-formaldehído, sin embargo los agente de curados más comunes son las poliaminas y las poliamidas.

Las poliaminas, por ejemplo, dietilentriamina, hidroxietil dietilen triamina, bis-hidroxi dietilen triamina, son moléculas relativamente pequeñas con un bajo peso molecular comparado al de las resinas epóxicas. Como consecuencia, cuando reaccionan, guían a la formación de un entrecruzamiento fuerte y altamente resistente a la humedad y a los agentes químicos. Sin embargo, durante la reacción de entrecruzamiento, si queda amina sin reaccionar, sale fuera de la película entrecruzada a la superficie y desarrolla la llamada amina roja, la cual deja una ligera coloración sobre la superficie del recubrimiento.

Cuando reaccionan las poliamidas, el entrecruzamiento da como resultado una película con una mejor flexibilidad, brillo, excelente resistencia al agua y excelente resistencia química.

## 2. *Híbridos:*

La aplicación de estos materiales sobre diferentes substratos aún se encuentra en estudio. Sin embargo, algunas de sus propiedades son: buena resistencia a la corrosión, son químicamente inertes, tienen excelente adhesión a los metales, alta flexibilidad y durabilidad (Zareba-Grodz *et al.*, 2004).

---

## 2.1. Recubrimientos Híbridos derivados el proceso sol-gel:

### *Características:*

Los recubrimientos híbridos combinan propiedades de la parte orgánica e inorgánica. Los componentes inorgánicos contribuyen al incremento de la resistencia a los rayones, a la durabilidad y a la adhesión al sustrato metálico. El componente orgánico incrementa la flexibilidad y la densidad (Zheludkevich, *et al.*, 2005), (Zandi-zand *et al.*, 2005), (Zareba-Grodz *et al.*, 2004).

### *Aplicación y curado:*

Para la aplicación de este tipo de recubrimientos se emplean diferentes técnicas, tales como inmersión, por aerosol y sping coating. La técnica de inmersión y spinning, pueden utilizarse sólo para la deposición sobre superficies planas (Zheludkevich, *et al.*, 2005), (Zandi-zand *et al.*, 2005), (Zareba-Grodz *et al.*, 2004).

Otra importante etapa en la deposición de las películas es el secado, existen diferentes formas de secar los recubrimientos. El primer tipo de tratamiento de post-deposición es el uso de altas temperaturas. Durante este proceso, el recubrimiento del sustrato se calienta a altas temperaturas, alrededor de 900 °C en aire. Ocurren diferentes procesos durante el calentamiento de los recubrimientos de sol-gel: la evaporación del solvente y una policondensación continúa a temperaturas de 100-200 °C, la descomposición de los compuestos orgánicos y el colapso de pequeños poros en un intervalo de 300 a 500°C. El colapso de grandes poros ocurre después de calentar las películas de cerámica derivadas del sol gel alrededor de 700-900 °C. Sin embargo, la velocidad de calentamiento es un factor importante, el cual puede influir significativamente en las propiedades estructurales y de protección contra la corrosión (Zheludkevich, *et al.*, 2005), (Zandi-zand *et al.*, 2005), (Zareba-Grodz *et al.*, 2004).

Un factor importante es la estabilidad del sol sintetizado. El envejecimiento del sol guía a mayores condensaciones y entrecruzamientos entre las moléculas del polímero. De ahí que el envejecimiento influye significativamente en las propiedades del recubrimiento. Los

soles envejecidos guían a la formación de estructuras más porosas durante el secado del recubrimiento, debido a la formación de una red de gel más fuerte. Sin embargo, la incorporación de metales alcóxidos al sistema sol-gel causa la formación de geles con una porosidad menor que puede mejorar las propiedades del recubrimiento preparado a partir de sistemas sol-gel (Zheludkevich, *et al.*, 2005), (Zandi-zand *et al.*, 2005), (Zareba-Grodz *et al.*, 2004).

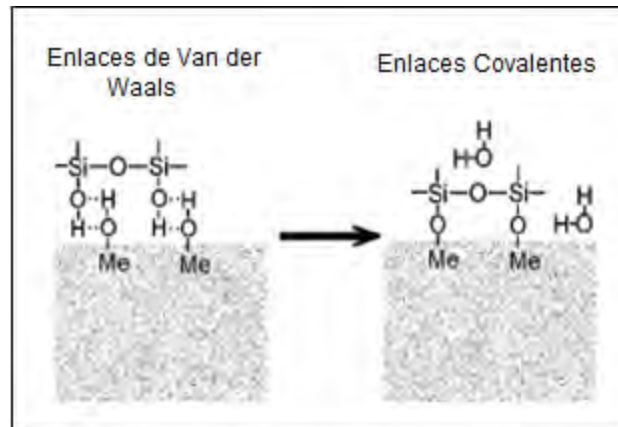


Fig. 19 Representación esquemática de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película sol-gel base silicio (Zheludkevich *et al.*, 2005).

Ejemplo de este tipo de recubrimientos (Fig. 19) son las películas derivadas del proceso sol-gel de las resinas epoxi-silicio sobre aleaciones de aluminio 2025-T3, las cuales mostraron una excelente barrera contra la corrosión y una mejora en la protección bajo pruebas de intemperismo acelerado. Otro ejemplo (Fig. 20) son los recubrimientos híbridos epoxi-zirconia, que también presentan buenas propiedades como barrera para las aleaciones de aluminio. La adición de componentes epoxi o vinilos a soles de silicio pueden disminuir la velocidad de corrosión por picadura de la aleación de AA 2024-T3, debido a la eliminación de ranuras y al incremento de la flexibilidad del recubrimiento (Zheludkevich *et al.*, 2005).

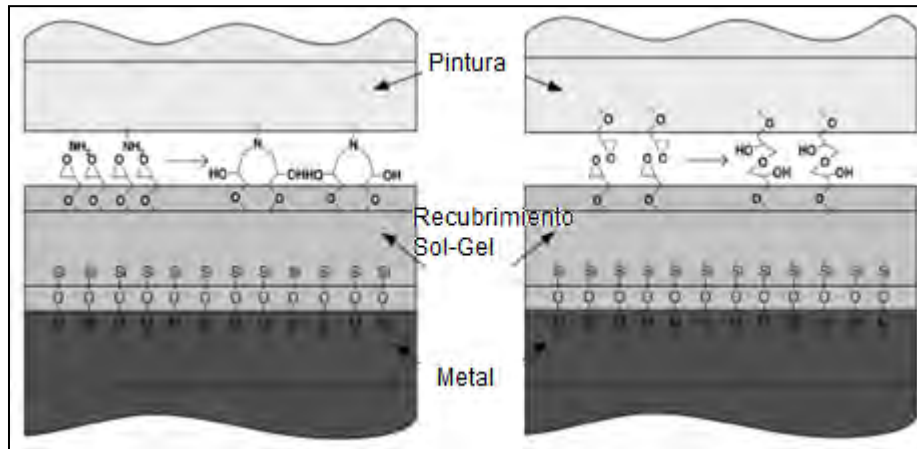


Fig. 20 Representación esquemática de la compatibilidad de diferentes sistemas de pinturas con un recubrimiento híbrido sol-gel epoxi-funcionalizado (Zheludkevich *et al.*, 2005).

### 3. *Inorgánicos:*

Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos, los cuales incluyen cromatos, óxidos o recubrimientos anodizados. Los recubrimientos pueden ser formados sobre superficies de Fe, acero, Al, Mg, Cd y Zn (Alcántara, 1998).

---

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo General

Evaluar el desempeño de los recubrimientos epóxicos e híbridos sobre placas de acero de bajo carbón y cobre con el fin de determinar el material más resistente a la corrosión.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Ⓒ Realizar la síntesis y caracterización de la resina epóxica (RE) y resina epóxica funcionalizada (REF).
- Ⓒ Realizar la síntesis del material híbrido, con RE y REF vía el proceso sol-gel.
- Ⓒ Caracterizar a las resinas (RE y REF) y a los materiales híbridos (RE-SiO<sub>2</sub> y REF-SiO<sub>2</sub>) mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), FT-Raman y resonancia magnética nuclear (RMN) con el fin de poder determinar la estructura final de las moléculas, así como determinar la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) y su estabilidad térmica de materiales por medio del análisis termogravimétrico (TGA).
- Ⓒ Realizar el recubrimiento de las placas metálicas de Cu y acero de bajo carbón con los materiales híbridos (REF-SiO<sub>2</sub> y RE-SiO<sub>2</sub>) y con la resinas epóxica y la resina epóxica funcionalizada (RE y REF).
- Ⓒ Llevar a cabo la caracterización mecánica de los recubrimientos por medio de la prueba de medición del contenido de materia volátil y no-volátil, dureza, adherencia y abrasión para poder determinar las características del material.

- 
- Ⓢ Realizar los ensayos electroquímicos de curvas de polarización y la prueba de cámara de niebla salina, para poder determinar la velocidad de corrosión de los materiales y el desprendimiento del material a un tiempo determinado respectivamente.
  
  - Ⓢ A partir de los resultados obtenidos, determinar los recubrimientos con mayor resistencia a la corrosión.



---

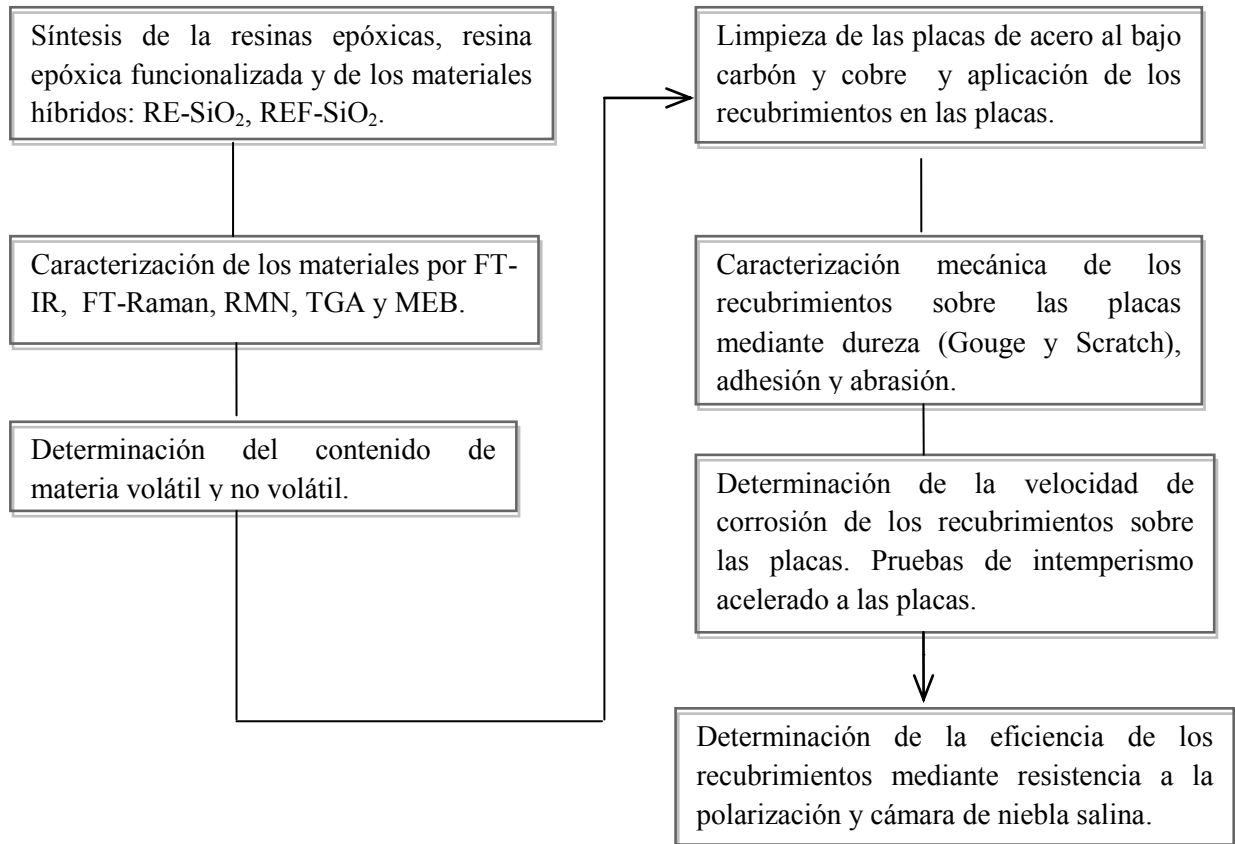
#### **4. HIPÓTESIS**

Debido a que los materiales híbridos son materiales compuestos que combinan las propiedades de las fases orgánicas e inorgánicas, estos tendrán menor velocidad de corrosión en la prueba electroquímica (resistencia a la polarización) y soportarán más tiempo sin ser afectados a la prueba de intemperismo acelerado (cámara de niebla salina) en ambos substratos.

---

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Metodología



### 5.2 Síntesis de la resina epóxica

#### a) Material

Matraz de tres bocas, matraz Erlenmeyer, termómetro (-10 °C a 200 °C), 2 tapones esmerilados, 1 tapón para termómetro, agitador magnético, 2 condensadores, 2 mangueras de látex, mantilla de calentamiento, parrilla de agitación magnética, soporte universal, pinzas de tres dedos.



---

b) Reactivos

Bisfenol A, Sigma Aldrich al 97%.

Epiclorhidrina, Sigma Aldrich al 99%.

Solución de hidróxido de sodio al 1.6%, como agente catalizador.

c) Procedimiento

La síntesis se llevó a cabo haciendo reaccionar 0.5 mol de bisfenol A y 5.4 mol de epiclorhidrina, y como catalizador de la reacción, 2.5mol de NaOH al 1.16%, el cual se incorporó a la reacción gota a gota.

La reacción se llevó a cabo en reflujo por 2 h, controlando la temperatura en un intervalo de 100-120 °C con agitación constante. Posteriormente, se destiló el agua y exceso de epiclorhidrina. El agua es producto de la reacción del hidróxido de sodio con el bisfenol A. (De León, 2008)

### 5.3 Síntesis de la resina epóxica modificada

a) Material

Matraz de tres bocas, matraz Erlenmeyer, termómetro (-10 °C a 200 °C), 2 tapones esmerilados, 1 tapón para termómetro, agitador magnético, 2 condensadores, 2 mangueras de látex, mantilla de calentamiento, parrilla de agitación magnética, soporte universal, pinzas de tres dedos.

b) Reactivos

Bisfenol A, Sigma Aldrich al 97%.

Epiclorhidrina, Sigma Aldrich al 99%.

Solución de hidróxido de sodio al 1.6%, como agente catalizador.

Ácido abiético, J.T. Baker al 75 %.

---

c) Procedimiento

La síntesis se llevó a cabo haciendo reaccionar 0.5 mol de bisfenol A y 5.4 mol de epiclorhidrina, y como catalizador de la reacción, 1.25 mol de NaOH al 1.16%, el cual se incorporó a la reacción gota a gota.

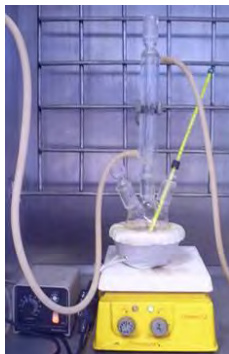
La reacción se llevó a cabo en reflujo por 1 h, controlando la temperatura en un intervalo de 100-120 °C con agitación constante. Posteriormente, se incorpora 0.16 mol de ácido abiético (agente modificante de la resina epóxica) y se mantiene 1 h más en el sistema de reflujo (Hernández-Padrón G., *et al.* en prensa).

### 5.4 Síntesis de los materiales híbridos

#### 5.4.1. Resina Epóxica-SiO<sub>2</sub> (H1)

a) Material

Matraz de tres bocas, matraz Erlenmeyer, termómetro (-10 °C a 200 °C), 1 tapón esmerilado, 1 tapón para termómetro, agitador magnético, 1 condensador, 2 mangueras de látex, mantilla de calentamiento, parrilla de agitación magnética, soporte universal, pinzas de tres dedos.



b) Reactivos

Resina epóxica

Etanol

TEOS (tetraetilortosilicato), Sigma Aldrich al 98%

---

c) Procedimiento

El material híbrido 1 se preparó mezclando la mezcla A y B, se adicionó lentamente la mezcla C y se puso en reflujo por 1h (Proceso sol-gel).

Mezcla A: 5ml de resina epóxica con 10ml de etanol.

Mezcla B: 5ml de etanol con 5ml de TEOS (tetraetilortosilicato).

Mezcla C: 2ml de agua y 5ml de etanol.

De estas relaciones se obtienen cerca de 20ml de producto.

#### 5.4.2. Síntesis de la resina epóxica modificada- SiO<sub>2</sub> (H2)

a) Material

Matraz de tres bocas, matraz erlenmeyer, termómetro (-10 °C a 200 °C), 1 tapón esmerilado, 1 tapón para termómetro, agitador magnético, 1 condensador, 2 mangueras de látex, mantilla de calentamiento, parrilla de agitación magnética, soporte universal, pinzas de tres dedos.

b) Reactivos

Resina epóxica modificada.

Etanol.

TEOS (tetraetilortosilicato), Sigma Aldrich al 98%.

c) Procedimiento

El material híbrido 1 se preparó mezclando la mezcla A y B, se adicionó lentamente la mezcla C y se puso en reflujo por 1h (Proceso sol-gel).

Mezcla A: 5ml de resina epóxica modificada con 10ml de etanol.

Mezcla B: 5ml de etanol con 5ml de TEOS (tetraetilortosilicato).

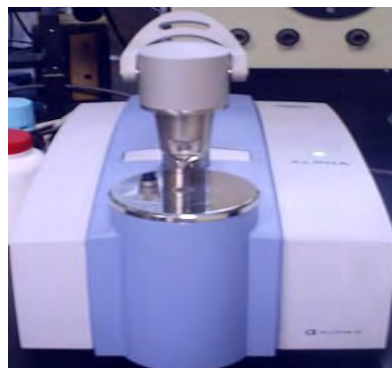
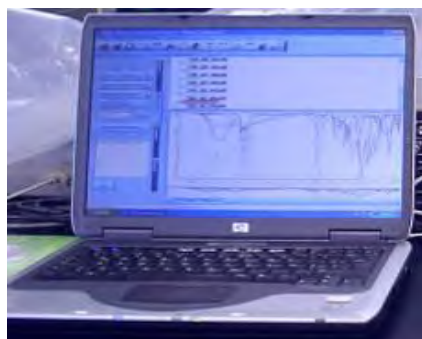
Mezcla C: 2ml de agua y 5ml de etanol.

De estas relaciones se obtienen cerca de 20ml de producto.

---

### 5.5 Caracterización por FT-IR

Se caracterizaron por FT-IR los materiales RE, REF, H1 y H2. El análisis se llevó a cabo en un equipo marca Bruker, modelo Alpha-T, las muestras no requirieron de preparación alguna.



### 5.6 Caracterización por FT-Raman

La caracterización por FT-Raman de los materiales RE, REF, H1 y H2 se llevó a cabo en un equipo marca Nicolet, modelo 910, con un láser Ar-He de 1064 nm y 100 barridos. Las muestras se secaron a 140 °C y se disolvieron en etanol.

### 5.7 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización por RMN de los materiales RE, REF, H1 y H2 se llevó a cabo en un equipo marca VARIAN 500 MHz, las muestra de RE y REF se analizaron en forma líquida y se disolvieron en cloroformo para el análisis de  $H^1$  y  $C^{13}$ , para el caso de los materiales híbridos, primero se analizaron bajo las mismas condiciones que las resinas epóxicas, sin embargo debido a que el disolvente no era adecuado, se secaron a 140°C por una hora y se disolvieron en tolueno, lo que permitió tener espectros más definidos de  $H^1$  y  $C^{13}$ .



---

### **5.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La caracterización por MEB de los materiales RE, REF, H1 y H2 así como de los recubrimientos RE+curante, REF+curante, H1 y H2 sobre las placas de acero y cobre, se llevó a cabo en un equipo JEOL, modelo JSM 5200, las muestras se secaron a 140°C y se montaron en portamuestras de cobre.

Previo a la colocación de la muestra sobre los porta muestras, éstos se limpiaron con acetona por un tiempo de 5 minutos en un baño ultrasónico, marca Branson, modelo 3210. Una vez limpios, se procedió a colocar los materiales, fijándolos con una cinta de carbono y se recubrieron las muestras con un baño de oro durante cuatro ciclos por 5 minutos en un equipo Sputter Coater, EMS, modelo S550.



### **5.9 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)**

Los análisis fueron llevados a cabo con un equipo Dupont, modelo 951 con un atmósfera de nitrógeno a 100 ml /min y una velocidad de 10 K/min.

### **5.10 Limpieza y recubrimiento de las placas de acero de bajo carbón y cobre**

El material utilizado para colocar los diferentes recubrimientos fueron placas de acero al bajo carbón y placas de cobre de 70 x 120 x 5 mm.

---

### 5.10.1 Limpieza

La limpieza de las placas se llevó a cabo mediante la técnica de sand-blast cleaning. Este proceso de limpieza consiste en impactar óxido de aluminio a presión sobre la superficie de las placas, lo cual permite la remoción de la capa de laminación, óxidos y otras impurezas que no pertenecen al material, así como la rugosidad en las placas.

Posteriormente, las placas se sumergieron en acetona y se mantuvieron en baño sónico por 15 minutos para eliminar rastros de polvo y cualquier tipo de grasa sobre la superficie a recubrir y se secaron con aire caliente. Finalmente se colocaron en un desecador para eliminar la humedad residual.

### 5.10.2 Aplicación del recubrimiento

#### a) Preparación de los recubrimientos de resinas epóxicas

Las resinas epóxicas y la resina epóxica modificada se mezclaron en una proporción 5:1 con un agente de curado HY956 de la marca Ciba-Geigy, se aplicó dicha mezcla sobre las placas y se metieron a la estufa por una hora a 140°C para su curado. Posteriormente se dejaron a temperatura ambiente por 7 días antes de llevar a cabo las pruebas de evaluación.

#### b) Preparación de los recubrimientos de materiales híbridos

Los materiales híbridos se aplicaron directamente sobre las placas sin necesidad del agente de curado. El material se aplicó con brocha y se metieron a la estufa a 140 °C por 48 h para que secan. Se dejaron 7 días a temperatura ambiente antes de realizarse las pruebas de evaluación.

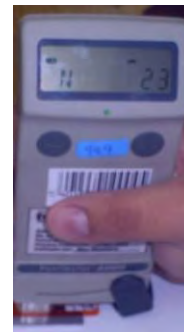
## 5.11 Medición del espesor del recubrimiento

La medición del espesor de los recubrimientos se llevó a cabo mediante el uso de un equipo Positector modelo 6000, serie 30022, al cual se le realizó la verificación correspondiente mediante el uso de tres placas calibradas con espesores de 22.9µm, 50.5µm y 76.2µm. Se



---

tomaron cinco mediciones de espesor en cada placa a la cual se le llevaron a cabo las pruebas, se reportará únicamente el espesor del recubrimiento.



### 5.12 Contenido de materia volátil y no volátil

La determinación del contenido volátil se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D-2369-07, Standard test method for volatile content of coatings.

El cálculo de porcentaje de materia volátil, ( $V_A$ ) en los recubrimientos líquidos, se determinó de la siguiente manera.

$$\% \text{ Materia volátil } (V_A) = 100 - [ ((W_2 - W_1) / S_A) \times 100 ]$$

Donde:

$V_A$  = % de volátiles (primera determinación).

$W_1$  = peso del contenedor.

$W_2$  = peso del contenedor y el espécimen después del calentamiento.

---

$S_A$  = peso del espécimen.

$V_B$  = % de volátiles (determinación en duplicado, calculado de la misma manera que  $V_A$ ).

El cálculo para determinar el porcentaje de materia no volátil,  $N$ , en el recubrimiento se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ de materia no volátil (N)} = (N_A + N_B) / 2$$

Donde:

$$N_A = 100 - V_A.$$

$$N_B = 100 - V_B.$$

$N_A$ , representa la primera determinación y  $N_B$ , representa el la determinación por duplicado.

### **5.13 Dureza**

Para realizar la prueba de dureza en las placas de acero al bajo carbón y cobre, se tomó como referencia la norma ASTM D 3363-05, Standard test method for film hardness by pencil test.

Las pruebas se realizaron por triplicado sobre los recubrimientos secos. Para realizar la evaluación de la dureza en los recubrimientos se utilizó como referencia la escala de dureza que indica la misma norma.

Se reportará la dureza del lápiz (Dureza Gouge) que no haya cortado a la película en una longitud de al menos 3mm (1/8 in) y la dureza del lápiz que no haya causado ruptura o rayones sobre el recubrimiento (Dureza Scratch).

A continuación se presenta la tabla utilizada como referencia para la evaluación.

---

**Tabla No. 1 Escala de dureza (ASTM D 3363-05)**

6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H
más suave (softer)							Más duro (harder)						

#### **5.14 Adhesión**

Para determinar la prueba de adhesión de los recubrimientos en las placas de acero al bajo carbón y cobre se tomó como referencia la norma ASTM D 3359-02, Standard test method for measuring adhesion by tape test, método B, el cual es un método más adecuado para uso en el laboratorio.

Las pruebas se realizaron por triplicado sobre los recubrimientos secos. Por norma, los cortes de las placas, deben de llevarse a cabo de la siguiente manera:

Para recubrimientos que tengan un espesor de película seca hasta de 50  $\mu\text{m}$  los cortes deben estar espaciados 1 mm y deben hacerse 11 cortes, para recubrimientos con espesor de película seca entre 50  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$ , los espacios entre los cortes deben ser de 2 mm y deben hacerse 6 cortes.

En este proyecto, los recubrimientos híbridos presentaron espesores promedios de 23  $\mu\text{m}$  por lo cual se le hicieron 11 cortes a las placas, espaciados 1 mm. En los recubrimientos de las resinas epóxicas los cortes fueron de 6, con un espacio entre ellos de 2 mm ya que el espesor promedio de estas placas fue de 82  $\mu\text{m}$ .

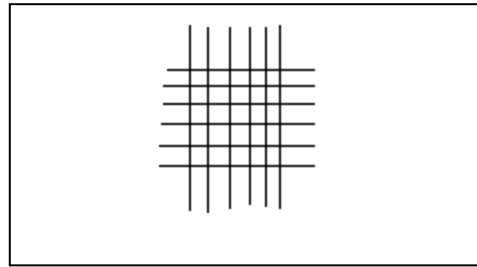
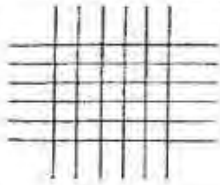
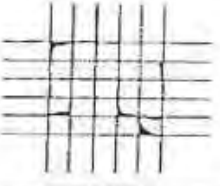
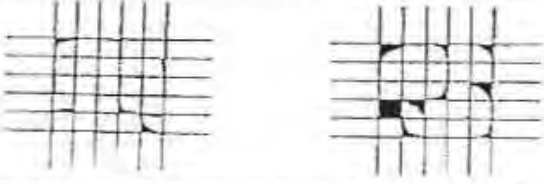
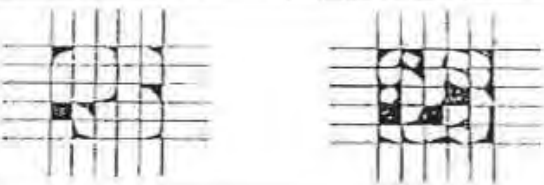
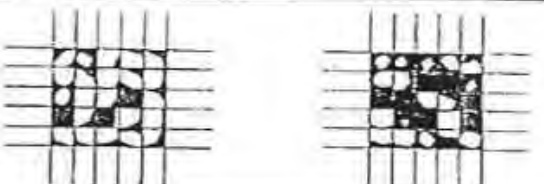
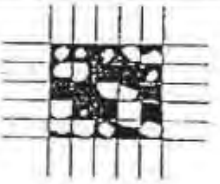


Fig. 21 Representación esquemática de los cortes realizados a las placas de acero al bajo carbón y cobre

Para realizar la evaluación de la adherencia en los recubrimientos se utilizó como referencia la clasificación que indica la norma. A continuación se presenta la tabla utilizada como referencia para la evaluación.

**Tabla No. 2 Clasificación de los resultados de adhesión (ASTM D 3359-02)**

CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

---

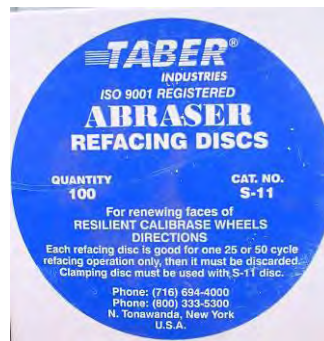
### 5.15 Abrasión

Para medir la prueba de abrasión de los recubrimientos en las placas de acero al bajo carbón y cobre, se tomó como referencia la norma ASTM D 4060-07, Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by Taber abraser.

Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo de abrasión, marca TABER Industries, modelo 5050 abraser. Las pruebas se realizaron bajo condiciones de humedad relativa de 57% y a una temperatura de 23 °C.

Las pruebas se realizaron por triplicado y sobre los recubrimientos curados. De acuerdo a la norma, se reportaron los índices de desgaste y la pérdida de peso de los recubrimientos sobre los sustratos de acero al bajo carbón y cobre.

Para la verificación del equipo se utilizó el tipo de rueda CS-10 y se montó una carga de 1000g por rueda, los ciclos utilizados fueron 50.



Para la realización de la prueba de abrasión se decidió someter a los cuatro tipos de recubrimientos a las mismas condiciones. El tipo de rueda abrasiva fue S-11. La carga aplicada por brazo fue de 500 g y el número de ciclos registrados fue de 100.

Los cálculos necesarios para el reporte de cada uno de los parámetros que pide la norma se muestran a continuación.

---

Para el índice de desgaste, se realizó el cálculo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I = \frac{(A - B)1000}{C}$$

Donde:

$I$  = índice de desgaste.

$A$  = peso del espécimen a prueba antes de ser sometido a la prueba de abrasión, mg.

$B$  = peso del espécimen a prueba después de la prueba de abrasión, mg.

$C$  = número de ciclos de abrasión registrados.

Para determinar la pérdida de peso, se utilizó la siguiente ecuación:

$$L = A - B$$

Donde:

$L$  = pérdida de peso

$A$  = peso del espécimen a prueba antes de ser sometido a la prueba de abrasión, mg.

$B$  = peso del espécimen a prueba después de la prueba de abrasión, mg.

### 5.16 Intemperismo Acelerado

a) Las pruebas se realizaron bajo la norma ASTM B-117-07a Standard practice for salt spray (fog) apparatus. El equipo en el cual se realizaron las pruebas fue Q-FOG Cyclic Corrosion Tester 1100. La solución utilizada fue de NaCl 5%, como lo indica la norma. La temperatura fue de 35° y la humedad > 95%.



Se evaluó el tiempo en que tarda en presentarse el primer signo de corrosión sobre las placas, registrándose el número de horas para cada recubrimiento aplicado a cada placa.

b) Mediante la norma ASTM D 1654-05, Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, se evaluó el desprendimiento de los recubrimientos sobre los sustratos después de haber sido sometidos por 96 h a la prueba de intemperismo acelerado.

Como lo indica la norma, a cada una de las placas de acero al bajo carbón y de cobre cubiertas con cada uno de los recubrimientos se les hizo un trazo, a partir del cual se miden los desprendimientos máximos y mínimos de recubrimiento después de haber sido sometidos a la cámara de niebla salina por 96 h. Los valores obtenidos se clasifican de acuerdo a la distancia que se obtiene a partir del trazo hacia el desprendimiento del recubrimiento y se clasifican de acuerdo a la tabla de evaluación de la norma (Tabla No. 3).

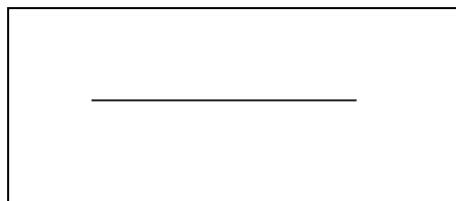


Fig. 22 Representación esquemática del trazo sobre una placa cubierta.

**Tabla No. 3. Desprendimiento promedio representativo a partir del trazo (ASTM D 1645-05)**

Millimetres	Inches (Approximate)	Rating Number
Zero	0	10
Over 0 to 0.5	0 to 1/64	9
Over 0.5 to 1.0	1/64 to 1/32	8
Over 1.0 to 2.0	1/32 to 1/16	7
Over 2.0 to 3.0	1/16 to 1/8	6
Over 3.0 to 5.0	1/8 to 3/16	5
Over 5.0 to 7.0	3/16 to 1/4	4
Over 7.0 to 10.0	1/4 to 3/8	3
Over 10.0 to 13.0	3/8 to 1/2	2
Over 13.0 to 16.0	1/2 to 5/8	1
Over 16.0 to more	5/8 to more	0
Over 16.0 to more	5/8 to more	0



---

### 5.17 Resistencia a la Polarización

La prueba se realizó bajo la norma ASTM G59-97, Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

Mediante esta técnica se obtiene una gráfica corriente/voltaje, normalmente una línea recta, la tangente inversa de esta recta es proporcional la velocidad de corrosión.

El equipo con el cual se realizaron las pruebas fue un potenciostato Gill AC Serial no 777.

El barrido para obtener el potencial de corrosión de las muestras fue de  $\pm 50$  mV con una velocidad de barrido de 10 mV / min.

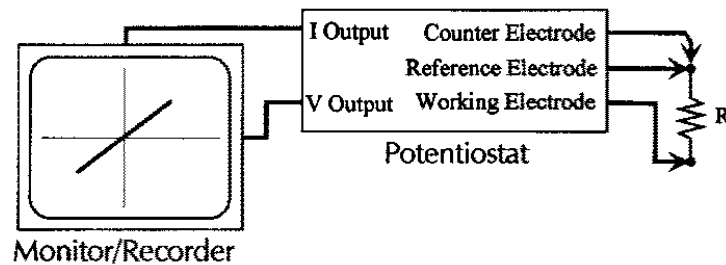


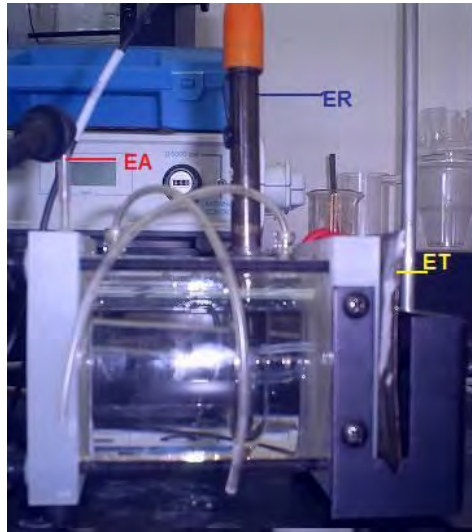
Fig. 23 Diseño del dispositivo para la prueba de resistencia a la polarización (ASTM G59-97).

#### a) Arreglo de la celda

La celda que se utilizó para hacer las mediciones de la resistencia a la polarización se compone de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgCl<sub>2</sub> (calomel) saturado, el electrodo auxiliar fue una barra de grafito y como electrodo de trabajo se utilizaron las placas de acero al bajo carbón y cobre. El área de exposición en la cual se llevo a cabo la prueba fue de 1 cm<sup>2</sup>.

---

Los datos obtenidos fueron procesados mediante un software ACM Instruments serial No. 777, versión 4.2.4. por medio del cual se obtuvo la velocidad de corrosión, la intensidad de corrosión y el potencial de corrosión.



**EA** = electrodo auxiliar  
**ER**=electrodo de referencia  
**ET** = Electrodo de trabajo

#### b) Cálculos de la velocidad de Corrosión

Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión, se muestran a continuación:

$$\text{Velocidad de corrosión/año} = \frac{\text{factor del metal} * i_{\text{corr}}}{1000}$$

$i_{\text{corr}}$  se calcula de la siguiente manera:

Ecuación de Stern-Geary

$$i_{\text{corr}} (\text{A/m}^2) = \frac{b_a * b_c}{2.3 * R_p * (b_a + b_c)}$$

Donde:

$i_{\text{corr}}$  = intensidad de corrosión.

---

ba = es la pendiente de Tafel anódica en volts.

bc = es la pendiente de Tafel catódica en volts.

Rp = es la resistencia de la velocidad de polarización en  $\Omega/m^2$ .

Si,  $B = \frac{(ba * bc)}{(2.3 (ba + bc))}$  entonces:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

El factor del metal se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Factor del metal} = \frac{t * K}{\rho}$$

Donde:

t (segundos en un año) =  $365.2422454 * 24 * 60 * 60 = 31\,556\,930$  segundos

$\rho$  = es la densidad del metal en  $g/m^3$

K = es el equivalente electroquímico en g/Coulombs

K se calcula de la siguiente manera:

$$K = \frac{\% \text{ atómico del elemento} * \text{el peso atómico del elemento}}{96487 * \text{valencia del elemento}}$$

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Las resinas epóxicas (RE y REF) y los materiales híbridos (H1 y H2) fueron analizados mediante la técnica de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales presentes en cada uno de los materiales.

A continuación se muestra el espectro de infrarrojo de los materiales.

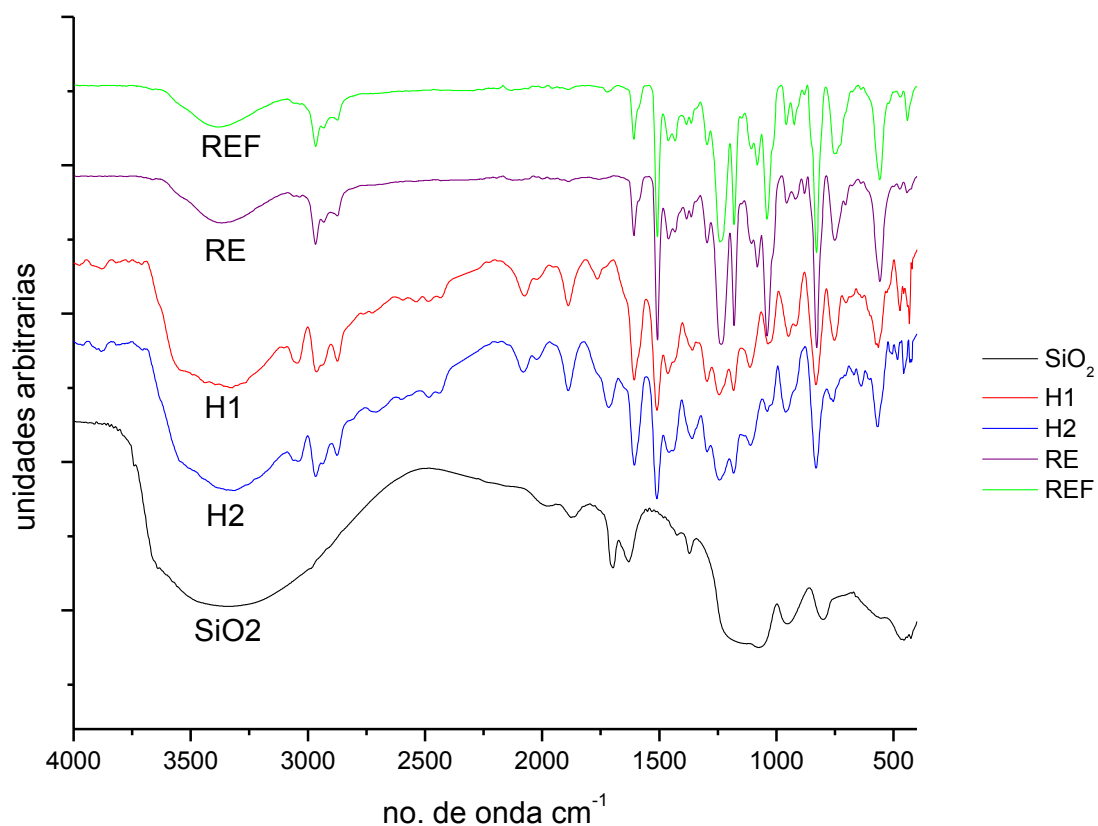


Fig. 24 Espectros de FT-IR de la resina epóxica, la resina epóxica funcionalizada y de los híbridos H1 y H2 en un intervalo de 4000 a 500cm<sup>-1</sup>.

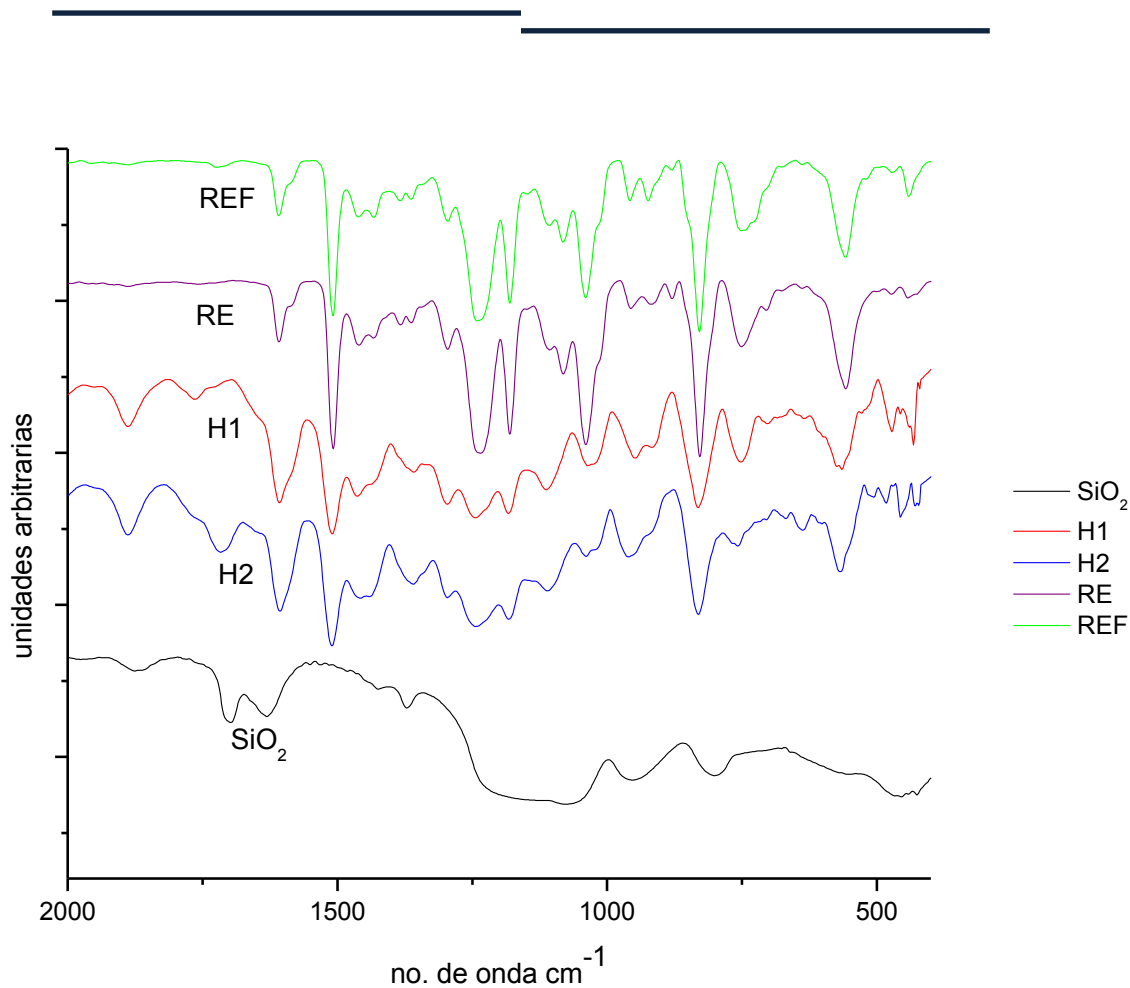


Fig. 25 Espectros de FT-IR de la resina epóxica, la resina epóxica funcionalizada y de los híbridos H1 y H2, en un intervalo de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .

### Análisis de FT-IR

#### *Resina Epóxica*

Los picos más importantes del espectro de la resina epóxica es el que representa al anillo oxirano a  $915\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $3386\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al alcohol secundario resultado de la abertura del anillo epóxico por la sal de bisfenol A. El pico a  $2920\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de los grupos  $-\text{CH}_2-$ . La molécula del DGEBA se caracteriza por tres picos a  $1250$ ,  $1038$  y  $950\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $1250\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del carbono aromático-oxígeno del bisfenol, mientras que la banda a  $1038\text{ cm}^{-1}$  resulta del enlace alifático carbono-oxígeno ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). El pico a  $1381\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al carbono dimetil sustituido unido a los bencenos del bisfenol A. Las bandas a  $1510\text{ cm}^{-1}$  y  $833\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los

grupos-fenil, mientras que a  $950\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo éter epóxico (Karayannidou *et al.*, 2006; De León, 2008)

A continuación se muestra un modelo atómico que ilustra a la molécula de la resina epóxica con las bandas de asignación de infrarrojo. Fig. 26

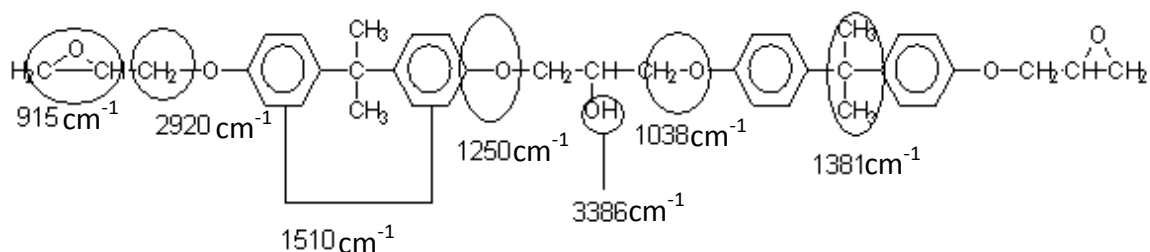


Fig. 26 Estructura molecular de la resina epóxica y su asignación de bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### *Resina Epóxica Funcionalizada*

Las bandas de infrarrojo de la resina epóxica funcionalizada tiene bandas similares a las de la resina epóxica, sin embargo existen algunos desplazamientos por las interacciones de los átomos con el ácido abiético. El pico a  $3410\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al alcohol secundario resultado de la abertura del anillo epóxico por la sal de bisfenol A. El pico a  $1698\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de grupos carboxílicos ( $\text{C}=\text{O}$ ). El pico a  $1242\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del carbono aromático-oxígeno del bisfenol. El pico a  $1381\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al carbono alifático fenil- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Las bandas a  $1510\text{ cm}^{-1}$  y  $833\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos-fenil. El pico a  $1383\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al carbono  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  y el pico a  $828\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las dobles ligaduras conjugadas del ácido abiético (Karayannidou *et al.*, 2006; De León, 2008)

A continuación se muestra un modelo atómico que ilustra a la molécula de la resina epóxica funcionalizada con ácido abiético con las bandas de asignación de infrarrojo. Fig. 27

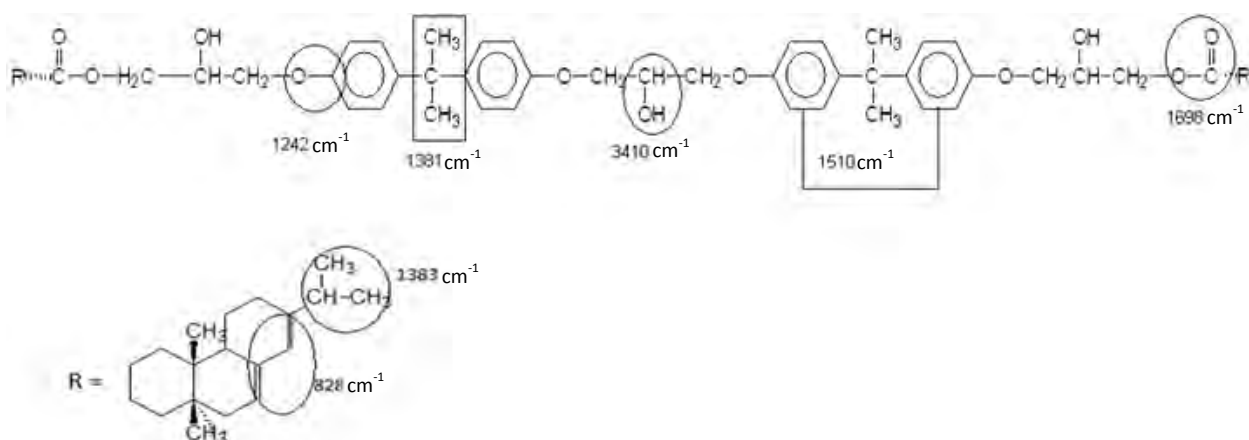


Fig. 27 Estructura molecular de la resina epóxica funcionalizada con ácido abiético y su asignación de bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### Híbrido 1

Con respecto al espectro del material híbrido 1, se puede observar la banda en 808 y 1104  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Si-O-Si. La presencia de la banda a 468  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye al grupo O-Si-O. La banda de 915  $\text{cm}^{-1}$  de los anillos epóxicos en las resinas epóxica disminuye de intensidad debido a la abertura de los anillos oxiranos para convertirse en alcoholes, lo cual se corrobora porque ya hay un incremento de intensidad en el intervalo de 3000 a 3800  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la presencia de los grupos hidroxí. (De León, 2008; Phanasgaonkar and Raja, 2009).

A continuación se muestra una representación del material híbrido 1. Fig. 28





---

El espectro del silicio puro muestra una banda a  $796\text{ cm}^{-1}$  y  $1104\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a las vibraciones simétricas de los átomos de oxígeno y asimétricas respectivamente del Si-O-Si. La señal a  $959\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al grupo Si-OH, mientras que la banda que se encuentra en el intervalo de  $3000\text{ a }3800\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la presencia de grupos hidroxilo (Hernández-Padrón *et al.*, 2003).

A continuación se muestra una representación del  $\text{SiO}_2$ . Fig. 30

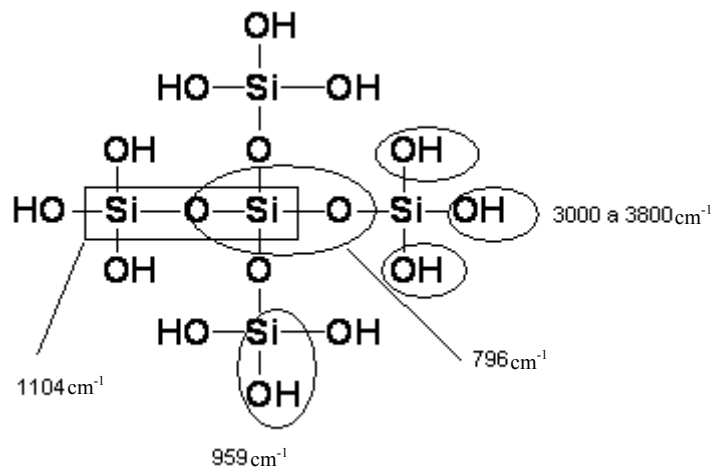


Fig. 30 Estructura molecular del  $\text{SiO}_2$  y su asignación de bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ).

---

## 6.2. Análisis por FT-RAMAN

### Análisis de FT-Raman

Una secuencia típica de los espectros de FT-Raman se presenta en las figuras 31, 32, 33, 34 y 35 para las muestras de RE, REF, RE-SiO<sub>2</sub> (H1), REF-SiO<sub>2</sub> (H2) y SiO<sub>2</sub>, respectivamente. En el espectro de la RE (Fig. 31) es posible distinguir las bandas en 1607 cm<sup>-1</sup> debido a los dobles enlaces de C=C, 1458 y 637 cm<sup>-1</sup> causada por los anillos aromáticos, y en 1083 y 902 cm<sup>-1</sup> debido a las especies epoxi C-O-C. Las bandas en el intervalo 3000-2800 cm<sup>-1</sup> corresponden a los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>. En el caso de la REF (Fig. 32), el espectro de FT-Raman no proporciona ninguna indicación clara en lo que respecta a la funcionalización de la resina epóxica desde las bandas de absorción de los grupos carboxilo, prácticamente coinciden con la banda característica de los enlaces debido a C=O (1603 cm<sup>-1</sup>) y COC (1099, 1087 y 633 cm<sup>-1</sup>) (Colthup *et al.*, 1999). Sin embargo, tanto en el sistema de RE-SiO<sub>2</sub> (H1) y el REF-SiO<sub>2</sub>, (Fig. 33 y 34, respectivamente) es posible observar una banda de absorción situado en 1182 y 1179 cm<sup>-1</sup> respectivamente, que es causada por el enlace Si-O-Si, a su vez, las bandas en 1088 cm<sup>-1</sup> y 1048 cm<sup>-1</sup> se asignan a enlaces Si-O. La banda que encuentra en 429 cm<sup>-1</sup> se debe a la formación de la red de SiO<sub>2</sub> (Araki, 2008). La intensidad de la señal que aparece en 1603 cm<sup>-1</sup> disminuye en ambos sistemas híbridos, lo que indica una interacción entre la resina y el Si-O de la especie de los materiales híbridos. La señal en aproximadamente 1450 cm<sup>-1</sup> para todos los sistemas corresponde al etanol (Schrader, 1995).

Los espectros se muestran a continuación.

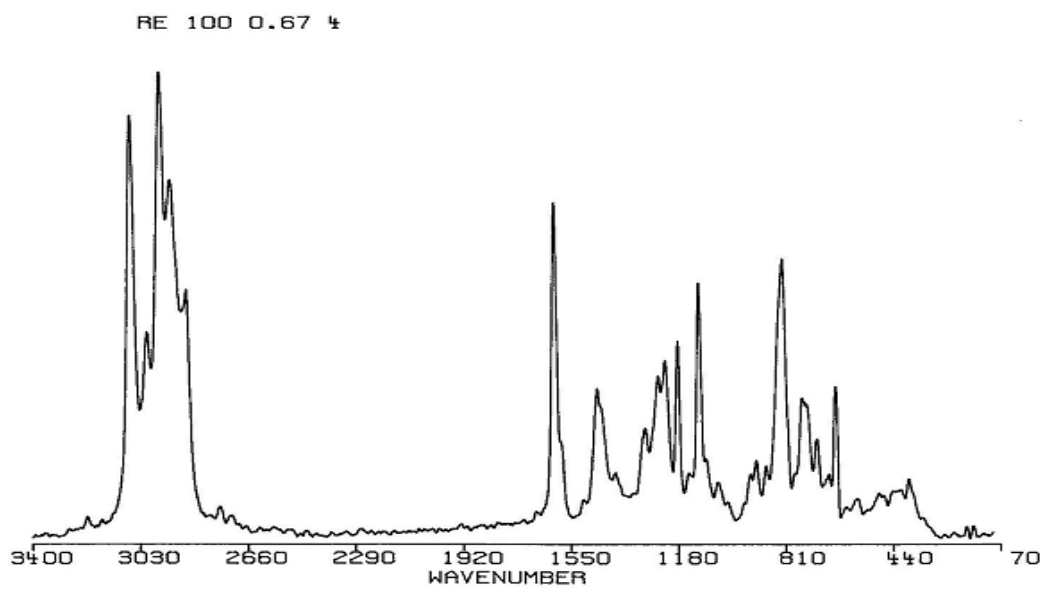


Fig. 31 Espectro de FT-Raman de la resina epóxica (RE)

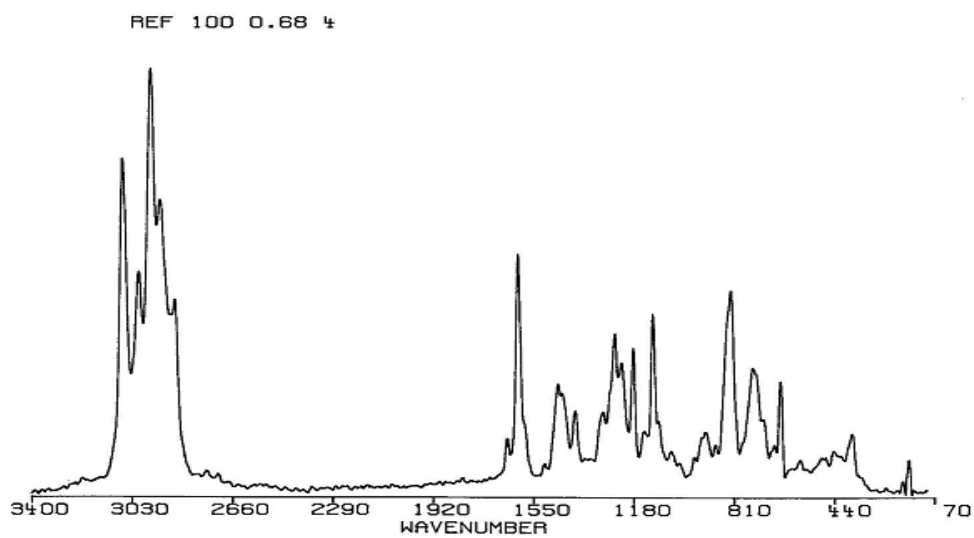


Fig. 32 Espectro de FT-Raman de la resina epóxica funcionalizada (REF).

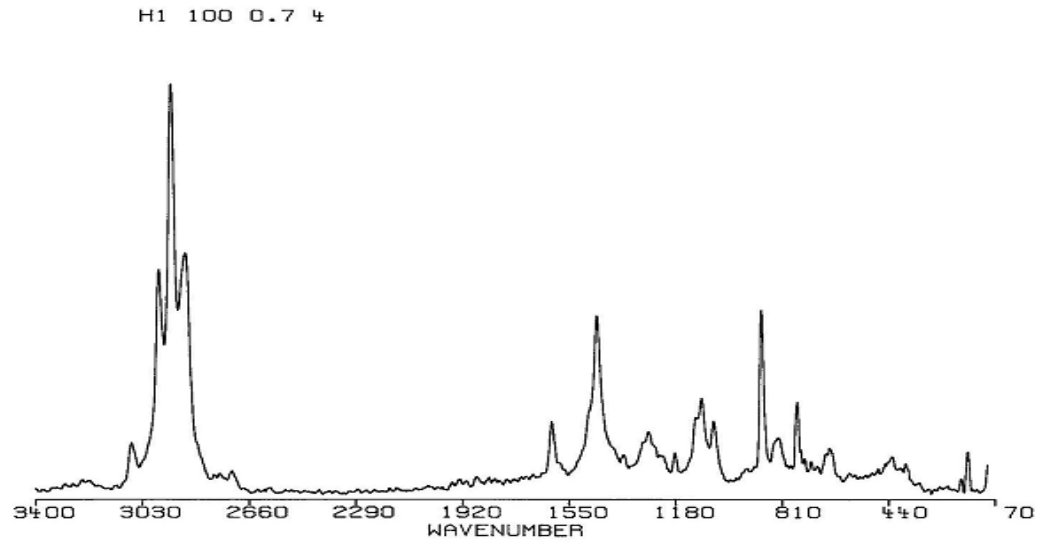


Fig. 33 Espectro de FT-Raman del material híbrido 1 (H1).

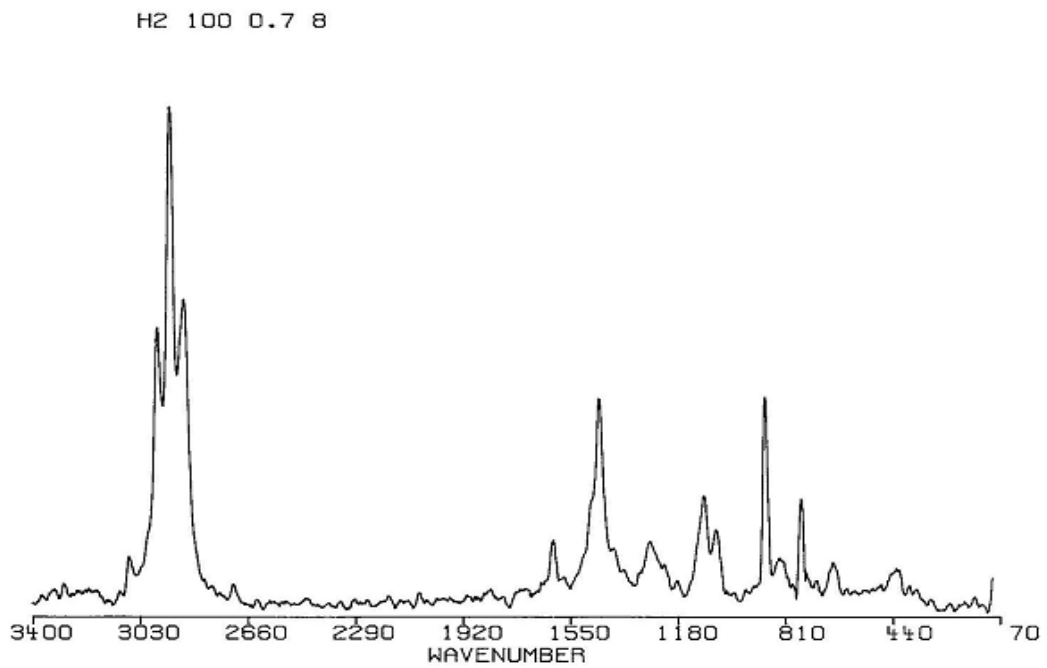


Fig. 34 Espectro de FT-Raman del material híbrido 2 (H2).

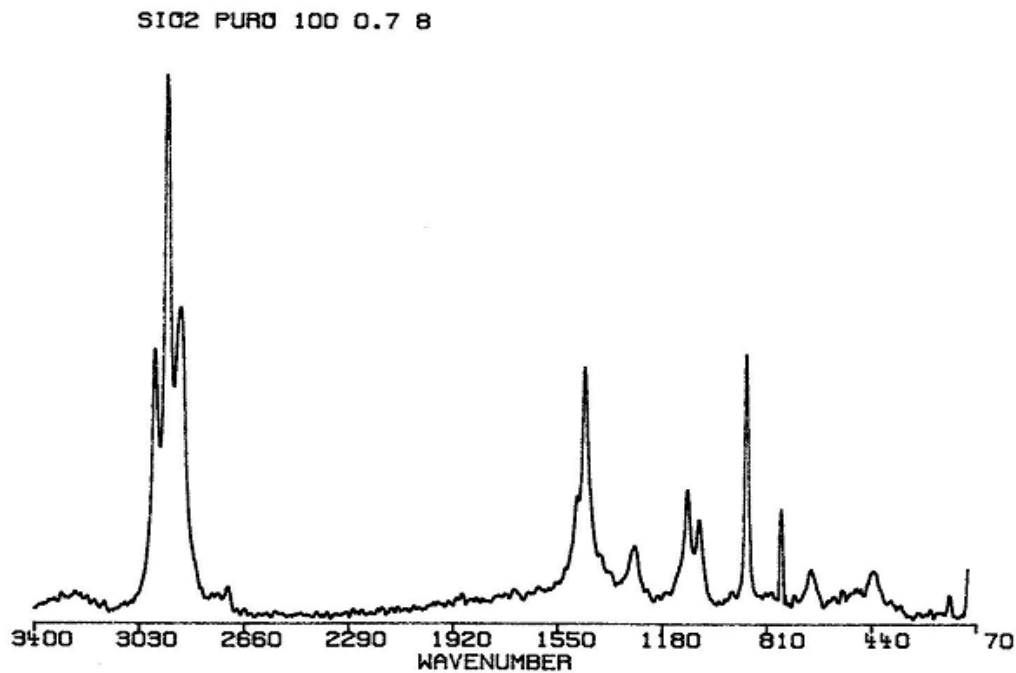


Fig. 35 Espectro de FT-RAMAN del SiO<sub>2</sub>.

### 6.3. Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)

Análisis de resonancia magnética protónica de la resina epóxica (RE)

El espectro de RMN para RE (Fig. 36), muestra la señales características para la resinas epóxicas en 1.2 ppm, donde se observa una señal triple. En 1.6 ppm se observan tres señales simples que corresponden a los metilos sobre el carbono cuaternario que son parte del bisfenol A, el tamaño de las señales nos indica que se presentan metilenos con diferentes ambientes magnéticos, lo cual indica además la formación del polímero. Las señales de los metilenos unidos a los átomos de oxígeno se observan como una señal múltiple en la región comprendida entre 3.6 a 3.8 ppm y el grado de multiplicidad de estas señales nos indica que presentan ambientes magnéticos semejantes. En la región que comprende de 4 ppm a 4.2 ppm se observa un nuevo multiplete que se debe al carbono quiral y a uno de los carbonos del epóxido (el más sustituido). En la región del espectro de

las señales aromáticas se observa una serie de señales dobles que, en principio, indica la disustitución en posición para de los anillos aromáticos, la cual es corroborada por una constante de acoplamiento de 8Hz. Adicionalmente, el espectro muestra cuatro señales dobles de los anillos aromáticos que corrobora la polimerización de la molécula, al presentar estas señales a diferentes ambientes magnéticos.

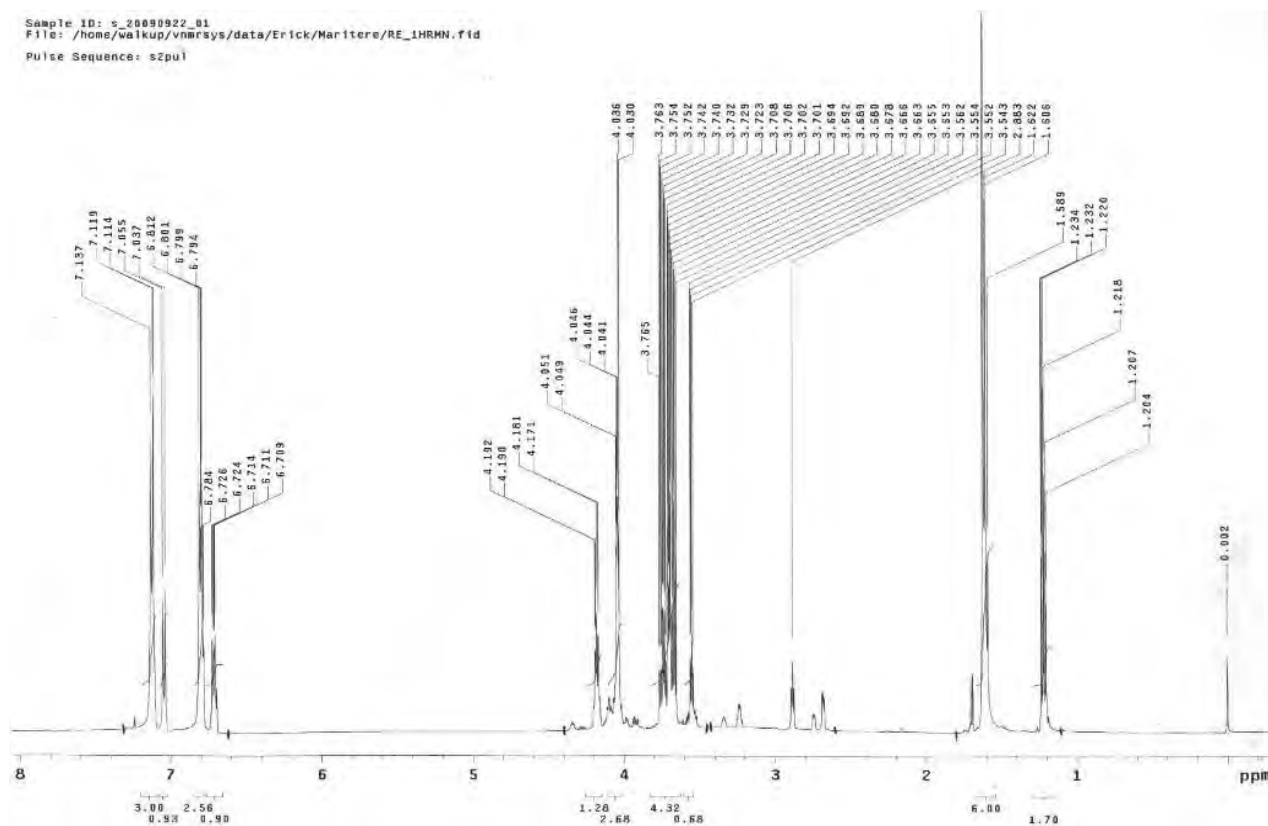


Fig. 36. Espectro de RMN H<sup>1</sup> de la resina epóxica (RE)

### Resonancia magnética de <sup>13</sup>C de la resina epóxica (RE)

El espectro de RMN para RE (Fig. 37) muestra señales características de los carbonos del sistema aromático en 114, 127, 143 y 156 ppm. En 31 ppm se encuentran los carbonos de los metilos del bisfenol A, en 69 ppm y 68.7 ppm se encuentra el carbono unido al anillo oxirano y al oxígeno, en 50 ppm se encuentra el carbono de grupo epóxico y en 44 ppm el

carbono menos sustituido del anillo epoxico, finalmente en 41 ppm se encuentra el carbono cuaternario del bisfenol A.

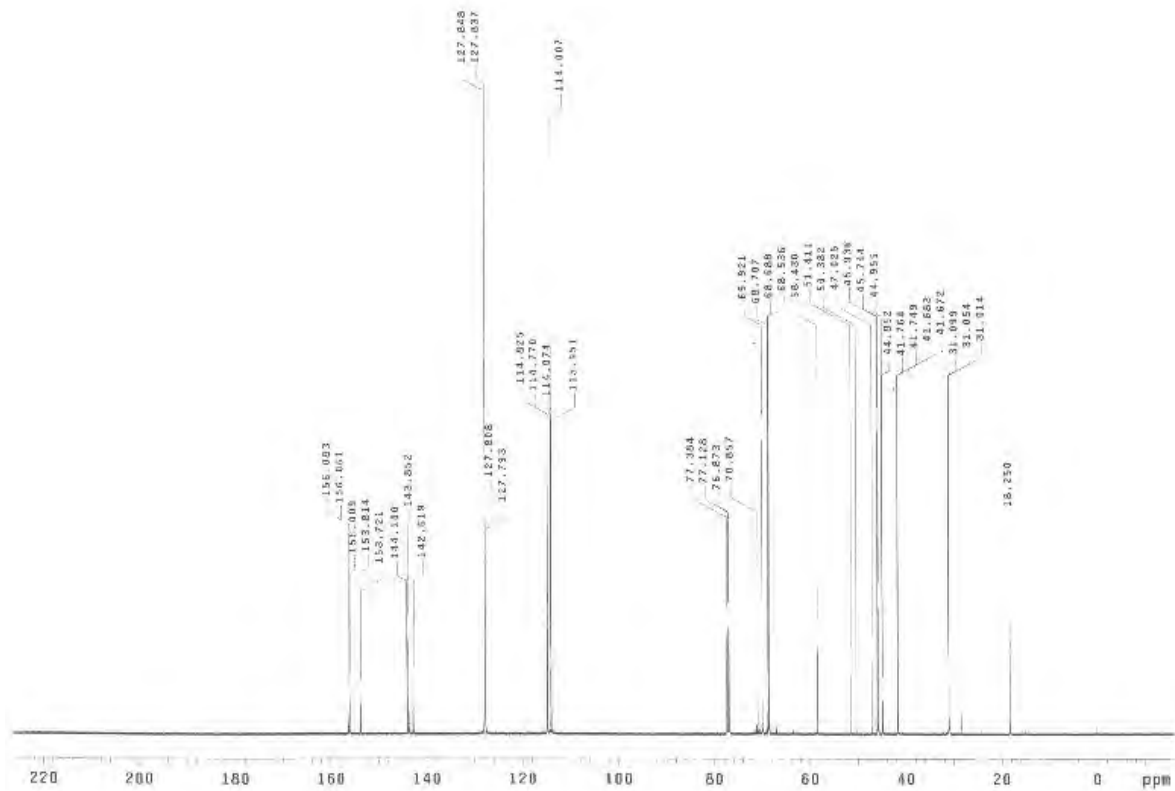


Fig. 37 Espectro de RMN  $C^{13}$  de la resina epoxica (RE).

### Resonancia magnética protónica de la resina epoxica funcionalizada (REF)

El análisis del espectro de la REF (Fig. 38), presenta casi las mismas señales que el compuesto RE; una señal importante adicional del espectro del compuesto REF son las señales que se observan en 5.3 ppm y 5.8 ppm como señales simples lo cual nos indica que la reacción entre la RE y el ácido abiético, se llevó a cabo eficientemente. La baja concentración del compuesto ácido abiético en función a su constante de integración se





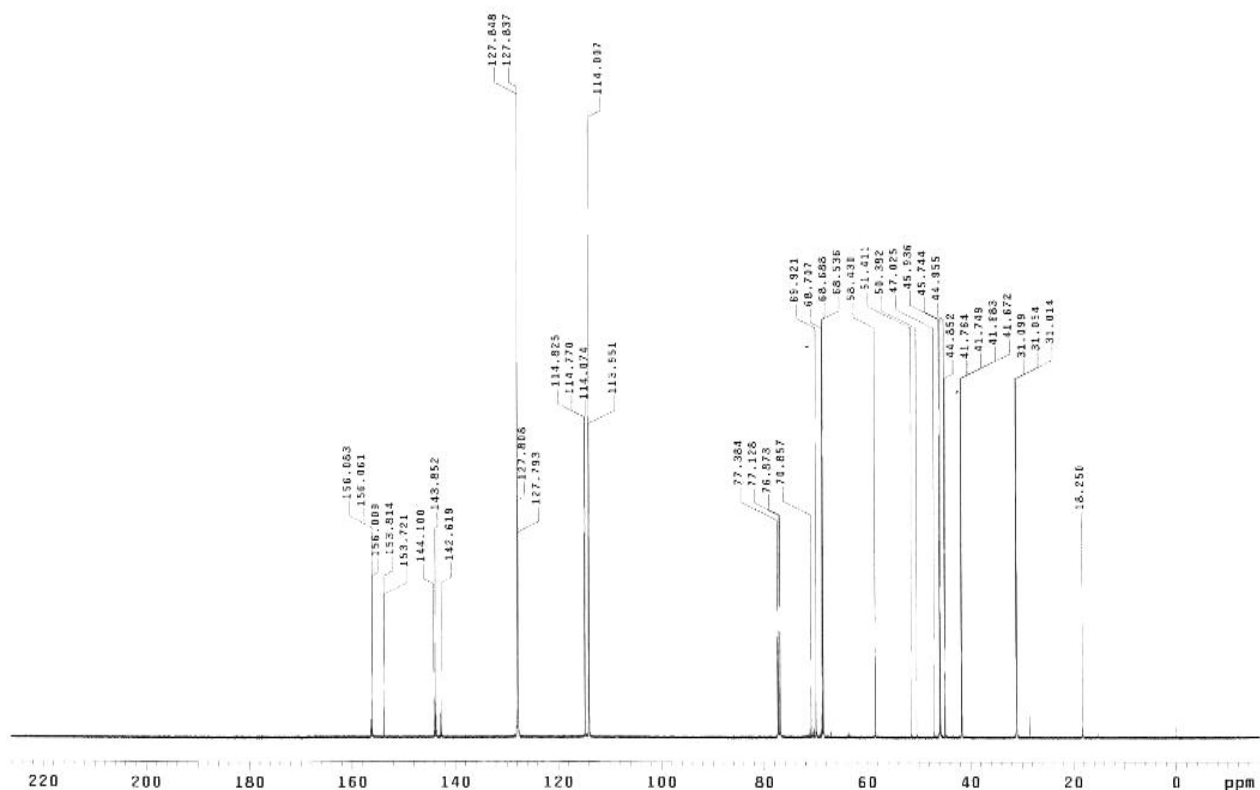


Fig. 39. Espectro de RMN C<sup>13</sup> de la resina epóxica funcionalizada (REF).

### Resonancia magnética protónica de híbrido 1 (H1)

El estudio de RMN se llevó a cabo con dos disolventes diferentes. Inicialmente el experimento se llevó a cabo utilizando cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), de cual su análisis nos da la siguiente información:

En 1.7 ppm se observan trece señales simples, que corresponden a los metilos sobre el carbono cuaternario y los cuales muestran una gran cantidad de señales debido a la gran diferencia del ambiente magnético como consecuencia de la polimerización y su soporte sobre la red de silicio.

En la región de 3.3 ppm a 4 ppm se observan las señales de los metilenos y el metino como tres señales amplias, lo que nos indica un grado de entrecruzamiento alto entre el polímero

---

y el soporte de silicio, la amplitud de las señales es debida a un efecto de tipo paramagnético causado por el encapsulamiento de la red sobre el polímero.

En la región de los aromáticos se logra observar la presencia del sistema AB con una sustitución en para. También se observan cuatro regiones importantes en 6.6 ppm, 6.68 ppm, 6.91 ppm y 7.0 ppm, indicando nuevamente la presencia de hidrógenos aromáticos que se encuentran en la unidad monomérica del polímero y en las partes periféricas del mismo.

Cuando se llevó a cabo el experimento del compuesto H1 base seca en tolueno (Fig. 40), se observó una mejora en cuanto a la multiplicidad de las señales en el espectro de RMN. Como antecedentes, se debe hacer notar que la influencia de un disolvente aromático sobre las muestras en estudio causa un mayor ordenamiento de estas moléculas para su estudio debido al efecto de capas laminares.

Así observamos, en el espectro corrido en tolueno deuterado, que en la región de 1.5 ppm a 1.58 ppm encontramos tres señales simples bien identificables con diferentes integraciones o áreas bajo la curva, que nuevamente nos indican la presencia de metilos sobre carbono cuaternario con diferentes ambientes magnéticos. La diferencia en el ambiente magnético de los metilos es resultado de las diferentes posiciones en el oligomero y su separación entre las señales es debida al efecto del disolvente. En la región de 3.2 a 3.32 ppm observamos un sistema simétrico que corresponde a las señales de los metilenos unidos al oxígeno y al carbono  $\alpha$  enantiomérico. El mismo efecto podemos observar para la señal observada en la región de 3.32 ppm a 3.65 ppm, donde se observan las señales de los metilenos unidos al átomo de oxígeno y unidos al carbono asimétrico.

La señal para el hidrógeno sobre el carbono quiral se observa en 3.72 ppm, como una señal múltiple. En 3.82 ppm se observa un multiplete para el hidrógeno del carbono base del epóxido.

Finalmente, en la región de los aromáticos observamos el sistema AB para el anillo aromático con una sustitución en para y que, además, se observa como dos regiones distintas en 6.94 ppm a 7.01 ppm y 7.44 ppm a 7.1 ppm que nos indican nuevamente la presencia de hidrógenos aromáticos magnéticamente no equivalentes.

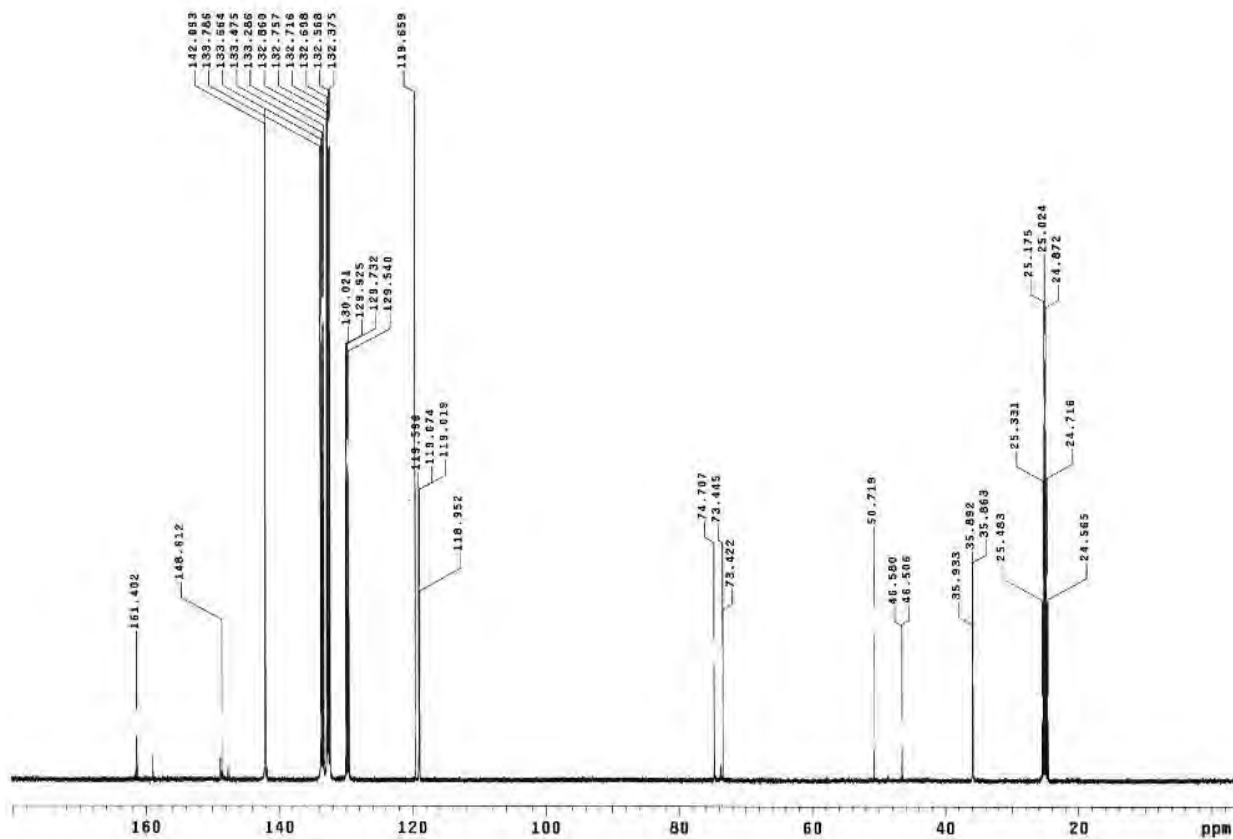


Fig. 40 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del material híbrido 1 (H1), base seca en tolueno.

### Resonancia magnética de $^{13}\text{C}$ del material híbrido 1 (H1)

Mediante el espectro de RMN para el material híbrido (Fig. 41), se pudo determinar que el silicio no se encuentra unido covalentemente a la resina epóxica ya que no se observa un desplazamiento a mayores campos.

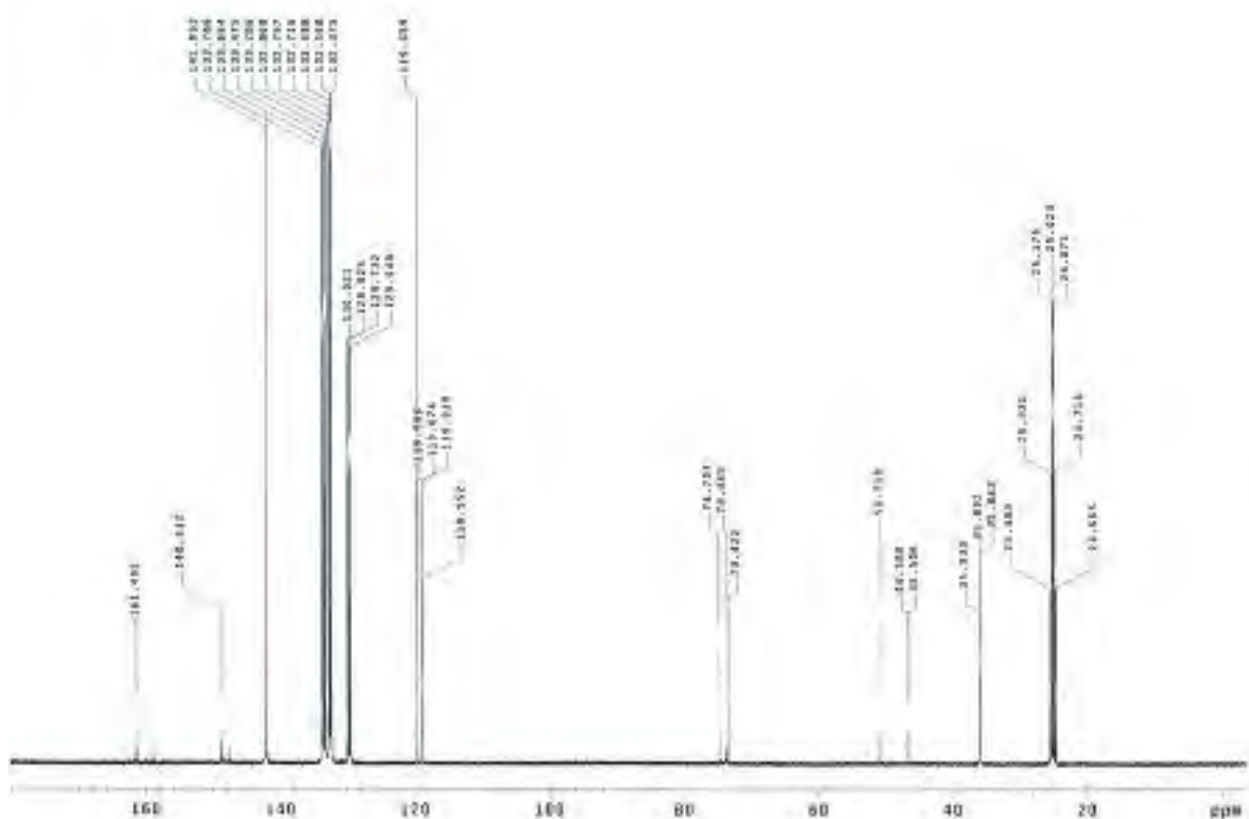


Fig. 41 Espectro de RMN  $C^{13}$  del material híbrido 1 (H1).

### Resonancia magnética protónica de híbrido 2 (H2)

Las señales que muestra el espectro de RMN para el H2 (Fig. 42) son muy similares al del H1 (Fig. 41). En este caso, tampoco se observa la señal de los hidrógenos del ácido abiético, probablemente debido a su poca concentración. En 1.2 y 3.7 ppm se encuentran señales de los hidrógenos de los carbonos del anillo epóxico. En 4.1 ppm se encuentra la señal correspondiente a un alcohol, la cual corresponde al hidrógeno del grupo hidroxilo presente en la unidad monomérica. En la región de 6.7 ppm a 7.28 ppm se encuentran los hidrógenos correspondientes a los anillos aromáticos del bisfenol.

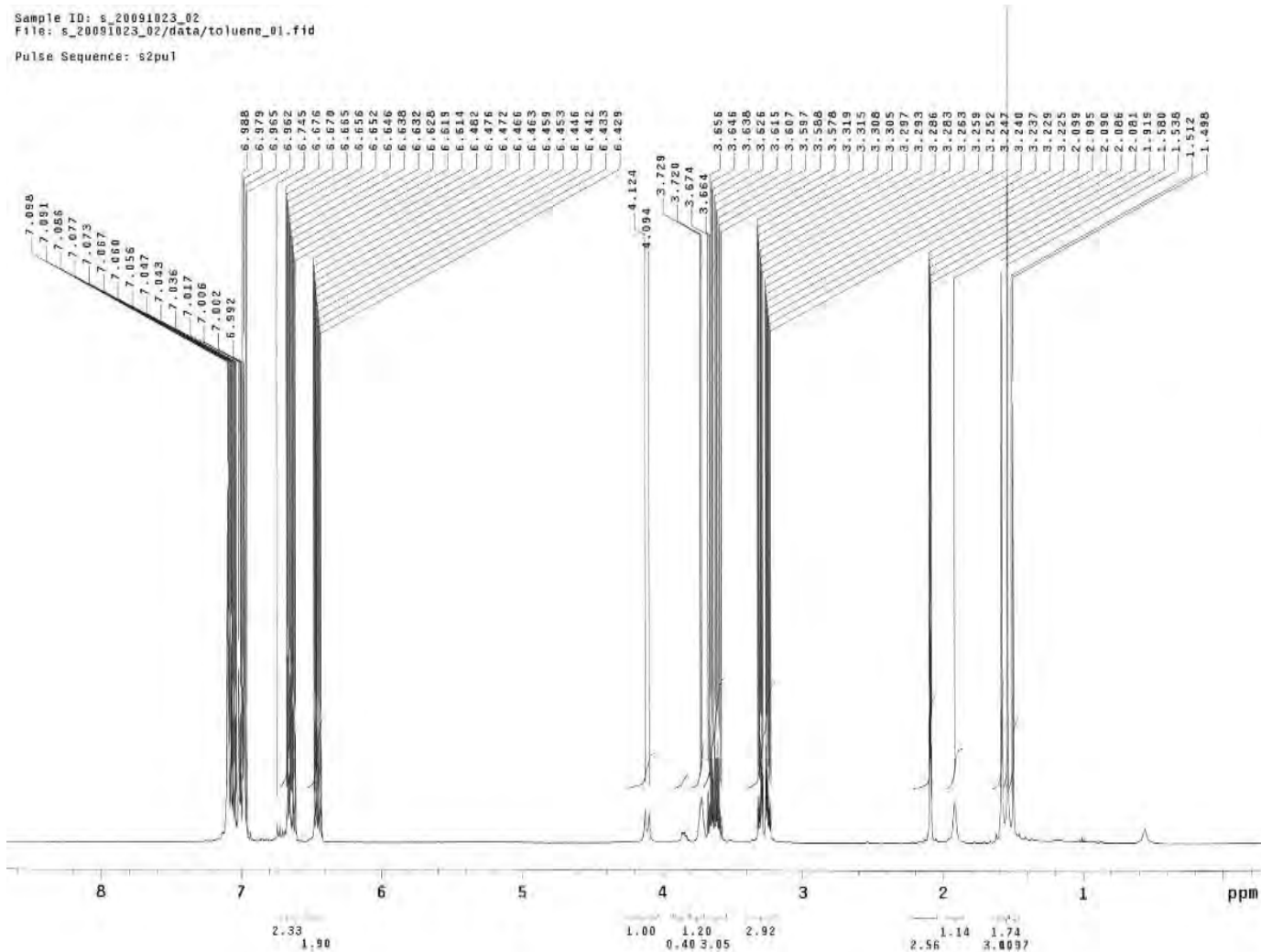


Fig. 42 Espectro de RMN  $H^1$  del material híbrido 2 (H2).

### Resonancia magnética de $^{13}C$ del material híbrido 2 (H2)

Las señales que muestra el espectro de RMN para el H2 (Fig. 43) son muy similares al espectro del híbrido 1 (Fig. 41). De acuerdo a los desplazamientos encontrados, el silicio no se encuentra unido covalentemente a la resina epóxica funcionalizada ya que no se observa un desplazamiento a mayores campos.

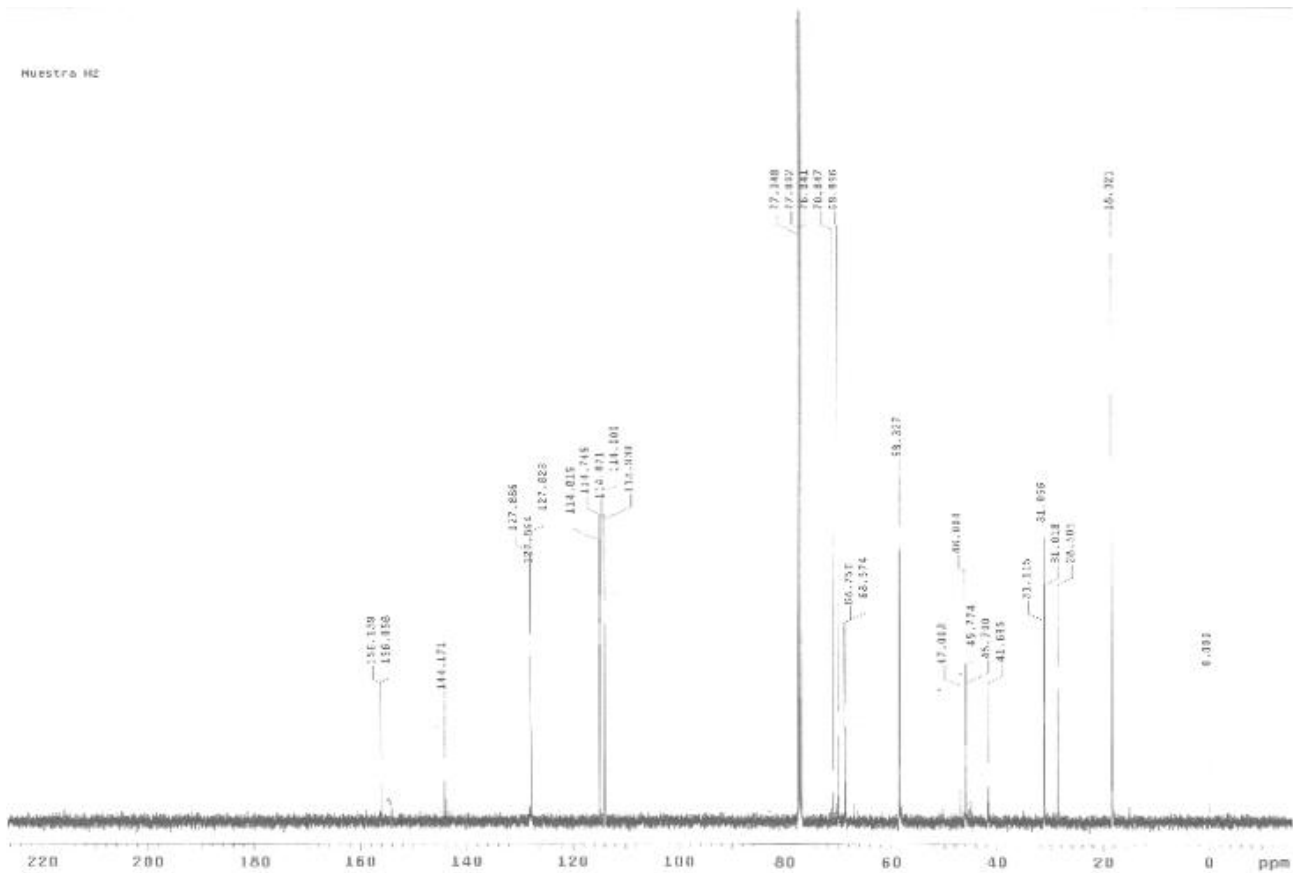


Fig. 43 Espectro de RMN C<sup>13</sup> del material híbrido 2 (H2).

#### 6.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las resinas epóxicas (RE y REF) y los materiales híbridos (H1 y H2) fueron analizados mediante la técnica de MEB para determinar la morfología en cada uno de los materiales y ver las diferencias entre los mismos. También se analizaron las muestras de los recubrimientos aplicados en cobre y en acero al bajo carbón.

##### a) MEB de RE y REF

Las siguientes micrografías (Fig. 44), son de la resina epóxica y de la resina epóxica funcionalizada respectivamente.

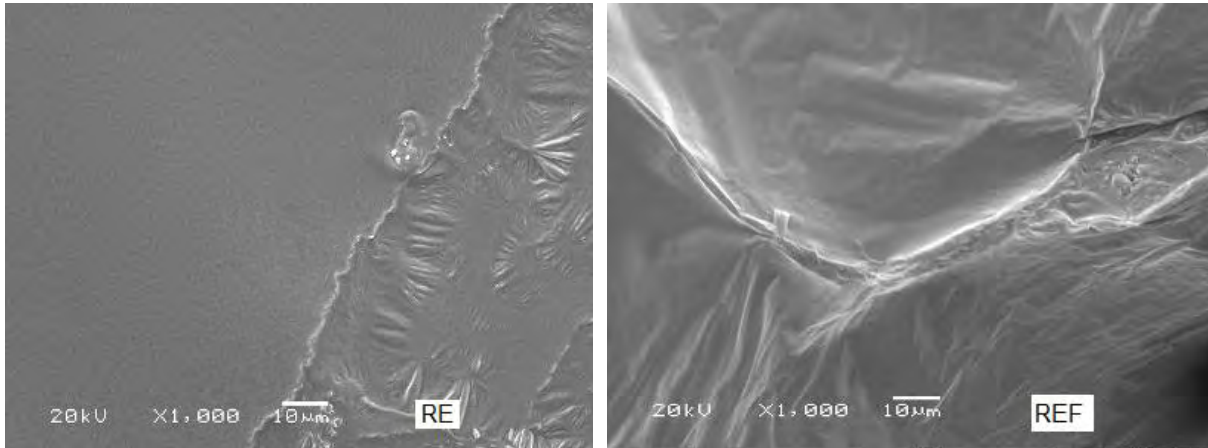


Fig. 44 Micrografías de MEB de la resina epóxica (RE) y de la resina epóxica funcionalizada (REF) a 1000X.

En estas microscopías (Fig. 44) se observó que la resina epóxica funcionalizada presentó mayor rugosidad que la resina epóxica sin funcionalizar.

b) MEB H1 y H2

A continuación se muestran las micrografías de los materiales híbrido 1 e híbrido 2 (Fig. 45).

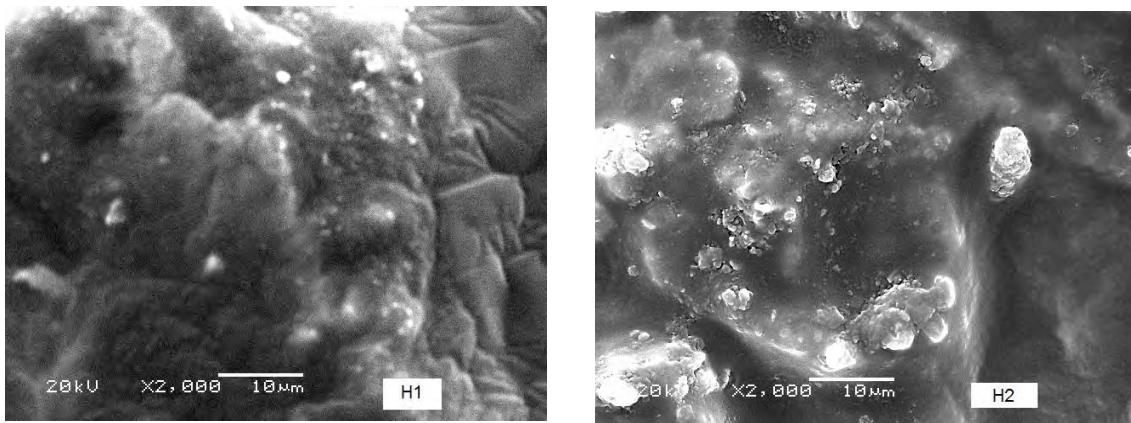


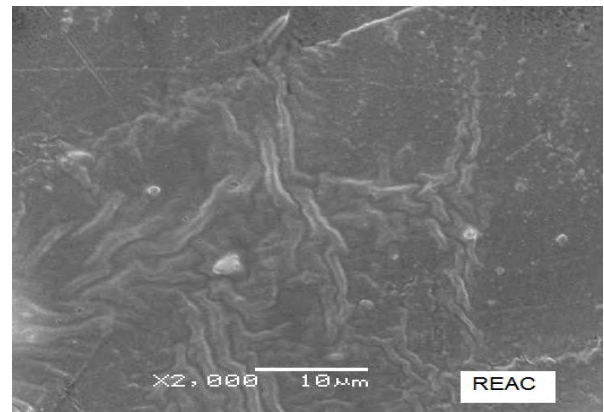
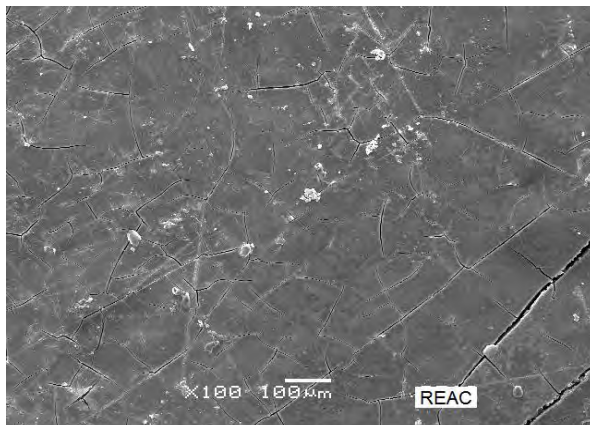
Fig. 45 Micrografías de MEB para los materiales híbridos sintetizados a partir de la resina epóxica (H1) y de la resina epóxica funcionalizada (H2) a 2000X.

---

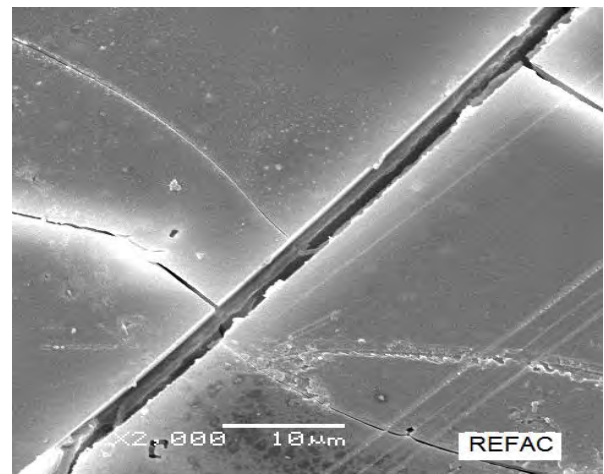
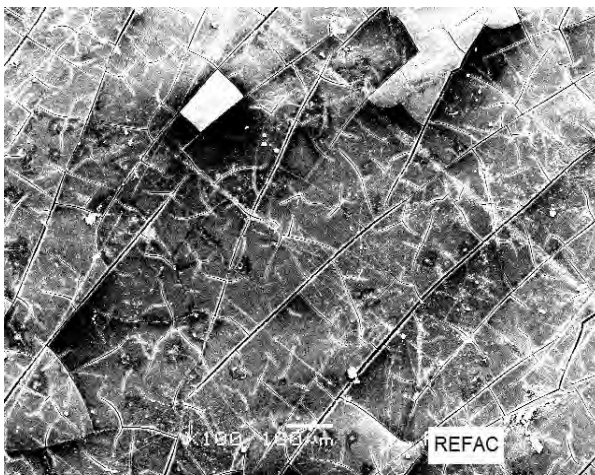
Las micrografías (Fig. 45) muestran que la morfología de los materiales híbridos es muy rugosa y además se puede apreciar que el silicio se encuentra disperso sobre la superficie.

c) MEB de los recubrimientos en acero al bajo carbón

A continuación se muestran las micrografías (Fig. 46 y 47) de los recubrimientos sobre las placas de acero al bajo carbón.



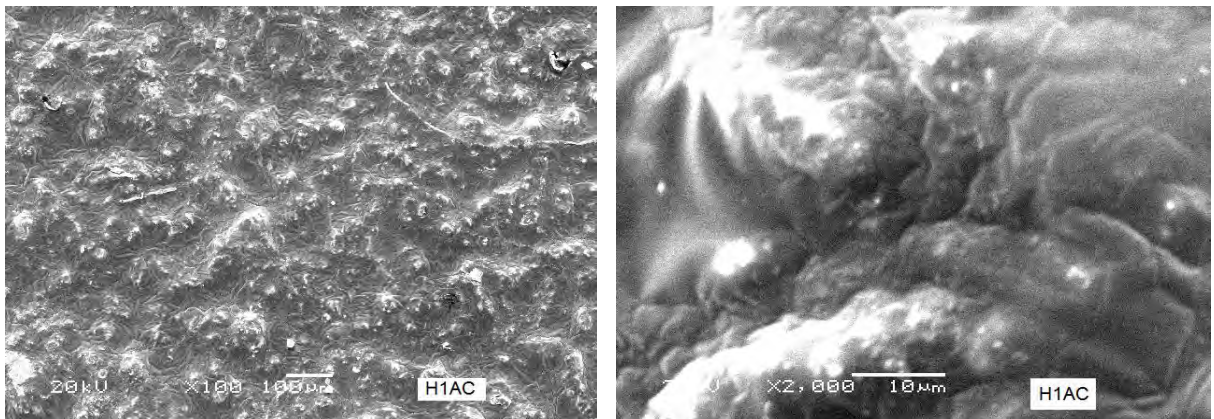
(a)



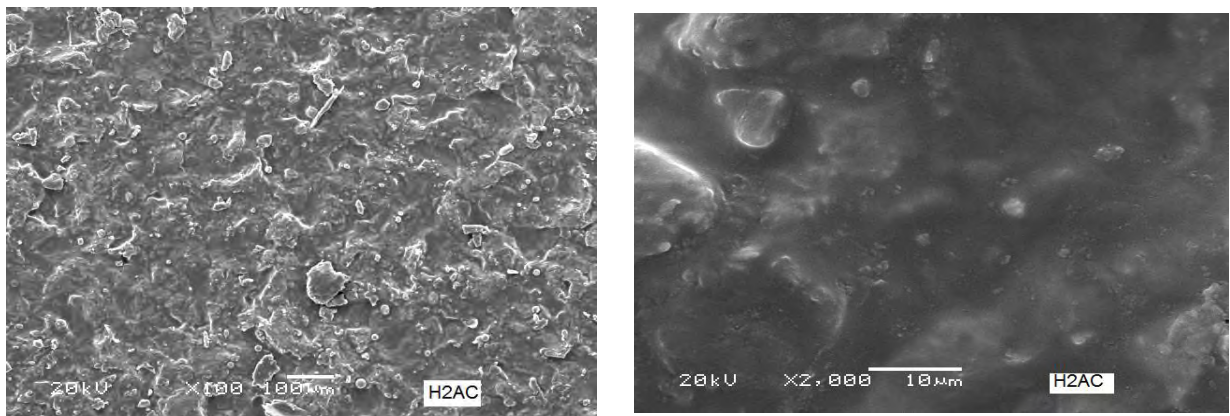
(b)

Fig. 46 Micrografías de MEB de la (a) resina epóxica sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X y (b) resina epóxica funcionalizada sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.





(a)



(b)

Fig. 47 Micrografías de MEB del (a) material híbrido 1 sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X y (b) del material híbrido 2 sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.

Como se observó en las Figuras 46 y 47, el recubrimiento que no presentó hendiduras o grietas en la superficie fue el de los materiales híbridos. Esto influirá en los resultados que se obtengan en la cámara de niebla salina y en la resistencia a la polarización como se verá adelante. En el caso de las resinas epóxicas, se observó que el recubrimiento sufre de fractura, lo cual se debió a que ambas resinas se curaron con un agente endurecedor a una

---

temperatura de 140 °C y al hacer reacción pudo haber contracción del material, provocando a su vez, fracturas en la superficie del recubrimiento. En los materiales híbridos se observó silicio en la parte superior del recubrimiento.

d) MEB de los recubrimientos RE+curante y REF+curante en cobre

A continuación se muestran las micrografías (Fig. 48 y 49) de los recubrimientos en placas de cobre.

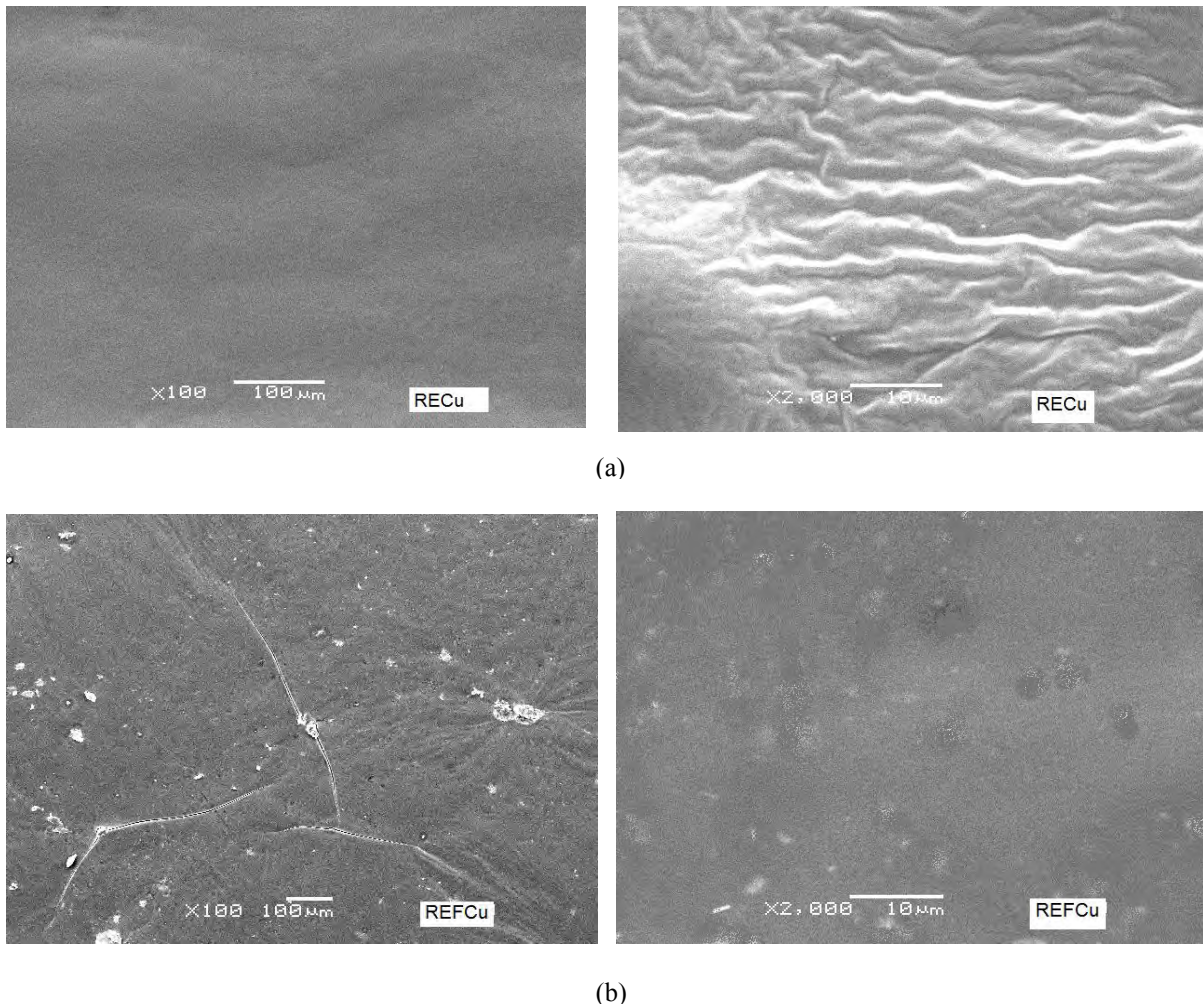
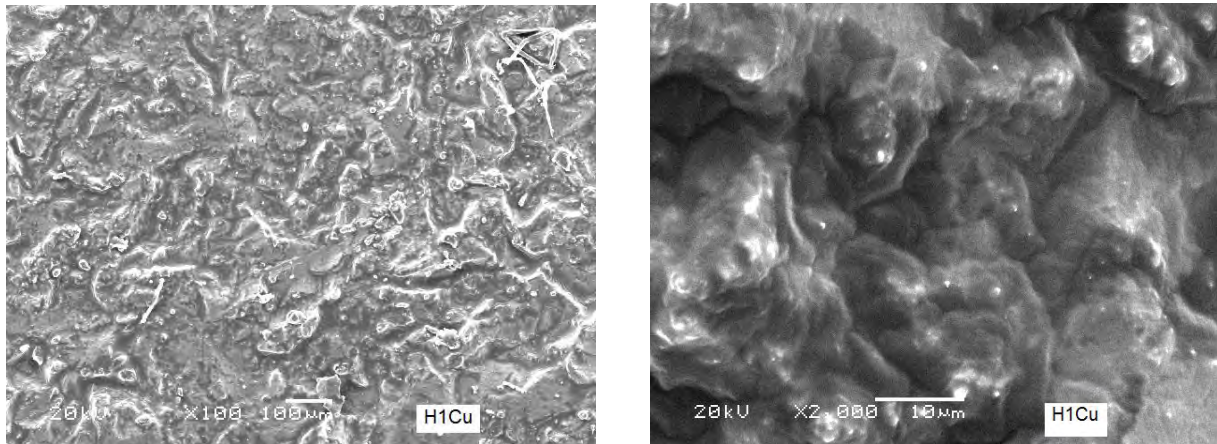


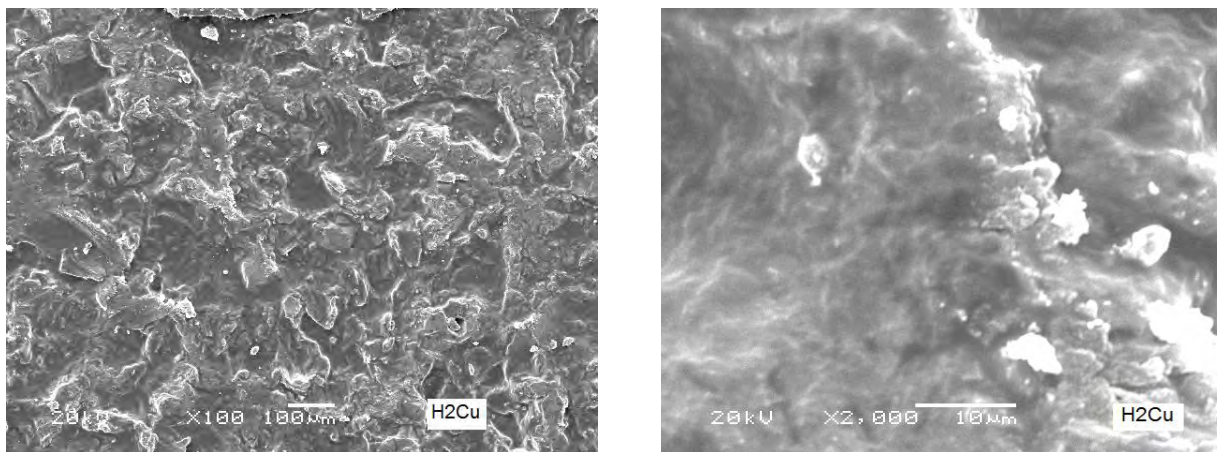
Fig. 48 Micrografías de MEB de la (a) resina epóxica sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X y (b) resina epóxica funcionalizada sobre las placas de acero al bajo carbón a 100X y una ampliación a 2000X.

---

e) MEB de los recubrimientos H1 y H2 en cobre



(a)



(b)

Fig. 49 Micrografías de MEB del (a) material híbrido 1 sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X y (b) del material híbrido 2 sobre las placas de cobre a 100X y una ampliación a 2000X.

De la Figura 48 y 49, se observó que las resinas epóxica y epóxica funcionalizada tienen una superficie más homogénea en el sustrato de cobre que en el sustrato de acero al bajo carbono, para el caso de los materiales híbridos, la morfología es muy similar en ambos

---

substratos, es decir, presentan una morfología muy rugosa. La rugosidad microscópica da por resultado una buena adhesión, por lo cual se espera que los materiales híbridos presenten mayor adherencia en ambos substratos (Mackenzie and Bescher, 2003).

### 6.5. Análisis por TGA

Mediante este estudio se podrá observar la degradación térmica de las muestras RE, REF, H1 y H2 (Fig. 50).

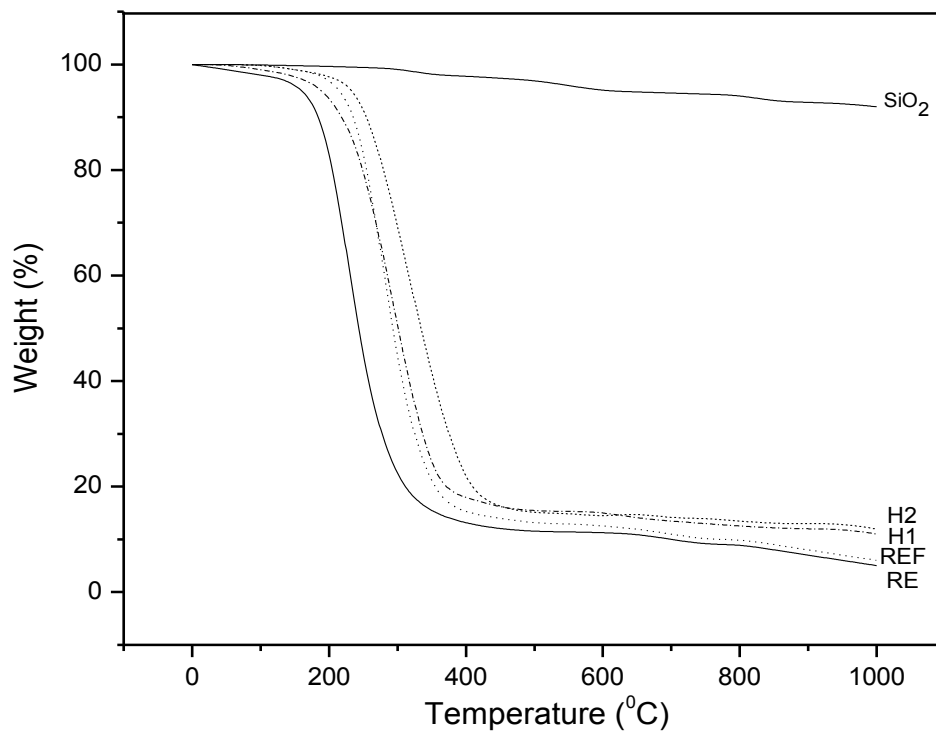


Fig. 50 Termograma (TGA) de los materiales: RE, REF, H1, H2 y SiO<sub>2</sub>

#### Análisis de TGA

Las curvas de TGA de las muestras presentaron una rápida degradación arriba de 200°C. La masa de pérdida total se dio en temperaturas cercanas 400 °C. Se observó que no existe mucha diferencia en la pérdida de peso entre los diferentes materiales (RE, REF, H1 y H2). En el caso del SiO<sub>2</sub> se observó poca pérdida de masa.

---

## 6.6. Evaluación de los recubrimientos

### 6.6.1. Contenido de materia volátil y no volátil de los recubrimientos

Para realizar las pruebas de % de materia volátil y no volátil de los recubrimientos, se tomó como referencia la norma ASTM D 2369-07.

Los cálculos necesarios para determinar el % de materia volátil de y materia no volátil, se mencionaron en el apartado 5.13 de la parte experimental. A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron.

**Tabla No. 4 Resultados de la prueba de contenido de materia volátil y no volátil.**

Material	RE	REF	RE+Curante	REF+Curante	H1	H2
<b>Materia Volátil (V)</b> (%)	47.95	42.44	27.09	31.01	79.06	84.69
<b>Materia no volátil (N)</b> (%)	52.04	57.55	72.90	68.98	20.93	15.30

Como se observa, los materiales que tienen mayor cantidad de materia volátil, son los materiales híbridos, después las resinas epóxicas y por último las resina curadas. Los resultados son inversos para el caso del contenido de materia no volátil.

Cuando se hacen reaccionar las resinas epóxicas con el agente curante se están adicionando grupos orgánicos que polimerizan con las resinas epóxicas, esto aumenta el peso molecular y la cantidad de materia orgánica, por tal motivo, las resinas curadas presentaron menor contenido de materia volátil. En el caso de los materiales híbridos, se explica la pérdida de materia volátil debido a que en su estructura contienen el alcohol (etanol) con el cual se sintetizan, y cuando se secan pierden este solvente.

---

### 6.6.2. Medición de Espesor

Las condiciones para la medición del espesor se especificaron en el apartado 5.11. Los valores espesores promedio para los recubrimientos de resinas epóxicas curadas fueron de 82  $\mu\text{m}$  y para los materiales híbridos, de 23  $\mu\text{m}$ .

### 6.6.3. Dureza

Para realizar la prueba de dureza en los recubrimientos de las placas de acero y cobre, se tomó como referencia la norma ASTM D 3363-05.

Los resultados mostrados son el promedio de las observaciones de las pruebas por triplicado tanto para las placas de acero al bajo carbón como para las de cobre.

La evaluación se llevó a cabo tomando como referencia la tabla No. 1, de la sección 5.14.

Para un mejor entendimiento de los resultados obtenidos, a continuación se menciona una relación de dureza de los materiales, siendo estos resultados en orden de mayor a menor dureza:

$\text{HB} > \text{B} > 2\text{B}$ , para el acero y  $2\text{H} > \text{H} > 2\text{B} > 3\text{B}$ , para cobre

**Tabla No. 5 Resultados de las pruebas de dureza en placas de acero al bajo carbón y cobre.**

Substrato	Tipo de Dureza	RE+curante	REF+curante	H1	H2
Acero al Bajo	Gouge	2B	2B	B	B
Carbón	Scratch	B	B	HB	HB
Cobre	Gouge	3B	3B	H	H
	Scratch	2B	2B	2H	2H

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 5, los recubrimientos que presentaron mayor dureza fueron los materiales híbridos. Estos resultados se deben a que los materiales híbridos sintetizados poseen en su estructura el silicio, el cual como se observó en las Figs. 48 y 49, se encuentra alojado en la parte superior. En trabajos similares se ha demostrado que la dureza del recubrimiento es importante en la calidad del recubrimiento, a mayor dureza, mayor protección, por lo cual se espera que estos recubrimientos presenten mejor protección anticorrosiva que las resinas curadas (Arslan *et al*, 2007).

#### 6.6.4 Adhesión

Para medir la prueba de adhesión de los recubrimientos en las placas de acero al bajo carbón y cobre, se tomó como referencia la norma ASTM D 3359-02.

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en las pruebas de adhesión de los recubrimientos sobre las placas de acero al bajo carbón y cobre, cabe hacer mención que se anotan las observaciones obtenidas de las pruebas por triplicado.

**Tabla No. 6 Resultados de las pruebas de adhesión de los recubrimientos en placas de acero al bajo carbón y cobre.**

Sustrato	Material	RE+curante	REF+curante	H1	H2
	Resultado	4B	4B	5B	5B
<b>Acero</b>	Porcentaje de área removida	Menos del 5%	Menos del 5%	0%, ninguna	0%, ninguna
	Resultado	4B	5B	5B	5B
<b>Cobre</b>	Porcentaje de área removida	Menos del 5%	0%, ninguna	0%, ninguna	0%, ninguna

Como se observa, los recubrimientos que presentaron mayor adherencia fueron los recubrimientos híbridos H1 y H2. En la Fig 24, se observó que los materiales híbridos contenían en su estructura grupos hidroxilo, el oxígeno presente del oxhidrilo se une en

forma química con el hierro y cobre de los sustratos formando un silicato complejo (Ramírez, 1988; Zheludkevich *et al*, 2005). En el caso de las resinas epóxica y epóxica funcionalizada, la unión que se produce entre el recubrimiento y los sustratos es la unión polar. Esta unión consiste en una atracción ejercida por los grupos polares que se encuentran en las moléculas de las resinas, lo que hace ésta funcione como un pequeño imán y accione adhiriéndose a los grupos polares que se encuentran sobre el sustrato.

Es importante mencionar que para lograr que cualquier tipo de recubrimiento tenga un buen anclaje sobre el sustrato, es necesaria una buena preparación del sustrato, en este proyecto el tratamiento fue por medio de sand-blasting.

#### 6.6.5. Abrasión

Para medir la prueba de abrasión de los recubrimientos en las placas de acero al bajo carbón y cobre, se tomó como referencia la norma ASTM D 4060-07.

##### a) Abrasión sobre placas de acero al bajo carbón

Los cálculos necesarios para el reporte de cada uno de los parámetros que pide la norma se anotaron en la parte experimental, sección 5.16.

**Tabla No. 7 Resultados de las pruebas del índice de desgaste de los recubrimientos en placas de acero al bajo carbón.**

<b>Material</b>	<b>RE+curante</b>	<b>REF+curante</b>	<b>H1</b>	<b>H2</b>
Peso antes de la prueba (g)	42.2266	41.9587	41.4382	41.3978
Peso después de la prueba (g)	42.0051	41.776	40.994	40.9551
No. ciclos	100	100	100	100
<b>Índice de desgaste (g / no. de ciclos)</b>	<b>2.215</b>	<b>1.827</b>	<b>4.442</b>	<b>4.427</b>
<b>Pérdida de peso (g)</b>	<b>0.2215</b>	<b>0.1827</b>	<b>0.4442</b>	<b>0.4427</b>



De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que los materiales híbridos sufren la mayor pérdida de peso. Esto puede explicarse porque el espesor de los recubrimientos es menor (23  $\mu\text{m}$ ) al reportado para las resinas epóxicas (82  $\mu\text{m}$ ), por lo cual, considerando que todos los materiales se sometieron al mismo número de ciclos, es posible que la rueda abrasiva haya alcanzado también al substrato en algunos puntos y por lo tanto, haya disminuido el peso de las placas recubiertas con los materiales híbridos.

### b) Abrasión sobre Placas de Cobre

Las condiciones a las cuales se corrieron las muestras se indicaron en el punto 5.16.

**Tabla No. 8 Resultados de las pruebas del índice de desgaste en placas de cobre.**

<b>Material</b>	<b>RE</b>	<b>REF</b>	<b>H1</b>	<b>H2</b>
Peso antes de la prueba (g)	33.2115	33.3872	32.6213	32.7658
Peso después de la prueba (g)	33.1215	33.2961	32.5112	32.6657
No. ciclos	100	100	100	100
<b>Índice de desgaste (g / no. de ciclos)</b>	<b>0.9</b>	<b>0.911</b>	<b>1.101</b>	<b>1.001</b>
<b>Pérdida de peso (g)</b>	<b>0.09</b>	<b>0.0911</b>	<b>0.1101</b>	<b>0.1001</b>

Los resultados obtenidos de los recubrimientos aplicados en cobre son similares a los reportados en acero al bajo carbón. En este caso también se observó que los materiales híbridos sufren una pérdida de peso mayor al de las resinas epóxicas y el espesor de los recubrimientos en este caso también fue menor al reportado para las resinas epóxicas.

### 6.6.6. Intemperismo acelerado

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la prueba de cámara de niebla salina. La prueba se realizó bajo la norma ASTM B-117-07.

- 
- a) Se evaluó el tiempo que tarda en presentarse el primer signo de corrosión (tiempo de corrosión)\* sobre las placas, registrándose el número de horas para cada recubrimiento aplicado a cada placa.

Debido a que en el lugar donde se realizaron las pruebas de cámara de niebla salina sólo se abre una vez al día, por indicación de la norma, no se pudieron registrar resultados menores a 24 h que pudieran dar el valor en el cual los recubrimientos sobre acero al bajo carbón presentarían el primer signo de corrosión. Sin embargo, cuando se sacaron las placas de la cámara de niebla salina, las más afectadas fueron las placas cubiertas con las resinas epóxica y epóxica funcionalizada que aquellas que fueron cubiertas con los materiales híbridos.

En la siguiente tabla se muestran los resultados y observaciones del tiempo que duraron los recubrimientos sobre las placas de acero al bajo carbón y de cobre en la cámara de niebla salina.

**Tabla No. 9 Resultados de intemperismo acelerado en la cámara de niebla salina.**

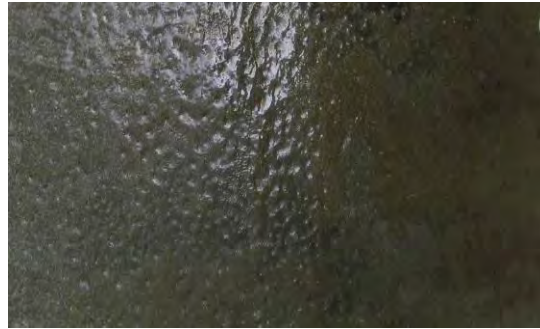
<b>Sustrato</b>	<b>Tiempo de corrosión* (h)</b>	<b>Tipo de Recubrimiento</b>	<b>Observaciones</b>
Acero al bajo carbón	24	RE + curante	Se observó desprendimiento del recubrimiento y se observó que el recubrimiento cambió de color. Fig. 52 (a)
	24	REF + curante	Se observó desprendimiento del recubrimiento y se observó que el recubrimiento cambió de color. Fig. 52 (b)
	24	H1	Se observó una corrosión roja, con desprendimiento de recubrimiento. Fig. 52 (c).
	24	H2	Se observó una corrosión roja, con desprendimiento de recubrimiento. Fig. 52 (d).
Cobre	72	RE+curante	Se observó desprendimiento del recubrimiento y se observó que el recubrimiento cambió de color. Fig. 54 (a)
	72	REF+curante	Se observó desprendimiento del recubrimiento y se observó que el recubrimiento cambió de color. Fig. 54 (b)
	120	H1	Se observó una corrosión verde, con desprendimiento de recubrimiento. Fig. 54 (c)
	120	H2	Se observó una corrosión verde del cobre, con desprendimiento de recubrimiento. Fig. 54 (d)

---

Recubrimientos aplicados a las placas de acero al bajo carbón antes de ser sometidos a la prueba de intemperismo acelerado (cámara de niebla salina):



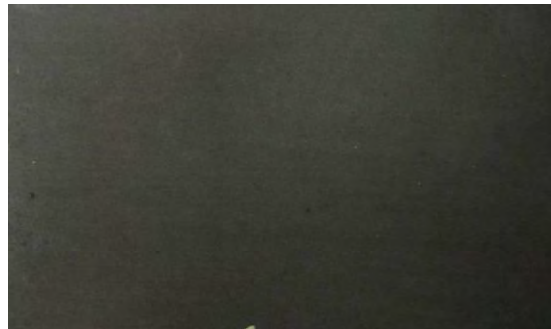
(a)



(b)



(c)

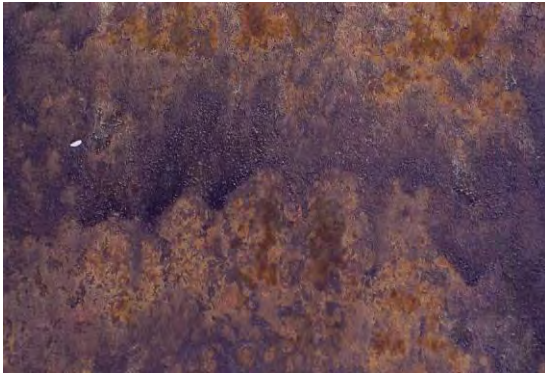


(d)

Fig. 51 Fotos digitales de las placas de acero al bajo carbón recubiertas con (a) resina epóxica+agente curante, (b) con resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con el material híbrido 2 (H2) antes de ser sometidas a la prueba de cámara de niebla salina.

---

Recubrimientos aplicados a las placas de acero al bajo carbón después de ser sometidos a la prueba de intemperismo acelerado (cámara de niebla salina):



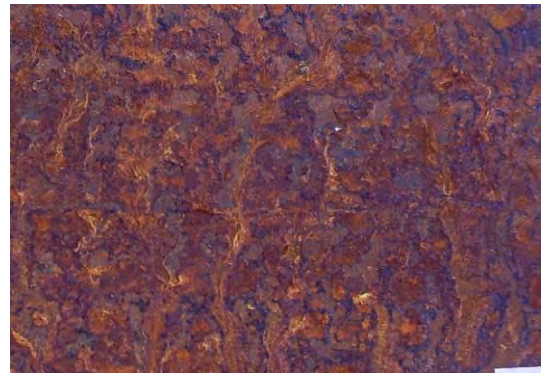
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 52 Fotos digitales de las placas de acero al bajo carbón cubiertas con (a) con resina epóxica+agente curante, (b) resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con material híbrido 2 (H2) después de 24 h en cámara de niebla salina.

---

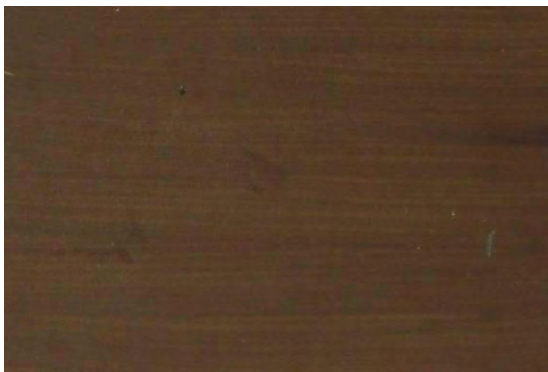
Recubrimientos aplicados a las placas de cobre antes de ser sometidos a la prueba de intemperismo acelerado (cámara de niebla salina):



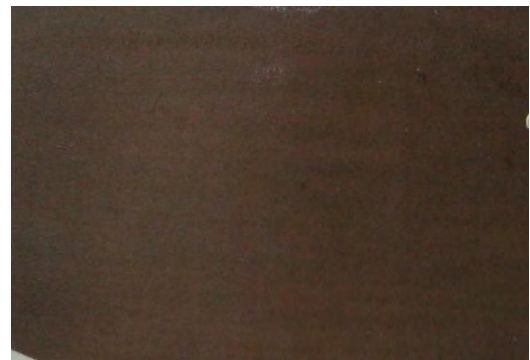
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 53 Fotos digitales de las placas de cobre cubiertas con (a) resina epóxica+agente curante, (b) con resina epóxica funcionalizada+agente curante, (c) con el material híbrido 1 (H1) y (d) con el material híbrido 2 (H2) antes de ser sometidas a la prueba de cámara de niebla salina.

---

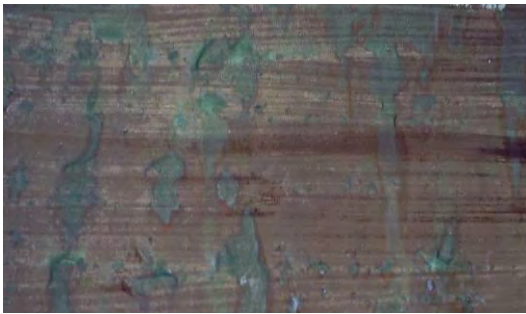
Recubrimientos aplicados a las placas de cobre después de ser sometidos a la prueba de intemperismo acelerado (cámara de niebla salina):



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 54 Fotos digitales de las placas de cobre cubiertas con (a) con resina epóxica+agente curante, después de 72 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina (b) resina epóxica funcionalizada+agente curante después de 72 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina, (c) con el material híbrido 1 (H1) después de 120 h de ser sometidas a la cámara de niebla salina y (d) con material híbrido 2 (H2) después de 120 h en cámara de niebla salina.

---

Los recubrimientos híbridos presentaron mayor pérdida de peso y cantidad de materia volátil, sin embargo, también presentaron mayor adhesividad y dureza; estas últimas características le confirieron mayor protección al metal que el proporcionado por las resinas epóxicas.

Se observó que los recubrimientos que duraron más tiempo en la cámara de niebla salina, fueron los que se aplicaron en las placas de cobre, esto se debe a que el cobre es un metal más noble que el hierro, es decir, su potencial de corrosión es menos negativo, lo cual indica que tarda más tiempo en corroerse por sí mismo en el medio ambiente. Lo anterior indica, que en caso de que el recubrimiento hubiera fallado o presentado algún grado de porosidad o fisura, el metal (sustrato) se protege así mismo de la corrosión.

- b) Para completar estos resultados, se realizó otra prueba en la cámara de niebla salina, la cual se llevó a cabo y se evaluó bajo la norma ASTM D 1654-05.

Por norma, se reportó el desprendimiento del recubrimiento de la placa a partir de un trazo que se les realizó a las placas antes de someterlas a cámara de niebla salina. Se anotó el valor máximo y mínimo en mm de desprendimiento de recubrimiento y se realizó la clasificación de acuerdo a la Tabla 3.

En la prueba anterior de cámara de niebla salina se pudo determinar el tiempo en que los recubrimientos fallan y se manifiesta el primer signo de corrosión sin embargo, mediante esta prueba b) se podrá observar la estabilidad de los recubrimientos sobre las placas una vez que han fallado. Los resultados para las placas de acero al bajo carbón se muestran en la Tabla 10 y los resultados para las placas de cobre se muestran en la Tabla 11.



**Tabla 10. Resultados de la prueba de desprendimiento de los recubrimientos en acero al bajo carbón.**

<b>Tipo de Recubrimiento</b>	<b>Valor mínimo (mm)</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Valor máximo (mm)</b>	<b>Clasificación</b>
<b>RE+curante</b>	4.90	<b>5</b>	9.20	<b>3</b>
<b>REF+curante</b>	5.19	<b>4</b>	10.80	<b>2</b>
<b>H1</b>	2.31	<b>6</b>	6.11	<b>6</b>
<b>H2</b>	0.61	<b>8</b>	1.80	<b>7</b>

Como se observa, los valores máximos de desprendimiento de recubrimiento corresponden a las resinas epóxicas y epóxica modificada. Los valores mínimos de desprendimiento de recubrimiento pertenecen a los materiales híbridos, como anteriormente se había mencionado, éstos materiales presentaron mayor adhesión al sustrato, motivo por el cual se esperaba, que tuvieran menor pérdida de recubrimiento.

**Tabla 11. Resultados de la prueba de desprendimiento de los recubrimientos en cobre.**

<b>Tipo de Recubrimiento</b>	<b>Valor mínimo (mm)</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Valor máximo (mm)</b>	<b>Clasificación</b>
<b>RE+curante</b>	4.16	<b>5</b>	7.24	<b>3</b>
<b>REF+curante</b>	2.93	<b>6</b>	8.32	<b>3</b>
<b>H1</b>	0.43	<b>9</b>	2.46	<b>6</b>
<b>H2</b>	0.24	<b>9</b>	0.60	<b>8</b>

Para las placas de cobre, se observan los valores máximos de pérdida de recubrimiento en los recubrimientos de las resinas epóxicas+curante y epóxica funcionalizada+curante, resultados que coinciden en las pruebas de acero al bajo carbón. Los valores mínimos de

pérdida de recubrimiento pertenecen a los materiales híbridos, lo cual coincide también con los resultados obtenidos en las placas de acero al bajo carbón.

Por medio de esta prueba se pudo observar que el anclaje en el cobre es mayor que en el acero, lo cual pudiera explicar el hecho de que los recubrimientos tuvieron mejor resultado en la prueba (a) de cámara de niebla salina.

### 6.6.7. Resistencia a la polarización

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la prueba de resistencia a la polarización. La prueba se realizó bajo la norma ASTM G59-97.

Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 12 para el acero al bajo carbón y en la Tabla 13 para el cobre.

**Tabla No. 12. Resultados de la prueba de resistencia a la polarización de los recubrimientos en acero al bajo carbón**

<b>Tipo de Recubrimiento</b>	<b>Ecorr (mV)</b>	<b>iCorr (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>LRP (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ba (mV)</b>	<b>Bc (mV)</b>	<b>Velocidad de corrosión (mm/año)</b>
<b>RE+curante</b>	-655.1811	<b>0.0056</b>	3363.117	25.4665	53.3873	<b>0.065</b>
<b>REF+curante</b>	-723.2298	<b>0.0026</b>	2810.8322	25.4665	53.3873	<b>0.0309</b>
<b>H1</b>	-630.5893	<b>0.0020</b>	3678.584	25.4665	53.3873	<b>0.0236</b>
<b>H2</b>	-626.4488	<b>0.0010</b>	7227.6508	25.4665	53.3873	<b>0.0120</b>
<b>Acero desnudo</b>	<b>-705.8504</b>	<b>0.0072</b>	1037.6147	25.4665	53.3873	<b>0.0837</b>

Donde:

Ecorr = potencial de corrosión del sustrato.

iCorr = intensidad de corrosión.

LRP = resistencia a la polarización.

Ba = pendiente de Tafel anódica.

Bc = pendiente de Tafel catódica.

De la tabla anterior se observó que los recubrimientos que ofrecieron mayor protección al sustrato fueron los recubrimientos híbridos ya que son lo que presentaron menor velocidad e intensidad de corrosión, esto se debió a que la adhesión de estos recubrimientos fue mucho mayor que la que presentaron las resinas epóxica y epóxica funcionalizada.

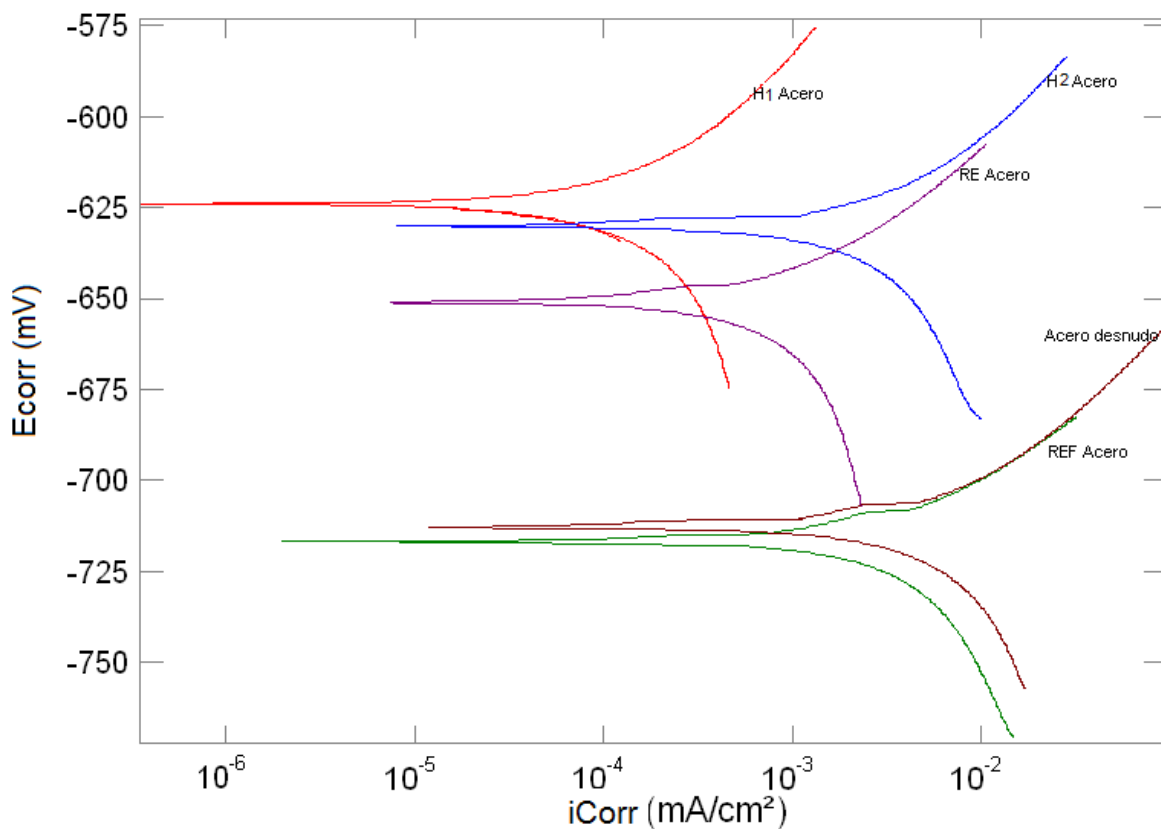


Fig. 55 Curvas de polarización en acero al bajo carbón

En las curvas de polarización (Fig. 55) se puede observar que el material híbrido 1 (H1) presenta un valor de intensidad de corriente menor a los demás recubrimientos, lo cual representa una velocidad de corrosión menor. La intensidad de corrosión puede verse como el flujo de paso de corriente de electrones del ánodo al cátodo, por lo cual a mayor flujo de

corriente (un valor alto) significa mayor velocidad de corrosión. Estas curvas representan de manera gráfica los resultados encontrados en la Tabla 12.

**Tabla No. 13. Resultados de la prueba de resistencia a la polarización de los recubrimientos en cobre**

<b>Tipo de recubrimiento</b>	<b>Ecorr (mV)</b>	<b>iCorr (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>LRP (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ba (mV)</b>	<b>Bc (mV)</b>	<b>Velocidad de corrosión (mm/año)</b>
<b>RE+curante</b>	-415.8472	<b>0.00032</b>	22876.208	<b>25.4665</b>	<b>53.3873</b>	<b>0.00381</b>
<b>REF+curante</b>	-384.5491	<b>0.00046</b>	16212.03	<b>25.4665</b>	<b>53.3873</b>	<b>0.00530</b>
<b>H1</b>	-163.5317	<b>6.81E-05</b>	110079.65	<b>25.4665</b>	<b>53.3873</b>	<b>0.00079</b>
<b>H2</b>	-172.8824	<b>1.6E-05</b>	4540075.03	<b>25.4665</b>	<b>53.3873</b>	<b>0.00019</b>
<b>Cobre desnudo</b>	-227.6397	<b>0.00047</b>	15730.853	25.4665	53.3873	<b>0.0055</b>

Donde:

Ecorr = potencial de corrosión del sustrato.

iCorr = intensidad de corrosión.

LRP = resistencia a la polarización.

Ba = pendiente de Tafel anódica.

Bc = pendiente de Tafel catódica

En la tabla 13, se observa que los materiales que presentaron menor velocidad de corrosión fueron los materiales híbridos. La explicación a estos resultados se debió a que los materiales híbridos presentaron mayor anclaje en el sustrato de cobre y por lo tanto mayor protección.

A continuación se muestran las gráficas de curvas de polarización para el cobre con los diferentes recubrimientos. Fig. 56

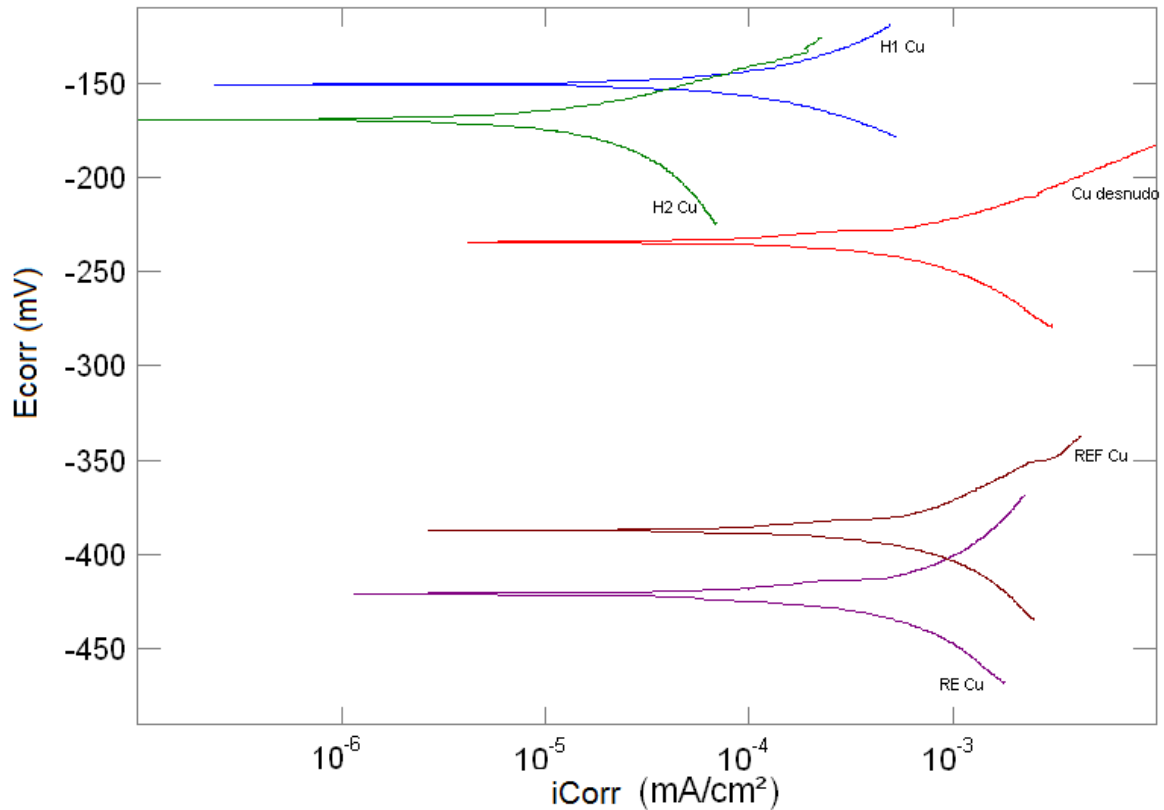


Fig. 56 Curvas de polarización en cobre.

En estas curvas de polarización se observó que los recubrimientos que tuvieron menor intensidad de corrosión fueron los materiales híbrido 2 (H2) e híbrido 1 (H1). Estos resultados son similares a los encontrados sobre el sustrato de acero al bajo carbón.

Por lo cual se puede concluir en forma breve que los recubrimientos que presentaron una mayor protección contra la corrosión sobre las placas de acero al bajo carbón y cobre fueron los materiales híbridos.

---

## 7. CONCLUSIONES

Después de haber estudiado a los diferentes recubrimientos presentados en este proyecto, se puede concluir lo siguiente:

1. La hipótesis planteada al inicio del proyecto resultó verdadera, los recubrimientos que presentaron mayor protección a los sustratos de cobre y acero al bajo carbón fueron los materiales híbridos.
2. La modificación de la resina epóxica permitió que la resina epóxica funcionalizada presentara mejores propiedades térmicas y mayor adhesión al sustrato.
3. En las microscopías de MEB se observó el silicio sobre la parte orgánica del material híbrido y una morfología con mayor rugosidad con respecto a las resinas epóxica y epóxica funcionalizada.
4. El material híbrido 2, derivado de la resina epóxica funcionalizada, no presentó valores muy diferentes al material híbrido 1, derivado de la resina epóxica, en las pruebas mecánicas, electroquímicas y de intemperismo acelerado. Esto se debió a que la cantidad de ácido abiético fue muy poca, como se corroboró por medio de RMN, ya que los espectros fueron muy similares entre ambas resinas y también, no se observaron cambios significativos en la intensidad de la banda de absorción de infrarrojo de  $1698\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la unión de la resina y el grupo carboxilo.
5. Los materiales que en general reportaron mejores resultados en las pruebas de adhesividad, dureza, cámara de niebla salina, desprendimiento y curvas de polarización, fueron los materiales híbridos. No hubo diferencias significativas entre el híbrido 1 y el híbrido 2.

---

## 8. RECOMENDACIONES

Toda investigación, requiere de diversos estudios que complementen la información encontrada antes, durante y después de haber realizado la parte experimental. Algunas veces, es necesario realizar modificaciones ó mejoras que permitan corregir las fallas que se tuvieron en el transcurso del proyecto.

Por tal motivo, se enlistan algunas recomendaciones que pudieran ser útiles para futuros estudios de los materiales aquí reportados.

1. Se encontró que al modificar la resina epóxica con ácido abiético, el material cambiaba físicamente, haciéndolo más viscoso a mayor cantidad de ácido abiético. La modificación del ácido abiético también le confirió mayor adhesividad a la resina epóxica funcionalizada y mejores propiedades térmicas; sin embargo, esta modificación no permitía que fuera manejable el producto.
2. Debido a que la incorporación del ácido abiético el confirió mayor adhesividad a la resina epóxica funcionalizada, se recomienda hacer estudios posteriores de adhesividad para encontrar otra aplicación de esta resina.
3. Se recomienda hacer un estudio más detallado del curado de las resinas con el agente de curado y realizar la evaluación con otros agentes curantes que posiblemente podrían conferirle otras propiedades a los recubrimientos y mejorar su eficiencia.
4. Debido a que en los espectros de resonancia magnética nuclear se encontró que los materiales híbridos presentaban señales con mucha simetría, lo cual indica un arreglo en su estructura, se recomienda hacer estudios de rayos X para determinar si existe algún arreglo cristalino.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- Alcántara S. Claudia (1998). Ensayos Electroquímicos como alternativa a la evaluación de recubrimientos anticorrosivos con cámara de niebla salina. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- Araki W. and Adachi T. (2008). Viscoelasticity of epoxy resin/silica hybrid material prepared via sol-gel process: Considered in terms of morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 107, (1), pp 253-261.
- Arslan O., E. Arpaç, F. Sayilkan, H. Sayilkan. (2007). Hybrid sol-gel coating in Al. *Journal of Material Science*, 42:2138-2142.
- ASTM D-2369-07, Standard test method for volatile content of coatings.
- ASTM D 3359-02, Standard test methods for measuring adhesion by tape test.
- ASTM D 4060-07, Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by Taber abraser.
- ASTM B-117-07a Standard practice for salt spray (fog) apparatus.
- ASTM G59-97, Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.
- Colthup B., Daly H., Wiberley E. (1999). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3<sup>rd</sup>. Academic Press, Sn. Diego Cal., 1990.
- Chen S., Bo You, Shuxue Zhou, Limin Wu (2009). Preparation and characterization of scratch and Mar resistant waterborne epoxy/silica nanocomposite clearcoat. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 112, 3634-3639.



- 
- De León Santillán A. (2008). Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.
- Dimitirev, Y., Y. Ivanova, R. Iordanova (2008). History of Sol-Gel Science and Technology (review). *Journal of The University of Chemical Technology and Metallurgy*. 43 (2) 181-192.
- Domínguez R. Avelino (2001). Tesis de Licenciatura. Recubrimientos Anticorrosivos en contacto con alimentos. Facultad de Química, UNAM, México, D.F.
- During Evert (1997). *Corrosion Atlas* 3ra. ed. Ed. Elsevier, Países Bajos.
- Erdogan B. C., A. T. Seyhan, Y. Ocak, M. Tanoglu, D. Balsöke and S. Ülkü, (2008). Cure kinetics of epoxy resin-natural zeolite composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. vol. 94 (3) 743-747.
- Escola M. A., C. A. Moina, A. C. Niño Gómez, G. O. Ybarra (2005). The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy. *Polymer Testing* 24, 572-575.
- Estévez G. Miriam. R. (2002). Síntesis y Caracterización de un recubrimiento híbrido a base de PMMA-SiO<sub>2</sub> resistente a la corrosión y abrasión. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería, UAQ.
- Gao J., Xiaona Zhang and Li Huo (2008). Curing behaviour, kinetics and thermal properties of o-cresol formaldehyde epoxy resin modified by liquid crystalline epoxy resin. *International Journal of Polymeric Materials*. 57:925-939.
- Ghaemy M. and Anita Hassanpour-Shahriari (2008). Study of the cure reaction of DGBA/ABS blend in the presence of aromatic diamine. *Iranian Polymer Journal* 17 (6), 395-405.

- 
- Ghaemy M., M. Barghamadi, H. Behmadi, (2006). Nonisothermal cure kinetics of DGEBA with novel aromatic diamine. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 103, 3076-3083.
- Hernández P. Genoveva (2000). Estudio sobre los procesos de adsorción y floculación de iones metálicos disueltos en agua sobre soles de sílice modificados en su superficie. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F.
- Hernández-Padrón G., F. Rojas, M. García-Garduño, M.A. Canseco, V. M. Castaño (2003). Development of hybrid materials consisting of SiO<sub>2</sub> microparticles embedded in phenolic-formaldehydic resin polymer matrices. *Journal of Material Science and Engineering A355* 338-347.
- Hernández-Padrón G., M. García-Garduño, F. Rojas-González, (2010). Hybrid materials based on functionalized epoxy resin networks. *Pigment and Resin Technology* Vol. 39 (4). En prensa
- Karayannidou G. Evrikleia, Dimitris S. Achilias, Irini D. Sideridou (2006). Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of Works of art from glass or ceramic. *European Polymer Journal* 42 3311-3323.
- Liu W. B., J. Wang, Q.H. Qiu and M. L. Zhang (2008). Synthesis and characterization of an epoxy resin containing fluorine moieties and its cured polymer. *Pigments and Resin Technology*. Vol. 37, (6) 389-394.
- Mackenzie J. D. and E. Bescher. (2003). Some factors governing the coating of organic polymers by sol-gel derived hybrid materials. *Journal of Sol-Gel and Technology*, 27, 7-14.
- Mamery F., Eric Le Bourhis, Laurence Rozes and Clement Sanchez, (2005). Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, 3787-3811.

- 
- Mathivanan L. and S. Radhakrishna. (1997). Heat-resistant anticorrosive paint from epoxy-silicone vehicles. *Journal of Anti-corrosion and Materials*, Vol. 44, (6) 400-406.
- Orozco R., Enrique A. Martínez Martínez, Ricardo Galván Martínez, José Luis Martínez Reyes e Imelda Fernández Gómez (2007). Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico, *La Ciencia y el Hombre. Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana*. Vol. XX, No. 2.
- Pellice Sergio A., Roberto J. J. Williams, Isabel Sobrados, Jesús Sanz, Yolanda Castro, Mario Aparicio and Alicia Durán (2006). Solutions of hybrid silica microgeles as precursors of sol-gel coatings. *Journal of Materials Chemistry* (16) 3318-3325.
- Phanasgaonkar Alka, V.S. Raja (2009). Influence of curing temperatura, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosión behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Journal of Surface and Coatings Technology* (203) 2260-2271.
- Pascu Oana, Ricard García-Valls and Marta Giamberini (2008). Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules. *Polymer International* 57:995-1006.
- Ponce M. Andrei (2007). Determinación del deterioro del sistema acero 1010-pintura (base polvo epóxica, polvo poliuretano y resinas acrílicas). Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. México, D.F.
- Ramírez B. Cliserio (1988). Recubrimientos anticorrosivos, su selección, aplicación e inspección.

- 
- Ramírez-Palma M.T., Rafael Huirache-Acuña, Guillermo Espinoza-Acosta, Genoveva Hernández-Padrón (2010) *Ciencia Ergosum*, Vol. 17, (2), Julio-Octubre. En prensa.
- Sánchez-Soto M., P. Pages, T. Lacorte, K. Briceño, F. Carrasco (2007). Curing FTIR study and mechanical characterization of glass bead filled trifunctional epoxy composites, *Composites Science and Technology* 67, 1974-1985.
- Sanchez Clement, Beatriz Julián, Philippe Belleville and Michael Popall, (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*. 15, 3559-3592.
- Schrader Bernhard (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Applications*, VCH, Germany, 1995.
- Shukla V., (2006). Flow modified epoxy resin: the complete solution of aerosol in 2-pack epoxy adhesive. *Pigments & Resin Technology* Vol. 35, No. 6 353-357.
- Sommerdijk N.A.J.M. and J.D. Wright, (1998). Matrix effects on selective chemical sensing by sol-gel entrapped complexing agents. *Journal of Sol-Gel Science Technology*. 13, 565-8.
- Thomas R., Ding Yumei, He Yuelong, Yang Le, Paula Mpldenaers, Yang Weimin, Tibor Czigany, Sabu Thomas (2007). Miscibility, morphology, thermal and mechanicals properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber *Polymer* 48, 1695-1710.
- Uhling Herbert, (1979) *Corrosión y Control de la Corrosión*, España, Capítulo 1, pp 13-17.
- Uhlmann D.R., G. Teowee, J. Boulton (1997). The future of sol-gel science technology. *Journal of Sol- Gel Science and Technology* 8, 1083- 1091.

---

Wang Shiren, Jingjing Qiu, (2009). Modification of Epoxy Resin via m-Chloroperbenzoic acid-epoxidized carbon nanotubes. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 112, 3322-3326.

Wright Jhon D. and Nico Sommerdijk (2001). Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. CRC Press.

Xu Hongxia, Zhengping Fang, Lifang Tong, (2007). Effect of microencapsulated curing agents on the curing behavior for diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin systems. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 17, 1661-1669.

Zareba-Grodz Iwona (2004). Synthesis and properties of an inorganic-organic hybrid prepared by the sol-gel method., Optical Materials 26, 207-211.

Zarzycki Jerzy (1997). Past and present of sol- gel science and technology. Journal of Sol- Gel Science and Technology 8, 17- 22.

Zheludkevich, M. (2005). Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. Journal of Materials Chemistry. (15), 5099-5011.

Zou Hua, Shishan Wu and Jian Shen, (2008). Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications. Chemical Reviews. Vol. 108, No. 9, 3893-3957.

<http://www.unm.edu/~solgel/brinker-bio.html>, Biografía de Brinker, página web personal. Consultada el 3 de agosto de 2009.

[http://www.speedylook.com/Jacques\\_Livage.html](http://www.speedylook.com/Jacques_Livage.html), Biografía de Jacques Livage. Consultada el 3 de agosto de 2009.

<http://www.solgel.com/labfoc/jan01/jan01.htm>, Biografía de Clement Sanchez. Consultada el día 3 de agosto de 2009.

---

[www.cepis.org.pe/bvsacd/eco/004863.pdf](http://www.cepis.org.pe/bvsacd/eco/004863.pdf), Epiclorhidrina. Consultada el 4 de noviembre de 2009.

[http://www.fastonline.org/CD3WD\\_40/HDLHTML/ENVMANL/ES/VOL325.HTM](http://www.fastonline.org/CD3WD_40/HDLHTML/ENVMANL/ES/VOL325.HTM), Epiclorhidrina. Consultada el 4 de noviembre de 2009.

[http://training.itcilo.it/actrav\\_cdrom2/es/osh/ic/1310732.htm](http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/es/osh/ic/1310732.htm), Hidróxido de Sodio. Consultada el 4 de noviembre de 2009.

<http://www.monografias.com/trabajos57/resina-de-pino/resina-de-pino2.shtml>. Ácido Abiético Consultada el 4 de noviembre de 2009.

[http://worldlingo.com/ma/enwiki/es/Abietic\\_acid](http://worldlingo.com/ma/enwiki/es/Abietic_acid). Consultada el 4 de noviembre de 2009.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl\\_orthosilicate](http://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl_orthosilicate) Consultada el 4 de noviembre de 2009.

[http://www.procobre.org/procobre/aplicaciones\\_del\\_cobre/instalaciones\\_electricas\\_detalle0.html](http://www.procobre.org/procobre/aplicaciones_del_cobre/instalaciones_electricas_detalle0.html). Consultada el día 6 de noviembre de 2009.

<http://www.utp.edu.co/~publio17/aceroalC.htm>. Consultada el día 6 de noviembre de 2009.

---

## ANEXO 1

### Propiedades y Características de los Reactivos Utilizados en la Síntesis de las Resinas Epóxica y Epóxica Funcionalizada

#### Bisfenol A,

4,4'-ISOPROPILIDENDIFENOL 2,2-Bis(4-hidroxifenil)propano, Difenilolpropano.

$C_{15}H_{16}O_2$

Masa molecular: 228.28

N° CAS 80-05-7

Estado Físico: Cristales o copos blancos, de olor fenólico suave.

Propiedades Físicas:

Punto de ebullición: 250-252°C

Punto de ebullición a 0.53 kPa: 220°C

Punto de fusión: 150-155°C

Densidad relativa (agua = 1): 1.2

Solubilidad en agua: ninguna

<b>EXPOSICION</b>	<b>Consecuencias</b>	<b>Tipo de Protección/Prevención</b>	<b>Primeros Auxilios</b>
<b>INHALACION</b>	Tos, dolor de cabeza, náusea, estornudos.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y someter a atención médica.
<b>PIEL</b>	Enrojecimiento, aspereza.	Guantes protectores, traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y solicitar atención médica.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.

En caso de derrame, no verter en el alcantarillado. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente hermético.

Almacenar en un lugar frío y seco.

### **Epiclorhidrina**

$C_3H_5ClO$

alfa-epiclorhidrina; CEP, 1-cloro-2,3-epoxipropano; 3-cloro-1,2-epoxipropano; óxido de (clorometil)-etileno; clorometiloxirano; 2-(clorometil)oxirano.

No. CAS: 106-89-8

Aspecto general: Líquido incoloro

Masa molecular relativa: 92,53 g

Densidad: 1,18 g/cm<sup>3</sup>

Densidad relativa del gas: 3,2

Punto de ebullición: 116,5°C

Punto de fusión: -48°C

Presión de vapor: 1,6 X 10<sup>3</sup> Pa

Punto de inflamación: 26°C



---

Temperatura de ignición: 385°C

Límites de explosividad: 2,3-34,4 % V

Solvólisis: En agua: 60 g/l; se disuelve en etanol y en éter.

Efectos en los seres humanos al contacto:

Los vapores de la epiclorhidrina son muy irritantes para los ojos y para el tracto respiratorio humano. El contacto cutáneo provoca quemaduras y vesículas cutáneas, aunque dichos efectos pueden no ser aparentes hasta cierto tiempo después de la exposición.

Usos:

En la manufactura de glicerol y de resinas epóxicas. En la fabricación de elastómeros, ésteres de glicidilo, almidón alimenticio de doble enlace, agentes tensoactivos, plastificantes, colorantes, productos farmacéuticos, emulsificantes de aceite, lubricantes y adhesivos.

### **Ácido Abiético**

(1R, 4aR, 4bR, 10aR) - 7-isopropyl- 1,4a-dimethyl-1,2,3,4,4a, 4b, 5,6,10,10a- decahydrophenanthrene-1-ácido carboxylic

Ácido abiético, ácido de Sylvic

No. CAS: 514-10-3

Fórmula molecular: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>

Masa molar: 302.44 g/mol

Aspecto: polvo, cristales o pedazos resinosos amarillos

Punto de fusión: 139 – 142 °C

Punto que hierve: 250 °C en 9 mmHg

Solubilidad en agua: Insoluble

---

El ácido abiético es una sustancia cristalina de la abietina, una resina que se extrae de pinos y abetos y que constituye la mayor parte de la colofonia. Es el irritante primario en pino de madera y resina, aisladas de resina (vía isomerización). El ácido abiético es un alergénico débil al contacto. Es soluble adentro alcoholes, acetona, y éteres.

El ácido abiético comercial es generalmente un vidrioso o en parte cristalino, sólido amarillento que derrite en las temperaturas tan bajas como 85° C (185° F). Pertenece a diterpene grupo de compuestos orgánicos (los compuestos derivaron a partir del cuatro isoprene unidades). Se utiliza adentro lacas, barnices, y jabones y para el análisis de resinas.

Los ácidos de la resina se convierten en goma de éster por la reacción con cantidades controladas de glicerol u otro alcoholes polihídricos.

### **Tetraetilortosilicato (TEOS)**

Tetraetil ortosilicato; etil silicato; ácido silícico, tetraetil éster; etóxido de silicio; TEOS

$C_8H_{20}O_4Si$

Aspecto: líquido transparente e incoloro

Olor: inodoro

No. CAS: 78-10-4

Masa Molar: 208.33 g/mol

Punto de ebullición: 166-169°C

Punto de inflamación: 45°C

Límites de explosión (inferior/superior): 1.3/ 23 % Vol.

Solubilidad: en agua a 20°C se descompone

Apariencia: líquido incoloro

Densidad 0.94g/mL

Punto de Fusión-77°C

---

## Aplicaciones

Se utiliza como un agente entrecruzante en polímero de silicio. Se utiliza en la producción de aerogels.

## ETANOL

$C_2H_5OH$ ,

Apariencia: líquido transparente e incoloro, y olor agradable característico.

Punto de fusión:  $-114,1\text{ }^{\circ}C$ ,

Punto de ebullición:  $78,5\text{ }^{\circ}C$

Densidad relativa: 0,789 a  $20\text{ }^{\circ}C$ .

Obtención: Desde la antigüedad, el etanol se ha obtenido por fermentación de azúcares.

Usos:

Es el alcohol que se encuentra en bebidas como la cerveza, el vino y el brandy. Debido a su bajo punto de congelación, ha sido empleado como fluido en termómetros para medir temperaturas inferiores al punto de congelación del mercurio,  $-40\text{ }^{\circ}C$ , y como anticongelante en radiadores de automóviles.

## Hidróxido de Sodio

Sosa cáustica, Sosa,  $NaOH$

Masa molecular: 40.0

CAS: 1310-73-2

Estado físico: sólido blanco, deliquescente en diversas formas e inodoro.

Punto de ebullición:  $1390^{\circ}C$

Punto de fusión:  $318^{\circ}C$

Densidad relativa (agua = 1): 2.1

Solubilidad en agua, g/100 ml a  $20^{\circ}C$ : 109

Presión de vapor, kPa a  $739^{\circ}C$ : 0.13

<b>EXPOSICION</b>	<b>Consecuencias</b>	<b>Tipo de Protección/Prevención</b>	<b>Primeros Auxilios</b>
<b>Inhalación</b>	Corrosivo. Sensación de quemazón, dificultad respiratoria.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, graves quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria, si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, vómitos, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente adecuado, eliminar el residuo con agua abundante. Separado de ácidos fuertes, metales, alimentos y piensos y materiales combustibles. Mantener en lugar seco y bien cerrado.

---

## ANEXO 2

### Acero

#### Generalidades

El principal producto siderúrgico es el acero, siendo aproximadamente el 90% de la producción acero al carbono y el 10%, acero aleado. Por lo tanto, el material metálico más importante para la industria es el acero al carbono.

El acero al carbono es una aleación de composición química compleja. Además de hierro, cuyo contenido puede oscilar entre 97,0 - 99,5 %, hay en él muchos elementos cuya presencia se debe a los procesos de su producción (manganeso y silicio), a la dificultad de excluirlos totalmente del metal (azufre, fósforo, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno) o a circunstancias casuales (cromo, níquel, cobre y otros). El aumento del contenido de carbono en el acero eleva su resistencia a la tracción, incrementa el índice de fragilidad en frío y hace que disminuya la tenacidad y la ductilidad.

#### Aceros de Bajo Contenido de Carbono

Estos aceros contienen menos el 0.25% C, no adquieren dureza sensible con un temple. Su resistencia media en estado normalizado varía de 35 a 53 Kg/mm<sup>2</sup> y los alargamientos de 33 a 23%.

Con los aceros de 0.06 a 0.25% de carbono, se fabrican los puentes de ferrocarril, las grandes estructuras de las estaciones, las columnas metálicas de las líneas eléctricas, los cascos de los buques, las estructuras de las casas, las carrocerías de los automóviles, los tubos de las bicicletas, los clavos, los alfileres, las cerraduras de las puertas, los asientos de las clases y muchos objetos más que utilizamos diariamente. En la mayoría de los casos se utiliza el acero tal como viene de las acerías, sin darle ningún tratamiento térmico especial.

---

Los aceros ordinarios de contenido en carbono comprendido entre 0.25 y 0.70% de C que se emplean en estado bruto de forja o laminación se suelen emplear para piezas de maquinaria en general. Los aceros de 0.30% de C, se utilizan para ejes para vagones, ruedas, piezas de maquinaria, etc. Los aceros de 0.40% e C. se utilizan como elementos de maquinas y motores, alambres para cables, ejes para locomotoras, etc. Los aceros de 0.50% de C se utilizan en bandejas, alambres, flejes, herramientas agrícolas forjadas etc. Los aceros de 0.60% de C se utilizan para fleje duro, alambre, herramientas para agricultura, etc.

La presencia de fósforo y azufre, salvo en muy pocas ocasiones, es perjudicial para la calidad de los aceros, procurándose eliminar esos elementos en los procesos de fabricación. En general se recomienda que en los aceros ordinarios el contenido de cada uno de esos elementos no pase del 0.06%, y en los aceros de calidad se suele exigir porcentajes de fósforo y azufre inferiores a 0.03%.

El azufre cuando se presenta como sulfuro de hierro, provoca durante los procesos de forja o laminación del acero poca resistencia y a veces se agrieta por iniciarse la fusión de éste, que se encuentra en el acero en forma de retícula en la microestructura del acero. Por el contrario cuando aparece como sulfuro de manganeso, tiene una temperatura de fusión muy elevada, y no da paso a la fragilidad en caliente; en ambos casos el alargamiento y la resistencia del acero queda muy disminuido.

---

## ANEXO 3

### Cobre

#### Generalidades

Sin alear, el cobre presenta un característico color rojizo, y un brillo metálico cuya intensidad depende del grado de pulido. Es el metal que mejor conduce la electricidad si se exceptúa a la plata, destaca también por su elevada conductividad térmica y tenacidad, por lo que, dada su resistencia a la deformación y a la rotura, es materia prima en la fabricación de cables, alambres y láminas. Es también dúctil, por lo que puede deformarse por estiramiento, y maleable, por lo que puede batirse y extenderse en láminas.

No es muy activo químicamente, y resiste bien la oxidación, siempre que no haya humedad ni anhídrido carbónico, en cuya presencia forma una película verdosa de carbonato básico, que recibe el nombre de verdín.

La principal razón para utilizar el cobre es su excelente conductividad eléctrica o, en otras palabras, su baja resistencia eléctrica. La resistencia es indeseable, pues produce pérdidas de calor cuando el flujo eléctrico circula a través del material. El cobre tiene la resistencia eléctrica más baja de todos los metales no preciosos, posee un bajo coeficiente de dilatación térmica, que implica una baja expansión cuando se calienta; esto implica proveer menos espacio libre para la expansión del material en los equipos.

Para cables bajo tierra que transportan alto voltaje, el cobre es el más pertinente; en este caso el mayor costo de este material se debe a su aislamiento. Otra ventaja del cobre para aplicaciones bajo tierra es su alta resistencia contra la corrosión.