



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTA DE INGENIERÍA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTO SOL-GEL
APLICADOS EN ALEACIONES FERROSAS”**

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERA MECÁNICA
P R E S E N T A :
KARINA NAGASAKI ZARAZÚA

ASESOR: DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS



MÉXICO

2012



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.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una educación y ética profesional.

A mi director de tesis, Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, por permitirme ser parte de este proyecto y por apoyarme durante el desarrollo de esta tesis, así como brindarme su amistad y servicio incondicional.

Al Grupo de Trabajo CENISA por su apoyo durante la realización de éste proyecto.

A la Dirección General Asuntos del Personal Académico (DGAPA), a la Iniciativa de Apoyo Complementario a la Realización de las Obras Determinadas (IACOD) con número de proyecto IA100311.

Al Dr. Emilio Bucio, del Instituto de Ciencias Nucleares por brindar el uso de sus instalaciones.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por permitir el uso de sus instalaciones.

A Juan G. Morales, del Instituto de Física por las facilidades brindarnos en el equipo de corte.

A Iván Puente Lee, encargado del departamento de microscopía, de la Facultad de Química por su asesoramiento en microscopía.

A mis compañeros y amigos. Levi, Alejandra, Nisheli, Juan, Martin, Alfredo, Enrique, Fernando, Rafael.

DEDICATORIAS

A mis padres:

Raymundo Pérez y Ma. Concepción Zarazúa.

A mi hermana:

Reina Nagasaki Zarazúa

A mi abuelo:

Yukio Nagasaki

A toda la familia Zarazúa, Tokuhira y Yano.

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	1
Objetivo General.....	1
Objetivos Particulares.....	2
HIPÓTESIS.....	2

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1	Antecedentes.....	3
2.2	Proceso Sol-Gel.....	4
2.2.1	Hidrotalcita HT.....	10
2.3	Material.....	11
2.3.1	Acero Inoxidable.....	11
2.3.2	Acero Inoxidable 304.....	12
2.3.3	Acero al Carbono.....	13
2.3.4	Acero al Carbono 1018.....	13
2.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS.....	14
2.4.1	Teoría.....	14
2.4.2	Generalidades.....	15
2.4.3	Presentación de Resultados.....	17
2.4.4	Arreglos Experimentales.....	18
2.5	Métodos de Análisis Térmico DSC/TGA.....	18
2.5.1	Calorimetría Diferencial de Barrido –DSC.....	19
2.5.2	Termogravimetría – TGA.....	20
2.6	Espectroscopía Infrarroja FTIR.....	21
2.7	Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	22
2.7.1	Instrumentación del SEM.....	22
2.7.2	Electrones en el SEM.....	23
2.7.3	Aplicaciones.....	24
2.7.4	Función del Equipo SEM.....	24

CAPÍTULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1	Preparación y síntesis del sistema Sol-Gel.....	26
3.1.1	Síntesis del Sol 1.....	26
3.1.2	Síntesis del Sol 2 y Sol-Gel Híbrido.....	27

3.1.3	Sol-Gel Híbrido dopado con Hidrotalcita.....	27
3.2	Material.....	28
3.3	Técnicas Experimentales.....	29
3.3.1	Técnica Electroquímica.....	29
3.3.2	Técnicas de Caracterización Estructural.....	29
3.3.2.1	Técnicas Térmicas: DSC y TGA.....	30
3.3.2.2	Equipo de Infrarrojos FTIR.....	31
3.3.2.3	Microscopio Electrónico de Barrido SEM.....	32

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Análisis Termogravimétrico TGA.....	33
4.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS.....	35
4.3	Calorimetría Diferencial de Barrido DSC.....	37
4.4	Espectroscopía de Infrarrojos FTIR.....	39
4.5	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica - Recubrimientos Dopados.....	41
4.6	Microscopía Electrónica de Barrido –SEM.....	48

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES.....	53
--------------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA.....	55
--------------------------	-----------

ANEXO.....	56
-------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, las grandes construcciones, la maquinaria, herramientas y dispositivos que aportan beneficios para la sociedad, son productos de metales y aleaciones; principalmente del acero, por su amplia variedad de aplicaciones en los diferentes sectores de la industria. Sin embargo, todos estos metales y aleaciones están expuestos a desgastes. Una de las principales causas del desgaste, consiste en la corrosión, el cual varía de acuerdo al medio en el que se encuentre.

Existen diferentes tipos de recubrimientos que pretenden alargar la vida útil del material y disminuir la difusión de los agentes de la corrosión hacía el material. La durabilidad de cada recubrimiento depende fundamentalmente de su capacidad de adherencia al material y de su resistencia al medio corrosivo.

Uno de los recubrimientos que ha sido investigado recientemente, es el SolGel. El cual consiste en una mezcla química que tiene la capacidad de adherirse al material y genera una delgada película que ayuda a alargar la vida útil del sustrato.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Este proyecto tiene como principal objetivo la síntesis y caracterización de recubrimientos híbridos dopados obtenidos por la ruta nanotecnológica Sol-Gel depositados en aleaciones ferrosas.

OBJETIVOS PARTICULARES

Lograr una mejora en la síntesis de los recubrimientos, tomando en cuenta los siguientes factores.

- Síntesis y caracterización de recubrimientos híbridos realizados en otras investigaciones con la finalidad de mejorar las formulaciones existentes.

- Incorporación de nano-partículas de hidrotalcita como arcilla aniónica de intercambio para mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos.

HIPÓTESIS

Se espera que al variar (incrementar) la cantidad de disolvente empleado en la generación de los recubrimientos híbridos TEOS-MTES, la síntesis se realice con mayor eficiencia logrando con ello mejora en las propiedades protectoras de los recubrimientos. Así mismo, se espera la reducción de porosidad en la reticulación final a distintos tiempos de curado.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

Los recubrimientos orgánicos con pigmentos anticorrosivos han sido extensamente utilizados para la protección de los metales contra la corrosión. Los mecanismos de protección generalmente aceptados son: efecto barrera (fisicoquímico), efecto inhibidor, adhesión y efectos electroquímicos [1,2]. Los recubrimientos, generalmente tienen defectos que permiten el proceso de corrosión debido al acceso de agentes externos (O_2 , H_2O) en la intercara metal-recubrimiento, por tal motivo los pigmentos anticorrosivos son utilizados para neutralizar las especies activas en el proceso de corrosión. Muchos de estos pigmentos son ambientalmente tóxicos tales como rojo de plomo, cromato, Cr^{6+} , nitritos, etc [3], sin embargo, éstos son altamente eficientes en las propiedades protectoras conferidas al recubrimiento para evitar o disminuir el proceso de corrosión. Por esta razón se requiere reemplazar dichos pigmentos por sustancias menos tóxicas al medio ambiente [2] como los pigmentos provenientes de aniones fosfatos, que han demostrado una buena compatibilidad con diferentes resinas orgánicas [4,5]. Estos pigmentos exhiben un buen desempeño cuando es considerada la formulación química del pigmento, la concentración de pigmento en volumen crítica (CPVC) dentro del recubrimiento [6], la naturaleza de los ligandos, y la resina utilizada [7].

Sin embargo, el uso de compuestos derivados o directamente provenientes del cromo como el proceso de cromatado, conlleva el manejo de productos químicos peligrosos como lo es el $Cr(VI)$, que lo convierten en altamente contaminante y perjudicial para la salud. El cromo hexavalente, $Cr(VI)$, es reconocido, en base a los daños sufridos por los trabajadores expuestos a su manejo, como altamente tóxico y ha sido clasificado, por la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC), en el grupo 1 (cancerígeno en humanos) [8]. A estos hechos hay que añadir que el cromo hexavalente es altamente soluble en agua y causa efectos nefastos en la naturaleza, contaminando:

1. El aire, mediante el empleo de productos químicos que lo contienen.
2. El suelo, a través de vertidos de la industria.
3. El agua, como consecuencia de desechos de la industria.

Las empresas del sector de recubrimientos metálicos son parte del problema de contaminación con cromo hexavalente, dadas la composición y condiciones de uso del baño de pasivado crómico [8]. En el proceso de cromatado se emplean baños de baja concentración que no admiten apenas dosificaciones de refuerzo, y que sufren un continuo agotamiento que conduce a la producción de residuos peligrosos con presencia de cromo y metales procedentes del metal base a recubrir.

Debido a lo anteriormente expuesto, se han impuesto limitaciones más estrictas relativas al uso del cromo en diferentes sectores industriales como el aeroespacial, o el automotriz. Esto conduce al desarrollo y utilización de tecnologías alternativas más ecológicas, como las desarrolladas por la técnica sol gel.

2.2 Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis química inicialmente utilizado para la preparación de materiales inorgánicos tales como vasos y la cerámica. Este proceso se remonta a 1842, cuando el químico francés, J.J Ebelmen informó la síntesis de óxido de uranio por calentamiento del hidróxido, pero el proceso de envejecimiento y calentando pasado casi un año para evitar el agrietamiento por lo que hacía difícil para una mayor aplicación y no captar la atención de muchos en aquel tiempo [9]. No fue hasta 1950, cuando R. Roy et al., cambió el tradicional proceso sol-gel en la síntesis de nuevos óxidos cerámicos, haciendo popular en el mercado los polvos de sol-gel de silicato [10-12]. En 1971, el proceso de producción de los llamados sílice de baja densidad que implica la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en la presencia de tensioactivos catódicos fue patentado. [13].

A mediados de 1980, científicos de materiales y muchos químicos, representados por el Sr. H. Schmidt y GL Wilkes comenzó la síntesis orgánica-inorgánica de materiales híbridos (OIHM's) por proceso sol-gel publicando una serie de artículos de investigación pioneros [14-17]. Desde entonces, el sol-gel ha atraído una gran cantidad de atención, especialmente en los campos de la cerámica, química de polímeros orgánicos e inorgánicos, física, y jugó un papel indispensable en la preparación de nuevos OIHM's.

El proceso sol-gel puede ser descrito como la creación de una red de óxido por reacciones de condensación molecular progresivas de pre-cursos en un medio líquido. Básicamente, hay dos

maneras de preparar los recubrimientos sol-gel: el método inorgánico y el método orgánico. El método inorgánico implica la evolución de las redes mediante la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1-100 nm) para formar una red en fase líquida. Pero el método más ampliamente utilizado es el orgánico, que por lo general comienza con una solución de metal monomérica o alcóxido metaloide precursores $M(OR)_n$ en un alcohol u otro disolvente orgánico cuyo peso molecular sea bajo. Aquí, M representa un elemento formador de red, tales como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc, y R es típicamente un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}) [18].



dónde, **M**= es un metal o metaloide, Si, Ti, Al, Zr ...

R= es un grupo alquilo: metilo ($-CH_3$), etilo ($-C_2H_5$), propilo ($-C_3H_7$)...

n= grado de oxidación del metal

En las etapas iniciales de secado se produce la expulsión de las moléculas de agua y alcohol. Dado que como resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación se continúa produciendo agua y alcohol, el proceso de secado se extenderá mientras duren estas reacciones. Como resultado de esta evaporación, el entrecruzamiento de los polímeros inorgánicos es cada vez mayor, provocando una progresiva contracción de la matriz, durante la cual es relativamente fácil que se produzcan fracturas como consecuencia de las tensiones acumuladas en el interior de los poros del gel. La existencia de poros de diferentes tamaños que pueden estar llenos o no de estos disolventes, genera gradientes de presiones internas que originan el agrietamiento del gel. Si las condiciones de síntesis están cuidadosamente controladas, escogiendo un disolvente adecuado cuya velocidad de evaporación sea suficientemente lenta; o incorporando agentes químicos para el control de secado que promuevan la formación de una distribución estrecha de tamaño de poro se pueden obtener geles libres de grietas y defectos.

Tras el secado, tiene lugar la etapa de sinterización o consolidación la cual se realiza para densificar el gel seco y convertirlo en un vidrio. Esta conversión requiere de un tratamiento a temperaturas por encima de la transformación vítrea (T_g), aunque todavía inferior a las temperaturas empleadas en un proceso convencional. Durante este tratamiento se producen una serie de transformaciones químicas y estructurales que no sólo promueven la desorción física del agua y de los disolventes de las paredes de los microporos, sino también la combustión de los grupos orgánicos residuales, la consolidación y polimeración de los enlaces, la relajación del volumen mejorando la densificación y consolidando la estructura tridimensional de la red de óxidos [18].

Por lo tanto, la selección adecuada de cada uno de los reactivos que interviene en el proceso sol-gel es determinante, y va a influir no sólo en la composición final del recubrimiento, el tipo de óxido, sino también su naturaleza inorgánica, orgánica, o híbrida. La cantidad de agua utilizada durante la hidrólisis determinará el tipo de producto obtenido (partículas, y su tamaño; fibras; monolitos, recubrimientos). La selección de los disolventes y la incorporación de agentes catalizadores y/o agentes entrecruzantes determinaran cómo es el proceso de hidrólisis y condensación (rápido, o lento), etc...

Los recubrimientos inorgánicos fueron los primeros que se desarrollaron hace ya varias décadas y debido a ello y al profundo conocimiento de su química aún se continúan utilizando en multitud de aplicaciones. No obstante, presentan una serie de inconvenientes como son su fragilidad, dificultad para alcanzar espesores del orden de la micra sin grietas; o la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización relativamente elevadas (500-800°C) para la consecución de las propiedades óptimas. Estos inconvenientes, hace que para algunas aplicaciones o sustratos no sea factible su uso. Para superar todas estas limitaciones se impulsó la búsqueda de nuevas formulaciones que permitieran incorporar compuestos orgánicos a los soles inorgánicos para conseguir una mayor flexibilidad de las capas y disminuir así las deficiencias de los recubrimientos inorgánicos [18].

Son muchas las especies orgánicas que se han incorporado con éxito a las redes inorgánicas por diferentes procedimientos de síntesis pero, de forma general se pueden clasificar en tres tipos atendiendo al tipo de enlace que se establece entre las dos fases orgánica e inorgánica.

El primero, incorpora directamente el compuesto orgánico en el sistema sol-gel de tipo inorgánico, sin que exista enlace entre ambas fases.

En el segundo, los grupos funcionales presentes en la especie polimérica reaccionan con los precursores inorgánicos hidrolizados, estableciendo un enlace químico entre ellos. Y, por último, el tercer grupo utiliza alquilalcóxidos ($M(OR)_{n-x}(R')_x$) en los cuales un grupo alquilo está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no son hidrolizables por lo que pueden permanecer en la estructura del gel y sólo son polimerizables en una segunda etapa durante el tratamiento térmico o fotoquímico posterior.

La utilización de estos alcóxidos orgánicamente modificados del tipo ($M(OR)_{n-x}(R')_x$) pueden dar lugar a matrices donde ambos componentes orgánico e inorgánico, pueden o no formar parte de la red debido a la polimerización de grupos funcionales metacrilos, vinilos, fenilos, etc... que forman parte del alcóxido precursor de la matriz inorgánica. A estas matrices que incorporan grupos funcionales se les denomina *cerámicas modificadas orgánicamente –ormocers-*. Estos grupos confieren a la matriz de vidrio unas propiedades específicas en función del grupo funcional incorporado [13]. Mientras que en el primer y segundo caso, el enlace que se establece entre la fase orgánica e inorgánica no existe o es más débil, respectivamente.

En el tercer grupo ambas fases están unidas mediante enlaces covalentes, los cuales junto a un incremento de la fase orgánica permiten aumentar la densidad de la red e incrementar la proporción de la fase orgánica incorporada en el material, formando un material de naturaleza híbrida –orgánico-inorgánico-.

Los ejemplos más relevantes de obtención de materiales híbridos son las tinturas orgánicas o las biomoléculas incorporadas en matrices inorgánicas porosas. En estos casos, las moléculas se disuelven físicamente junto con los precursores inorgánicos (Tetraetilestoxisilano, TEOS, tetrametilsetoxisilano, MTOS) o se introducen en el sol para ser atrapadas en el gel resultante de la condensación de la mezcla.

Por todo esto, este método constituye una forma relativamente fácil de combinar las propiedades ópticas o catalíticas únicas de los constituyentes inorgánicos con la transparencia y carácter inerte de los vidrios inorgánicos. Mediante este método se han fabricado bio-sensores o dispositivos activos láser.

En la tabla 2.1 se recogen algunos de los alcóxidos, y alquilalcóxidos más comunes que se emplean para la obtención de recubrimientos híbridos.

Abreviatura	Nombre químico	Grupo funcional
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TMOS	Tetrametilortosilicato	
MTES	Metiltrietoxisilano	Metil-
MTMS	Metiltrimetoxisilano	Metil-
VTMN	Viniltrimetoxisilano	Vinil-
VTES	Viniltrietoxisilano	Vinil
PTMS	Feniltrimetoxisilano	Fenil-
PHS	Dietilfosfonatoetilrietoxisilano	Fosfonato-
APS	2-Aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
APTES	3-Aminopropilrietoxisilano	Amino-
AEAPS	3-(2-minoetil)aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
GPTMS	3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano	Glicidos-
MAPTS	γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano	Metacril-
MPTMS	γ -Mecaptopropiltrimetoxisilano	Mercapto-
MPTES	3-Mercaptopropil trietoxisilano	
Ti(OEt)₄	Titanio tetraetilato	
TPOZ	n-tetrapropoxido de óxido de zirconio	Propoxi-
ASB	AluminioTri(2-butilato)	Butil-

Tabla 2.1. Tabla representativa de alcóxidos y alquilalcóxidos del proceso de sol-gel

Las enormes posibilidades de combinación de compuestos junto con las diferentes rutas de síntesis es uno de los principales atractivos del proceso sol-gel. Mientras que el esqueleto inorgánico va a determinar las propiedades mecánicas, ópticas, y térmicas del material híbrido, la adecuada selección de la parte orgánica proporcionará flexibilidad, además de la consecución de propiedades específicas como, hidrofobicidad, propiedades bactericidas, termocrómicas, antireflejantes...

La deposición de los recubrimientos sol-gel se puede realizar por métodos muy diversos inmersión –*dip coating*–, centrifugado –*spin coating*–, pulverización –*spray coating*–, escurrido –*flow coating*–, capilaridad –*capillary coating*–. Sin embargo, la mayoría de los recubrimientos y composiciones se han desarrollado siempre en base a un proceso de deposición por inmersión o centrifugado debido al profundo conocimiento de la física y química de los procesos sol-gel durante estos métodos de deposición, para luego ser optimizados o escalados a otros métodos de deposición que permiten un proceso de recubrimiento automatizado. No obstante, el método de deposición dependerá de las características del sol, y de la naturaleza del producto o recubrimientos requerido.

Adicionalmente a la preparación y estudio del sol-gel híbrido, también se estudia la incorporación de partículas inorgánicas en la matriz híbrida, con la intención de demostrar si existe un incremento en las propiedades barrera del recubrimiento, así como una mejora en la disminución de defectos (poros o grietas) del sol-gel. Los aditivos añadidos al sol-gel han sido inhibidores orgánicos y/o pigmentos (nanopartículas) de distinta naturaleza. En el caso particular de estos últimos la adición de sílice, alúmina, compuestos de tierras raras, fibras y partículas coloidales son los que se han venido utilizando. Aunque se ha evidenciado que con la adición de dichas partículas las propiedades mecánicas han mejorado, existe una controversia de la efectividad anticorrosiva, ya que algunos autores [19] afirman que las partículas disminuyen la estabilidad de la red del sol-gel, causando con ello menores propiedades protectoras. Sin embargo, el uso de partículas, sobre todo del tipo arcillosas, son cada vez más empleadas como elementos protectores.

El estudio de incorporación de compuestos arcillosos en los sistemas híbridos sol-gel van enfocados a estudiar principalmente 2 aspectos: *a) el efecto benéfico en la incorporación de nanopartículas en la matriz híbrida y b) los mecanismos de protección conferidos por dichas arcillas.*

2.2.1 Hidrotalcita (HT)

Los compuestos tipo *hidrotalcitas* representan una alternativa prometedora para aumentar las propiedades de protección de los recubrimientos sol-gel, ya que al poseer una estructura laminar y siendo una arcilla aniónica proveniente de la familia de la Brucita, su capacidad de absorción de especies agresivas en disolución como resultado de su alta capacidad de intercambio aniónico, puede retardar el acceso de dichas especies a la intercara metal-recubrimiento [20]; la eficiencia de intercambio aniónico de las hidrotalcitas varía directamente de la estabilidad térmica y de la cristalinidad de las partículas.

La fórmula general de la hidrotalcita es:

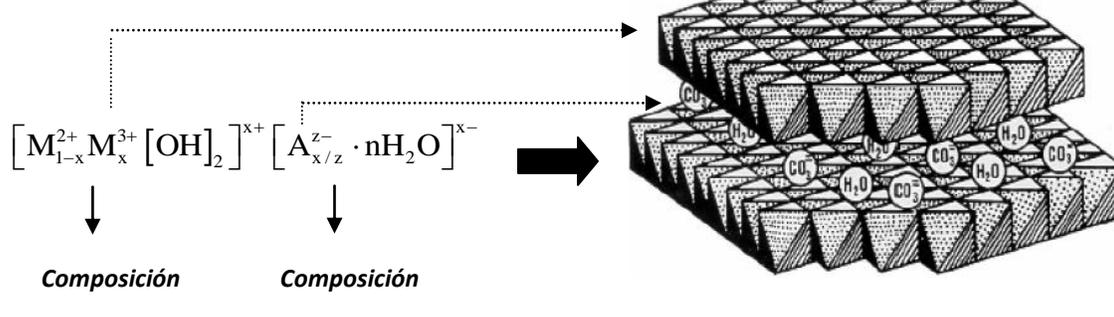


Fig. 2.1 Estructura cristalina de la hidrotalcita

donde M^{2+} es el catión metálico divalente como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc.; M^{3+} es el cation metálico trivalente como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc., y A^{z-} es el anión intercambiable como CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc. La estructura de la hidrotalcita está compuesta por sitios octaédricos de Mg^{2+} o láminas que son reemplazadas por Al^{3+} dando como resultado un exceso de cargas positivas localizadas en las capas intermedias. La estructura de la hidrotalcita está estabilizada por una red de enlace de hidrógeno entre moléculas de agua, por aniones con una capa de hidroxilos y también por interacciones electrostáticas entre la capa de OH^- con los aniones A^{z-} , que actúan como pilares dentro de la estructura [21]. La capacidad de intercambio iónico ha llevado a pensar que este y otros tipos de compuestos arcillosos pueden actuar de retardadores de la corrosión actuando similar a un pigmento inhibidor. Diversos estudios se han enfocado en el efecto de la adición de estos compuestos en resinas orgánicas comerciales como epóxicas o poliuretanos, encontrando

mejoras, como ya se comentó, en propiedades mecánicas y en muchos casos en propiedades anticorrosivas [22]. Por tales motivos se ha seleccionado la hidrotalcita para ser incorporada en sistemas híbridos sol-gel y estudiar el comportamiento general del recubrimiento en medio salino.

2.3 MATERIAL

2.3.1 Acero Inoxidable

El acero inoxidable fue inventado por Harry Brearley (1871-1948), quien había comenzado a edad muy temprana, 12 años, a trabajar como operario en la acería de su pueblo natal, Sheffield (Inglaterra). En 1912, Brearley comenzó a investigar, a petición de los fabricantes de armas, en una aleación que presentara mayor resistencia al desgaste que la experimentada hasta el momento por el interior de los cañones de las pequeñas armas de fuego como resultado del calor despedido por los gases [23].

Buscando un metal que resistiera la erosión, Brearley encontró un metal resistente a la corrosión. Su invento no tuvo mayor interés inmediato y fue destinado a la fabricación de cuberterías. El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene por definición un mínimo de 10,5% de cromo. Algunos tipos de acero inoxidable contienen además otros elementos aleantes. Los principales son el níquel y el molibdeno. Es un tipo de acero resistente a la corrosión, dado que el cromo que contiene posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa pasivadora que evita la corrosión del hierro contenido en la aleación. Sin embargo, esta película puede ser afectada por algunos ácidos dando lugar a un ataque y oxidación del hierro por mecanismos ínter granulares o picaduras generalizadas.

Existen muchos tipos de acero inoxidable y no todos son adecuados para aplicaciones estructurales, particularmente cuando se llevan a cabo operaciones de soldadura. Hay cinco grupos básicos de acero inoxidable clasificados de acuerdo con su estructura metalúrgica: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y de endurecimiento por precipitación [24].

2.3.2 Acero Inoxidable 304

Descripción: éste es el más versátil y uno de los más usados de los aceros inoxidable de la serie 300. Tiene excelentes propiedades para el conformado y el soldado. Se puede usar para aplicaciones de embutición profunda, de rolado y de corte. Tiene buenas características para la soldadura, no requiere recocido tras la soldadura para que se desempeñe bien en una amplia gama de condiciones corrosivas. La resistencia a la corrosión es excelente, excediendo al tipo 302 en una amplia variedad de ambientes corrosivos incluyendo productos de petróleo calientes o con vapores de combustión de gases. Tiene excelente resistencia a la corrosión en servicio intermitente hasta 870 °C y en servicio continuo hasta 925°C. No se recomienda para uso continuo entre 425 - 860°C pero se desempeña muy bien por debajo y por encima de ese rango. La Norma ASTM A 276 [25] describe las características esenciales de este tipo de material como:

Propiedades mecánicas:

- Resistencia a la fluencia 310 MPa (45 Ksi)
- Resistencia máxima 620 MPa (90 Ksi)
- Elongación 30 % (en 50mm)
- Reducción de área 40 %
- Módulo de elasticidad 200 GPa (29000 Ksi)

Propiedades físicas: Densidad 7.8 g/cm³ (0.28 lb/in³)

Propiedades químicas:

- 0.08 % C mín
- 2.00 % Mn
- 0.75 % Si
- 18.0 – 20.0 % Cr
- 8.0 – 10.5 % Ni
- 0.045 % P
- 0.03 % S

Usos: sus usos son muy variados, se destacan los equipos para procesamiento de alimentos, enfriadores de leche, intercambiadores de calor, contenedores de productos químicos, tanques para almacenamiento de vinos y cervezas, partes para extintores de fuego.

Tratamientos térmicos: éste acero inoxidable no puede ser endurecido por tratamiento térmico. Para el recocido, caliente entre 1010 y 1120°C, y enfríe rápidamente.

2.3.3 Acero al Carbono

El Acero es básicamente una aleación o combinación de hierro y carbono (alrededor de 0,05% hasta menos de un 2%). Algunas veces otros elementos de aleación específicos tales como el Cr (Cromo) o Ni (Níquel) se agregan con propósitos determinados.

Ya que el acero es básicamente hierro altamente refinado (más de un 98%), su fabricación comienza con la reducción de hierro (producción de arrabio) el cual se convierte más tarde en acero. El hierro puro es uno de los elementos del acero, por lo tanto consiste solamente de un tipo de átomos. No se encuentra libre en la naturaleza ya que químicamente reacciona con facilidad con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro - herrumbre. El óxido se encuentra en cantidades significativas en el mineral de hierro, el cual es una concentración de óxido de hierro con impurezas y materiales térreos. Más del 90% de todos los aceros son aceros al carbono. Estos aceros contienen diversas cantidades de carbono y menos del 1,65% de manganeso, el 0,60% de silicio y el 0,60% de cobre. Entre los productos fabricados con aceros al carbono figuran máquinas, carrocerías de automóvil, la mayor parte de las estructuras de construcción de acero, cascos de buques, somieres y horquillas.

2.3.4 Acero al Carbono 1018

Descripción: este acero de bajo - medio carbono tiene buena soldabilidad y ligeramente mejor maquinabilidad que los aceros con grados menores de carbono. Se presenta en condición de calibrado (acabado en frío). Debido a su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado para componentes de maquinaria. La Norma ASTM A 108 [25]

Propiedades mecánicas:

- Dureza 126 HB (71 HRb)
- Esfuerzo de fluencia 370 MPa (53700 Psi)
- Esfuerzo máximo 440 MPa (63800 Psi)
- Elongación máxima 15% (en 50 mm)
- Reducción de área 40%
- Modulo de elasticidad 205 GPa (29700 Ksi)
- Maquinabilidad 76% (AISI 1212 = 100%)
- Propiedades físicas: Densidad 7.87 g/cm³ (0.284 lb/in³)

Propiedades químicas:

- 0.15 – 0.20 % C
- 0.60 – 0.90 % Mn
- 0.04 % P máx
- 0.05 % S máx

Usos: se utiliza en operaciones de deformación plástica como remachado y extrusión. Se utiliza también en componentes de maquinaria debido a su facilidad para conformarlo y soldarlo. Piezas típicas son los pines, cuñas, remaches, rodillos, piñones, pasadores, tornillos y aplicaciones de lámina.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA - EIS

2.4.1. Teoría

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una herramienta que caracteriza las propiedades electroquímicas de los materiales. EIS ha sido aplicada al estudio en diversos campos del conocimiento, tales como: [26].

1. Baterías y Recursos Energéticos (Electrolitos sólidos, celdas de baterías)
2. Pasividad de Metales (óxidos, hidróxidos, etc)
3. Electro-cristalización de metales (depositación electroquímica)
4. Corrosión (localizada, uniforme, inhibición, etc)
5. Recubrimientos (propiedades dieléctricas)

La EIS propiamente puede ser definida como una técnica de corriente alterna, en la cual se aplica un estímulo de frecuencia variable (potencial o corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo en función del tiempo y a diferentes frecuencias.

Para interpretar los resultados de EIS en el estudio de recubrimientos, se han propuesto diferentes modelos [27] que ayudan a comprender de una mejor manera la respuesta de la técnica, por ejemplo:

1. El uso de modelos de circuitos eléctricos que calculen la resistencia a la polarización (R_p) del sistema bajo estudio. Dichos cálculos han sido correlacionados con el desempeño del recubrimiento con mediciones de pérdida de peso y por inspecciones visuales.
2. El desarrollo de modelos matemáticos basados en los circuitos eléctricos, relacionan elementos como capacitores y resistores, que permiten describir el fenómeno bajo estudio. Sin embargo, estos circuitos eléctricos no son la respuesta única de un solo sistema, i.e., un mismo modelo puede simular o representar distintos sistemas de diferente naturaleza, por lo que se deben hacer mediciones independientes a EIS para verificar la validez de dicho circuito eléctrico.
3. Modelos basados en soluciones de ecuaciones en el dominio de la frecuencia variable. Este tipo de modelos generalmente se ha aplicado a sistemas de transferencia de masa y/o a series de reacciones electroquímicas dentro del sistema.

2.4.2. Generalidades

La impedancia eléctrica es la resistencia del sistema en su estado estacionario ya sea en potencial y/o corriente, cuando una perturbación externa de frecuencia variable (corriente alterna) es aplicada. La resistencia de un circuito eléctrico de corriente continua se calcula a partir de la ley de Ohm (1.2), donde V es el voltaje e i es la corriente de la señal aplicada.

$$V = i \times R \quad (1.2)$$

para el caso de corriente alterna, se sustituye la resistencia por el parámetro característico de la impedancia, Z .

$$V = I \times Z_i \quad (1.3)$$

donde, Z_i es la reactancia de la impedancia. La reactancia de un capacitor y un inductor puede ser expresada en diferentes formas. Sin embargo, la más tradicional es con la notación compleja, de $j = \sqrt{-1}$ [21], donde j significa la parte imaginaria de la expresión en cuestión.

Reactancia resistiva:

$$Z_R = R \quad (1.4)$$

Reactancia capacitiva:
$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (1.5)$$

Reactancia inductiva:
$$Z_L = j\omega L \quad (1.6)$$

donde, ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi f$ (s), R es la resistencia (ohm), C es la capacitancia (faradios) y L es la inductancia (Henry).

La impedancia Z puede ser completamente definida al especificar la magnitud de la impedancia $|Z|$ con su respectivo ángulo. Con esta notación se hace posible representar cualquier reactancia como un vector en el plano real-imaginario en la forma del conocido diagrama de Argand [26,28] (Fig. 2.2a).

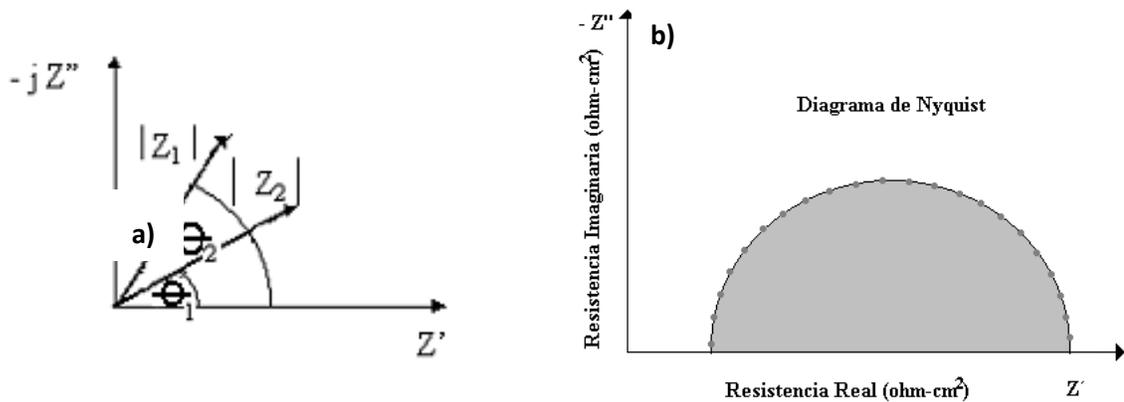


Fig. 2.2. a) Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, b) Diagrama de Nyquist

La frecuencia angular de las reactancias inductivas y capacitivas varía conforme cambia la frecuencia de la señal aplicada, por consiguiente la magnitud y el ángulo del vector impedancia, que representan la respuesta de un circuito de elementos reactivos, también variaran con el tiempo. A dicha extensión del diagrama de Argand se le conoce como diagrama de Nyquist (Fig. 2.2b). La impedancia, por lo tanto, al representarse a través de notación compleja puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z'(\omega) = Z \cos \theta = \text{real} \quad (1.2.6)$$

$$Z''(\omega) = Z \sin \theta = \text{imaginaria} \quad (1.2.7)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.2.8)$$

La impedancia total puede ser denotada como $Z(\omega)$ y ésta, en principio puede ser descrita por medio de modelos de circuitos eléctricos.

2.4.3 Presentación de Resultados

Comúnmente los resultados de EIS son presentados en tres diferentes gráficas: 1) *impedancia real (Z') vs. impedancia imaginaria (Z'')*, 2) *logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. logaritmo del modulo de impedancia ($|Z|$)* y 3) *logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. Ángulo de fase (ϕ)*. A la primera gráfica se le denomina diagrama de Nyquist (Fig. 2.3a) mientras que al segundo diagrama de Bode del módulo de impedancia (2.3b) y el tercero, diagrama de Bode del ángulo de fase (2.3c).

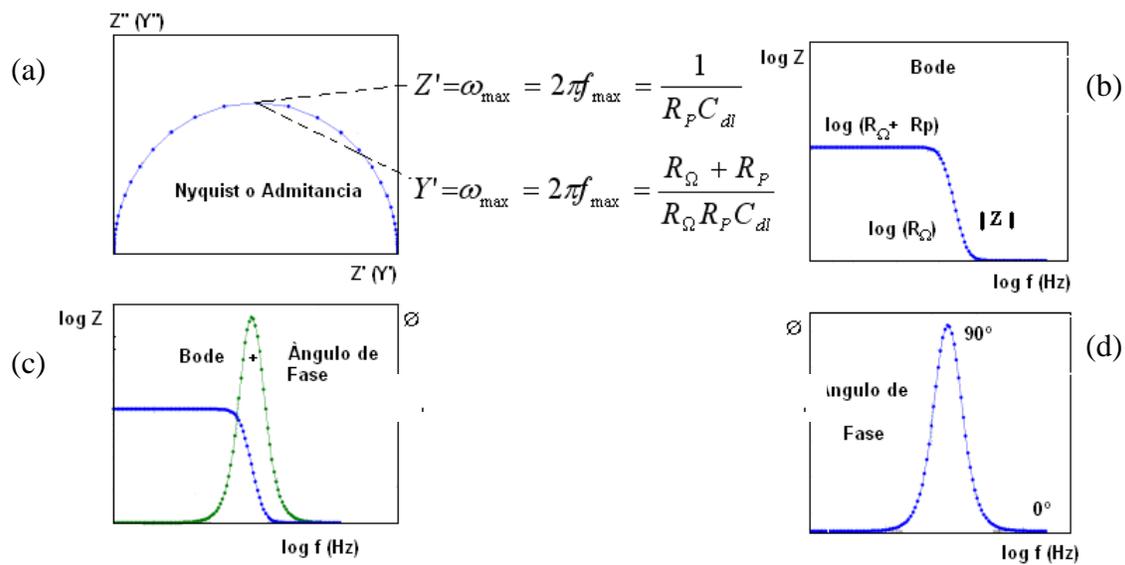


Fig. 2.3 Representación de los resultados de EIS. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia, c) Diagrama de bode del ángulo de fase y c) Diagrama de Bode del módulo de impedancia empalmado con el ángulo de fase referido al diagrama de Nyquist.

2.4.4. Arreglos Experimentales

Los arreglos experimentales en EIS generalmente se hacen con dos y con tres electrodos dentro de la misma celda electroquímica [29], tal y como se muestran en las Figuras 2.4a y 2.4b. Estos arreglos asumen un potenciostato de cuatro terminales, que suelen ser los más comunes.

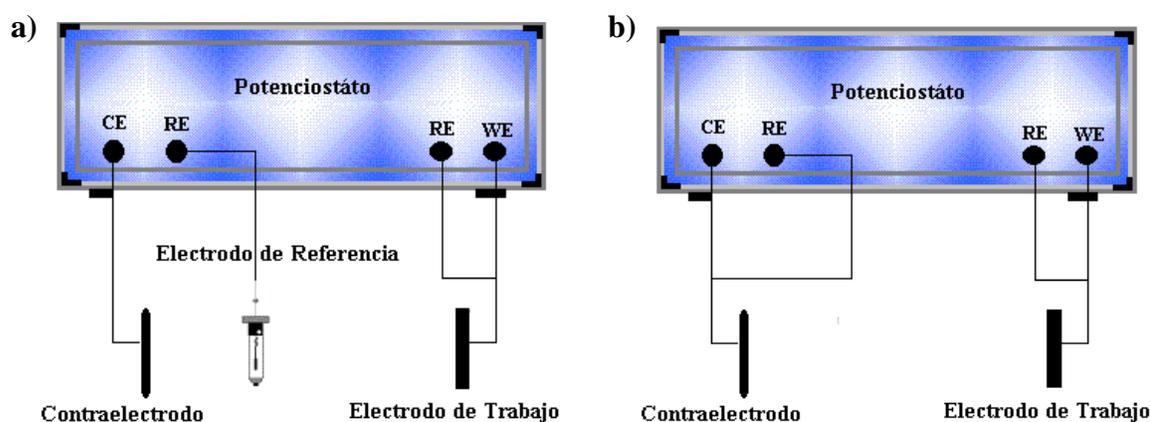


Fig. 2.4. a) Arreglo de 3 electrodos y b) arreglo de 2 electrodos en EIS

Cuando se usa el arreglo electródico de tres terminales (Fig. 2.3a) la corriente y el potencial son medidos internamente por medio del potenciostato y después la señal es mandada al analizador de AC donde se genera el barrido de la frecuencia. Este tipo de arreglo es el más usado en las mediciones de EIS. La diferencia entre estos dos tipos de arreglos experimentales es que en el segundo caso no se utiliza un electrodo de referencia ya que éste a altas frecuencias y en soluciones poco conductoras, suele ocasionar interferencia con el sistema (ruido), originando errores en el espectro de EIS.

2.5 MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO – DSC / TGA [30]

El análisis térmico se utiliza para el estudio de la variación de alguna propiedad física en función del tiempo y temperatura a la que se somete la muestra. Los efectos del calor pueden producir diversos cambios en las propiedades de los materiales a estudio. De entre las diversas técnicas que se engloban en este campo analítico en esta tesis básicamente se emplearán las técnicas DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) y TG (Thermogravimetry), que se describirán brevemente a continuación.

2.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido -DSC

El fundamento de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, (DSC por sus siglas en inglés), radica en el registro de las variaciones de flujo de calor o de la temperatura, entre la muestra a estudio y una referencia. La muestra se coloca en una cápsula igual a otra vacía que actúa como referencia y se someten al mismo programa de temperatura. Durante el experimento se aplica el principio de balance nulo, es decir, que cualquier cambio en el valor de la entalpía que experimente la muestra, implica una adición energética, bien sea al crisol de referencia o a la muestra, con el objeto de mantenerlos a la misma temperatura. Como la energía térmica es exactamente igual en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporcionará una medida calorimétrica directa de la energía de transición. Por lo tanto, la técnica de DSC mide la energía suministrada necesaria para mantener muestra y referencia a la misma temperatura. Generalmente el material de referencia es un material inerte que no experimenta ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas a estudio. En la Figura 2.5 se muestra el esquema de un equipo DSC típico.

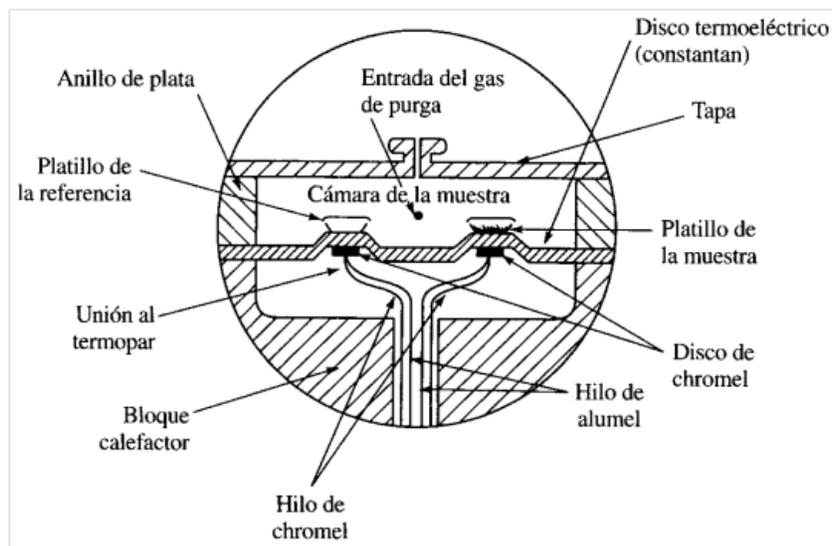


Fig. 2.5. Dispositivo típico de un sistema por DSC [30]

Normalmente estos equipos constan de: *a) un horno calorimétrico, b) sistema de gas de purga (para mantener una atmósfera controlada, inerte o no) y c) un procesador para el control del instrumento y adquisición de datos.* Este equipo puede operar de dos modos posibles; modo dinámico y modo estático. En el dinámico la muestra se somete a procesos de calentamiento o enfriamiento a velocidad constante, obteniéndose la variación del flujo de calor en función de la temperatura. Mientras que en el modo isoterma la muestra permanece a una temperatura constante durante cierto tiempo, en este caso se obtendrá la variación del flujo de calor en función del tiempo.

Con esta técnica se pueden determinar calores específicos, así como puntos de ebullición, fusión y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

2.5.2 Termogravimetría -TGA

En un análisis termogravimétrico se registran de manera continua las variaciones de la masa de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función del tiempo o de la temperatura. Al igual que con la técnica DSC, se puede operar tanto en modo dinámico como isoterma. En el modo dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de forma controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) mientras que en el modo isoterma la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o temperatura se denomina termograma. Generalmente un equipo TGA constan de: *a) una balanza analítica sensible, b) un horno, un sistema de gas de purga (para proporcionar una atmósfera deseada, inerte o reactiva) y c) un microprocesador para el control y adquisición de datos.* La balanza analítica será el elemento crucial de esta técnica. Un cambio de la masa de la muestra produce una desviación en el brazo de la balanza, que se traduce en información sobre la masa. Al igual que para la técnica DSC, las muestras se colocan en el horno dentro de un portamuestras o cápsula hecho de aluminio, platino ó alúmina.

2.6 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA – FTIR [30]

Las aplicaciones de la espectroscopía infrarroja se dividen en tres grandes categorías relacionadas con tres regiones espectrales. La región más ampliamente utilizada es la del infrarrojo medio, que comprende números de onda desde 670 hasta 4000 cm^{-1} . Los espectros de absorción, emisión y reflexión obtenidos en este rango de longitudes de onda se emplean en análisis cualitativos y cuantitativos. La región que comprende un rango de números de onda desde 4000 hasta 14000 cm^{-1} (región del infrarrojo cercano) es muy útil en la determinación cuantitativa de ciertas especies como: agua, dióxido de carbono, azufre e hidrocarburos de bajo peso molecular entre otros. El principal uso de la región lejana del infrarrojo se centra en la determinación de estructuras de especies inorgánicas y organometálicas.

La espectroscopía de absorción y emisión en la región del infrarrojo medio es la principal herramienta para la determinación de estructuras de especies orgánicas y bioquímicas. Estos espectros son el resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. Para absorber radiación infrarroja la molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. Las frecuencias de grupo y las tablas de correlación sirven como punto de partida en el proceso de identificación. En los espectros existe una zona llamada región de la huella dactilar que sirve para identificar los compuestos mediante la comparación con otros espectros. La mayoría de los enlaces sencillos originan bandas de absorción en estas frecuencias (desde 1200 hasta 600 cm^{-1}); como sus energías son prácticamente iguales se producen interacciones fuertes entre enlaces vecinos. Por tanto, las bandas de absorción serán el resultado de la combinación de las distintas interacciones y dependerá de la estructura del esqueleto molecular. Muchos compuestos muestran bandas de absorción únicas en esta región que ayudan en el proceso de identificación.

En la actualidad los equipos más empleados para efectuar mediciones en la región del infrarrojo mediano y lejano, serán los espectrómetros de transformada de Fourier debido a su velocidad, confiabilidad, comodidad y ventaja en la relación señal-ruido. Con la excepción de las moléculas homonucleares, todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben radiación en la región del infrarrojo. Por tanto la microscopía de infrarrojo constituirá una herramienta de identificación realmente útil.

2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – SEM

El microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento versátil para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del SEM radica en la resolución tan grande que llega a obtenerse, de 1 ηm (10 \AA) en los microscopios comerciales. Con esta resolución se llega a examinar la distancia de enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100, 000 X. Tales magnificaciones suelen compararse con las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión.

Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de las imágenes que se pueden obtener. Este aspecto tridimensional se logra, gracias a una extensa profundidad de análisis. Aún y cuando al momento del análisis se observan diferentes planos, al estar éstos enfocados al mismo tiempo, se logra producir el efecto tridimensional. Con esta característica se obtiene más información que con el tradicional microscopio óptico y con magnificaciones similares.

2.7.1 Instrumentación del SEM

La Fig. 2.6 muestra un microscopio moderno de emisión de campo, que consiste de una columna óptica de electrón que genera y enfoca el haz de electrones, dónde se hace el barrido superficial del espécimen. Esta columna opera a bajo vacío porque a diferencia de la luz, los electrones son absorbidos en el aire. La pistola de electrones es la fuente generadora de electrones, la cual puede ser de filamento de tungsteno (W) o hexaboruro de Lantano (LaB₆). La fuente de electrones más brillante, la cual produce las imágenes de más alta resolución, opera usando una pistola de electrones de emisión de campo a ultra vacío dentro de la cámara de la pistola.

La fuente de luz en el microscopio óptico o en el microscopio electrónico de transmisión, ilumina toda el área del espécimen, sin embargo en el SEM, el haz de electrones es enfocado a un área muy fina, la cual es barrida para producir la imagen. Los lentes condensadores (Fig. 2.6a) son usados para producir un haz fino de electrones de un tamaño menor a 10^{-5} cm (1000 \AA , 100 nm). Los lentes son capaces de enfocar el haz de electrones a áreas cada vez más pequeñas. Desgraciadamente, la corriente en el haz de electrones, la cual determina el esfuerzo de la señal y la calidad de la imagen, disminuye a medida que se reduce el tamaño del área a analizar. En la práctica se utilizan tanto el W como el LaB₆ para el análisis de las áreas del orden de 7 ηm (70 \AA),

mientras que para áreas de 1 a 2 ηm (10-20 \AA) se utilizan las pistolas de emisión de campo. La resolución final del SEM depende de que tan pequeña pueda enfocarse el área a analizar, ya que la cantidad de corriente generada en ella determina la definición de la imagen obtenida. El voltaje de la pistola de electrones se incrementa al aumentar la resolución.

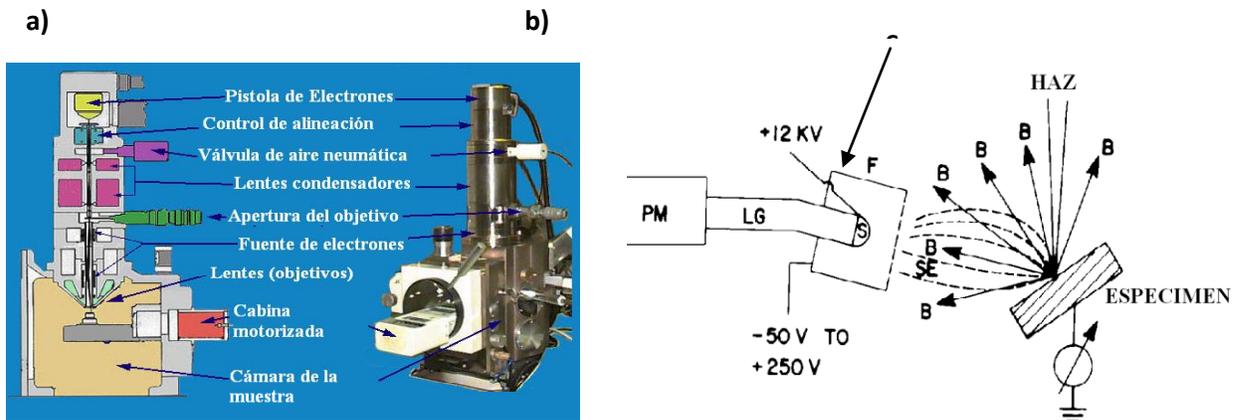


Fig. 2.6 a) Microscopio electrónico de barrido y b) detector de electrones Everhart-Thornley

2.7.2 Electrones en el SEM

El espécimen es colocado en una cabina llamada gonómetro, [31] que permite un ajuste vertical (Z_v) y horizontal (X,Y). La muestra tiene la ventaja de poder ser rotada dentro de la cámara de vacío. Existen dos tipos de electrones que son generados a partir del barrido horizontal, $X-Y$, de la muestra:

- a) Electrones secundarios de baja energía (**SE**) de menos de 10 eV que provienen de las capas más superficiales de la muestra ($\approx 50 \text{\AA}$)
- b) Electrones de alta energía, los cuales son retrodispersados (**B_E**) con una profundidad nominal de $\approx 0.5 \mu\text{m}$

Los electrones de retrodispersión de alta energía son generados a partir de mayores profundidades que los electrones secundarios. Los electrones secundarios revelan características de la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados son proporcionales al número atómico de la muestra. Estos dos tipos de electrones, **SE** y **B_E**, son medidos por los detectores de electrones que se encuentran dentro de la cámara de vacío. La Figura 1.6b muestra un detector de electrón Everhart-Thornley para medir de forma más precisa los **SE**. Los electrones acelerados pierden su energía en el brillantador (**S**) y la luz emitida por éste se dirige al tubo fotomultiplicador (**PM**). La detección de los **SE** provenientes de todas las direcciones permite la apariencia tridimensional del espécimen.

Desgraciadamente algunos electrones retrodispersados de alta energía que se mueven en la dirección del brillantador son también detectados. Estos electrones forman una señal secundaria en la imagen final afectando la apariencia de la misma.

2.7.3 Aplicaciones

El número de aplicaciones del SEM en el campo de los materiales es infinito, por ejemplo el estudio en geología, polímeros, cerámicos, metales, composites, semiconductores, etc. Así mismo el SEM permite examinar la estructura en el interior de los especímenes para determinar fases y componentes de un cierto material. Adicionalmente, debido a que el interior de la cámara de vacío del SEM es ligeramente grande, se pueden colocar especímenes mayores de 10 a 15 cm de diámetro, lo que permite construir cabinas que puedan calentar, enfriar, doblar o tensionar las muestras bajo estudio. Adicionalmente, en el SEM se puede estudiar la cristalografía del espécimen y los defectos cristalográficos como las dislocaciones. Este tipo de estudio se hace con los electrones **B_E** [31].

2.7.4 Función del Equipo SEM

El microscopio electrónico de barrido combina aplicaciones del microscopio electrónico de transmisión con las del microscopio óptico. En el primero, se utilizan conceptos de resolución y de operación analítica para desarrollar los límites de detección del SEM, mientras que del segundo microscopio, se utilizan conceptos de operación e interpretación para el manejo del SEM. Se pueden producir imágenes con el SEM de materiales como metales, cerámicos, semiconductores

y polímeros. Todos estos materiales pueden ser examinados con electrones secundarios de baja energía que muestran la topografía superficial de la muestra, mientras que con los electrones retrodispersados de alta energía se producen imágenes atribuidas a heterogeneidades químicas dentro de la muestra. La alta profundidad análisis de las imágenes del SEM lo hace especial para el estudio de fracturas de superficie y microestructuras complejas como las que se pueden encontrar en los compositos. Todas las imágenes del SEM se toman en tiempo real debido a la accesibilidad que tiene éste para estudiar los fenómenos *in situ*.

CAPÍTULO 3

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación y síntesis del sistema Sol-Gel

La preparación del sol-gel híbrido fue realizada a partir de reactivos químicos obtenidos de Sigma-Aldrich. El sol-gel híbrido se sintetizó a partir de dos soles.

3.1.1 Síntesis del Sol 1

El sol 1 fue preparado a partir de una mezcla de TEOS /MTES (Tetraetilortosilicato / Metiltrietoxisilano) en una proporción 60/40 con ácido nítrico como catalizador a una concentración de 1 M. La mezcla anterior se realizó en tres diferentes tipos de disolventes por separado. El disolvente 1 fue *2-propanol*, el disolvente 2 fue *acetato de etilo* y el disolvente 3 fue *etanol*. Las cantidades utilizadas en estos disolventes fue de 5 y 10 mililitros por separado, tal y como se muestra en la tabla 3.1.

Tipo de Sol-Gel	Características	Sustrato
5 – 2 Prop	Sol-gel con 5 ml de 2 - propanol	Acero al carbono y Acero Inoxidable
10 – 2 Prop	Sol-gel con 10 ml de 2 - propanol	Acero al carbono y Acero Inoxidable
5 ETAC	Sol-gel con 5 ml de acetato de etilo	Acero al carbono y Acero Inoxidable
10 ETAC	Sol-gel con 10 ml de acetato de etilo	Acero al carbono y Acero Inoxidable
5 ETOH	Sol-gel con 5 ml de Etanol	Acero al carbono y Acero Inoxidable
10 ETOH	Sol-gel con 10 ml de Etanol	Acero al carbono y Acero Inoxidable

Tabla 3.1. Matriz experimental generado por los diversos disolventes utilizados

3.1.2 Síntesis del Sol 2 y Sol-Gel Híbrido

Después de preparar el Sol 1, se procedió a preparar el Sol 2 que consistió en mezclar MTES en solución de ácido acético a una concentración de 0.015 M. Una vez preparado el Sol 2, se mezclaron las dos soluciones (Sol 1 + Sol 2) con un reflujo a 40 °C durante 4 horas tal y como se ilustra en la Figura 3.1. Durante todo este tiempo las soluciones estuvieron sometidas a agitación mecánica y ultrasónica con el objetivo de lograr una completa homogeneización.

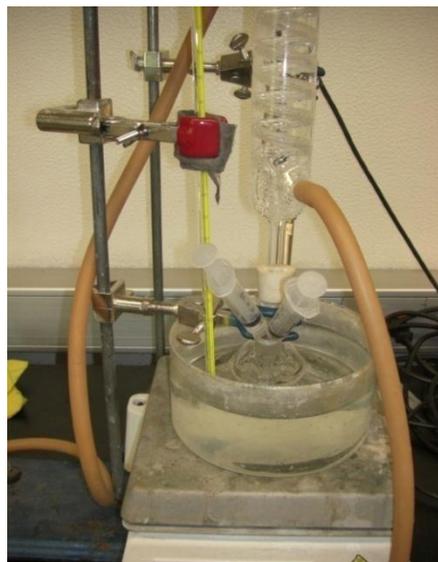


Figura 3.1. Dispositivo para la preparación del sol-gel híbrido

3.1.3 Sol-Gel Híbrido dopado con Hidrotalcita

Durante la preparación de los recubrimientos Sol-Gel se procedió a obtener los sistemas mostrados en tabla 3.1 al mismo tiempo que se obtuvieron recubrimientos dopados con la arcilla aniónica – Hidrotalcita (HT). Esta arcilla también fue obtenida de reactivos Sigma-Aldrich. La incorporación de la HT fue en proporción de 1 y 5 % en peso de acuerdo al peso total del sol-gel híbrido sin dopar. Cabe resaltar que la adición de HT no se realizó sino hasta después de

comprobar electroquímicamente el sistema con disolvente que ofrecía mejor resistencia a la corrosión. Una vez seleccionado el mejor disolvente para cada sustrato (acero al carbono y acero inoxidable) se dopó el sol-gel híbrido con las proporciones mencionadas.

3.2 Material (muestras metálicas)

Diferentes placas de acero al carbono 1018 y acero inoxidable 304 (tabla 3.2) fueron desbastadas con lija comercial de agua 220 para generar una superficie homogénea antes de depositar el recubrimiento sol-gel. Después del proceso de lijado se procedió a enjuagar con agua y jabón, y lavar, para posteriormente limpiar ultrasónicamente las placas sumergidas en una mezcla 50:50 de agua destilada/acetona por tiempo de 10 minutos. Después de este proceso se enjuagó con agua tri-distilada, se secó bajo un chorro de aire caliente, se dejó enfriar y se procedió al proceso de deposición por inmersión (dip-coating), tal y como se muestra en la Figura 3.2.



Fig. 3.2 Dispositivo experimental de la técnica de deposición de recubrimiento sol-gel por inmersión “Dip-Coating”

Acero Inoxidable 304	Acero Bajo Carbono 1018
0.08 % C mín	0.15 – 0.20 % C
2.00 % Mn	0.60 – 0.90 % Mn
1.00 % Si	0.04 % P máx
18.0 – 20.0 % Cr	0.05 % S máx
8.0 – 10.5 % Ni	
0.045 % P	
0.03 % S	

Tabla 3.2. Composición general del acero inoxidable AISI 304 y el acero al carbono 1018

3.3. Técnicas Experimentales

3.3.1 Técnica Electroquímica

La evaluación electroquímica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica utilizando un potenciostato / galvanostato marca ACM Instruments modelo GILL AC. Los datos para realizar estas mediciones mediante el software ACM, son: Frecuencia de Barrido de 10 kHz a 10 mHz, 10 puntos por década, una amplitud sinusoidal rms de 10 mV a potencial de circuito abierto (OCP). La disolución empleada fue cloruro de sodio (NaCl) 0.1 M a temperatura ambiente.

Las conexiones eléctricas fueron: la placas metálicas fueron el electrodo de trabajo (WE), Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia y un membrana de grafito como electrodo auxiliar (CE) (Figura 3.3).



Fig. 3.3 Dispositivo (celda de acrílico) para la realización de las mediciones en EIS

3.3.2 Técnicas de Caracterización Estructural

A continuación se detallan las características de cada técnica experimental utilizada en este proyecto de investigación.

3.3.2.1 Técnicas Térmicas: DSC y TGA

Los equipos utilizados en las técnicas térmicas fueron:

- a) **DSC:** Equipo TA Instruments Model 2010 (Instruments, New Castle, DE, USA) con atmósfera de nitrógeno a un flujo de 80 ml/min, calibrado con Indio en un intervalo de temperatura de 20° hasta 350°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ (Figura 3.4).
- b) **TGA:** Los análisis de termogravimetría se realizaron utilizando un equipo TA Instrument TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE) en un intervalo de temperaturas de 20° hasta 900°C usando también flujo constante de nitrógeno para su enfriamiento (Figura 3.5).



Fig. 3.4 Dispositivo TA para la medición de DSC, Instituto de Ciencias Nucleares



Fig. 3.5 Dispositivo TGA, laboratorio del Instituto de Ciencias Nucleares

3.3.2.2 Equipo de Infrarrojos - FTIR

El equipo utilizado para realizar las mediciones de Espectroscopia de Infrarrojos fue un espectrómetro Perkin – Elmer Paragon 500 FTIR-ATR en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 700 cm^{-1} equipado con un vidrio de SeZn (Figura 3.6).



Fig 3.6 Equipo FTIR, laboratorio de Instituto de Ciencias Nucleares

3.3.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido – SEM

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un equipo JEOL 5900 – LV con un sistema acoplado de energía por dispersión de rayos – X (EDAX) con un voltaje de aceleración de 20 keV con ángulos de incidencia de 45°. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada, llegando a obtener un límite de detección de 1 μm (Figura 3.7).



Fig. 3.7 Equipo de SEM, laboratorio de microscopía, Facultad Química

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis Termogravimétrico - TGA

El orden en el cual se presentarán los resultados, será el que se realizó durante el trabajo experimental. Primero se comenzarán a analizar los resultados de Termogravimetría (TGA) ya que esta técnica indica las temperaturas de transición en las cuales se evaporan los diferentes compuestos o solventes del sol-gel preparado. La técnica de TGA, como se indicó en las bases teóricas, calienta gradualmente la muestra con el objetivo de medir la energía que ésta absorbe o libera en función de las transiciones químicas del producto. En la Figura 4.1 se muestran los resultados de TGA para las siguientes muestras: 5 y 10 ml de Acetato de Etilo, abreviado como ETAC, 5 y 10 ml de Etanol, abreviado como ETOH, y 5 y 10 ml de 2-Propanol, abreviado como 2Prop.

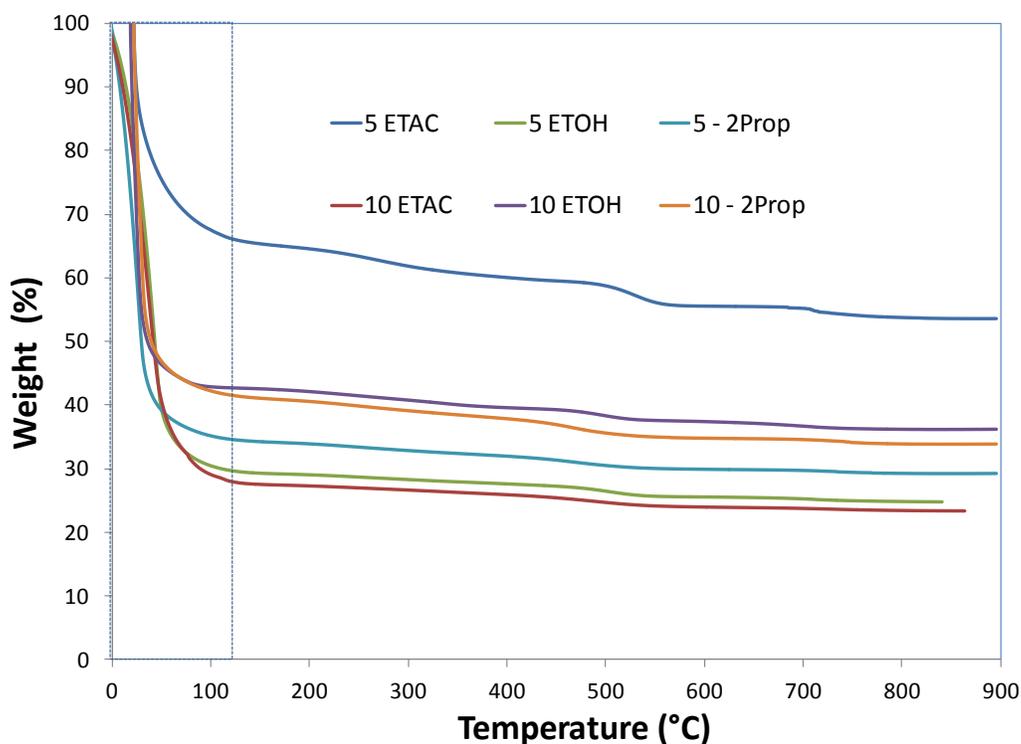


Figura 4.1. Curvas TGA realizadas en soluciones sol-gel líquidas con 5 y 10 ml de 2-propanol, acetato de etilo y etanol

La Figura 4.1 muestra las características de las curvas del TGA del distinto sol-gel utilizado en esta investigación. El hecho de haber variado el disolvente durante la síntesis del sol-gel, se debió a la necesidad de estudiar el desempeño de las propiedades protectoras de estos recubrimientos cuando los precursores TEOS/MTES se sintetizaban en disolventes de diferentes propiedades físicas. La selección de estos disolventes fueron elegidos de acuerdo a lo reportado en la literatura en la que se reporta que en función de los vapores de presión de cada disolvente, se obtiene una diferente evaporación durante el proceso de secado del sol-gel. Lo anterior origina que aumente o disminuya el grado de porosidad después del curado [29]. Los disolventes como el 2-propanol y etanol darían mayores tamaños de poros debido a su alto peso molecular. Por el contrario, el acetato de etilo proveería menores tamaños de poros. Sin embargo, aunque la evaporación sea mayor o menor en los disolventes anteriores, ello no implica que este mismo comportamiento sea el mismo en las propiedades protectoras de los recubrimientos frente al fenómeno corrosivo. Adicionalmente, tampoco es claro qué relación de cantidad de disolvente origina una mayor o menor cantidad de porosidad.

Por lo anterior y para verificar el efecto de las diferentes cantidades de los disolventes en las propiedades protectoras de los recubrimientos, se investigó el efecto de la adición de 5 y 10 mililitros de cada disolvente durante el proceso de síntesis del sol-gel. Como puede observarse en la Figura 4.1, todos los sistemas exhiben aproximadamente un 70 % de pérdida de material (peso) a temperatura arriba de 100°C. A partir de este punto hasta 900°C, se observó físicamente que las muestras resultantes estuvieron completamente quemadas al término del ensayo, lo que indica que, efectivamente, el mayor porcentaje de pérdida de material ocurre alrededor de los 100°C. Siguiendo la trayectoria térmica de las curvas de TGA, se observa que se obtiene una pendiente lineal a partir de los 160°C, lo que indica que este punto puede ser considerado como la temperatura a la cual se obtiene un sol-gel completamente seco, es decir, la temperatura de curado corresponde a la región en donde el comportamiento es constante. Esta temperatura de curado fue corroborada con los resultados obtenidos por las curvas de calorimetría diferencia de barrido (DSC), las cuales se discutirán más adelante.

Una vez determinada la temperatura de curado (160°C), los recubrimientos fueron introducidos a un horno eléctrico para llevar a cabo el proceso final de sintetización tanto en acero al carbono como en acero inoxidable. De acuerdo a lo reportado en la literatura [29], el tiempo seleccionado de 90 minutos, corresponde a un tiempo promedio sugerido para reticular completamente un recubrimiento de esta naturaleza.

4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica – EIS

Para corroborar el efecto de la cantidad de disolvente adicionado durante la síntesis, se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con el objetivo de determinar qué disolvente que proporcionaba mejor propiedades protectoras. La Figura 4.2 muestra los resultados realizados con esta técnica.

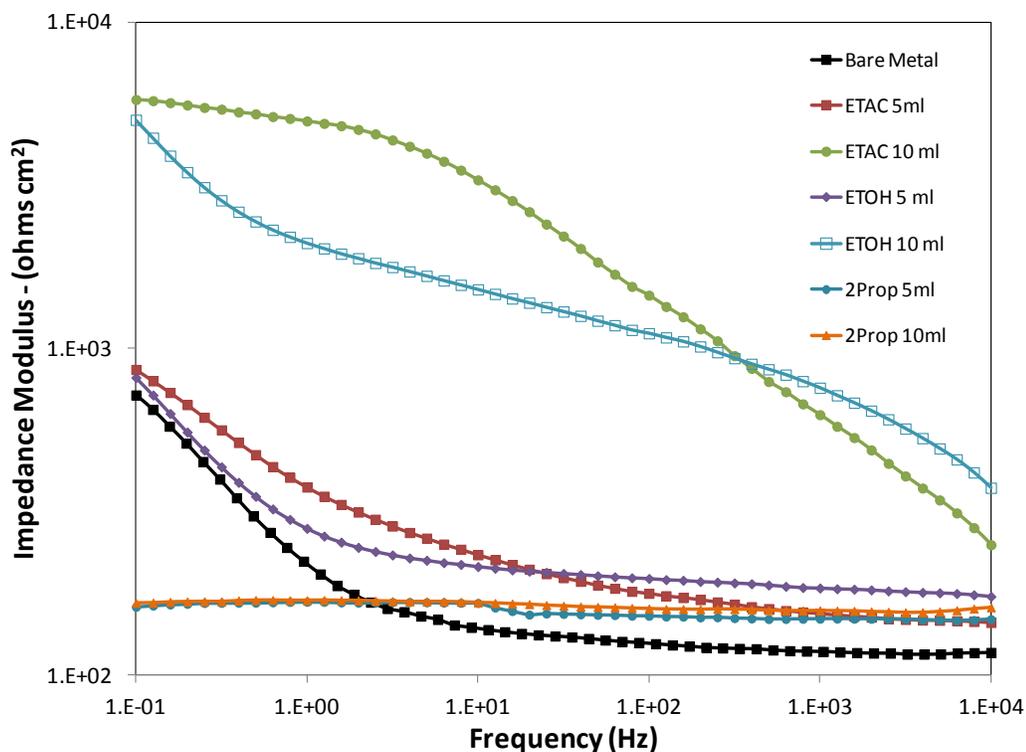


Figura 4.2. Diagramas de impedancia (módulo de impedancia) de acero al carbono desengrasado y limpiado electrónicamente a 270 horas de inmersión.

Hay que mencionar que de todos los datos obtenidos se seleccionó el correspondiente a 270 horas de inmersión, por el hecho de determinar la capacidad protectora del recubrimiento sol-gel a largos tiempos de prueba, ya que se observó que al principio del ensayo los comportamientos oscilaban mucho de un día a otro. Por ello, para tener la certeza del mejor desempeño se muestra los datos de impedancia electroquímica a este tiempo (270 horas). La Figura 4.2 muestra el módulo de impedancia de los sistemas mostrados por la Figura 4.1 más el comportamiento del metal desnudo (sin recubrimiento sol-gel) para tener la comparativa total con y sin recubrimiento. Se puede decir de manera general, que, a principio del ensayo ($\approx 10 - 20$ h), el disolvente 2-propanol dio las mayores resistencias del sistema en un orden de 1×10^4 ohm-cm². Sin embargo, este comportamiento cambió a mayores tiempos como se observa por la Figura 4.2. Al final del ensayo, las mejores propiedades protectoras corresponden al acetato de etilo con 10 mililitros, mientras que las peores propiedades de resistencia, las obtuvo el sistema 2-propanol con 5 y 10 mililitros.

De acuerdo con estos resultados, la adición de 10 mililitros de acetato de etilo a los recubrimientos sol-gel base óxido de silicio, parece ser benéfico en la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación, originando una mejor reticulación. A pesar que este disolvente provee las mejores propiedades de resistencia a la corrosión, hay que mencionar que aún las propiedades protectoras son bajas, probablemente atribuidas a la porosidad desarrollada por el recubrimiento [30]. Como era de esperarse, en estos diagramas se identifican dos constantes de tiempo, siendo la de mayor frecuencia la correspondiente a las propiedades dieléctricas del recubrimiento sol-gel ($\approx 10^4 - 10^2$ Hz), mientras que la de menor frecuencia se atribuye a los óxidos desarrollados en la intercara metal/recubrimiento.

Ahora bien, la Figura 4.3 muestra los mismos resultados de impedancia electroquímica pero para el acero inoxidable 304 a las mismas 270 horas de inmersión. Al principio del ensayo, el disolvente acetato de etilo 10 mililitros, dio las mayores propiedades de resistencia a la corrosión en un orden de 10^6 ohm-cm². Sin embargo, a mayores tiempos de exposición en NaCl 0.1 M, este mismo sistema disminuyó su capacidad protectora comparada con la obtenida por el disolvente 2-propanol 10 mililitros, la cual exhibió un comportamiento constante a lo largo de todo el ensayo. Hay que mencionar que el acabado superficial de lija 220 posiblemente generó en el acero inoxidable, valles y picos dentro del óxido característico de este tipo de metal, lo que originó y mejoró la adhesión entre el metal y el recubrimiento sol-gel. Este tipo de resultados muestran tres

diferentes constantes de tiempo, lo cual es consistente con el tipo de sistema utilizado (se discutirá más adelante).

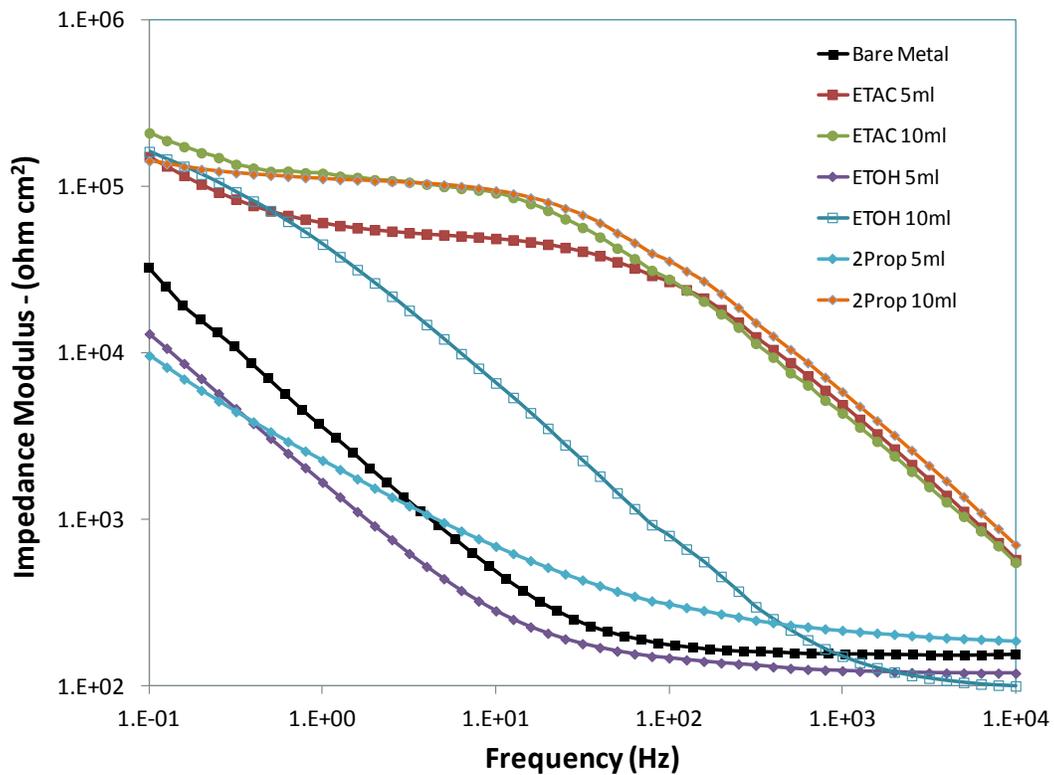


Figura 4.3. Diagramas de impedancia (módulo de impedancia) de acero inoxidable a 270 horas de inmersión.

De acuerdo y con base en los resultados anteriores, se seleccionó como ya se comentó, el mejor disolvente para cada sistema metálico. Para el acero al carbono se usó acetato de etilo con 10 mililitros mientras que para acero inoxidable 304 se eligió 2-propanol con 10 mililitros.

4.3 Calorimetría Diferencial de Barrido - DSC

La Figura 4.4 muestra las curvas obtenidas por la técnica de DSC de los recubrimientos sol-gel con los disolventes seleccionados para cada sustrato metálico, es decir, el sol-gel con acetato de etilo 10 ml y el 2-propanol con 10 ml. Se realizaron este tipo de curvas con el objetivo de identificar las variaciones de calor (entalpía) en función de la temperatura, para con ello saber la

presencia del o de los procesos térmicos de cada disolvente y determinar con ello, la temperatura adecuada en la que no hay variaciones ni de absorción o liberación de energía.

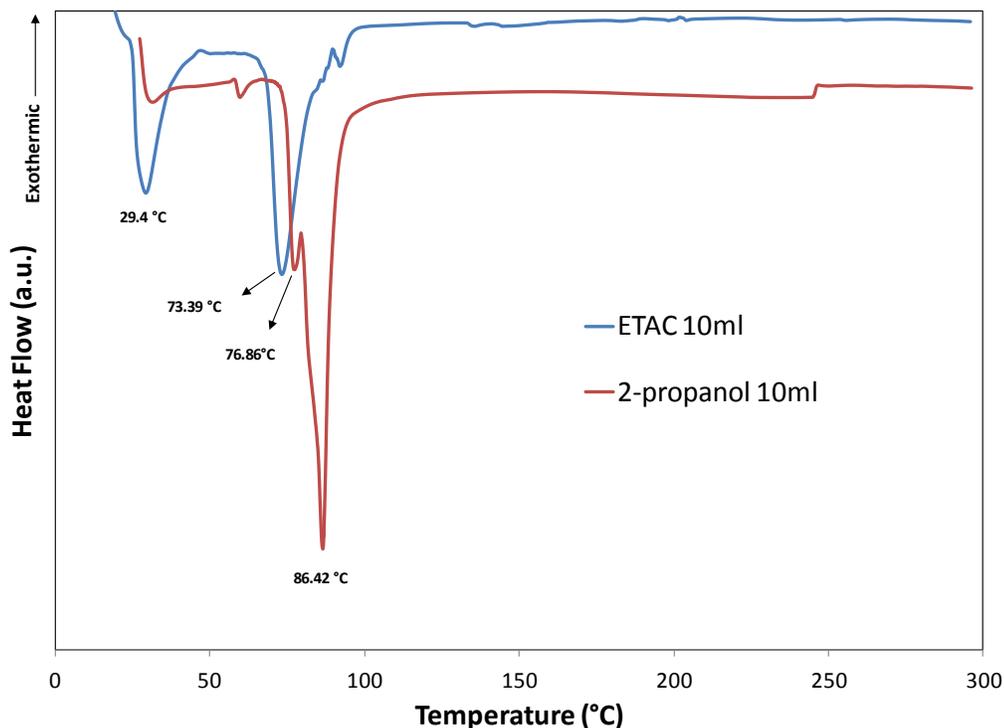


Figura 4.4. Curvas DSC para soluciones líquidas de recubrimientos híbridos sol-gel con 10 mililitros y 10 mililitros de 2-propanol

A partir de estas curvas se pueden observar dos regiones endotérmicas claramente identificadas. La primera zona o el primer pico endotérmico del acetato de etilo que se presenta alrededor de 29.4 °C, puede estar asociado al proceso de solvatación parcial del disolvente, mientras que el segundo pico presentado en 73.39°C puede ser asociado al punto de ebullición del mismo [31]. Por otro lado, la curva correspondiente al 2-propanol también presenta dos regiones endotérmicas. El primer y segundo pico desarrollado en 76.86°C y 86.42°C, respectivamente, están asociados al proceso de solvatación del solvente durante el paso 1 de la evaporación [32]. Ahora

bien, correlacionando los resultados presentados por la Figura 4.1 y los mostrados por la Figura 4.4 se obtiene que:

Dado que las curvas de TGA mostraron una pérdida de peso del 70% alrededor de 130°C, esto indica que a partir de 100°C en adelante (DSC), el proceso térmico subsecuente estará asociado al secado total del sol-gel y no estará asociado a una evaporación adicional del proceso de solvatación de los disolventes, es decir, la selección de la temperatura de curado a 160°C asegura que en este punto, se obtiene un secado total de los recubrimientos líquidos sol-gel. Por ello, las curvas de DSC se hicieron solamente hasta 300°C, puesto que no se presentaron procesos térmicos adicionales

4.4 Espectroscopía de Infrarrojos - FTIR

Con el propósito de investigar si la adición del disolvente, 2-propanol o acetato de etilo, modificó la estructura química del sol-gel en solución, se procedió a realizar mediciones con espectroscopía de infrarrojos para determinar si las bandas de resonancia fueron alteradas. La Figura 4.5 muestra los resultados obtenidos por esta técnica. Cabe destacar que el equipo de FTIR tiene la gran ventaja de poder analizar las muestras líquidas, lo que permite analizar las muestras sin alteración o modificación alguna. Las curvas de la Figura 4.5 corresponden a las muestras de sol-gel con 10 mililitros de 2-propanol y 10 ml de acetato de etilo.

Como se puede apreciar en ambas curvas, la incorporación de un disolvente u otro durante la síntesis del sol-gel, no modificó la estructura química del recubrimiento ya que la trayectoria presentada en ambas curvas en función de la longitud de onda, fue prácticamente la misma en todo momento.

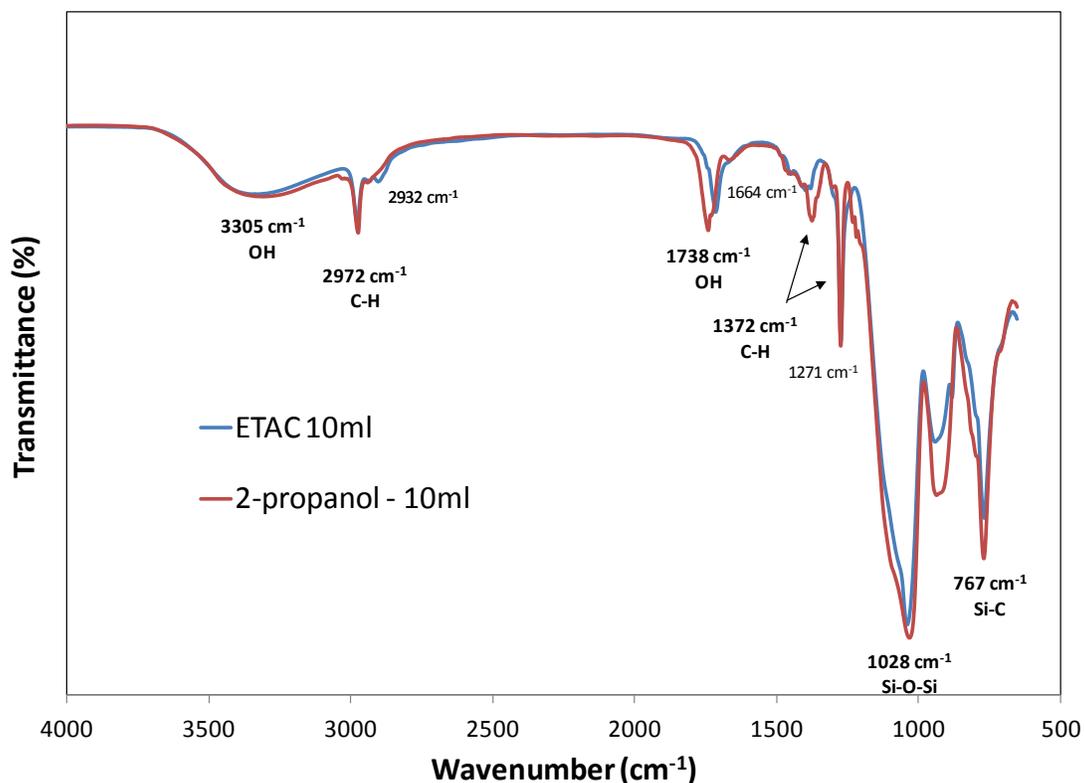


Figura 4.5. Curvas de FTIR de sol-gel líquido con la adición de 10 ml de 2-propanol y 10 ml de acetato de etilo

Analizando las bandas de absorción se pueden identificar las siguientes: a 2970 y 1664 cm^{-1} se presentan bandas vibracionales de los enlaces C-H [33], mientras que los picos alrededor de 767 cm^{-1} están asociados a los enlace de tipo Si-C [33]. Los picos alrededor de 1730 cm^{-1} junto con la banda ancha de absorción alrededor de 3305 cm^{-1} normalmente se atribuyen a la vibración de los grupos de enlace -OH . El pico más largo observado alrededor de 1028 cm^{-1} es debido al modo asimétrico del dióxido de silicio [34]. Todos estos espectros indican claramente que ni el acetato de etilo ni el 2-propanol modifican los grupos no-hidrolisables $\text{-Si-(CH}_3)_3$ de las disoluciones del sol-gel líquido. Por lo anterior, se concluye que el efecto del disolvente no se asocia con la modificación de la estructura química sino con el cambio del tiempo de gelación (curación) ya observado por la Figura 4.4.

4.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica – Recubrimientos Dopados

Con los resultados mostrados hasta este momento se llegó al punto de seleccionar el mejor disolvente para cada sustrato metálico. Ahora, partiendo del desempeño electroquímico de éstos, se procedió a dopar (incorporar) la arcilla aniónica, Hidrotalcita (HT), con el propósito de incrementar las propiedades protectoras de los recubrimientos y así mejorar el efecto protector del recubrimiento sol-gel. Para llevar a cabo lo anterior, se incorporó el 1 y el 5 % en peso de la solución de sol-gel sin dopar, con hidrotalcita. Esta incorporación se realizó media hora antes de la finalización de síntesis del sol-gel porque se observó que si se incorporaba la arcilla desde un inicio, ésta absorbía todo el catalizador de la reacción originando con ello dos fenómenos: *a) la hidrotalcita justo antes de finalización de la síntesis se deprimía y se depositaba completamente en el fondo del matraz y b) al término del procedimiento, el sol-gel resultante tenía un aspecto muy acuoso con un fuerte olor a disolvente no característico de este tipo de disolución en los experimentos previos.* Con estas observaciones se concluyó que la hidrotalcita impedía el proceso de síntesis incorporando el ácido acético en su estructura bloqueando las reacciones de hidrólisis y condensación y generando con ello, una mayor densidad de HT.

Una vez incorporada la HT en las disoluciones de sol-gel, se procedió a depositar y a curar como ya se ha descrito en los apartados anteriores. Posteriormente se caracterizó nuevamente con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 4.6 muestra los resultados de impedancia (Bode) para ambos sustratos metálicos.

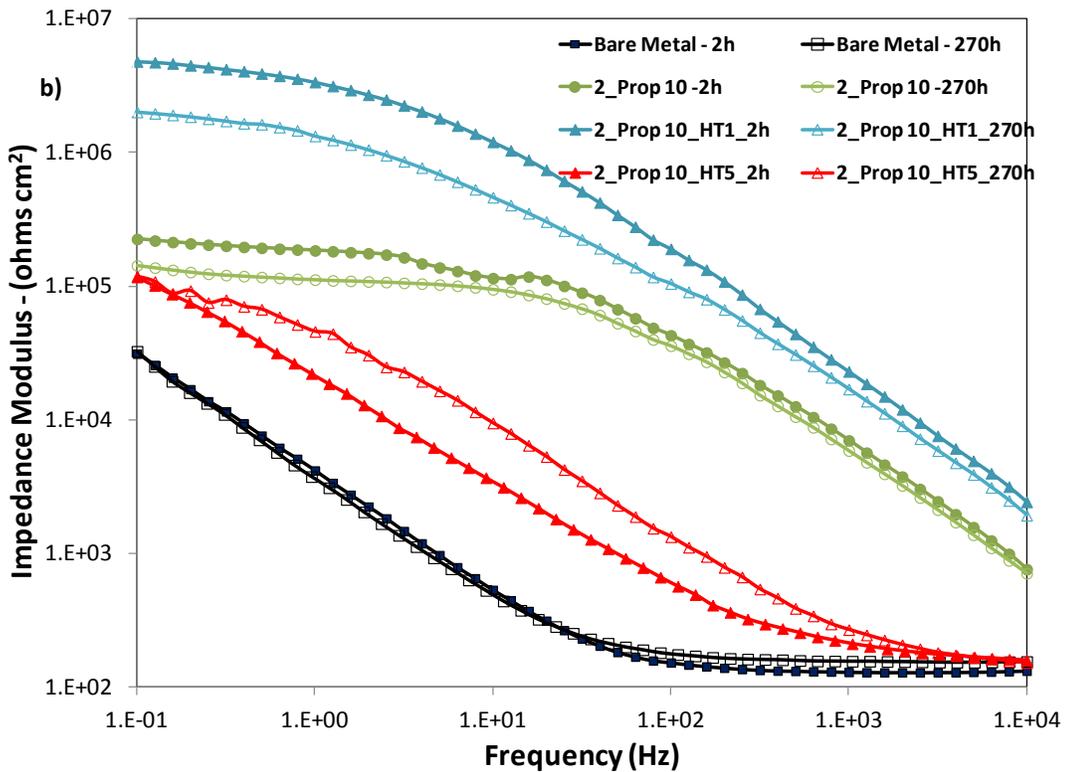
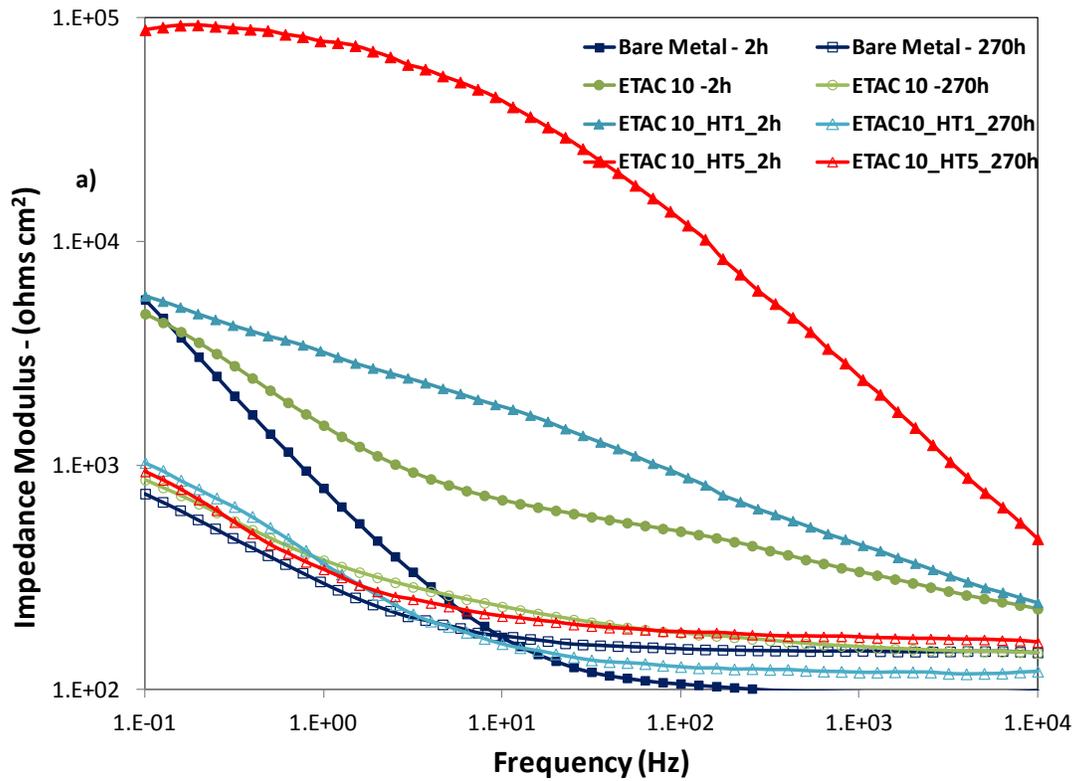


Figura 4.6. Diagramas de impedancia (módulo de impedancia) de acero al carbono (a) y acero inoxidable AISI 304 (b) a 2 horas y 270 horas de inmersión del: metal desnudo, sol-gel sin HT, sol-gel con HT 1% y sol-gel con 5 % de HT

La Figura 4.6 muestra dos diferentes tiempos de inmersión con el objetivo de realizar una mejor comparación en el desempeño de los recubrimientos en función del tiempo de ensayo. En estos resultados se analizan los siguientes sistemas: a) Metal desnudo acabado con lija 220, b) sustratos metálicos lija 220 depositados con sol-gel sin incorporación de hidrotalcita, c) sustratos metálicos lija 220 depositados con sol-gel con 1 % en peso de hidrotalcita (HT1) y d) sustratos metálicos lija 220 depositados con sol-gel con 5 % en peso de hidrotalcita (HT5).

De acuerdo a los resultados mostrados por la Figura 4.6a, y como se esperaba al inicio del experimento, las menores propiedades de resistencia a la corrosión correspondieron al metal desnudo seguido por el sistema de sol-gel sin hidrotalcita, después sol-gel HT1 y finalmente el sol-gel HT5. Con este comportamiento se evidencia el efecto protector de la hidrotalcita al incorporarse al sistema sol-gel. El efecto más marcado, el del HT5, reduce notablemente el proceso de corrosión aumentando con ello la resistencia del sistema. La explicación de por qué la arcilla aniónica des-acelera el proceso de corrosión tiene varias hipótesis en el ámbito científico, siendo la más aceptada el hecho de que las arcillas de este tipo, absorben los aniones en disolución, en este caso Cl^- , incorporándolos a la galería de la estructura laminar de la arcilla y con ello liberando o desplazando los aniones NO_3^- de la composición de la hidrotalcita (ver apartado 2.2.1 de las bases teóricas) [35,36]. Este comportamiento de absorción de las arcillas es lo que se llama "Capacidad de Intercambio Aniónico". Hay que reiterar que el mecanismo de absorción de iones cloruro es controversial; sin embargo, hay un consenso general que la estructura laminar mencionada, provee una mayor área superficial en donde los iones cloruro pueden ser retenidos más fácilmente [37].

Sin embargo, la situación anterior cambió a mayores tiempos de inmersión donde las mejores propiedades por efecto barrera fueron obtenidas por el sistema sol-gel HT1 (Figura 4.6a). Aunque el sistema sol-gel HT5 dio similares propiedades de resistencia a los obtenidos por HT1, se puede decir que el comportamiento general de HT5, fue el de disminuir su resistencia en función del tiempo. De forma similar al principio del ensayo y como se esperaba, el sistema de metal desnudo y el sistema de sol-gel sin HT, dieron las menores resistencias a la corrosión.

Por otro lado, la Figura 4.6b muestra los resultados representados también por los diagramas de Bode para el acero inoxidable, los cuales son claramente diferentes a los obtenidos por el sistema de acero al carbono. Como se puede apreciar, se distingue claramente que la incorporación de

hidrotalcita al 5 % en peso, no mejoró ni las propiedades dieléctricas del sol-gel ni tampoco el proceso de corrosión desarrollado a bajas frecuencias ni al final ni al principio del ensayo. Este tipo de comportamiento comparado con el anterior (Figura 4.6a) induce a pensar que el pobre desempeño del 5 % en peso, no fue propiamente atribuido a la hidrotalcita, ya que se ha evidenciado el efecto positivo en la mejora de propiedades de resistencia a la corrosión, sino más bien a un efecto diferente que tiene que analizarse. En otras publicaciones [38] también se ha analizado la forma en que se dispersa la hidrotalcita en los recubrimientos sol-gel. Se ha corroborado que las arcillas aniónicas tienden a formar grandes aglomerados de partículas que llegan a medir alrededor de micras. Estos aglomerados son el resultado de una heterogénea dispersión de la arcilla en el sol-gel. Cuando se reticula el recubrimiento estos aglomerados quedan atrapados dentro de la matriz originando con ellos defectos (bordes) incluso apreciables ya sea con la vista o con el tacto. Este tipo de aglomerados pueden originar grandes defectos como poros, huecos o incluso grietas en la vecindad inmediata del aglomerado, lo que contribuye al incremento de la actividad de corrosión adentro de los mismos huecos. Si bien el 5 % de HT funcionó para acero al carbono, este comportamiento no debe ser extrapolable a otros sistemas. El hecho de haber cambiado el tipo de disolvente y el tipo de sustrato, eso modifica notablemente la deposición del sol-gel. Adicionalmente, hay que mencionar que la gran mayoría de arcillas aniónicas, como la hidrotalcita, por la misma naturaleza de estructuras laminares, son compuestos cargados iónicamente. Tan solo con el hecho de frotar un peine o regla de plástico con el cabello para generar carga estática y pasarlo junto del polvo de HT, ésta se adhiere a la superficie cargada. Ahora bien, la HT al disolverse en el sol-gel aumenta el desbalanceo iónico por el intercambio aniónico que está experimentando con los precursores del sol-gel. Precisamente ese intercambio aniónico fue tan intenso desde un inicio, que la hidrotalcita al ser incorporada desde el primer momento de la sintetización, absorbe, como ya se comentó, todo el catalizador que es ácido para tratar de neutralizarlo, lo que origina un cambio estructural de la HT. La hidrotalcita tiene un carácter básico natural lo que la ha llevado a ser utilizado como sistema de amortiguamiento en diversos usos como los mostrados por la Figura 4.7.

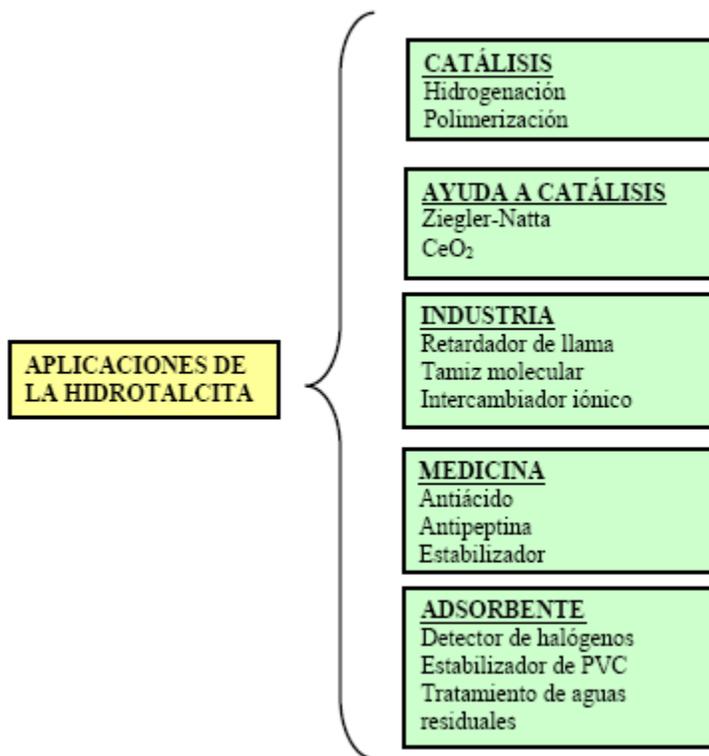
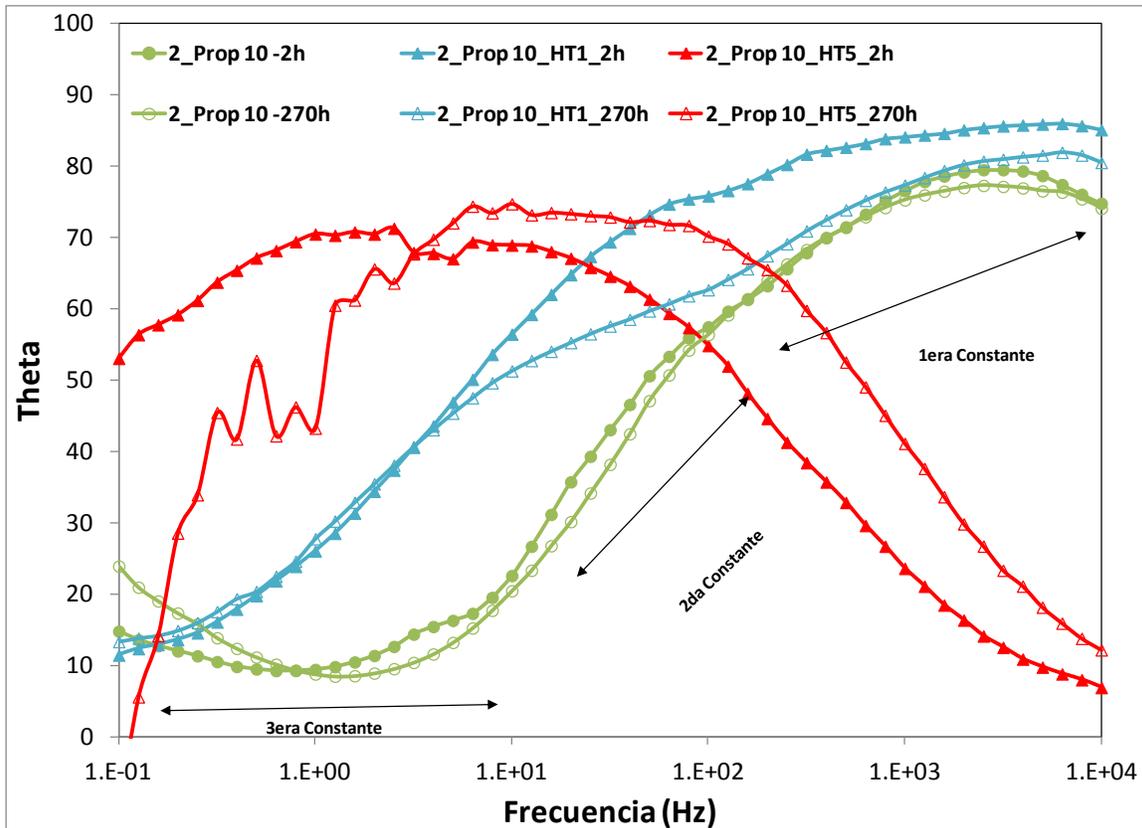


Figura 4.7. Aplicaciones generales de la hidrotalcita

Por lo anterior y retomando el análisis de impedancia para acero inoxidable, es muy probable que estos aglomerados hayan provocado que el sistema HT5 no mostrara un mejor desempeño frente a la corrosión. Así mismo, cabe la posibilidad que esto mismos aglomerados hayan afectado la reticulación final del recubrimiento aunque no se tiene ninguna evidencia de esta especulación.

Por otro lado, el sistema denominado HT1 indica que la dosis empleada de 1 % de hidrotalcita mejoró las propiedades de corrosión desde un principio del ensayo manteniendo un nivel de protección similar hasta 270 horas de ensayo. Este fenómeno significa que el efecto de bloqueo de especies agresivas hacia la superficie metálica en acero inoxidable fue mejor que el mostrado en el acero al carbono ya que las resistencias de impedancia finales (Figura 4.6) del mismo acero inoxidable fueron similares.

Al final de apartado 4.2 se discutió el hecho de que los resultados con impedancia electroquímica presentaban tres diferentes constantes de tiempo; sin embargo, éstas no son apreciables en la modalidad mostrada por la Figura 4.5, por ello presentando de forma diferente los resultados de EIS, la Figura 4.8 muestra los mismos resultados que la Figura 4.7 pero graficando el ángulo Theta en función de la frecuencia de barrido.



4.8. Diagramas de impedancia (ángulo de fase) de acero al carbono (a) y acero inoxidable AISI 304 (b) a 2 horas y 270 horas de inmersión del: metal desnudo, sol-gel sin HT, sol-gel con HT 1% y sol-gel con 5 % de HT

En la figura anterior se aprecia que todos los sistemas presentan diagramas amplios, extendidos, ya sea en la pendiente asciende de la campana Gaussiana o bien en la cuesta descendiente. Tal y como se indica en la Figura 4.8, la primera constante de tiempo asociada a las propiedades dieléctricas de los recubrimientos sol-gel, se encuentra a altas frecuencias en el intervalo de 10kHz a 500Hz. La segunda constante de tiempo es atribuida a la respuesta electroquímica de la capa de

óxido nativa del acero inoxidable (≈ 500 Hz a 10 Hz) mientras que la tercera constante de tiempo está asociada a los procesos de corrosión del sustrato metálico (≈ 10 Hz a 0.1 Hz). La razón por la cual la respuesta electroquímica del sistema 2-propanol – HT5 empieza desde valores cercanos a 5° y no desde 70° como lo presentan los otros dos sistemas, se deben al hecho que la respuesta está siendo registrada no desde el recubrimiento mismo sino desde el sustrato metálico, es decir, la señal de perturbación de EIS es capaz de penetrar todo el recubrimiento sol-gel y empezar desde la intercara metal-recubrimiento. Por el contrario, los otros sistemas no son capaces de llegar tan profundo porque los recubrimientos presentan mayor resistencia al paso iónico de las especies en disolución (Cl^-), que tan sólo se registra una parte de esa resistencia. Por ello la señal comienza en un punto en el que se lee la respuesta del recubrimiento. Estos resultados de la Figura 4.8 presentan consistencia con los mostrados por la Figura 4.6 en los que ya se discutió que el sistema HT5 en acero inoxidable proveyó la resistencia a la corrosión. Más aún, se puede observar que en la misma Figura 4.6, que el comienzo del registro de las curvas de EIS de este sistema de HT5 coincide o se empalma con la respuesta obtenida por el metal desnudo, lo que soporta el análisis anteriormente descrito.

Cuando los diagramas de ángulo de fase como los mostrados por la Figura 4.8 son amplios y abarcan varias décadas de frecuencia, eso quiere decir que en esa respuesta se está encimando otra constante de tiempo. Si las respuestas electroquímicas de las resistencias de los recubrimientos no hubieran sido tan claras como las mostradas por la Figuras 4.8 y 4.6, entonces se hubiera tenido que recurrir al ajuste matemático por Circuitos Eléctricos Equivalentes (CEE) para determinar los parámetros de: *resistencia de recubrimiento*, *capacitancia del recubrimiento*, *resistencia de la capa de óxido de acero inoxidable*, *capacitancia de la capa de óxido de acero inoxidable*, *resistencia de transferencia de carga del metal* y *capacitancia eléctrica del metal*. Aunque este modelado no se realizó por la razón comentada, vale la pena indicar que el CEE que simula estos sistemas recubiertos en acero inoxidable es el que se muestra en la Figura 4.9.

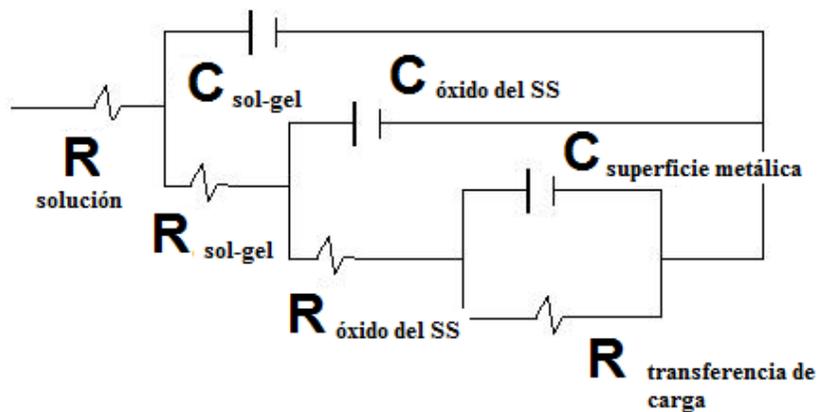


Figura 4.9. Circuito Eléctrico Equivalente para el sistema recubierto de Acero Inoxidable

El circuito mostrado por la Figura 4.9 corresponde al tipo de circuitos llamados en serie – 3RC – en los que cada elemento representa físicamente los componentes reales del sistema recubierto.

4.6 Microscopia Electrónica de Barrido – SEM

Con el objetivo de analizar la morfología de los recubrimientos y la calidad de la deposición, se realizaron observaciones con la técnica de caracterización superficial de Microscopía Electrónica de Barrido. La Figura 4.10 muestra las micrográficas a una magnificación de 80x y 2000x en acero al carbono sin la incorporación de hidrotalcita. De acuerdo con estos resultados, las muestras presentan una superficie homogénea y lisa en las que difícilmente se pueden observar grietas o poros a lo largo de toda la superficie aún a 2000x. Lo anterior es un muy buen indicativo que se obtuvo una muy buena reticulación, lo que aporta otra prueba que la selección de la temperatura de curado a 160°C seleccionada con los análisis térmicos y gravimétricos, fue adecuada. Con estos resultados, se puede concluir que el acetato de etilo parece promover películas de sol-gel libres de defectos después del tiempo de curado. Por lo tanto, el hecho que los resultados de impedancia no hayan sido mejores que los obtenidos, parece indicar que están asociados con la incorporación de la hidrotalcita que puede promover la presencia de defectos locales. La Figura 3.10b muestra una especie de efecto de “deslavado” del recubrimiento sol-gel, lo cual es esperado ya que se tiene que recordar que el método de deposición fue por inmersión, lo que origina que una vez que se extrae la muestra del contenedor, el sol-gel escurre lentamente por efecto de gravedad como

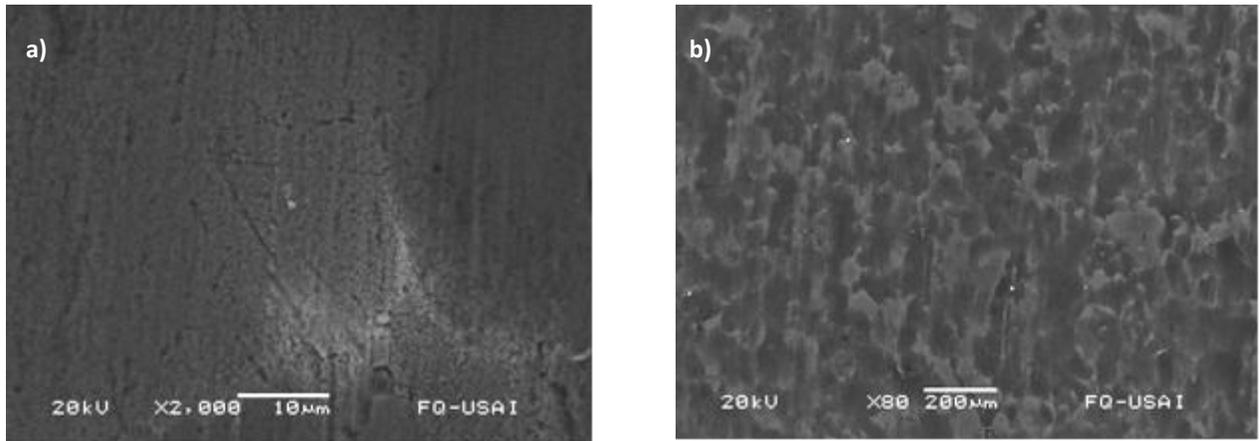


Figure 4.10. Micrografías del SEM de acero al carbono sin dopar a 80x (a) y 2000x (b)

se esquematiza en la Figura 4.11. Como se aprecia en este modelo de deposición-secado la parte superior de la placa metálica va obteniendo un espesor más delgado, ya que por efectos de gravedad, el sol-gel líquido escurre arrastrando con ello moléculas del recubrimiento. Por el contrario, la parte inferior de la placa va recibiendo y acumulando el recubrimiento escurrido, originando con ello que el espesor sea más grueso que el de la parte superior. Esta acción es normal en este tipo de deposición ya que no se puede evitar este fenómeno de movimiento, por ello la determinación del espesor no resulta sencilla porque hay variaciones del espesor a lo largo y ancho de la placa. Sin embargo, esta técnica provee la capacidad de disminuir los defectos locales, como poros, debido precisamente a este “deslavado” que va rellenando o cubriendo las heterogeneidades. Por ello, la técnica de inmersión es la práctica más común para la deposición de este tipo de recubrimientos en menor y a gran escala.

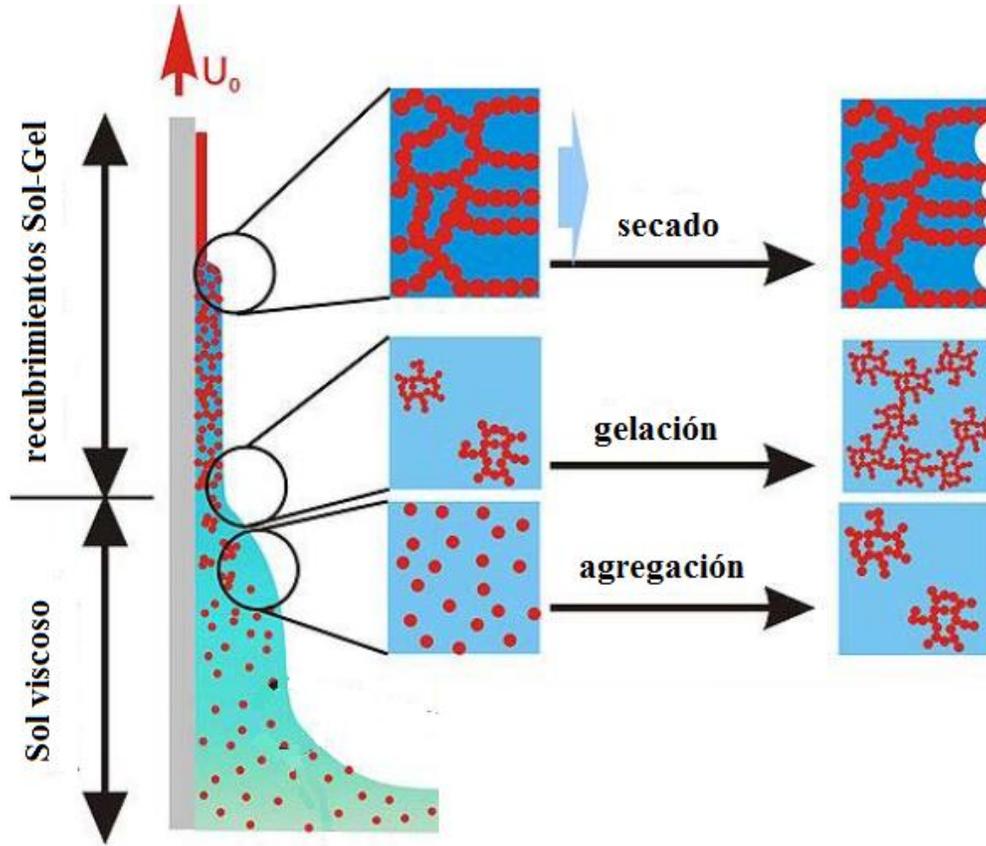


Figure 4.11. Esquemización del proceso de deposición por la técnica de inmersión “dip coating”

Siguiendo con el análisis por la técnica de SEM, se muestra en la Figura 4.12 las micrográficas obtenidas para el acero inoxidable con las mismas magnificaciones que en el caso anterior. Esta figura muestra, por el contrario al caso anterior, que existen grietas interconectadas sobre toda la superficie (Figura 4.12a), generando con ello una especie de red que recubre todo el recubrimiento. Sin embargo, estas grietas parecen no tener mucha profundidad ya que sus trayectorias no están siendo afectadas por la rugosidad del sustrato metálico, es decir, si llegaran a tocar el metal, se podría observar que las grietas presentarían ondulaciones, valles y picos, producto del severo lijado realizado. Con las observaciones del SEM (Figura 4.12b) no se tuvo evidencia que toda la red de grietas tocara al acero inoxidable. Así mismo, con estas evidencias existe la posibilidad que todos estos defectos hubieran quedado en la superficie del recubrimiento sin romper el sol-gel ya que tampoco se observó desprendimiento del recubrimiento en los bordes de la red de grietas. El hecho de que las placas de acero inoxidable mostraran más el efecto de lijado que las de acero al carbono, podría deberse a que este último al no tener una capa de óxido, resultara más difícil marcar el sustrato con la lija empleada. La dureza superficial nominal del acero

1018 está entre 170 – 210 en escala Brinell, en cambio la dureza promedio del acero inoxidable AISI 304 es de 123 en la misma escala Brinell [39]. Por lo anterior, la dureza del óxido del acero inoxidable es menor facilitando con ello que las marcas de lija quedaran más marcadas tal y como lo muestra la Figura 4.12b. Inclusive, en la misma figura anterior se puede apreciar desprendimiento de la capa de óxido ya que se observan pequeñas partículas depositadas debajo del recubrimiento, lo que en ningún momento se observó para el acero al carbono (Figura 4.10).

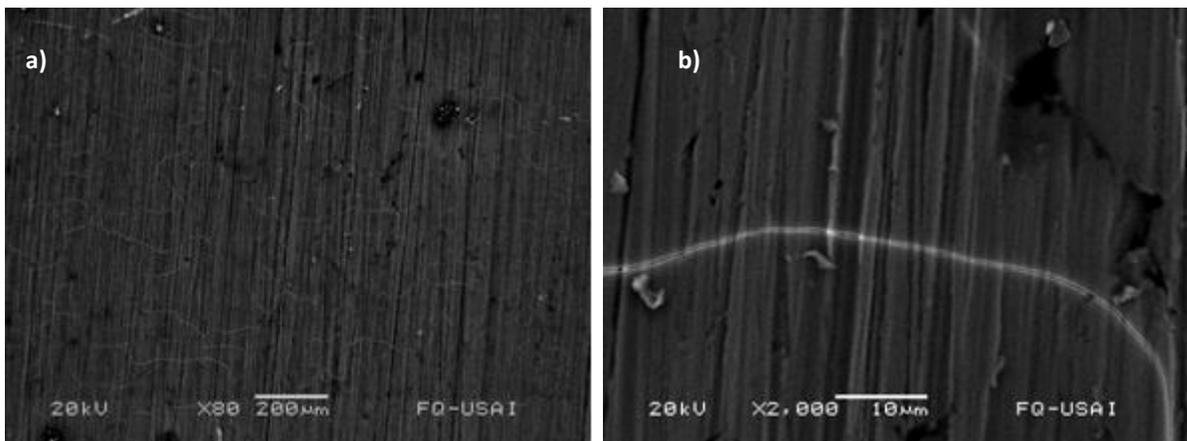


Figura 4.12. Micrografías del SEM de acero inoxidable sin dopar a 80x (a) y 2000x (b)

Por otro lado, la Figura 4.13 muestra los resultados del acero inoxidable dopado con hidrotalcita al 1 y 5 % en peso. Por medio de estas micrografías, se demuestra que la incorporación de la hidrotalcita disminuyó notablemente toda la red de grietas mostrada por las figuras anteriores, es decir, la hidrotalcita parece haber promovido que la red de sol-gel reticulada fuera mucho más flexible que la obtenida en los casos anteriores. Sin embargo, pese a la disminución de grietas, es posible observar defectos locales como la porosidad. Nuevamente se aprecia el efecto de lijado como en los casos anteriores.

La Figura 4.12b que corresponde al porcentaje mayor, 5 % de hidrotalcita, corrobora los análisis de resultados de impedancia electroquímica, de la formación de aglomerados que afectan notablemente el desempeño de los recubrimientos. En la parte superior izquierda aparece un aglomerado de HT (corroborado por la técnica de mapeo de la sonda EDAX del SEM) que demuestra como éste tensa el recubrimiento alrededor de la partícula. Este efecto mecánico

puede visualizarse por medio del sombreado o halo oscuro que rodea al aglomerado. En esta partícula no se encontró evidencias de agrietamiento visible que pudiera demostrar el deterioro prematuro del recubrimiento; sin embargo, resulta claro, que este tipo de partículas tan concentradas o localizadas, no promueven una resistencia a la corrosión de manera generalizada en toda la placa.

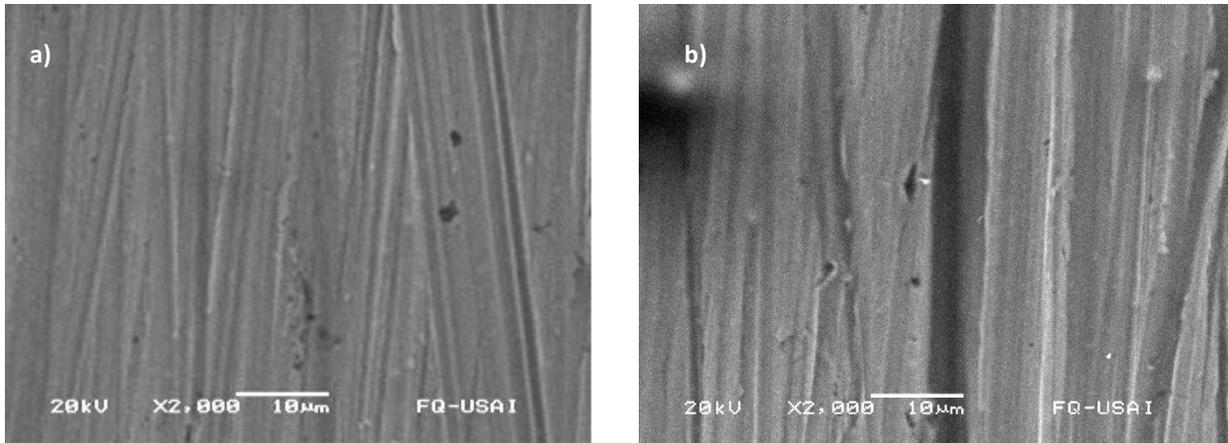


Figure 4.12 Micrografías del SEM de acero inoxidable dopado a 2000x: HT1 (a) y HT5 (b)

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Por medio de la presente investigación se generan diversas conclusiones que se presentan a continuación.

1. Por medio de la ruta de síntesis Sol-Gel se formularon recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos para la protección a la corrosión del acero al carbono 1018 y el acero inoxidable AISI 304. La formulación específica de estos recubrimientos se desarrolló en el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería.
2. Por medio de la caracterización de los recubrimientos se obtuvo que, mediante las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA), se pudo determinar adecuadamente las temperaturas de los procesos de transición de disoluciones líquidas de recubrimientos Sol-Gel, para establecer óptimamente la temperatura de curado.
3. La técnica de Espectroscopia por Infrarrojos – FTIR – confirmó que la incorporación de diferentes disolventes en la formulación de los recubrimientos Sol-Gel no modificó la estructura química de los recubrimientos.
4. A partir de las evaluaciones mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se determinó que el mejor disolvente para la protección del acero al carbono fue el 2-propanol, mientras que para el acero inoxidable fue el acetato de etilo con una cantidad de 10 mililitros cada uno.
5. Así mismo, la técnica de impedancia demostró que la incorporación de la hidrotalcita en los recubrimientos Sol-Gel, mejora y aumenta notablemente las propiedades a la corrosión de ambos sustratos en medio salino (NaCl 0.1 M) a temperatura ambiente.

6. De acuerdo a las evaluaciones realizadas por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se evidenció que la formulación desarrollada para el acero al carbono genera recubrimientos homogéneos libres de defectos. Sin embargo, la formulación para el acero inoxidable promueve grietas superficiales en todas las muestras, mismas que son cubiertas al incorporar la hidrotalcita, promoviendo con ello una red reticulada de mejor calidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Funke, ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control. American Chemical Society, Washington , D.C., (1986) 222.
2. A. Kalendová, J. Šňupárek, P. Kalenda, Dyes and Pigments, 30, 2 (1996) 129
3. K. Dören, W.Freitag, D. Stoye, D., *Water-Borne Coatings*. Hanser/Gardner, Cincinnati, 1994
4. D. Laverde, J. C. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, *Corr. Sci*, 37 (1995) 79.
5. J. Barraclough, J. B. Harrison, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 48, 4 (1965) 341
6. A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi, *Surf. Coat. Tech.* 113 (1999) 36
7. H. S. Isaacs, A. J., Aldykiewicz Jr, D. Thierry, T. C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163
8. Oyonarte, S. (2000). Tratamiento de los efluentes procedentes los baños de cromatizado or medio de electro-electrodiálisis. *Problemática medioambiental*, 5, II trimestre
9. J.J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* 5 (1842) 199.
10. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (4) (1956) 145.
11. R. Roy, E.F. Osborn, *Am. Miner.* 39 (1954) 853.
12. R. Roy, *Science* 238 (1987) 1664.
13. V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, US Patent 3, 556,725 (1971).
14. G.L. Wilkes, B. Orler, H. Huang, *Polym. Preparation* 26 (1985) 300.
15. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 681.
16. H. Schmidt, G. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 283.
17. H. Schmidt, H. Scholze, H. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 1.
18. DuhuaWang, Gordon. P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection
Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo, ND 58105, USA
19. N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold. D.S. Donley. *Surf. Coat Technol.*, 140 (2001) 24.
20. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173
21. J-M. Oh, S-H. Hwang, J-H Choy. *Solid State Ionics* 151 (2002) 285
22. JM. Yeh, HY Huang, CL. Chen, WF. Su, YH. Yu. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2753
23. Stephen, D., Cramer,S. and Bernard S. *Handbook. Corrosion:Fundamentals, Testing and Protection.* ASM International New York 2003
24. Ratner, D.D.a.H., A. S., *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine.* Academic Press, Florida USA, 1996.
25. Suministros Tecnicos S.A. Febrero 2012, www.sumiteccr.com
26. F. Geenen. *Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements.* Pasmans Offsetdrukkerij B.V., s-Gravenhage, 1991
27. M. E. Orazem. *Proceedings Nace Corrosion, 1998, Paper 302*
28. . Hladky, L.M. Callow, J. L. Dawson. *Br. Corros. J.* 15, 1 (1980) 20
29. R. Cottis, S. Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy.* NACE 1999
30. Skoog y Leary. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*, sexta edición. México: Mc
31. D.B. Williams., A.R. Pelton., R. Gronsky. *Images of Materials.* New York Oxford, Oxford University Press (1990)

ANEXO I

A continuación se muestra la primera página del artículo en extenso aceptado para su presentación en el XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica a celebrarse del 11 al 15 de Junio de 2012 en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Toluca, Estado de México.



XXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA

5TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION ECS



CHARACTERIZATION OF DOPED-HYBRID SILICA SOL-GEL COATINGS ON STEEL

K. Nagasaki-Zarazúa¹, M. Hernandez^{1*}, A. E. Anaya-Perez¹, A. Covelo¹, A. Barba¹, E. Bucio²

¹ Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Departamento de Materiales y Manufactura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.

² Depto. Química de Radiaciones y Radioquímica. Instituto de Ciencias Nucleares. Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF 04510, México

*E-mail Responsable de la investigación: mahdz2010@comunidad.unam.mx

ABSTRACT

Hybrid sol-gel organic-inorganic coatings have been extensively studied to their active properties to protect different metal surfaces. Incorporation of non-hydrolyzable groups in conjunction with different molar ratio of sol-gel precursors dissolved in distinct solvents lead to an increment of better protective barrier properties. Different hybrid silica sol-gel coatings were prepared changing the type and content of solvent (2-propanol, ethylacetate, ethanol). Coatings were deposited by dip-coating method on AISI 304 stainless steel and low carbon steel. Incorporation of ethyl acetate in the sol-gel formulation provided the best results on low carbon steel whereas 2-propanol resulted adequate for stainless steel by means of electrochemical impedance (EIS) characterization. In addition, EIS showed a marked improvement of the corrosion resistance when hydrotalcite particles were incorporated into the coating. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) measurements showed the transition temperatures of sol-gels indicating the appropriate cure temperature on both alloys. Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) spectra demonstrated that different solvents did not modify the chemical structure of the formulation. Scanning electron microscopy (SEM) revealed homogeneous coating deposition for low carbon steel samples. However, stainless steel samples developed cracks along the sol-gel coating.

Key Words: Sol-gel, steel, stainless, corrosion, coatings.



11 DE JUNIO - 15 DE JUNIO, 2012
TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

