



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

“DESARROLLO DE UN HÍBRIDO RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA-SiO₂/GO PARA APLICACIONES ANTICORROSIVAS EN ALUMINIO 6061-T6 DE USO AERONÁUTICO”

TESIS:

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

ING. JEVET EMILIANO DAMIXI LÓPEZ CAMPOS

TUTOR PRINCIPAL

DRA. GENOVEVA HERNÁNDEZ PADRÓN
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM CAMPUS
JURIQUILLA

DR. ALFREDO MACIEL CERDA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM CU

QUERÉTARO, SEPTIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatorias

*Dedicado a mis padres y hermano
con todo mi amor y esfuerzo.*

Agradecimientos

A la **Dra. Genoveva Hernández**, por el apoyo y asesoría en un mundo completamente nuevo para mí como lo es el posgrado de investigación, así como a los doctores integrantes de mi comité tutor y asociados de CFATA que brindaron asesoría teórica y práctica.

A mi **comité tutor**, el **Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses** y al **Dr. Alfredo Maciel Cerda** por sus valiosos comentarios y observaciones en cada revisión semestral y de tesis.

El presente trabajo refleja un constante trabajo para salir adelante en una etapa totalmente nueva para mí, pues empieza mi recorrido por la vida de manera independiente, por lo que agradezco a mis padres y hermano por todo el apoyo, gran amor, paciencia y dedicación con la que me criaron y me vieron crecer.

Agradezco a mi pareja por motivarme a nunca rendirme y aspirar a la felicidad en diferentes aspectos biosociales. También, por este nuevo triunfo, gracias a todas esas personas y amigos que me apoyaron a lo largo de mi vida y creyeron en la realización de este trabajo académico.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la Beca otorgado para la realización de estudios de maestría con CVU 1037328.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por todo el apoyo brindado para la realización de este proyecto y por permitirme formar parte la Universidad de la Nación dentro del Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

Al **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA-UNAM)** por todo el apoyo brindado con el uso de instalaciones y equipos para la conclusión de este posgrado.

Al **Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales** (LaNCaM), por el uso de los diferentes equipos para la caracterización de los materiales preparados:

A la **Dra. Beatriz Millán Malo** por su apoyo técnico en Difracción de Rayos X (XRD), a la **Dra. Genoveva Hernández Padrón** por su apoyo técnico en espectroscopía Raman e Infrarroja. Al **Dr. Gerardo Antonio Fonseca Hernández** por su apoyo técnico en la caracterización térmica y manejo del equipo para TGA/DTG. Al **M en C. Manuel Aguilar Franco** por su apoyo técnico en Microscopía Electrónica de Barrido y caracterización morfológica.

Al **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica** (CIDETEQ) y al **Mto. José Mojica Gómez**, por el apoyo brindando en las prácticas de investigación para la caracterización mecánica y electroquímica.

A mi compañera de laboratorio **Drte. Bryanda Reyes Tesillo**, por toda su experiencia y conocimiento compartido conmigo sobre el proyecto de investigación, por su tutela y su tiempo.

A **Concepción Arellano** por el apoyo de los trámites para continuar los estudios de doctorado inmediato al finalizar la maestría de forma correcta.

A mi sínodo por sus valiosas revisiones y correcciones.

A quienes formaron parte de mi formación profesional, este es el principio de una vida científica llena de desarrollo. Gracias.

Índice General

Contenido

1. Introducción	11
1.1 Descripción del problema	11
1.2 Justificación	13
2. Antecedentes	14
2.1 Resinas Epóxicas	14
2.2 Sol-gel.....	14
2.3 Materiales híbridos.....	15
2.4 Grafeno	18
2.5 Óxido de grafeno	18
2.6 Anti-/des-hielo	19
2.7 Corrosión	19
2.7.1 Control de la corrosión	20
2.8 Estado del arte de recubrimientos híbridos	21
3. Objetivos	24
3.1 Objetivo General	24
3.2 Objetivos Específicos	24
3.3 Hipótesis.....	24
3.3.1 Hipótesis Nula.....	24
3.4 Alcance.....	24
4. Marco Teórico	25
4.1. Síntesis de óxido de grafeno	25
4.2. Policondensación de Resina Epóxica.....	26
4.3 Proceso Sol-Gel.....	29
4.3.1 Proceso sol-gel como protección anticorrosiva en metales	30
4.4 Caracterización del material	32
4.4.1 Caracterización química por FT-IR y Raman dispersivo	32
4.4.2 Caracterización morfológica por SEM/TEM	34
4.4.3 Caracterización térmica por TGA y DTG	35
4.4.4 Caracterización por XRD	36
5. Metodología	37
5.1 Diseño y síntesis del recubrimiento	38

5.1.1	Reactivos y materiales.....	38
5.1.2	Óxido de grafeno.....	38
5.1.3	Síntesis de resina epóxica.....	39
5.1.4	Síntesis de resina epóxica funcionalizada	41
5.1.5	Síntesis del híbrido.....	41
5.2	Caracterización de los recubrimientos.....	44
5.2.1	Condiciones de caracterización por FT-IR y Raman.....	44
5.2.2	Condiciones de caracterización por SEM	45
5.2.3	Condiciones de caracterización por TGA y DTG	45
5.2.4	Contenido de materia volátil y no volátil	45
5.3	Depósito del recubrimiento.....	46
5.3.1	Maquinado de sustratos y probetas	46
5.3.2	Limpieza de sustratos.....	47
5.3.3	Aplicación del recubrimiento al sustratos	47
5.4	Caracterización del sistema sustrato-recubrimiento	49
5.4.1	Caracterización mecánica.....	49
5.4.2	Caracterización anticorrosiva.....	52
5.4.3	Caracterización antihielo.....	58
6.	Resultados y Discusión.....	59
6.1	Caracterización de los materiales.	59
6.1.1	Caracterización del Óxido de Grafeno (GO).....	59
6.1.2	Caracterización del híbrido por FT-IR	62
6.1.3	Caracterización por Raman	65
6.1.4	Caracterización por SEM	67
6.1.5	Caracterización por TGA y DTG	70
6.1.6	Contenido de materia volátil y no volátil	71
6.2	Caracterización del sistema sustrato-recubrimiento.....	72
6.2.1	Caracterización mecánica.....	72
6.2.2	Caracterización anticorrosiva.....	80
6.2.3	Caracterización antihielo.....	92
7.	Conclusiones.....	98
8.	Recomendaciones y trabajos futuros.....	100
9.	Referencias	101
9.	Anexos y apéndices.	105
9.1	Anexo 1. Cálculos estequiométricos Amina-Endurecedor HD-307.....	105
9.2	Anexo 2. Productos de Investigación.....	106

Índice de Figuras

1. ESQUEMA DE MOTOR TURBOFÁN. ELABORADO POR KASHKHAN 2009	12
2. GENERACIÓN DE HIELO EN: A) FUSELAJE DE NARIZ, B) BORDE DE ENTRADA EN EL MOTOR Y C) SUPERFICIE ALAR. NASA 2018	12
3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PROCESO SOL-GEL Y SUS APLICACIONES	15
4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS CLASE I. A) LA PARTE ORGÁNICA Y B) LA PARTE INORGÁNICA, INTERACCIONES DÉBILES ENTRE AMBAS	17
5. REPRESENTACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS CLASE II, LOS GRUPOS ORGÁNICOS SE ENCUENTRAN UNIDOS A NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS (MO)N	17
6. ESTRUCTURA ESQUEMATIZADA DEL GO, LÁMINA DE RED DE CARBONOS DECORADA PRINCIPALMENTE POR GRUPOS CARBOXILO Y CARBONILO EN LOS BORDES Y EPÓXIDO E HIDROXILO EN LOS PLANOS BASALES	18
7. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO; OXIDACIÓN DE GRAFITO, EXFOLIACIÓN, REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO. ADAPTADA DE EDGAR J. CERVANTES AMIEVA, 2016	25
8. REACCIÓN ENTRE BISFENOL A Y LA EPICLORHIDRINA PARA LA OBTENCIÓN DEL DGEBA	26
9. MECANISMO DE REACCIÓN ENTRE EL BISFENOL A Y EL HIDRÓXIDO DE SODIO	26
10. MECANISMO DE REACCIÓN ENTRE LA SAL SÓDICA DE BISFENOL A Y LA EPICLORHIDRINA	27
11. MECANISMO DE REACCIÓN ENTRE LA SAL SÓDICA DE BISFENOL A Y LA EPICLORHIDRINA PARA LA OBTENCIÓN DEL DGBA	27
12. ESQUEMA DE REACCIÓN DE CURADO CON UNA AMINA PRIMARIA	28
13. ESQUEMA DE REACCIÓN DE CURADO CON UNA AMINA SECUNDARIA	28
14. ESQUEMA DE REACCIÓN DE CURADO CON UNA AMINA TERCIARIA	29
15. ESQUEMA DE REACCIÓN DE HIDRÓLISIS EN EL PROCESO SOL-GEL	29
16. ESQUEMA DE REACCIÓN DE CONDENSACIÓN EN EL PROCESO SOL-GEL	30
17. ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DE ENLACES COVALENTES ENTRE UN SUSTRATO METÁLICO Y UNA PELÍCULA SOL-GEL BASE SILICIO	31
18. ESQUEMA DE LA COMPATIBILIDAD DEL RECUBRIMIENTO HÍBRIDO EPOXI-SÍLICE COMO PRIMER ENTRE EL METAL Y UN SISTEMA DE PINTURAS	32
19. REGIONES DEL ESPECTRO VIBRACIONAL GENERAL DE ALGUNAS FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS	32
20. FT-IR THERMO FISHER	33
21. FT-RAMAN DISPERSIVO MARCA BRUKER	33
22. A) MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO, MODELO SU8230 HITACHI, B) EMS AU-COATER, C) PORTA MUESTRAS DEL MICROSCOPIO CON MUESTRA EN SLOT 1.	35
23. EQUIPO TGA/DSC METTLER TOLEDO	36
24. DIFRACTÓMETRO RIGAKU ULTIMA IV.	36
25. BAÑO ULTRASÓNICO PARA EXFOLIAR Y LAMINAR EL ÓXIDO DE GRAFENO	39
26. ESQUEMA DEL REACTOR DE REFLUJO PARA REALIZAR EL PROCESO DE RESINA EPÓXICA CLARA Y FUNCIONALIZADA	40
27. BOTONES DE RESINA EPÓXICA (RE)	40
28. BOTONES DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (REF)	41
29. ESQUEMA DEL REACTOR DE REFLUJO PARA REALIZAR EL PROCESO SOL-GEL PARA MATERIALES HÍBRIDOS.	42
30. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS PREPARADOS, DE IZQUIERDA A DERECHA: HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (HREF), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.1 % DE GO (HREF1) E HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.5 % DE GO (HREF5).	43
31. PROBETAS CIRCULARES Y RECTANGULARES PARA SU CARACTERIZACIÓN, DE IZQUIERDA A DERECHA: HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (HREF), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA	

CON 0.1 % DE GO (HREF1), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.5 % DE GO (HREF5)	43
32. A) SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFITO, B) SÍNTESIS DE RESINA EPÓXICA Y RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA Y C) SÍNTESIS POR SOL-GEL DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS	44
33. MAQUINADO DE 24 PROBETAS EN TOTAL PARA RECUBRIR Y REALIZAR ENSAYOS DE ADHESIÓN, DUREZA, ABRASIÓN, CORROSIÓN ACELERADA, INMERSIÓN SALINA, EIS. PROCESO DE CORTE CON SIERRA CINTA.	46
34. PROBETAS DE ALUMINIO 6061-T6.	47
35. FILM CASTING KNIFE	47
36. PROBETAS DE 8 CM X 8 CM RECUBIERTAS CON LOS DIFERENTES HÍBRIDOS	48
37. PROBETAS 10 CM X 7 CM RECUBIERTAS CON LOS DIFERENTES HÍBRIDOS	48
38. PROBETAS 10 CM X 10 CM RECUBIERTAS CON LOS DIFERENTES HÍBRIDOS	48
39. DISPOSITIVO DE MEDICIÓN DE ESPESORES ELCOMETER	49
40. REJILLA DE CORTE PARA PROBAR LA ADHERENCIA	49
41. DURÓMETRO	50
42. ESCALA DE DUREZA SEGÚN LA NORMA ASTM D3363-17	50
43. RUEDA ABRASIVA CS-17 Y DISCO DE RECTIFICADO S-11	51
44. A) TABER ABRASION TEST METHOD EN 253 CICLOS. B) ACERCAMIENTO DE LAS MUELAS Y LA PROBETA EN EL ENSAYO DE ABRASIÓN	51
45. Q-FOG CYCLIC CORROSION TESTER	52
46. IMÁGENES DE LOS TIPOS DE DEFECTO. A) AMPOLLAMIENTO, B) OXIDACIÓN, C) DESCAMACIÓN, D) POLVO RESIDUAL, E) FILIFORME (ALREDEDOR DE UN DEFECTO ARTIFICIAL)	54
47. POTENCIOSTATO Y BOOSTER UTILIZADOS	55
48. ARREGLO DE LA CELDA, A) ELECTRODO DE REFERENCIA, B) CONTRAELECTRODO DE GRAFITO Y C) ELECTRODO DE TRABAJO (SUSTRATO DE ALUMINIO)	55
49. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE SENCILLO	56
50. CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES PARA DIFERENTES TIEMPOS DE DEGRADACIÓN.	56
51. IZQUIERDA: FLUIDO HIDRÁULICO AERONÁUTICO; DERECHA: QUEROSENO	58
52. DIFRACTOGRAMA XRD DEL GRAFITO MINERAL PRECURSOR	59
53. DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS MUESTRAS DE ÓXIDO DE GRAFITO (NEGRO) Y ÓXIDO DE GRAFENO (VERDE) CON UNA APROXIMACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.	60
54. XRD DE ÓXIDO DE GRAFENO LAVADO.	61
55. RAMAN DISPERSIVO PARA EL ÓXIDO DE GRAFITO Y EL ÓXIDO DE GRAFENO.	61
56. ESPECTROS FT-IR DE LA RESINA EPÓXICA (RE) Y DE LA RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (REF) CON ÁCIDO ABIÉTICO; MUESTRAS LÍQUIDAS.	62
57. ESPECTROS FT-IR DE LA RESINA EPÓXICA Y DE LA RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON ÁCIDO ABIÉTICO; MUESTRAS SÓLIDAS.	63
58. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON ÁCIDO ABIÉTICO Y SU ASIGNACIÓN DE BANDAS DE INFRARROJO (cm^{-1}).	63
59. ESPECTROS FT-IR DE LA RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (REF), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.5 % DE GO (HREF5), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.1 % DE GO (HREF1), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA SIN GO (HREF); MUESTRAS LÍQUIDAS. BANDAS CARACTERÍSTICAS EN 1083 cm^{-1} Y 1041 cm^{-1} INDICAN LA PRESENCIA DE ENLACES Si-O-Si.	64
60. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL MATERIAL HÍBRIDO SIN GRAFENO HREF Y LAS BANDAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE INFRARROJO.	64
61. ESPECTRO RAMAN DISPERSIVO DE LA RESINA EPÓXICA (RE)	65
62. ESPECTROS RAMAN DISPERSIVO DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS. HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.5 % DE GO (HREF5), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.1 % DE GO (HREF1), HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA SIN GO (HREF); MUESTRAS SÓLIDAS.	66
63. ESQUEMA DE LA REACCIÓN PARA LOS MATERIALES HÍBRIDOS CON GO.	66

64. MICROGRAFÍAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL MATERIAL HREF. A) DIFERENCIA DE UNIFORMIDAD, B) ZONA HOMOGÉNEA, C) Y D) ZONA DE AGLOMERACIONES CON ACERCAMIENTO, E) Y F) ZONA DISPERSA CON REPRESENTACIÓN DE TAMAÑOS Y UN ACERCAMIENTO.....	67
65. FOTOGRAFÍAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL MATERIAL HREF1. A) DIFERENCIA DE UNIFORMIDAD, B) Y C) ZONA AGLOMERADA Y ACERCAMIENTO, D), E) Y F) DOS ZONAS DE CAVIDADES CON ACERCAMIENTO, G), H) E I) ZONA DONDE SE PRESENTA LAS LÁMINAS DE GRAFENO DECORADAS DE SÍLICE CON ACERCAMIENTOS	68
66. FOTOGRAFÍAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL MATERIAL HREF5. A) DIFERENCIA DE UNIFORMIDAD, B) Y C) ZONA DE CAVIDADES Y PARTÍCULAS DISPERSAS Y ACERCAMIENTO, D), E) Y F) ZONA DE FRACTURA DONDE SE PUEDE APRECIAR LA TOPOGRAFÍA Y NANOPARTÍCULAS PRESENTES.	69
67. TERMOGRAMA (TGA) DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS. RE, REF, HREF, HREF1 Y HREF5.....	70
68. TERMOGRAMA NUMÉRICO (DTG) DE LOS MATERIALES RE, REF, HREF, HREF1, HREF5.....	71
69. PUNTOS PARA LA MEDICIÓN DE ESPESORES.	72
70. EXTRACTO DE LA ASTM D3359-17. TABLA PARA EVALUAR EL PORCENTAJE DE DESPRENDIMIENTO.....	74
71. PROBETAS SOMETIDAS AL ENSAYO DE ABRASIÓN, FOTOGRAFÍAS EN DIFERENTES NÚMERO DE CICLOS. IZQUIERDA: 1200 CICLOS; DERECHA: 3200 CICLOS Y EL CRITERIO DE FALLA CON LA APARICIÓN DE UNA ZONA DE SUSTRATO SIN RECUBRIMIENTO. MATERIAL: HREF5	75
72. GRÁFICAS CORRESPONDIENTES A LA PÉRDIDA DE ESPESOR Y MASA CONTRA CICLOS DE ABRASIÓN PARA EL HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA HREF (SIN ÓXIDO DE GRAFENO).	77
73. GRÁFICAS CORRESPONDIENTES A LA PÉRDIDA DE ESPESOR Y MASA CONTRA CICLOS DE ABRASIÓN PARA EL HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA HREF1 (0.1 % W ÓXIDO DE GRAFENO).....	78
74. GRÁFICAS CORRESPONDIENTES A LA PÉRDIDA DE ESPESOR Y MASA CONTRA CICLOS DE ABRASIÓN PARA EL HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA HREF5 (0.5 % W ÓXIDO DE GRAFENO).....	79
75. FOTOGRAFÍAS DEL INTERIOR DE LA CÁMARA DE NIEBLA SALINA EN DIFERENTES TIEMPOS, DE IZQUIERDA A DERECHA: 0 HORAS, 170 HORAS, 340 HORAS, 500 HORAS.....	80
76. ANTES Y DESPUÉS DE 600H INMERSIÓN PARA HREF.....	85
77. ANTES Y DESPUÉS DE 600H INMERSIÓN PARA HREF1	86
78. ANTES Y DESPUÉS DE 600H INMERSIÓN PARA HREF5.....	86
79. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF EN UN DIAGRAMA DE NYQUIST. TIEMPOS: AZUL=0 H; ROJO=170 H Y VERDE=340 H	87
80. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF1 EN UN DIAGRAMA DE NYQUIST. TIEMPOS: AZUL=0 H; ROJO=170 H Y VERDE=340 H	88
81. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF5 EN UN DIAGRAMA DE NYQUIST. TIEMPOS: AZUL=0 H; ROJO=170 H Y VERDE=340 H	88
82. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF EN UN DIAGRAMA DE BODE-FASE. TIEMPOS: AZUL=0 H; VERDE=170 H Y ROSA=340 H	90
83. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF1 EN UN DIAGRAMA DE BODE-FASE. TIEMPOS: AZUL=0 H; VERDE=170 H Y ROSA=340 H	91
84. ESPECTROS PARA EL HÍBRIDO HREF5 EN UN DIAGRAMA DE BODE-FASE. TIEMPOS: AZUL=0 H; VERDE=170 H Y ROSA=340 H	91
85. MOLÉCULA DE POLIOXIPROPILENDIAMINA.....	105

Índice de tablas

1. REACTIVOS Y MATERIALES PARA LA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO E HÍBRIDOS EPOXI-SiO ₂ / GO.....	38
2. CLASIFICACIÓN PARA DESIGNAR LA CANTIDAD DE DEFECTOS.....	53
3. CLASIFICACIÓN PARA DESIGNAR EL TAMAÑO DE DEFECTO.....	53
4. CLASIFICACIÓN PARA DESIGNAR INTENSIDAD DE CAMBIO.....	53
5. RESULTADOS CONTENIDO DE MATERIA VOLÁTIL.....	71
6. MEDICIÓN DE ESPESORES Y PESO GANADO PARA TODOS LOS SUSTRATOS.....	72
7. CLASIFICACIÓN DE ADHERENCIA Y DUREZA PARA HREF, HREF1 Y HREF5.....	75
8. RESULTADOS DE ABRASIÓN.....	76
9. ANÁLISIS DE CORROSIÓN ACELERADA MEDIANTE CNS PARA HREF.....	81
10. ANÁLISIS DE CORROSIÓN ACELERADA MEDIANTE CNS PARA HREF1.....	82
11. ANÁLISIS DE CORROSIÓN ACELERADA MEDIANTE CNS PARA HREF5.....	83
12. RESULTADOS DE CORROSIÓN ACELERADA E INMERSIÓN, SEGÚN LA ISO -4628.....	84
13. RESULTADOS PARA LOS MATERIALES HÍBRIDOS RESPECTO A SU CIRCUITO EQUIVALENTE PARA EIS Y DIAGRAMA DE LOS CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	89
14. MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO PARA RESINA EPÓXICA (RE) CON UN PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	93
15. MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO PARA RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA (REF) CON UN PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	94
16. MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO DE HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA SIN GO (HREF) CON PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	95
17. MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO DE HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.1 % DE GO (HREF1) CON PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	96
18. MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO DE HÍBRIDO DE RESINA EPÓXICA FUNCIONALIZADA CON 0.5 % DE GO (HREF5) CON PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	97
19. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ACUERDO CON LA SDS DEL ENDURECEDOR HD-307.....	105

Glosario de Abreviaturas

ASTM – American Society of Testing and Materials / Sociedad Americana de Ensayo de Materiales

CFATA – Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

CNS – Cámara de Niebla Salina

DGEBA – Bisphenol A Diglycidyl Ether

DSC – Differential Scanning Calorimetry / Calorimetría Diferencial de Barrido

FT-IR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy / Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

GO – Graphene Oxide / Óxido de grafeno

HREF – Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada

HREF1 - Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.1 % de GO

HREF5 - Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.5 % de GO

ISO – International Organization for Standardization

NASA - National Aeronautics and Space Administration

RE – Resina Epóxica

REF – Resina Epóxica Funcionalizada

SEM / MEB – Scanning Electronic Microscopy / Microscopía Electrónica de Barrido

TGA – Thermogravimetric Analysis / Análisis Termogravimétrico

XRD – X-Ray Diffraction / Difracción de Rayos X

Capítulo 1

1. Introducción

La industria aeronáutica y espacial ha sido objetivo de considerable inversión gubernamental debido a la histórica carrera espacial entre Estados Unidos, Rusia y China. En el presente año 2022, el sector privado se unió a la mencionada carrera, fabricando naves espaciales en las cuales personas que puedan pagar su boleto son enviadas a límites cercanos del espacio exterior. Independientemente de sus motivos sociales, esto incentiva el crecimiento tecnológico para lograr tales hazañas y estas siempre están acompañadas de nuevos retos por resolver [1].

Esta carrera esta más concentrada en el desarrollo de naves espaciales, que son aquellos vehículos cuyo diseño está pensado para moverse fuera de las dimensiones de la troposfera terrestre, funcionando de esta manera en el espacio, ya sea con fines netamente robóticos o para hacer el traslado de personas destinadas a la ejecución de tareas. Sin embargo, la relación que mantienen la industria aeronáutica y la aeroespacial es muy estrecha, y aunque una aeronave no supera los límites de la troposfera, si comparte principios de funcionamiento y de materiales [2].

En aeronáutica las aleaciones de aluminio-silicio (6061) y aluminio-zinc (7075) son los materiales metálicos con mayor presencia en los fuselajes de las aeronaves, debido a su combinación de ligereza y tenacidad, sin embargo, al ser metálico no está exento a la degradación por corrosión.

1.1 Descripción del problema

La corrosión se convierte en uno de los principales retos en estos materiales metálicos y al ser un fenómeno siempre presente, persiste como área de oportunidad en muchos sectores industriales, incluyendo el sector aeronáutico. Pero son las diferentes combinaciones de factores las que, en conjunto con la corrosión, hacen que la ingeniería de materiales tenga una muy valiosa participación. Por ejemplo, en las aeronaves además de dar soluciones para contrarrestar la corrosión, se debe tomar en cuenta el peso, la resistencia térmica y las propiedades mecánicas entre otros factores determinantes para todos los componentes estructurales.

En la aeronáutica entre los años 1960-1985, la mayoría de los sistemas protectores anticorrosivos efectivos para los metales eran procesos electroquímicos en baños de sales para formar cromatos. El cromo hexavalente posee una buena resistencia a la corrosión, gracias a sus propiedades fuertes para evitar la oxidación. Sin embargo, es un gran enemigo del medio ambiente. Además de presentar gran contaminación, también es tóxico para el humano pues al contacto con la piel, inhalación o ingestión, el Cr^{+6} causa daños en el organismo directamente en el ADN y es considerado un factor cancerígeno importante. Por eso mismo, se han vuelto más exigentes las regulaciones en el uso de este compuesto [3].

Haciendo énfasis en donde la presencia de corrosión puede resultar un factor severo, se detallan las zonas en las cuales existen mayores condiciones críticas de operación. Estas zonas son: la carcasa del motor (turbofán, turbojet o turboprop), las superficies de control encargadas de los

virajes del avión en cualquiera de los 3 ejes y zonas del fuselaje móviles para retraer el tren de aterrizaje.

La carcasa de un motor turbofán, comúnmente fabricada de aluminio 6061, es la encargada de contener todo el motor y establecer un volumen controlado para el flujo de aire. La Figura 1 muestra un esquema de las partes que componen un motor turbofán, siendo la carcasa (nacelle) la parte que experimenta contacto directo con aire frío de gran altitud con temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de forma externa y también con aire con temperaturas cercanas a los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, resultado del calentamiento por el movimiento cinético de partículas a través del ventilador principal (fan) y por la convección de calor generado en los componentes del flujo principal caliente [4].

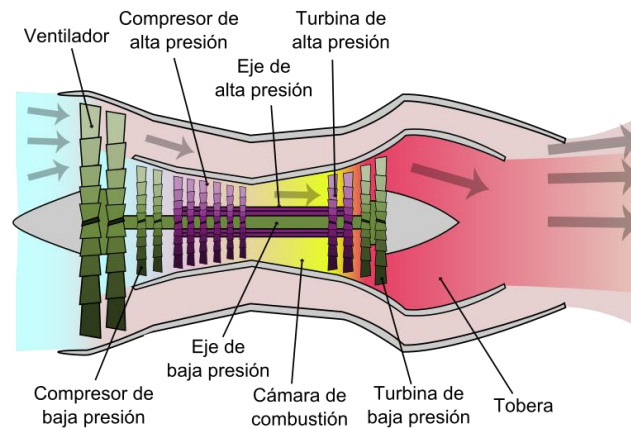


Figura 1. Esquema de motor turbofán. Elaborado por K. Aainsqatsi [4]

Además, la carcasa debe tener una buenas propiedades mecánicas pues entre sus principales propiedades está la de contener cualquier impacto ocasionado por el desprendimiento de cualquier componente rotativo interno, situación generada comúnmente por el ingreso de un objeto externo al motor.

Es importante mencionar que estos objetos externos suelen ser aves o sólidos de hielo que tras impactar en el interior generan un daño moderado a los componentes rotativos, pero al sumar muchos impactos similares se ocasiona un daño severo con riesgo de accidente. En la Figura 2b se muestran zonas del fuselaje cubiertas de hielo debido a las condiciones climáticas extremas de ciertas zonas geográficas. Por lo que también el recubrimiento debe contar con las capacidades de anti-hielo y des-hielo [5].

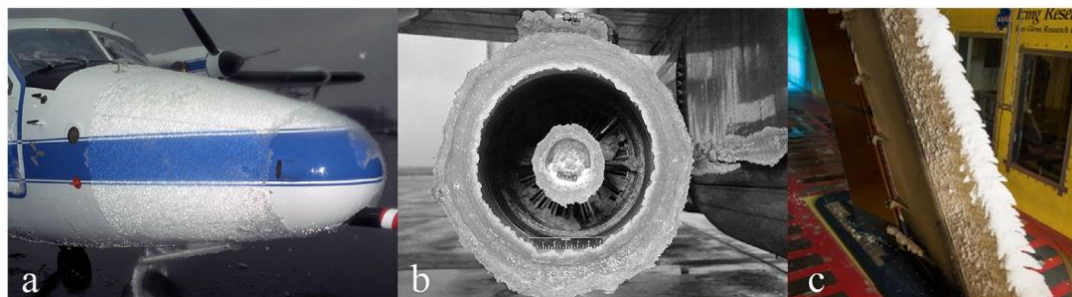


Figura 2. Generación de hielo en: a) Fuselaje de nariz, b) borde de entrada en el motor y c) superficie alar. NASA 2018 [6]

Si bien en la actualidad se tienen mecanismos anti-hielo basados en principios de capa límite e inyección de un flujo laminar de aire caliente generado en el motor, con la aplicación de un recubrimiento hidrofóbico se tendría un sistema redundante de seguridad y de mayor fiabilidad en las zonas donde la inyección de este flujo caliente no es posible [5].

Como resumen, la problemática radica de los daños ocasionados por la corrosión en el fuselaje y zonas críticas, la formación de hielo en superficies alares o rotativas y el mantener las propiedades mecánicas adecuadas para poder tener una potencial aplicación.

1.2 Justificación

Con base en lo anterior, se han realizado investigaciones y patentes para ofrecer una alternativa a los recubrimientos derivados del cromo. La propuesta más aceptada y actualmente aplicada comercialmente en la industria aeronáutica son los materiales híbridos epóxicos mediante la preparación de un proceso sol-gel [7]. A grandes rasgos, los materiales híbridos se presentan como la unión de dos diferentes tipos de materiales orgánicos (polímeros) e inorgánicos (cerámicos) que al combinar sus propiedades dan como resultados materiales resistentes a la abrasión, a la corrosión, con buena adhesión al sustrato metálico y flexibilidad. Por otra parte, la tecnología sol-gel ofrece varias formas de preparar recubrimientos con diferentes propiedades y permite el depósito de la película a temperaturas cercanas al medio ambiente, en contraste con los procesos de los cerámicos. Otra gran ventaja es la reducción de costos al evadir los procesos electroquímicos antes utilizados.

En el área de ciencia de materiales, continuamente se sigue investigando sobre la modificación y mejora de estos recubrimientos híbridos, para atender a más necesidades y entender en su totalidad el efecto de protección que estos otorgan. La propuesta de este proyecto es desarrollar un recubrimiento híbrido con la incorporación de óxido de grafeno suspendido y nano/micropartículas de sílice, con la finalidad de mejorar las propiedades anti-corrosivas, mecánicas y la capacidad de evitar el hielo (anti-hielo). Se evalúa el comportamiento enfocado en estas tres características de los recubrimientos híbridos aplicados en un sustrato de aluminio 6061 de uso aeronáutico.

La aplicación del este recubrimiento está enfocado al uso en el fuselaje de las aeronaves comúnmente fabricadas de lámina delgada de aluminio 6061 o 7075, los objetivos, la hipótesis y el alcance de esta tesis se detallan en el capítulo 3. Entre otras características se espera que el recubrimiento de la presente investigación sea de bajo peso, flexible, con buenas propiedades mecánicas y efectivos en la protección anticorrosiva. Los recubrimientos híbridos poliméricos pueden aportar algunas propiedades y en conjunto con un refuerzo de óxido de grafeno se adquieran mejores propiedades mecánicas como adhesión y dureza, siendo una opción viable para resolver estas (y otras) cuestiones. Con el propósito de determinar las características de los materiales que se desarrollen, es importante realizar la caracterización de sus propiedades de interés, para su correcta aplicación. En el presente trabajo se caracterizarán los materiales mediante técnicas espectroscópicas como infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y Raman dispersivo para conocer su composición química. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para visibilizar la homogeneidad y su morfología y análisis termogravimétrico (TGA) para detallar su comportamiento térmico. Se evaluará el recubrimiento con diferentes ensayos mecánicos, corrosión acelerada y de conductividad electroquímica.

Capítulo 2

2. Antecedentes

2.1 Resinas Epóxicas

Historia

La resina epóxica comúnmente utilizada se basa en el diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) [8], cuya síntesis fue patentada por Pierre Castan alrededor de 1930. Sin embargo, las resinas epóxicas fueron ofrecidas comercialmente en 1946 [9] y ahora son utilizadas en una gran variedad de industrias. Se han utilizado ampliamente para recubrimientos, materiales electrónicos, adhesivos y matrices para compuestos reforzados con fibra debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta fuerza de adhesión, buena resistencia al calor y alta resistencia eléctrica. Las propiedades finales de las resinas epoxi curadas se ven afectadas por el tipo de resina epoxi, el agente de curado, los componentes anexos y el proceso de curado [10].

Las posibilidades comerciales para las resinas epóxicas fueron primero reconocidas por DeTrey Freres en Suiza con una resina epóxica basada en bisfenol A de baja fundición, que daba una composición termofija con anhídrido ftálico. Por su parte, DeVoe & Reynolds en Estados Unidos con su patente en una serie de resinas epóxicas entre las cuales se incluían las resinas ésteres. Posteriormente, en los años 40s dos compañías de Estados Unidos, Shell Chemical Company y Union Carbide Corporation iniciaron investigaciones simultaneas para comercializar las resinas epóxicas basadas en bisfenol A y epiclohidrina [11].

Preparación

Existen dos procedimientos químicos para la síntesis de las resinas epóxicas, uno de ellos consiste en epoxidar una doble ligadura. El otro es introducir el grupo epóxico indirectamente haciendo reaccionar dos moléculas, teniendo una de ellas el buscado grupo epoxi. Siendo este último proceso el más utilizado actualmente, donde el bisfenol A interactúa con la epiclohidrina en presencia de un catalizador alcalino [9].

Usos

Las resinas epóxicas son consideradas una de las más importantes clases de polímeros termofijos [12]. Este tipo de resinas han sido utilizadas en varias aplicaciones como recubrimientos, adhesivos de alto rendimiento, matrices de composites, películas de barrera en el empaque de alimentos, matrices para composiciones de fibra reforzada, entre muchos más gracias a su facilidad de manejo y del proceso [10].

2.2 Sol-gel

El método sol-gel se desarrolló los años 1970's como una alternativa tecnológica para la preparación de sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de

obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos [13].

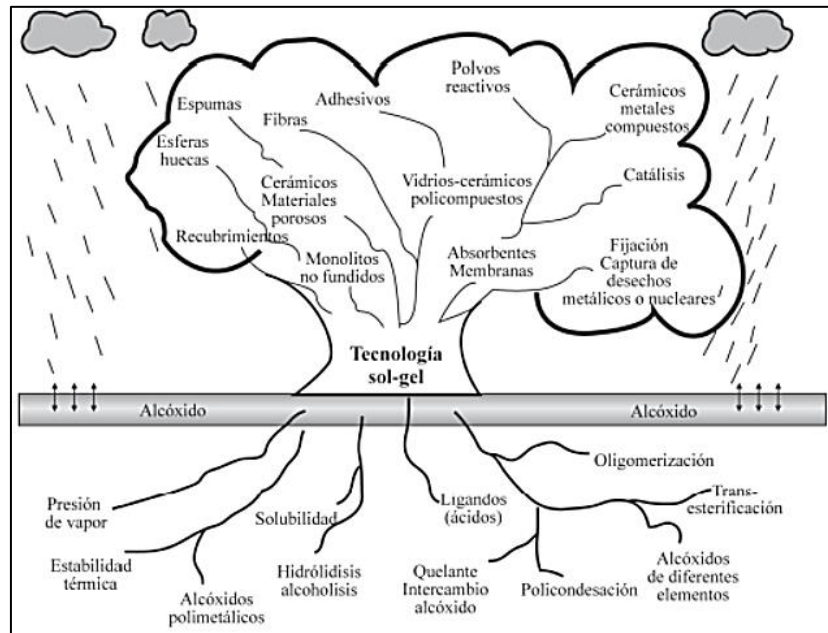


Figura 3. Esquema representativo del proceso sol-gel y sus aplicaciones [13]

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base. En esta etapa se obtienen soles, es decir, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (SiOH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (R-OH). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación; así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación. El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento, ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y precipitación de partículas [13].

2.3 Materiales híbridos

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

Los términos “híbrido” y “nanocompuesto” deben diferenciarse debido a que existen algunas ambigüedades para identificarlos. En la literatura un material híbrido es: combinación de dos o más materiales en una predeterminada geometría y escala, sirviendo óptimamente a un propósito específico diseñado. El término híbrido es utilizado porque las unidades orgánicas se forman *in situ* por el proceso sol-gel y se añade otro constituyente inorgánico que se combinan de manera química. Mientras que un material nanocompuesto, implica materiales que contengan dos o más fases con diferentes composiciones, siendo siempre una mayoritaria [14].

Clasificación

En la literatura científica relacionada a tales materiales híbridos, se les suele encontrar bajo las denominaciones: ORMOSILs (Organically modified Silanes [15]), CERAMERS [16], ORMOCERs (Organically Modified Ceramics [17]), POLYCERAMERS, NANOMERS [18], etc. Hasta cierto punto estos materiales combinan las propiedades más importantes de sus constituyentes, como alta transparencia (estilo vítreo), bajas temperaturas de procesamiento (estilo polímeros), suficiente estabilidad térmica (estilo sílice) y de fácil acceso, pues los materiales base se encuentran disponibles comercialmente.

También es importante resaltar la diferencia entre un sistema orgánico-inorgánico dopado y uno híbrido.

- Sistemas Dopados

Están usualmente basados en una fase mayoritaria y presentan una interacción con la red cristalina del material, y contiene una segunda en cantidades relativamente bajas (generalmente menos del 1 %) [19].

- Sistemas Híbridos

Aquí la fracción de cada componente en el sistema es del mismo orden de magnitud. Sistemas en los cuales uno de los componentes está presente a niveles mayores al 5 % corresponden a esta categoría [19].

Sin embargo, el porcentaje químico no es por sí solo un criterio pertinente para clasificación. Se ha propuesto un criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los híbridos orgánico-inorgánicos diferentes pueden clasificarse en tres grandes clases:

Clase I. Los compuestos orgánicos e inorgánicos están embebidos y solamente existen enlaces débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, balance hidrofóbico-hidrofílico), dan la cohesión a la estructura en conjunto [20] [21] [22]. Moléculas orgánicas, prepolímeros o incluso polímeros encapsulados en una matriz inorgánica. Estos materiales son sintetizados realizando la hidrólisis y policondensación de la red inorgánica, en presencia de la componente orgánica o polimerizando monómeros orgánicos en materiales inorgánicos porosos. Solo existen débiles enlaces entre ambas fases. Como ejemplos están los colorantes orgánicos o biomoléculas.

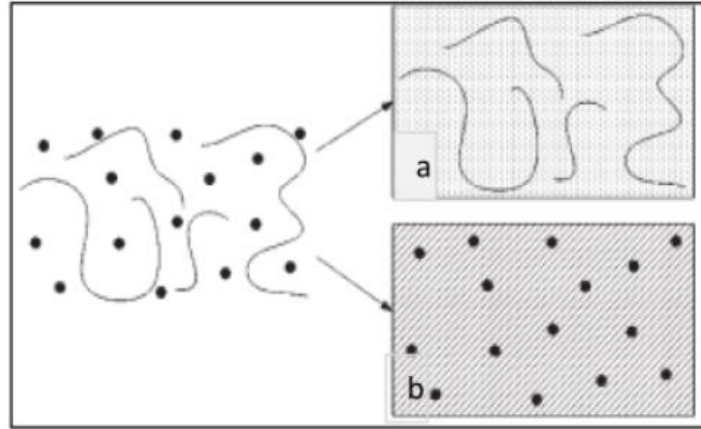


Figura 4. Representación esquemática de los materiales híbridos clase I. a) la parte orgánica y b) la parte inorgánica, interacciones débiles entre ambas [3]

Clase II. En estos materiales las dos fases están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes o iónico-covalente) [20] [21] [22]. Dentro de los materiales híbridos clase II, los componentes orgánicos e inorgánicos pueden también interactuar vía el mismo tipo de enlaces débiles que definen a los híbridos de la clase I. Esta vía requiere precursores moleculares que contienen enlaces químicos hidrolíticamente estables entre el elemento que formará la red inorgánica durante el proceso sol-gel y la parte orgánica. Hay actualmente muchos materiales con moléculas que incluyen en su estructura Si, el cual en ciertos casos llega a formar parte de la red inorgánica.

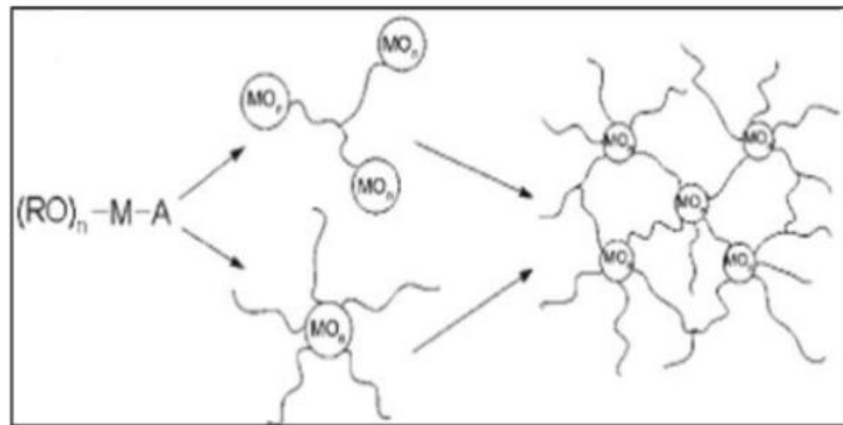


Figura 5. Representación de los materiales híbridos clase II, los grupos orgánicos se encuentran unidos a nanopartículas inorgánicas $(MO)_n$ [3]

Clase III. Son biocompositos producidos por biomineralización natural, que consiste en una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico. En algunas plantas como el arroz, sus tallos y hojas son reforzados con sílice amorfa. El calcio es usado exclusivamente en huesos y dientes de mamíferos vertebrados y conchas de invertebrados. En biocompositos, depósitos de minerales inorgánicos han crecido *in situ* en la matriz polimérica orgánica bajo condiciones cuasi-estáticas, que controlan el proceso de biomineralización envolviendo las

etapas de nucleación, selección de forma, dirección de crecimiento de cristal y orientación cristalográfica de los minerales [20] [21] [22]. Estos dos sofisticados procesos son difíciles de realizar completamente en sistemas de modelos artificiales, sin embargo, ha habido varios esfuerzos para investigarlos.

2.4 Grafeno

El grafeno es una membrana de carbono del espesor de un átomo, reconocido por las propiedades particulares que ofrece como la alta movilidad de portadores de carga y de huecos, gran fuerza mecánica, alta conductividad térmica, gran área superficial específica, alta conductividad eléctrica, transparencia óptica, buena elasticidad, ventana electroquímica amplia, baja toxicidad, químicamente tolerante, gran resistencia mecánica transversal y axial, bactericida, entre otras [23]. Fue descubierto en el 2004 por Geim, Novoselov y colaboradores [24]. Ambos físicos fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010. Desde su descubrimiento, las investigaciones han ido en aumento y sus aplicaciones siguen creciendo, por lo que existen diferentes enfoques sobre utilizar grafeno en recubrimientos o similares:

Se conocen nanocompositos base epoxi reforzados con nanoplaquetas de grafeno para evaluar su conductividad térmica y eléctrica [25] o el estudio de ventajas y desventajas de añadir nanopartículas de grafeno a resinas epóxicas [26]. Por otra parte, también hay estudios de un material compuesto con auto-calentamiento derivado de la matriz epóxica con grafeno [27] para tratar el problema de acumulación de hielo superficial. Por esas razones, entre otras mencionadas, se busca añadir óxido de grafeno al recubrimiento híbrido.

2.5 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno contiene una red de carbonos que conforman la estructura (dominios sp^2) que se ve alterada, debido a que estas láminas de óxido de grafeno (GO) se encuentran altamente funcionalizadas con diferentes grupos oxigenados como epóxidos, carboxilos, hidroxilos y carbonilos. En la Figura 6 se muestran los planos basales enlazados con grupos epóxido e hidroxilo, además de los puentes de hidrógeno e interacciones de tipo Van der Waals, mientras que los bordes se encuentran especialmente funcionalizados con grupos carboxilo, que dotan al material de estabilidad coloidal y una carga superficial negativa que es dependiente del pH [28].

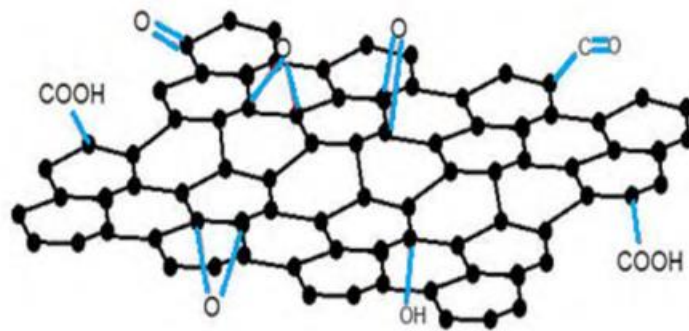


Figura 6. Estructura esquematizada del GO, lámina de red de carbonos decorada principalmente por grupos carboxilo y carbonilo en los bordes y epóxido e hidroxilo en los planos basales. [28]

2.6 Anti-/des-hielo

La creación de hielo en superficies ha sido de gran relevancia desde las tempranas investigaciones de la tensión superficial. Actualmente, el desarrollo de nanomateriales, nuevos métodos de recubrimientos, biomimética e investigaciones a profundidad sobre la nucleación y adhesión del hielo han permitido aumentar el entendimiento y lograr diferentes sistemas antihielo y deshielo. Como tal, ha habido grandes esfuerzos dedicados al desarrollo de estrategias de deshielo y antihielo en el sector aeronáutico.

"Deshielo" se refiere a la eliminación de hielo de las superficies de las aeronaves y sus métodos incluyen calentamiento, vibración (con o sin contacto), medios mecánicos (p. ej., zapatas infladas en los bordes de ataque de la aeronave) y flúidos rociadores de hielo [5] para eliminar cualquier acumulación de hielo.

"Antihielo" es una medida preventiva que retrasa o reduce la acumulación de hielo en las superficies, para que el proceso de deshielo no sea necesario o requiera menos tiempo/energía. El antihielo se puede lograr mediante el rocío de líquidos congelantes continuamente o mediante la aplicación de revestimientos permanentes (hidro-fóbico o hielo-fóbico), diseñado para evitar que las gotas de agua se adhieran a la superficie antes de la congelación, para retrasar el evento de congelación y/o reducir la adherencia del hielo a la superficie [29].

Existen 3 tipos de hielo que se acumula en un vuelo: escarcha, glaseado y hielo mezclado. La escarcha consiste en gotas de agua superenfriadas a temperaturas muy bajas, mientras que el glaseado ocurre justo debajo de la temperatura de congelamiento del agua por lo que es difícil de remover, pues coexiste con su fase líquida, provocando que las gotas deslicen y congelen creando una fina y bien adherida capa de hielo. El hielo mezclado se crea entre 0 °C y 20 °C y contiene los dos anteriores [30].

2.7 Corrosión

La erosión se puede definir como la degradación de un material a causa de la acción del ambiente en el que está inmerso (presión, humedad, esfuerzos, pH de fluidos, agentes químicos atmosféricos, etc.) ocasionando la pérdida de propiedades físicas y mecánicas del material. Cuando se habla de corrosión se entiende solamente degradación química o electroquímica de un material, normalmente un metal, por su ambiente [31]. La corrosión más conocida es la generada por el óxido de hierro o comúnmente "herrumbre".

Existen dos formas básicas de corrosión:

- 1- La corrosión húmeda
- 2- La corrosión seca

La corrosión húmeda resulta de la reacción electroquímica entre una superficie metálica y un medio conductor de iones. Este medio actuará como un electrolito para el transporte de corriente eléctrica y de iones. En la mayoría de los casos, este electrolito es un medio acuoso como lo es la humedad atmosférica, la lluvia, el suelo húmedo o simplemente contenedores de agua.

También existe corrosión seca, resultado de muy altas temperaturas, ambientes gaseosos o fundiciones. Las reacciones iónicas se restringen a la superficie del metal y a capas subsecuentes gracias a las altas energías que las condiciones ambientales otorgan [31].

La clasificación más común de acuerdo con Fontana [32] se deriva en ocho formas:

- 1- Corrosión uniforme y localizada
- 2- Corrosión galvánica o bimetálica
- 3- Corrosión por grietas
- 4- Corrosión por picadura
- 5- Corrosión intergranular
- 6- Corrosión lixiviación
- 7- Corrosión por impacto (erosión-corrosión, cavitación, desgaste, pinzamiento).
- 8- Corrosión por estrés (fatiga)

2.7.1 Control de la corrosión

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

1. Selección de materiales

Cada metal y aleación tiene un comportamiento único e inherente ante la corrosión que se ve reflejada en la posición que toma de acuerdo con el potencial electroquímico. La selección del material no solo se determina por la resistencia a la corrosión, sino también por las propiedades mecánicas y consideraciones económicas.

2. Inhibidores

Así como algunas especies químicas (las sales, por ejemplo) causan corrosión, otras especies químicas la inhiben como los cromatos, silicatos y aminas orgánicas. En el caso de las aminas orgánicas, el inhibidor es adsorbido sobre los sitios anódicos y catódicos anulando la corriente de corrosión [33].

3. Protección catódica

Esta técnica se logra poniendo en contacto el metal a proteger con otro metal que tenga menor resistencia a la corrosión y que actúe como ánodo de la celda. De esta manera se previene la corrosión o disolución de nuestro metal de interés. También es conocida como electrodo de sacrificio [33].

4. Corriente eléctrica

Mediante el paso de una corriente eléctrica a través del metal a proteger se pueden cambiar los potenciales electroquímicos, impidiendo la reacción de oxido-reducción.

5. Diseño

La aplicación de principios de diseño inteligentes puede eliminar muchos problemas de corrosión, reduciendo tiempo y costos asociados al mantenimiento y reparación. Se incluye el

diseño porque la corrosión ocurre frecuentemente en espacios pequeños, cerrados, con mayor humedad, en bordes o barrenos donde el medio corrosivo suele ser más agresivo.

6. Recubrimientos

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

Proporcionar algún tipo de aislamiento, de protección o el de agregar una propiedad superficial o interfacial, sin alterar las propiedades del material cubierto son algunos de los efectos que tienen los recubrimientos sobre el sustrato.

Estos recubrimientos pueden ser de naturaleza inorgánica, como metales depositados por procesos químicos, termoquímicos o electroquímicos. Entre ellos se incluyen los cromatos, óxidos o recubrimientos anodizados. De igual forma, existen recubrimientos inorgánicos cerámicos depositados térmicamente sobre superficies.

Por otra parte, existen recubrimientos de naturaleza orgánica, generalmente aplicados en forma líquida sobre una superficie y al secarse dan como resultado una capa sólida de protección. El secado puede involucrar reacciones químicas o evaporación del solvente. Entre ellos se incluyen pinturas, lacas, esmaltes y barnices [33].

2.7.1.1 Recubrimientos orgánicos e híbridos epóxicos

Los recubrimientos epóxicos sean completamente orgánicos o híbridos entrecruzados químicamente son los principales agentes contra la corrosión en forma de *primers* o pinturas y se componen de dos partes: la primera consiste en la resina epóxica, pigmentos y algunos solventes y la segunda es el agente de curado. Las dos partes se mezclan inmediatamente antes de la aplicación y en el curado se desarrolla la estructura de la macromolécula. Las propiedades del recubrimiento epóxico se encuentran influenciadas por el peso molecular y por el tipo de agente de curado utilizado para llevar a cabo el entrecruzamiento. La resina epóxica más utilizada en la industria es la del tipo glicidil éter, particularmente la que proviene del bisfenol A y la epiclorhidrina.

2.8 Estado del arte de recubrimientos híbridos

Resinas epóxicas modificadas

Con el fin de modificar las propiedades de la resina epóxica, se han realizado investigaciones donde se introducen materiales termoplásticos como modificadores de las propiedades térmicas y mecánicas [12]. La modificación por materiales elastoméricos también han sido estudiados para mejorar las propiedades de las redes epóxicas [34]. Por otra parte, se estudia la epoxidación de resinas Novolac fenólica y Novolac Cresol que también son formas de resinas epóxicas modificadas y sus propiedades se ven mejoradas en cuanto a adhesión y resistencia química [35].

Otras investigaciones han añadido partículas inorgánicas rígidas creando un material compuesto macrométrico con el fin de aumentar la dureza [36]. O los estudios para idear la forma de embeber partículas inorgánicas de tamaño nanométrico para la fabricación de resinas resistentes al empañado y rayado [37].

Sin embargo, donde se ha presentado un mayor enfoque científico es en la resina epóxica tratada con un proceso de polimerización con sol-gel, el cual permite crear un material poroso que admite pequeñas partículas de materiales inorgánicos, generalmente cerámicos. Presentándose así, los materiales híbridos, un tipo de material nanocompuesto [7].

Recubrimientos Híbridos

En la actualidad, los recubrimientos híbridos de polímero-cerámica se utilizan ampliamente para la protección contra entornos corrosivos [10] [38]. Los recubrimientos con propiedades mejoradas se obtienen con la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos que se pueden aplicar sobre una amplia variedad de sustratos. En materiales híbridos, la parte orgánica puede brindar mayor adherencia a los sustratos, además de brindar excelentes características hidrofóbicas, mientras que la parte inorgánica puede brindar resistencia al rayado, aumentar la estabilidad térmica, dureza, mejores propiedades ópticas y resistencia a la corrosión [3] [39].

Con base en lo anterior se han podido continuar con las investigaciones sobre recubrimientos híbridos con diferentes composiciones y aplicaciones. Un grupo de investigación [40] demostró que modificando superficialmente partículas magnéticas de Fe_3O_4 con 3-amino propil trimetoxisilano e incorporándolas a una resina epoxi, las propiedades mecánicas mejoraron notablemente. Por otro lado, también se han sintetizado [41] recubrimientos con propiedades anticorrosivas con base en alúmina y grafeno dentro de una matriz de resina polimérica. En estas investigaciones han concluido que las características anticorrosivas del recubrimiento se deben a que la resina epoxi es una barrera natural y la adición de alúmina y grafeno llenan los poros del recubrimiento. Es necesario mencionar que la presencia de poros en este tipo de recubrimientos híbridos es una desventaja, ya que reducen la capacidad de protección contra la corrosión de los metales.

Hay diversas técnicas para la obtención de películas y recubrimientos delgados, como pirólisis por aspersión, depósito por láser pulsado, epitaxia de haz molecular y sol-gel entre otras. El proceso sol-gel es uno de los procesos más utilizados para la obtención de recubrimientos sobre diferentes sustratos metálicos. El proceso tradicional sol-gel utiliza precursores inorgánicos o metalorgánicos y los recubrimientos se obtienen a través de las etapas de hidrólisis, condensación, envejecimiento y secado en condiciones ambientales. La estructura final de los materiales obtenidos mediante esa técnica depende de varios factores, como el pH de la reacción, la estabilidad del reactivo, el agua y la temperatura [38].

Más recientemente, las investigaciones siguen evolucionando. En China se [42] investigan las concentraciones adecuadas de silicona-epoxi-sílice para hacer recubrimientos sobre aluminio 2024. También, se presenta un acercamiento parecido al objetivo de este trabajo, estudiando el enlace interfacial entre Titania y grafeno modificando una resina epóxica aplicada a concretos [43].

En la UNAM, dentro del grupo de investigación de la doctora Genoveva Hernández presenta resultados sobre la síntesis de diversos materiales híbridos obtenidos mediante el proceso sol-gel los cuales se han aplicado como recubrimientos anticorrosivos y se ha estudiado el impacto que han tenido como recubrimientos protectores en la industria aeronáutica y aeroespacial [7]. Se

presentan estudios de la optimización en concentraciones de SiO₂ en una matriz de polimetil metacrilato (PMMA) como recubrimientos anticorrosivos aplicados a aluminio 7075 [44]. Como también investigaciones sobre la síntesis de recubrimientos anticorrosivos con poliestireno de reuso sobre sustratos de aluminio [45].

Patentes

Un consorcio de universidades europeas desarrolló en 2013 el proyecto GreenGELAIR, donde se formuló un recubrimiento híbrido mediante la técnica sol-gel, obteniendo un material versátil para su aplicación con una alta adherencia entre el sustrato y el recubrimiento para asegurar su durabilidad, así como el mantenimiento en fuselajes de aviones. Los cuales cumplieron con las normas y estándares ambientales utilizados en este sector.

Además de los artículos publicados, existen algunas patentes sobre recubrimientos sol-gel para aplicaciones sobre sustratos metálicos. Henkel AG & Co. desarrolló en 2004 un sistema de capas protectoras anticorrosivas por el método sol-gel que está compuesto por uno o más precursores de silanol, un ácido para iniciar la hidrólisis y un copolímero de base acrílica con grupos nitrogenados orgánicos funcionales. Lily Industries, Inc. Patentó en 2000 una serie de recubrimientos basados en resinas termoendurecibles y resinas curadas con UV, diseñados para mejorar la resistencia a la abrasión. Por otra parte, Boeing y Airbus poseen patentes sobre sus propios productos que se aplican en forma de pintura primaria sobre los fuselajes [7].

Recubrimientos Antihielo

Los recubrimientos utilizados para proporcionar ambas características, antihielo y deshielo, son una alternativa más eficiente, barata y amigable con el ambiente que los fluidos anticongelantes utilizados de forma frecuente. Sin embargo, diversos autores afirman que no son una solución total al problema, pues todavía es necesario un mecanismo eléctrico o mecánico parcial.

Estos recubrimientos deben contar con una propiedad hidrofóbica, permitiendo que el ángulo de contacto de todas las gotas de agua sea obtuso para permitir que deslice. Pero también se introduce una nueva característica hielo-fóbica, pues debe evitar la adherencia del hielo a la superficie, ya que el hielo es hidrofílico y causará más acumulación de hielo [46].

Capítulo 3

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Obtener un material incorporando óxido de grafeno al híbrido de resina epóxica funcionalizada- SiO_2 mediante el proceso sol-gel, para ser usado como recubrimiento y mejorar sus propiedades protectoras de corrosión, antihielo/deshielo y propiedades mecánicas sobre los sustratos metálicos de Aluminio 6061-T6 usados en la industria aeronáutica.

3.2 Objetivos Específicos

- Obtener y caracterizar óxido de grafeno a partir de grafito.
- Sintetizar los híbridos de resina epóxica funcionalizada- SiO_2 mediante el proceso sol-gel e incorporar óxido de grafeno en un porcentaje de 0, 0.1 y 0.5 %w
- Caracterizar química, térmica y morfológicamente los materiales híbridos.
- Preparar la superficie de los sustratos de aluminio aleación 6061-T6, para posteriormente depositar los recubrimientos mediante *Blade Coating*.
- Medir la resistencia mecánica mediante dureza, abrasión y adherencia obtenidas en los sistemas sustrato-recubrimiento bajo estándares ASTM D3363-20 [47], D4060-19 [48] y D3359-17 [49], respectivamente, y la protección a la corrosión del compuesto mediante ensayos de intemperismo acelerado en una cámara de niebla salina (ASTM B117-19 [50]), impedancia y propiedades antihielo midiendo el ángulo de contacto con agua.
- Analizar los resultados entre los recubrimientos con y sin la presencia de óxido de grafeno.

3.3 Hipótesis

Modificar el híbrido resina epóxica funcionalizada- SiO_2 con óxido de grafeno, para recubrir sustratos metálicos de aluminio otorgará mejores propiedades anticorrosivas, antihielo/deshielo y mecánicas que los recubrimientos sin óxido de grafeno.

3.3.1 Hipótesis Nula

No existe una interacción con el óxido de grafeno que indique alguna mejora en las propiedades del híbrido epoxi funcionalizada- SiO_2 .

3.4 Alcance

El alcance del proyecto abarca desde la síntesis del híbrido de resina epóxica funcionalizada- SiO_2 modificado con óxido de grafeno y su caracterización, hasta la evaluación de las propiedades protectoras anticorrosivas, antihielo/deshielo y propiedades mecánicas del recubrimiento híbrido sobre aluminio 6061-T6, con la posibilidad de ser probado en el exterior del fuselaje de una aeronave.

Capítulo 4

4. Marco Teórico

4.1. Síntesis de óxido de grafeno

El proceso para sintetizar óxido de grafeno se divide en 3 etapas, como se muestra en la Figura 7. La primera etapa consiste en llevar a cabo la oxidación de un precursor grafítico mediante el método de Hummers descrito posteriormente, con el propósito de introducir grupos oxigenados entre las láminas de grafeno que conforman la estructura del grafito aumentando la distancia entre éstas, disminuyendo su interacción y la energía que lleva a su apilamiento, a la vez que las láminas adquieren un carácter hidrofílico.

En una segunda etapa se aprovechan las características obtenidas por la oxidación para facilitar la exfoliación del óxido de grafito en láminas de óxido de grafeno, normalmente mediante un proceso de sonicación en fase acuosa.

Por último, si se requieren eliminar ciertos grupos funcionales (hidroxilos, epoxi, carbonilos), se lleva a cabo una reducción química del óxido de grafeno en donde se puede utilizar una gran variedad de agentes reductores. En esta etapa es posible también llevar a cabo procesos de funcionalización para la obtención de composites, aprovechando las interacciones electrostáticas que se pueden generar entre los grupos oxigenados en la superficie del óxido de grafeno y especies polares o con carga. El material obtenido se denomina óxido de grafeno reducido (rGO), debido a la dificultad de retirar todos los grupos que se forman durante el proceso de oxidación [28].

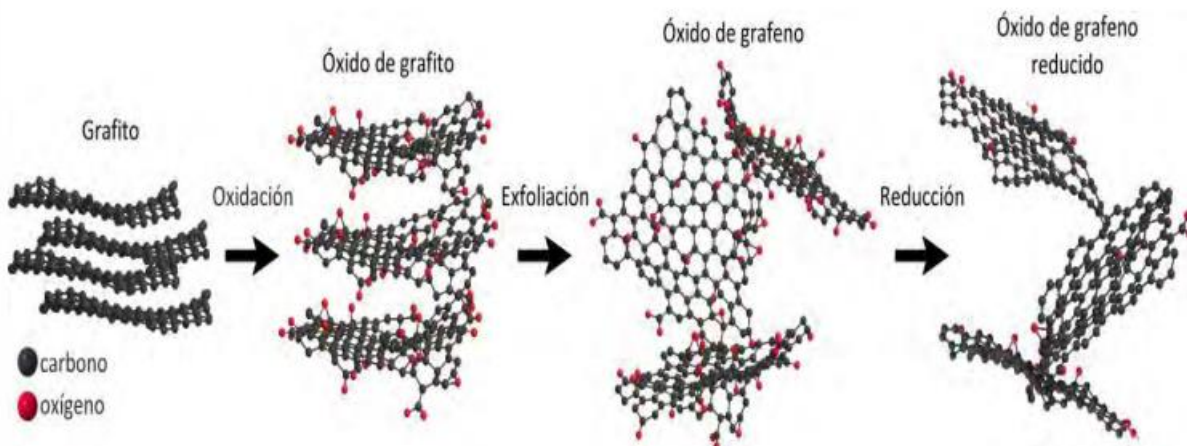


Figura 7. Proceso de obtención del óxido de grafeno reducido; Oxidación de grafito, exfoliación, reducción de óxido de grafeno. Adaptada de Edgar J. Cervantes Amieva, 2016, Tesis doctoral [51]

4.2. Policondensación de Resina Epóxica

La síntesis de resina epóxica se lleva a cabo de acuerdo con lo establecido por Ramírez-Palma, M. [52].

Las resinas epóxicas líquidas de bajo peso molecular se preparan haciendo reaccionar el Bisfenol A con epiclorhidrina en presencia de un álcali, para dar como resultado el diglicil éster de bisfenol A (DGEBA) [9]. La resina epóxica tiene la siguiente estructura química:

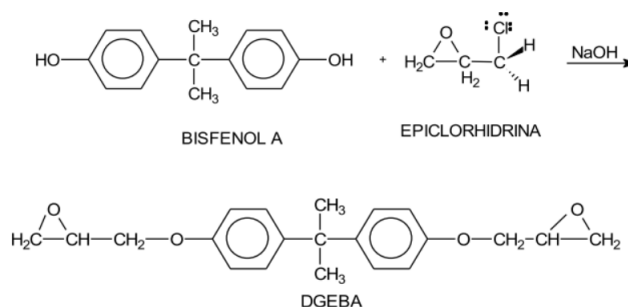


Figura 8. Reacción entre bisfenol A y la epiclorhidrina para la obtención del DGEBA [11]

La síntesis de la resina epóxica se lleva a cabo mediante una reacción de policondensación, donde primeramente el NaOH reacciona con el bisfenol A, para dar la sal sódica de bisfenol A. La sal tiene un oxígeno con tres pares de electrones sin compartir. Por lo tanto, comparte sus electrones con el átomo de hidrógeno unido al oxígeno del bisfenol A (Figura 9).

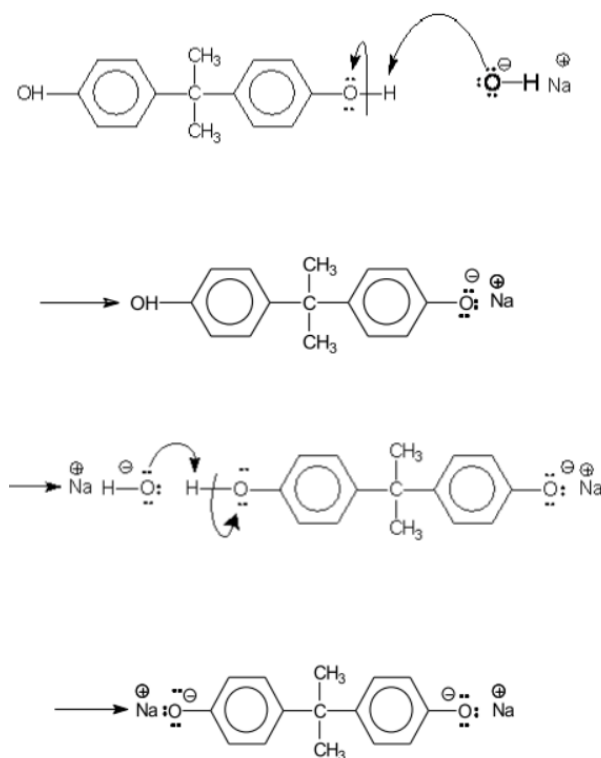


Figura 9. Mecanismo de reacción entre el bisfenol A y el hidróxido de sodio [11]

La epiclorhidrina más cercana encuentra un átomo de carbono que podría usar algunos electrones, ese átomo es el carbono vecino al cloro. Debido a la gran electronegatividad del cloro, no comparte esos electrones con su carbono vecino. (Figura 10).

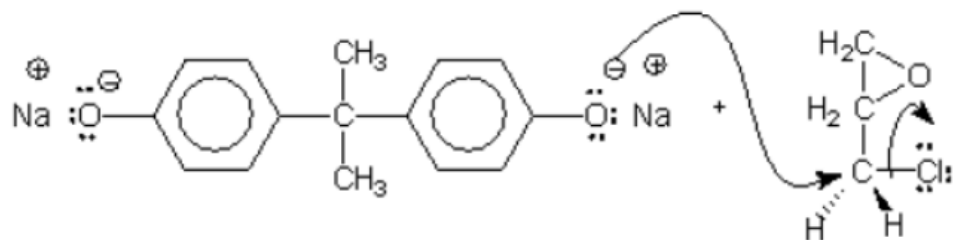


Figura 10. Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y la epiclorhidrina [11]

El oxígeno dona un par de sus electrones al carbono unido al cloro y como el carbono sólo puede compartir cuatro pares de electrones por vez, enlaza con el oxígeno por afinidad, y el cloro se libera en forma de anión para unirse con el sodio en forma de catión libre en solución (Figura 11).

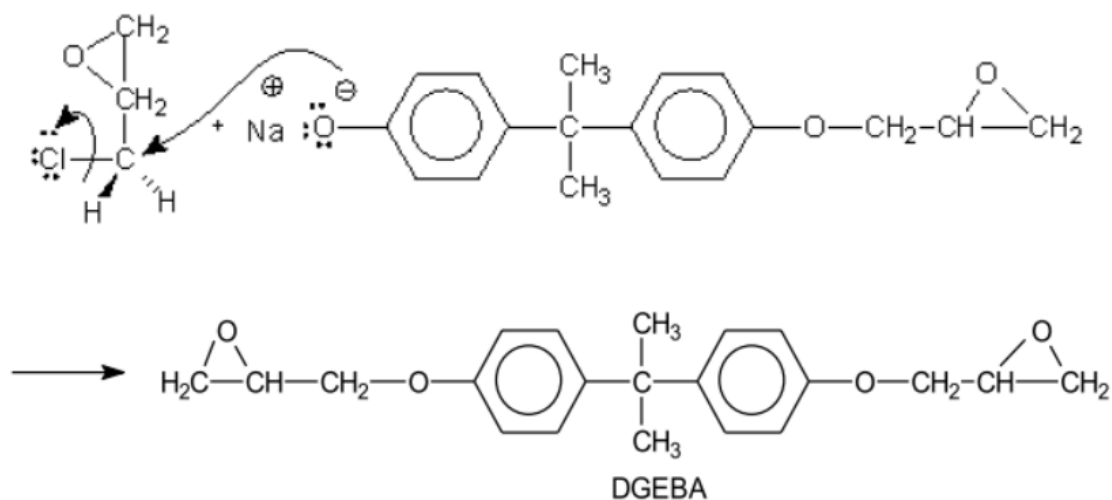


Figura 11. Mecanismo de reacción entre la sal sódica de bisfenol A y la epiclorhidrina para la obtención del DGEBA [11]

La reacción de entrecruzamiento entre la resina y el agente de curado es una copolimerización. La reacción ocurre principalmente a través de los anillos epóxicos y los grupos hidroxilos que se encuentran en la mitad de la cadena. El agente de curado normalmente es una amina o poliamida. Existen una gran variedad de agentes de curado que pueden utilizarse, como mercaptanos, anhídridos, resinas fenólicas y resinas fenol-formaldehído; todas con propiedades diferentes en el producto resultante.

Las aminas son moléculas relativamente pequeñas con un bajo peso molecular, comparado con el de la resina epóxica. Como consecuencia, cuando reaccionan forman un entrecruzamiento fuerte y altamente resistente a la humedad, insolubilidad a los agentes químicos, excelente

resistencia al agua, mejor flexibilidad, transparencia y brillo. Sin embargo, si durante la reacción de entrecruzamiento queda amina sin reaccionar, esta sale de la película a la superficie y desarrolla la llamada amina roja, la cual deja una ligera coloración sobre la superficie del recubrimiento [53].

Una amina es una sustancia que contiene nitrógeno. Existen tres tipos de aminas. Cuando en la molécula se tiene un grupo funcional que consiste en nitrógeno enlazado a dos hidrógenos, se nombran amina primarias. Cuando es solo nitrógeno y un hidrógeno, es una amina secundaria. Por último, cuando no hay hidrógeno enlazado al nitrógeno, entonces se llama amina terciaria. Cada una realiza el curado de los grupos epoxi y se relacionan de manera estequiométrica.

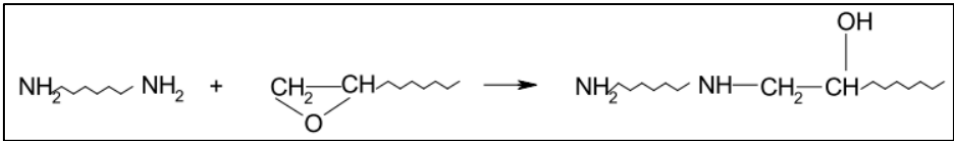


Figura 12. Esquema de reacción de curado con una amina primaria [53]

Tanto para aminas primarias y secundarias se debe realizar un cálculo estequiométrico de masas como se especifica en la Ecuación 1:

$$\text{Partes de amina a usar en 100 partes de resina epoxi} = \frac{\left(\frac{\text{Peso molecular de amina}}{\text{Numero de hidrogenos disponibles por molecula}}\right)}{\text{Peso equivalente Epoxi}} \times 100$$

Ecuación 1

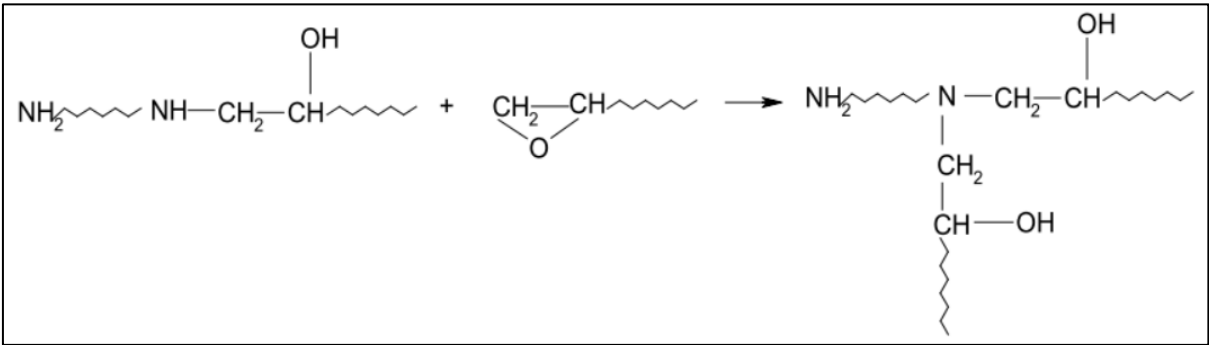


Figura 13. Esquema de reacción de curado con una amina secundaria [53]

La reacción de curado con una amina terciaria resulta diferente a las dos anteriores. El agente de curado actúa como un catalizador real iniciando una polimerización aniónica perpetua.

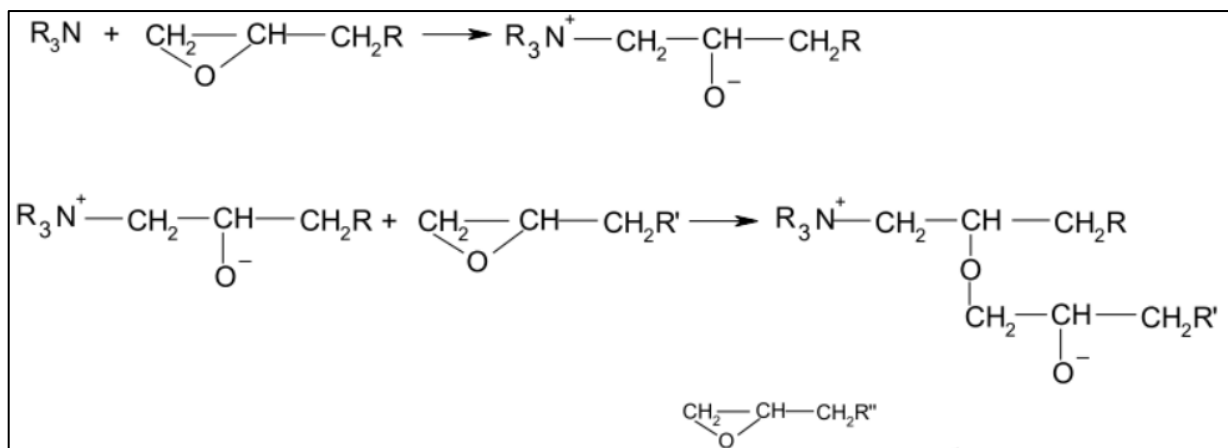


Figura 14. Esquema de reacción de curado con una amina terciaria [53]

4.3 Proceso Sol-Gel

Consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos por medio de una reacción química a partir de una solución homogénea de un alcóxido de metal (Al, Si, Zr, Ti, Ce), alcohol, agua, y un ácido o una base mezclados a presión atmosférica y en un rango de temperatura de 10 °C a 100 °C.

A continuación, se muestran las reacciones principales para precursores de sílice:

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

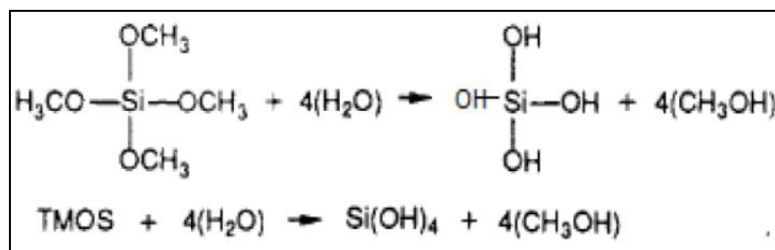


Figura 15. Esquema de reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel [54]

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

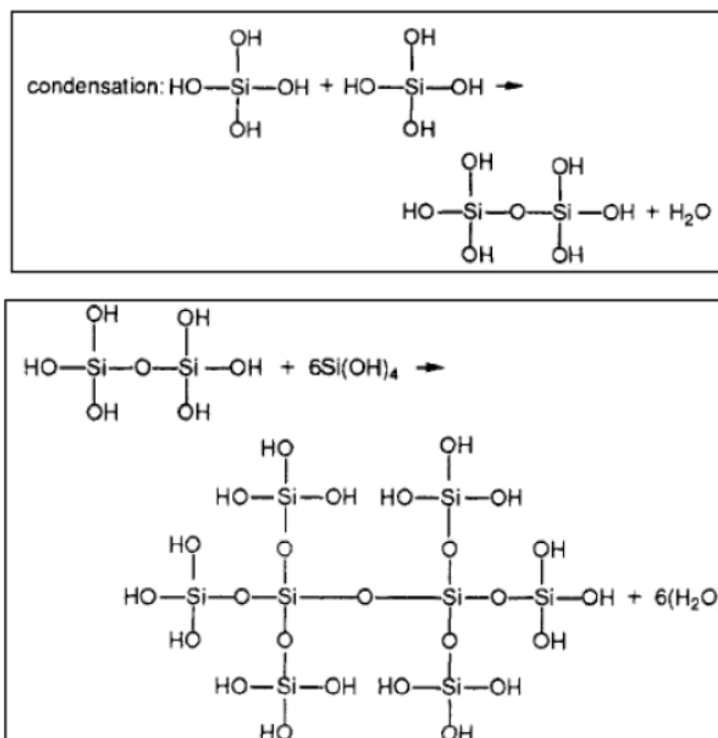


Figura 16. Esquema de reacción de condensación en el proceso sol-gel [54]

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente, pero no se llega generalmente a la formación de ácido ortosilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$. La velocidad de cada reacción depende de la naturaleza del catalizador y de su concentración, de la naturaleza del ligando en el silicio (OR, OH), del número de estos ligandos y de la temperatura [54].

Los materiales híbridos se llevarán a cabo mediante el proceso sol-gel. Primeramente, se funcionaliza la RE con ácido abiético para tener grupos funcionales ($\text{C}=\text{O}$), $-\text{OOH}$) que puedan unirse con las partículas de SiO_2 y con los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno (GO).

4.3.1 Proceso sol-gel como protección anticorrosiva en metales

Esta tecnología permite sintetizar recubrimientos funcionales con diferentes propiedades por diversas rutas. Los recubrimientos derivados del sol-gel pueden prepararse por procedimientos hidrolíticos y no-hidrolíticos en medios orgánicos o acuosos. Esta síntesis puede controlarse variando parámetros influyentes del proceso para obtener propiedades únicas del recubrimiento final. El proceso sol-gel es un método que permite el depósito de una película delgada a condiciones de temperatura y presión ambiente, en contraste con los métodos de recubrimientos cerámicos o metálicos.

El proceso sol-gel tiene un excelente potencial para la investigación en nanomateriales presentes en redes orgánicas para aplicaciones automotrices, aeronáuticas y navales, entre otras. Los óxidos resultantes presentan estructuras que varían en el intervalo de soles de nanopartículas a geles de

polímeros continuos dependiendo de la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación, así como los pasos subsecuentes de secado. Controlando estos parámetros de manera precisa se logran nuevos diseños de materiales avanzados con propiedades interesantes para aplicarse en diversos sectores industriales.

Además de controlar estos parámetros, también se incluyen los materiales híbridos que cuentan con la incorporación de componentes orgánicos que también forman redes de polimerización. La combinación de materiales orgánicos e inorgánicos por el proceso sol-gel mejoran la resistencia térmica y mecánica de los productos. La estructura de silicio es estable a la oxidación, aunque es susceptible a algunos reacomodos a elevadas temperaturas. Las propiedades típicas del enlace Si-O son: estabilidad térmica debida a la excelente fuerza del enlace Si-O-Si y buena solidez del enlace Si-C.

Los recubrimientos obtenidos mediante sol-gel y precursores de silicio ofrecen una buena adhesión entre el metal y el recubrimiento, esta alta adhesión entre el recubrimiento y el sustrato se debe a la formación de enlaces covalentes Si-O-Me como se puede observar en la Figura 17. Esto origina una corrosión estable metal/recubrimiento sol-gel [3].

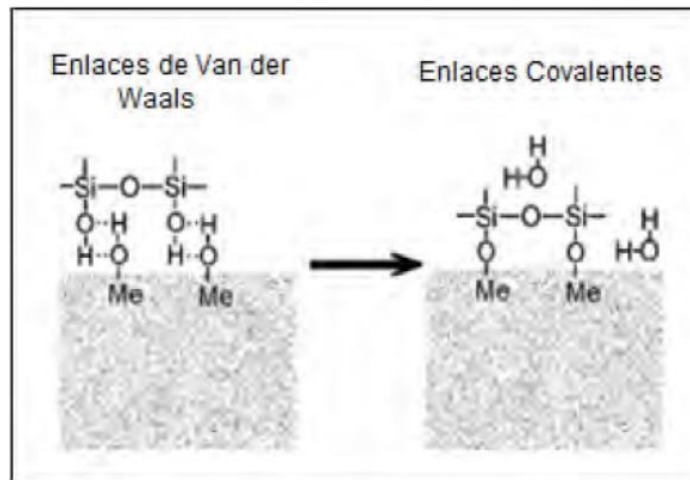


Figura 17. Esquema de la formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película sol-gel base silicio [3]

Actualmente, la aplicación de este tipo de recubrimientos se lleva a cabo por diferentes técnicas, tales como inmersión, aerosol, *spin coating*, *blade coating*, entre otras. Siendo la más común la aplicación por aerosol por su flexibilidad de forma y tamaño de las piezas a recubrir. Y los materiales derivados del proceso sol-gel de resinas epoxi-sílice y epoxi-zirconia sobre aleaciones de aluminio, las cuales muestran una excelente barrera contra la corrosión y una mejora en la protección bajo pruebas de corrosión acelerada. Además, gracias a su naturaleza funcionan de manera excelente como primarios como se muestra en la Figura 18, siendo este su mayor mercado en la actualidad.

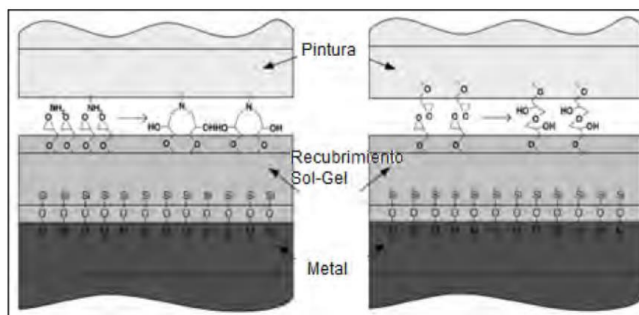


Figura 18. Esquema de la compatibilidad del recubrimiento híbrido epoxi-sílice como primer entre el metal y un sistema de pinturas [3]

4.4 Caracterización del material

La caracterización es el procedimiento por el cual se conocen y se estudian las propiedades morfológicas, de composición y funcionales de determinados materiales. Nos permite identificar los elementos presentes en los materiales, así como su estructura, para así poder explicar las propiedades químicas y/o físicas que se presenten de manera macroscópica. La caracterización de los materiales preparados en este trabajo contó con el apoyo de varias instituciones, en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), donde se sintetizarán el recubrimiento híbrido y se hará parte de la caracterización del material. Las técnicas y equipos por utilizar se detallan a continuación:

4.4.1 Caracterización química por FT-IR y Raman dispersivo

Las espectroscopias infrarroja (IR) y Raman implican el estudio de la interacción de la radiación con vibraciones moleculares, pero difieren en la forma en que la energía del fotón se transfiere a la molécula cambiando su estado vibracional. La espectroscopia IR mide las transiciones entre niveles de energía vibracional molecular como resultado de la absorción de la radiación IR media. Esta interacción entre la luz y la materia es una condición de resonancia que implica el dipolo eléctrico de transición mediada entre los niveles de energía vibracional.

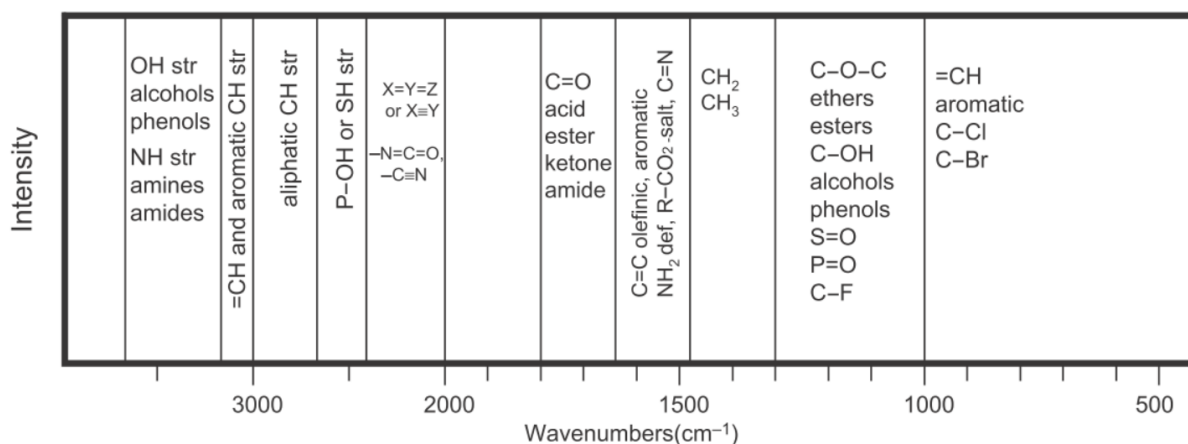


Figura 19. Regiones del espectro vibracional general de algunas frecuencias características de grupos [55]

Por otra parte, la espectroscopia Raman es un evento de dispersión de luz inelástica de dos fotones. Aquí, el fotón incidente tiene mucha más energía que la energía cuántica vibracional, y

pierde parte de su energía en la vibración molecular donde la energía restante es dispersada como un fotón con frecuencia reducida. En el caso de la espectroscopia Raman, la interacción entre la luz y la materia es una condición fuera de resonancia que implica la Polarizabilidad Raman de la molécula. Las bandas vibracionales IR y Raman se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad), y forma de la banda (entorno de enlaces). Como cada nivel de energía vibracional es único para cada molécula (Figura 19), el espectro IR y Raman proporcionan una "huella digital" de una molécula en particular. Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su arreglo geométrico y la fuerza de sus enlaces químicos. Los espectros proporcionan información sobre la estructura molecular, la dinámica y el ambiente donde se corre la medición [55].

Ambas espectroscopias son esenciales en el trabajo, pues nos ayudan determinar la estructura química de los componentes y conocer los enlaces que están presentes en los reactivos, esencial para conocer si existen los grupos funcionales para realizar el material híbrido.

Laboratorio de espectroscopía óptica: Donde se cuenta con el equipo espectrofotómetro de infrarrojo *Thermo Scientific Modelo Nicolet 6700* (Figura 20) y el espectrofotómetro de Raman Dispersivo con microscopio óptico *Bruker Modelo Senterra* (Figura 21).



Figura 20. FT-IR Thermo Fisher

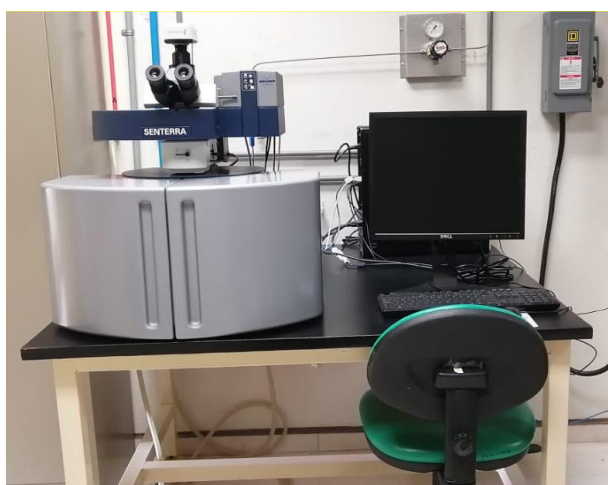


Figura 21. FT-Raman Dispersivo marca Bruker

4.4.2 Caracterización morfológica por SEM/TEM

El microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), en lugar de utilizar luz, utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos, gracias a que tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El microscopio electrónico de barrido puede equiparse con diversos detectores, como: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

Por otra parte, el microscopio electrónico de transmisión o TEM (*Transmission Electron Microscopy*), utiliza un haz de electrones que atraviesa una delgada lámina del material para formar una imagen ampliada de la estructura interna del objeto. El haz incide con la muestra y partes de él se transmiten dependiendo del grosor y la transparencia de electrones de la muestra. Esta porción transmitida es enfocada por la lente del objetivo en una imagen en la pantalla de fósforo o en la cámara del dispositivo de carga acoplada (CCD). Luego, la imagen que pasa por la columna a través de las lentes intermedias y del proyector se amplía por completo. La imagen golpea la pantalla de fósforo y se genera luz, lo que permite al usuario ver la imagen. Las áreas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten menos electrones, mientras que las áreas más claras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten más electrones. Es un instrumento que permite la observación y caracterización de sólidos inorgánicos y orgánicos.

Laboratorio de microscopía: Se encuentra el microscopio electrónico de barrido (SEM/STEM) de emisión de campo cátodo frío (CFE) modelo *SU8230 Hitachi*. Cuenta con una resolución de 0.8nm, con un voltaje de 30 kV y está equipado con detectores de electrones retro dispersados (BSE), secundarios (SE), transmitidos (BF-STEM, DF-STEM). También se cuenta con el equipo para depositar oro en las muestras y obtener conductividad, protección y resolución. (Figura 22)

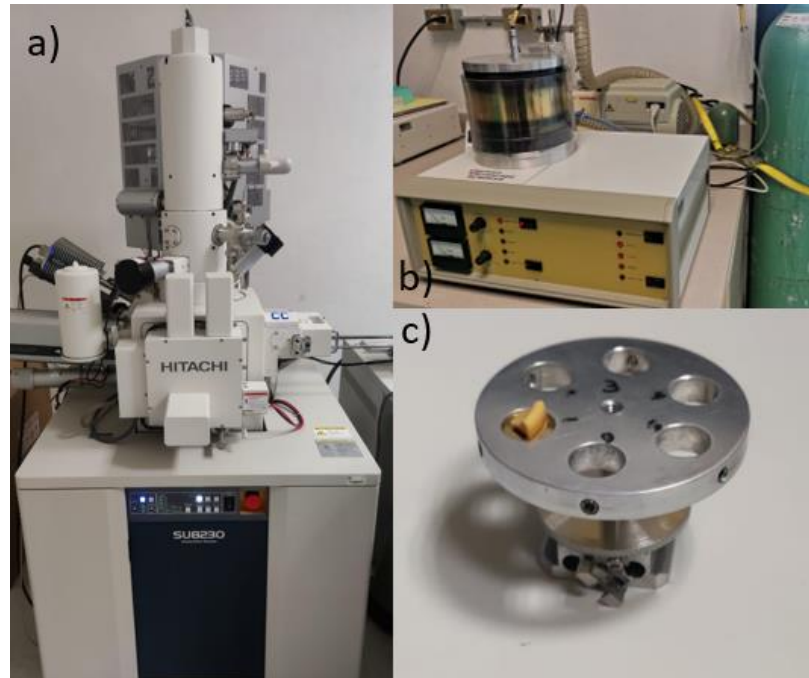


Figura 22. a) Microscopio Electrónico de Barrido, modelo SU8230 Hitachi, b) EMS Au-Coater, c) Porta muestras del microscopio con muestra en slot 1.

4.4.3 Caracterización térmica por TGA y DTG

La técnica TGA (*Thermogravimetric Assay*) mide la masa de una muestra puesta en una balanza a medida que se calienta, se enfría o se mantiene a una temperatura constante en una atmósfera definida. El análisis termogravimétrico (TGA) es ideal para caracterizar las propiedades térmicas de materiales como plásticos, elastómeros y termoestables, compuestos minerales y cerámicas, así como para productos químicos y farmacéuticos.

Las propiedades y el comportamiento que se pueden medir con la técnica TGA incluyen composición, pureza, reacciones de descomposición, temperaturas de descomposición y contenido de humedad absorbida.

La DTG (*Differential Thermogravimetric*) se usa para medir los cambios endotérmicos y exotérmicos de nuestras muestras en variación con la masa y la temperatura, comúnmente se complementa con DSC para medir la entalpía debidos a modificaciones en las propiedades químicas y físicas de un material, en función del tiempo o la temperatura. Este método le permite identificar y caracterizar materiales [56].

Determinar el comportamiento térmico de nuestro producto final es importante para asegurar las condiciones operativas para su aplicación final, dirigido al sector aeronáutico.

Laboratorio con Equipo TGA/DSC *Mettler Toledo* 0-1000 °C (Figura 23).

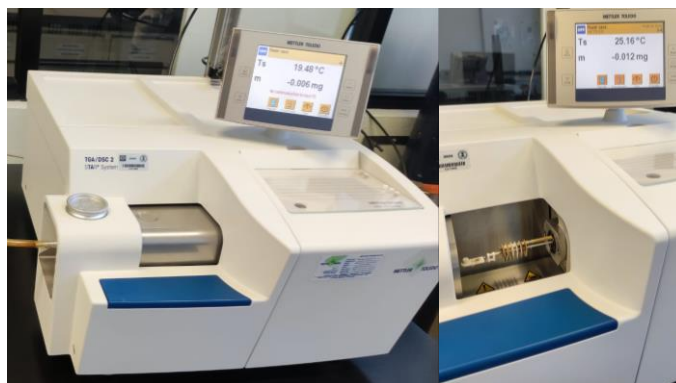


Figura 23. Equipo TGA/DSC Mettler Toledo

4.4.4 Caracterización por XRD

La técnica XRD (X-ray Diffraction) encuentra la geometría o la forma de una molécula basándose en la dispersión elástica de rayos X de estructuras que tienen un orden de largo alcance. Los rayos X son difractados por un cristal, porque la longitud de onda de los rayos X es similar al espacio interatómico en los cristales.

Cuando el haz de rayos X se encuentra con las disposiciones tridimensionales regulares de los átomos en un cristal, la mayoría de los rayos X interfieren destructivamente entre sí y se anulan entre sí, pero en algunas direcciones específicas los haces de rayos X interfieren constructivamente y se refuerzan mutuamente. Son estos rayos X difractados reforzados los que producen el patrón de difracción de rayos X característico que se utiliza para la determinación de la estructura cristalina.

Se utilizará esta técnica para determinar la estructura química de los componentes como precursores, así como los materiales que se sintetizan en las diferentes etapas de las reacciones. Mas específicamente para conocer si existen contaminantes en los compuestos de óxido de grafeno y en el recubrimiento final.

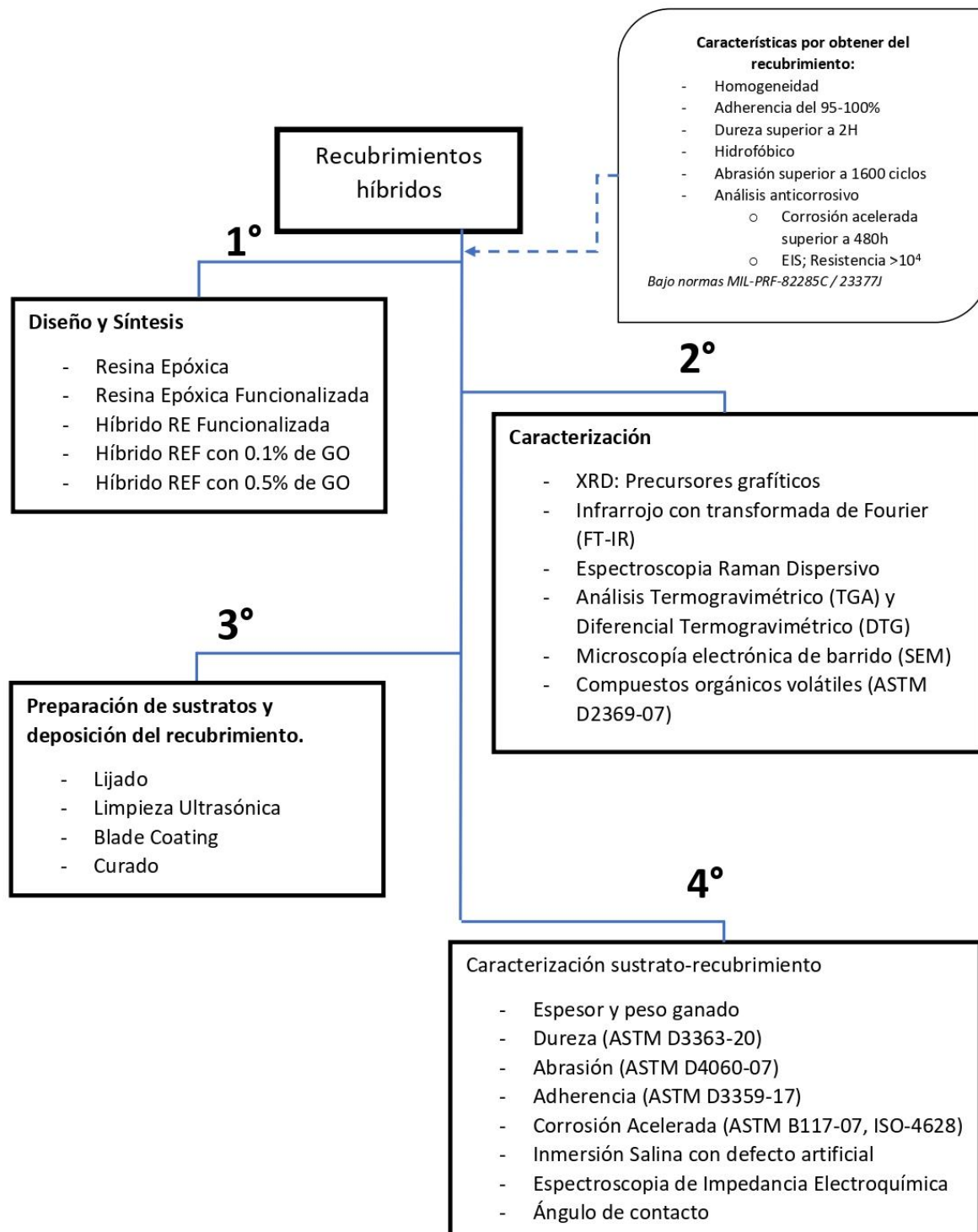
Laboratorio de difracción de rayos X: Donde se encuentra el difractómetro *Rigaku Ultima IV*, equipado con un generador de rayos X, con potencia máxima de 3 kW, voltaje de 20-60 kV y corriente de salida 2-60 mA. (Figura 24)



Figura 24. Difractómetro Rigaku Ultima IV.

Capítulo 5

5. Metodología



5.1 Diseño y síntesis del recubrimiento

5.1.1 Reactivos y materiales

Tabla 1. Reactivos y Materiales para la síntesis de Óxido de grafeno e Híbridos Epoxi-SiO₂ / GO.

Óxido de Grafeno (GO)	
Reactivos	Materiales
Grafito de grado técnico, Sigma Aldrich	Mortero de ágata, matraz de tres bocas, viales de vidrio 50 ml, pipeta 10 ml, probeta 100 ml, báscula digital, tina ultrasónica, espátula y vidrio de reloj.
Solución de H ₂ SO ₄ al 98 %	
KMnO ₄ , Sigma Aldrich	
Agua destilada	
Solución de H ₂ O ₂ al 10 wt %	
Híbridos Epoxi-SiO ₂ / GO	
Reactivos	Materiales
Bisfenol A, Sigma Aldrich al 97 %	Matraz de tres bocas, matraz Erlenmeyer, termómetro (-10°C a 200 °C), 1 tapón esmerilado, 1 tapón para termómetro, agitador magnético, 1 condensador, 2 mangueras de látex, mantilla de calentamiento, parrilla de agitación magnética, soporte universal, pinzas de tres dedos.
Epiclorhidrina, Sigma Aldrich al 99 %	
Solución de NaOH al 1.6 %, catalizador	
Ácido Abiético	
Óxido de Grafeno (GO)	
Precusores TEOS	
Agente curante HD-307	

5.1.2 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno se preparó utilizando el método de Hummers modificado a partir de polvos de grafito [57]. El proceso consta en colocar en un baño de hielo 2 g del grafito previamente triturando en 46 ml de H₂SO₄ frío dentro de un matraz de tres bocas, con una temperatura entre (-10 y -5) °C bajo agitación constante; enseguida se añadieron de forma gradual 6 g de KMnO₄ evitando que la temperatura se eleve por encima de los 20 °C, para evitar el inicio de la reacción de forma prematura.

Una vez que la mezcla se encuentra bien dispersa, se retira del baño de hielo y se mantiene en agitación durante 2 horas a partir de alcanzar una temperatura de 35 °C. Posteriormente se agregan por goteo 92 ml de agua destilada manteniendo la agitación por un tiempo de 15 min. La reacción se termina transfiriendo la mezcla a un recipiente con 270 ml de agua destilada y 10 ml de H₂O₂ al 30 % con la intención de eliminar el exceso de permanganato residual.

De forma posterior se realizaron lavados por decantación utilizando una solución de HCl y agua destilada (10 ml /400 ml respectivamente) para remover iones metálicos y con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7. Finalmente, el material se secó a 65 °C por un periodo no menor a 12 horas [28]; el material se identifica como óxido de grafeno.

Posteriormente el polvo de óxido de grafeno se obtuvo a partir de la exfoliación de láminas compactadas que conforman el óxido de grafito. Para ello, lotes de 300 mg de óxido de grafito (GrO) se redispersaron en agua destilada en una relación de 10 mg/ml y se sometieron a un tratamiento de baño ultrasónico ($42 \text{ kHz} \pm 6 \%$) por 3 horas como se muestra en la Figura 25. Los materiales obtenidos se secaron en un horno a $(65 \pm 3)^\circ\text{C}$ por 60 horas, se trituraron utilizando un mortero de ágata y se guardaron en forma de polvo [51].



Figura 25. Baño ultrasónico para exfoliar y laminar el óxido de grafeno

5.1.3 Síntesis de resina epóxica

La síntesis se realizó con 22.8 g (0.1 mol) de bisfenol A y 20 ml (0.24 mol) de epíclorhidrina. Como agente catalizador se utilizaron 20 ml de solución de NaOH al 0.86 M, el cual se incorpora gota a gota a la reacción. Se tienen los tres reactivos en agitación vigorosa y temperatura de 95°C por 40 minutos con reflujo y destilación. Se asemeja a una formulación comercial para resina epóxica de $M_n=700$.

- Volumen destilado: 20 ml (10 ml de agua y 10 ml de epíclorhidrina, ambos líquidos transparentes)
- Volumen obtenido de RE (resina epóxica): 30 ml de resina blanca.

En la Figura 26 se muestra el esquema del material utilizado para llevar a cabo la reacción, el sistema de destilación y reflujo es para tener mayor control de la reacción y eliminar el excedente de reactivos.

Es importante monitorear visualmente la viscosidad del producto, pues la polimerización no debe llevarse a cabo por completo para poder continuar con el proceso sol-gel.

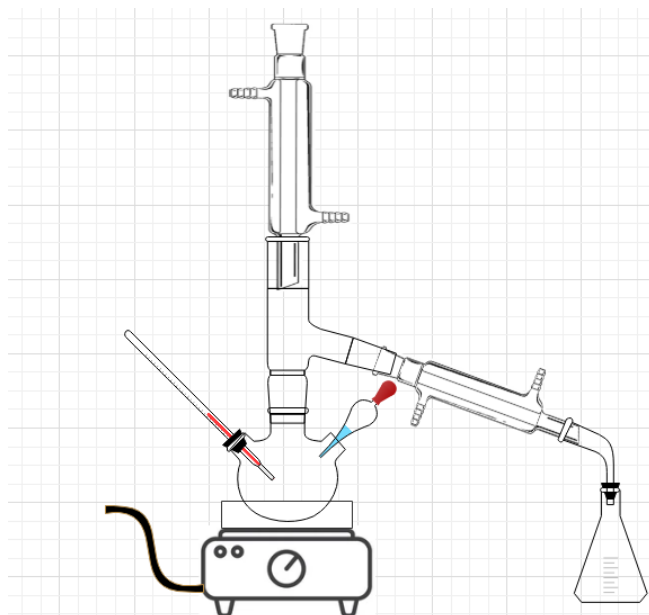


Figura 26. Esquema del reactor de reflujo para realizar el proceso de resina epóxica clara y funcionalizada.

Presenta un color blanco debido a la presencia de agua y existe una separación de agua de la mezcla conforme transcurre el tiempo. Se busca la mayor transparencia posible para evaporar el exceso de agua y tener un curado adecuado.

Para realizar el curado se mezcla con el agente curante HD-307 Poliformas (polioxipropilendiamina / fenoles) el cual se añade en una proporción 100:15 en peso. Ver *Anexo 3* (p. 105) para los cálculos estequiométricos Epoxi-Amina, según el capítulo 4.2.

Para analizar el tiempo de curado de la resina epóxica se preparan cinco botones de 1 g mostrados en la Figura 27 donde se observa en algunos de ellos un cambio de coloración de transparente a amarilla debido a que el proceso de curado se aceleró en un cámara de luz incandescente elevando las temperaturas, este cambio de color se debe a que la resina se degrada por la radiación y temperatura. Además, se observa que la resina vuelve a ablandarse una vez que se aplica calor, por lo que se usa una resina comercial Resina Epóxica *Poli Epóxi* de Poliformas. El botón a la derecha en la Figura 27 no presenta coloración, y se deja curar 24 horas.

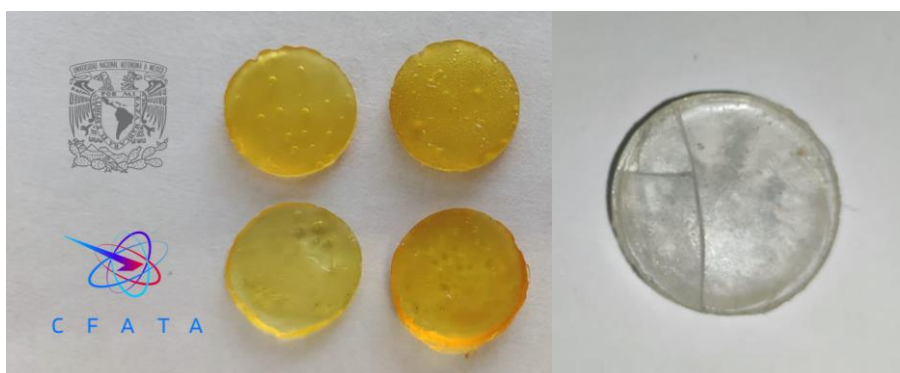


Figura 27. Botones de resina epóxica (RE)

5.1.4 Síntesis de resina epóxica funcionalizada

Con un esquema de reacción similar, la síntesis de la resina epóxica funcionalizada se realizó con 22.8 g (0.1 mol) de bisfenol A y 20 ml (0.24 mol) de epíclorhidrina, como agente catalizador se utilizaron 20 ml de solución de NaOH al 0.86 M el cual se incorpora gota a gota a la reacción. Teniendo los tres primeros reactivos en agitación vigorosa y temperatura de 95 °C por 20 minutos, se añaden 0.85 g (0.003 mol) de ácido abiético y se deja en reflujo durante 20 minutos más, con temperatura entre 95-115 °C.

- Volumen destilado: 20 ml
- Volumen obtenido de Resina Epóxica Funcionalizada (REF): 30 ml

Debe evaporarse el exceso de agua obteniendo mayor transparencia en la resina.

Para realizar el curado se mezcla con el agente curante el cual se añade en una proporción 100:15 en peso.

En la Figura 28 se muestran cuatro botones de 1 g que fueron preparados a partir de esta resina para analizar el correcto curado de la resina.



Figura 28. Botones de resina epóxica funcionalizada (REF)

De igual forma, la diferencia en coloración es debido a la optimización de la formulación y el procedimiento utilizado para acelerar el curado de cámara de luz. El botón a la derecha presenta coloración rojiza por el ácido abiético, se deja curar de 5 a 24 h y es de formulación comercial.

5.1.5 Síntesis del híbrido

La síntesis del híbrido se llevó a cabo de forma *in situ*, es decir, se sintetiza el híbrido de la resina epóxica funcionalizada al tiempo de la síntesis de partículas de SiO₂ y la incorporación de óxido de grafeno. El óxido de grafeno se adiciona al 0.1 % y 0.5 % en peso respecto a la resina epóxica funcionalizada añadida. Se sintetiza un híbrido sin GO como control. El sistema del reactor se muestra en la Figura 29.

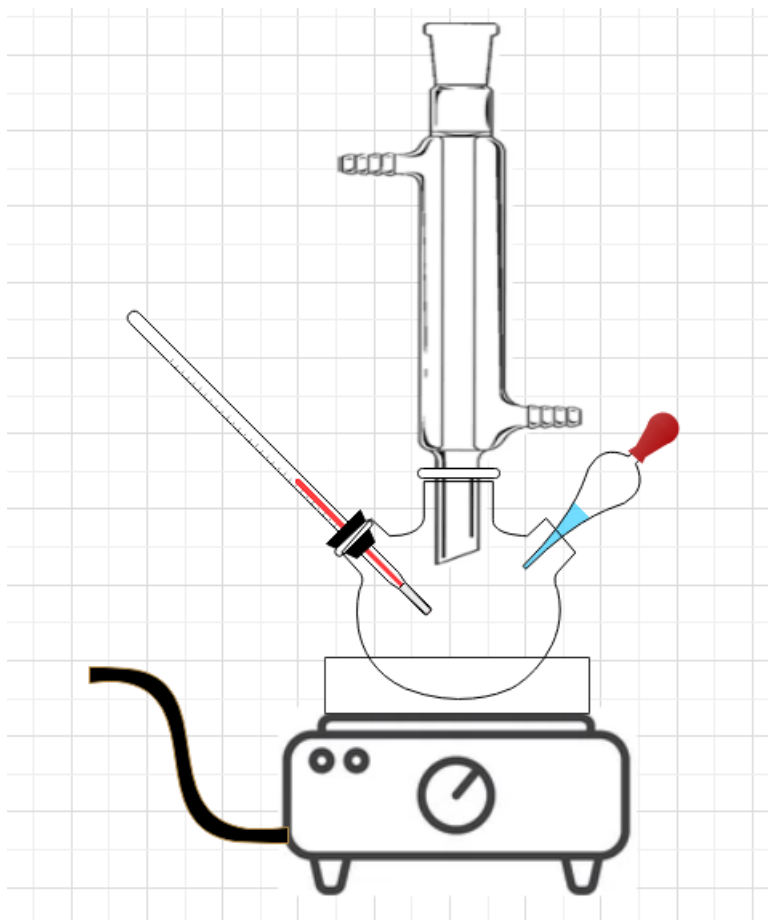


Figura 29. Esquema del reactor de reflujo para realizar el proceso Sol-Gel para materiales híbridos.

a) Reactivos

40 g resina epóxica funcionalizada

43.75 ml Etanol

13.75 ml TEOS (Tetraetilortosilicato), Sigma Aldrich 98 %

x g Óxido de Grafeno (donde x representa 0.04 g y 0.2 g)

b) Procedimiento

Solución A: 13.75 ml de TEOS con 5 ml de etanol.

Solución B: 5 ml de agua destilada con 20 ml de EtOH con el porcentaje de GO correspondiente (0 %, 0.1 % o 0.5 %).

Solución C: 40 g de resina epóxica funcionalizada.

Los tres recubrimientos se prepararán sonicando por 30 minutos la solución B, para posteriormente mezclar las soluciones A y B gota a gota, con agitación vigorosa y calentamiento a 95 °C. Posteriormente se adiciona la solución C gota a gota con agitación vigorosa y se deja en

reflujo por 1 hora a 105 °C verificando la viscosidad de la mezcla. Los resultados de los tres recubrimientos se muestran enfrascados en la Figura 30.

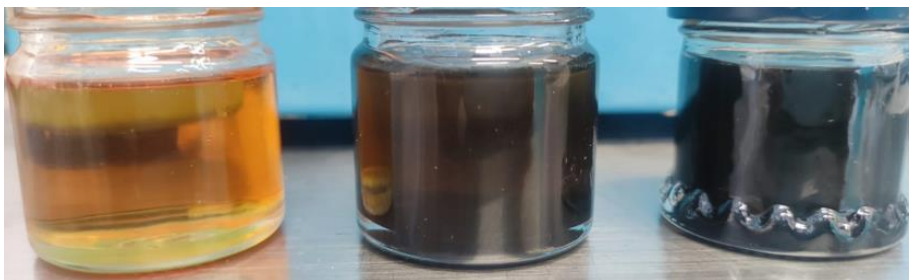


Figura 30. Recubrimientos híbridos preparados, de izquierda a derecha: Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (HREF), Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.1 % de GO (HREF1) e Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.5 % de GO (HREF5).

Para realizar el curado se mezclan el agente curante el cual se añade en una proporción 100:15 en peso. En la Figura 31 se muestran las diferentes probetas realizadas de cada material para las diferentes caracterizaciones.

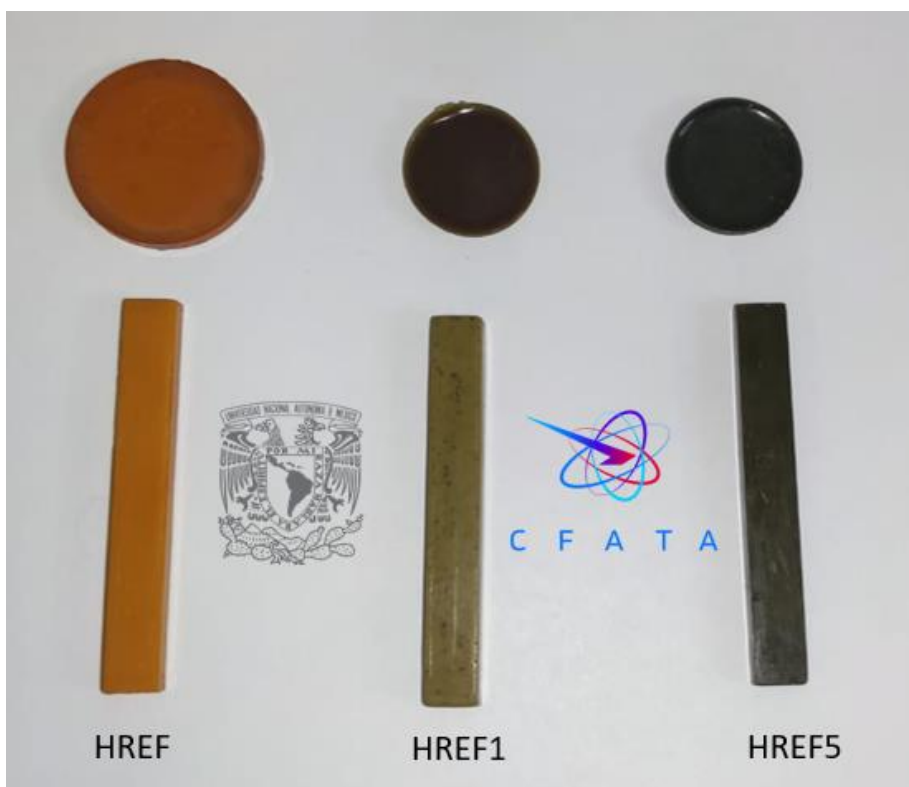


Figura 31. Probetas circulares y rectangulares para su caracterización, de izquierda a derecha: Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (HREF), Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.1 % de GO (HREF1), Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada con 0.5 % de GO (HREF5)

En la Figura 32 se muestran los diferentes sistemas de reacción que se utilizaron para la síntesis de los diferentes materiales.

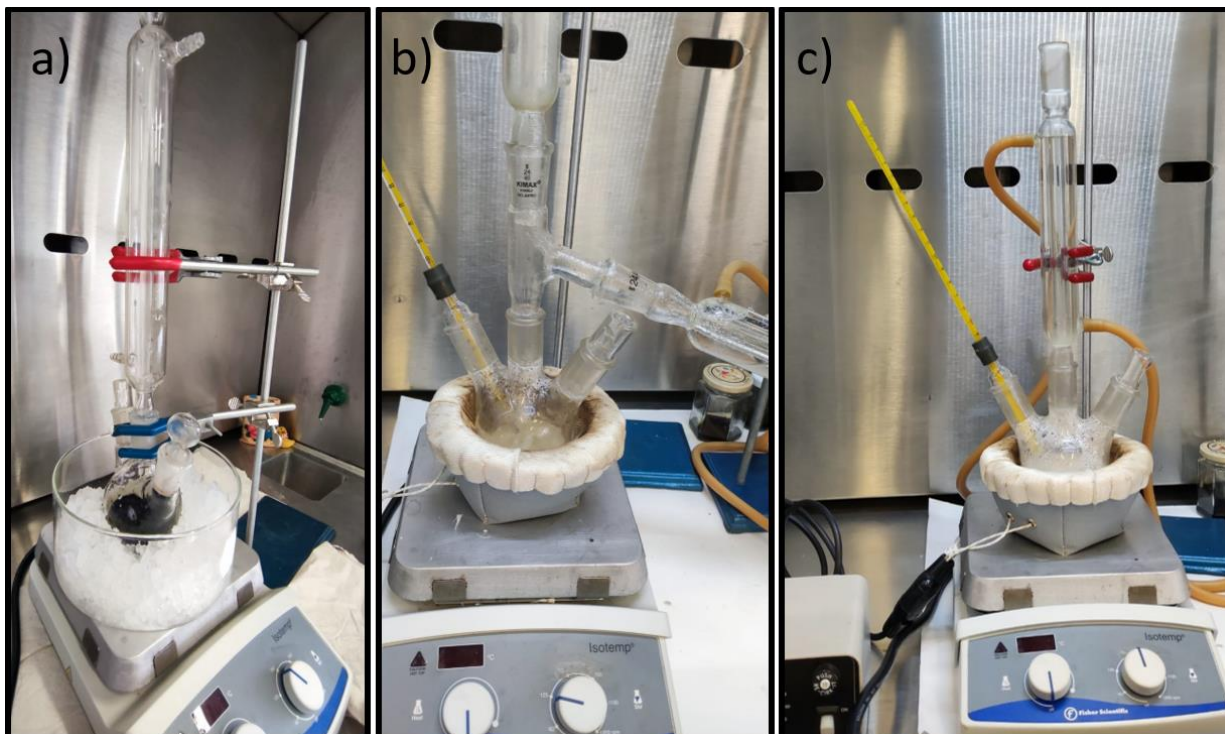


Figura 32. a) Síntesis de óxido de grafito, b) síntesis de resina epóxica y resina epóxica funcionalizada y c) síntesis por sol-gel de los materiales híbridos

5.2 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización es el procedimiento por el cual se conocen y se estudian las propiedades morfológicas, de composición y funcionales de determinados materiales. En la ciencia comúnmente se realiza la caracterización para identificar los elementos presentes en los materiales, así como su estructura, para así poder explicar las propiedades químicas y/o físicas que se presenten de manera macroscópica.

5.2.1 Condiciones de caracterización por FT-IR y Raman

Las muestras para espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se corrieron mediante la técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*, por sus siglas en inglés). Las muestras no requieren mayor preparación, solo se depositan sobre el cristal de diamante en estado líquido. Las condiciones de operación del equipo son: velocidad de escaneo de 0.32 s, con una ganancia de 8 y un voltaje (V_{pp}) de 5.74 V. El intervalo de los espectros fue medido de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

Para espectroscopía Raman, las muestras se analizan en estado sólido, por lo que se preparan botones de los diferentes materiales. Las condiciones de operación: objetivo de 20x, con una resolución de 9 cm^{-1} a 15 cm^{-1} , tiempo de integración de 2 s, 8 scans y potencia de 25 mW para todas las muestras.

5.2.2 Condiciones de caracterización por SEM

Para la caracterización microscópica, los materiales se analizan sobre un porta muestras de latón adheridas con cinta de carbono y recubiertas de oro. Para no quemar la matriz orgánica se utiliza 1 kV.

5.2.3 Condiciones de caracterización por TGA y DTG

Las muestras se requieren en sólido en ambas pruebas. Para TGA se establece una atmósfera de nitrógeno a 40 ml/min y una rampa de temperatura de 10 °C/min, empezando desde 25 °C hasta 750 °C.

Para DTG se realiza un cálculo computacional derivativo de los resultados obtenidos en TGA.

5.2.4 Contenido de materia volátil y no volátil

Esta última es una normativa requerida por ser un producto comercial en el sector aeronáutico siguiendo la normativa ASTM D-2369-20 *Standard test method for volatile content of coatings* [58], la cual representa la pérdida de masa de un recipiente conteniendo el recubrimiento en estado gel/líquido, después de 2 intervalos separados de 48 horas.

El cálculo del porcentaje de materia volátil V_A en los recubrimientos líquidos, se determina según la Ecuación 2:

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

Ecuación 2

Donde,

V_A = % de volátiles (primera determinación)

W_1 = peso del contenedor

W_2 = peso del contenedor y el espécimen después del calentamiento

S_A = peso del espécimen.

V_B = % de volátiles (segunda determinación, calculado de la misma manera que V_A)

El cálculo para determinar el porcentaje de materia no volátil, N, en el recubrimiento es un promedio entre ambas mediciones que se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ Materia no volátil } (N) = \frac{N_A + N_B}{2}$$

Ecuación 3

Donde,

$N_A = 100 - V_A$

$N_B = 100 - V_B$

Y, N_A y N_B representan la primera y la segunda determinación respectivamente.

Estos resultados deben compararse con la exigencia aeronáutica que indica que el contenido volátil no debe superar los 340 g/L, determinado como contenido volátil orgánico (VOC).

Como es una prueba de investigación, la cantidad requerida para hacer la prueba se escala. El peso del espécimen (S_A) se toman como 10 ml, y no se deben superar los 3.4 g de pérdida de masa.

5.3 Depósito del recubrimiento

5.3.1 Maquinado de sustratos y probetas

Para la caracterización mecánica del sistema recubrimiento-sustrato, se cortan con una sierra cinta las probetas de una lámina de aluminio 6061-T6, posteriormente se escuadran con fresadora convencional y se lijan con una lijadora orbital de ¼” utilizando la lija 50, 180 y 360 para asegurar una correcta adhesión mecánica con los recubrimientos.

Para ensayos de adhesión, dureza e inmersión salina se requieren 6 cuadrados de 8 cm x 8 cm.

Para ensayos de abrasión se requieren 9 cuadrados de 10 cm x 10 cm con esquinas redondeadas con $r=1$ cm y un barreno central de $D=1/2$ ”.

Para la caracterización electroquímica por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ensayos de corrosión acelerada, y pruebas de deshielo/antihielo, se requieren 9 rectángulos de 10 cm x 7 cm con esquinas redondeadas con $r=1$ cm.

Todas las probetas son preparadas en el taller metalmecánico de las instalaciones de CFATA, Figura 33.



Figura 33. Maquinado de 24 probetas en total para recubrir y realizar ensayos de adhesión, dureza, abrasión, corrosión acelerada, inmersión salina, EIS. Proceso de corte con sierra cinta.

5.3.2 Limpieza de sustratos

El proceso de lijado descrito anteriormente consiste en remover una capa de imperfecciones mayores, así como de óxidos y otras impurezas no pertenecientes al material. Por otra parte, escogiendo un grano adecuado de lija determina una buena rugosidad de la superficie para mejorar la adhesión con el recubrimiento. El resultado se muestra en la Figura 34.

Posteriormente, las placas se sumergen en etanol con baño sónico por 10 minutos y posteriormente se sumergen en acetona con baño sónico por 10 minutos, para eliminar rastros de residuos metálicos, polvo o grasa sobre la superficie. Finalmente se colocan en un paño anti-rayaduras para la evaporación de los solventes.



Figura 34. Probetas de Aluminio 6061-T6.

5.3.3 Aplicación del recubrimiento al sustratos

Una vez completamente caracterizados los recubrimientos híbridos se recubrirán los sustratos utilizando un equipo *Film Casting Knife* que permite recubrir piezas de hasta 30 cm x 30 cm (Figura 35). La ventaja es que permite determinar el espesor en húmedo del recubrimiento y formar una capa homogénea con la menor cantidad de solución híbrida.

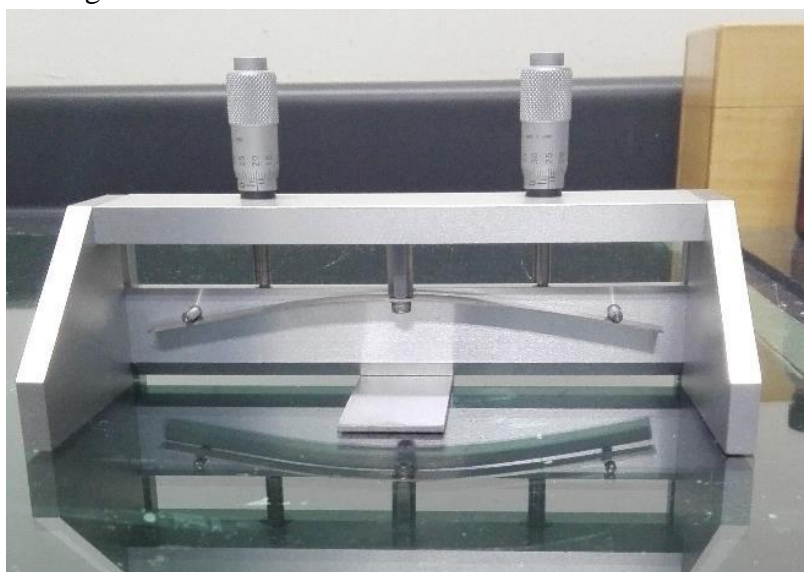


Figura 35. Film Casting Knife

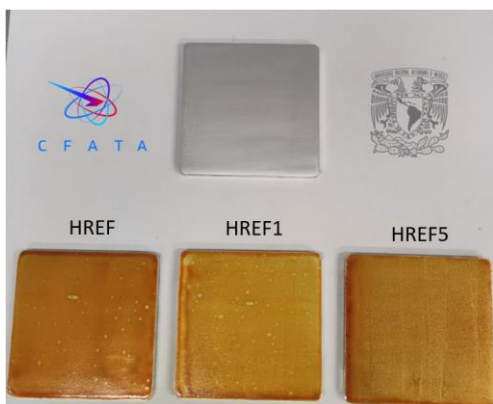


Figura 36. Probetas de 8 cm x 8 cm recubiertas con los diferentes híbridos

Como todas las pruebas del material y del sistema sustrato-recubrimiento deben realizarse por triplicado, también se recubren por triplicado las placas.

En las Figura 36, Figura 37 y Figura 38 se presentan los resultados de la aplicación del recubrimiento mediante la técnica de Film Casting Knife, con un espesor medido de 40 micrómetros.

HREF – Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizado con 0 % w/v de grafeno.

HREF1 – Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizado con 0.1 % w/v de grafeno.

HREF5 – Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizado con 0.5 % w/v de grafeno.

Observaciones del proceso:

La superficie de las probetas no era totalmente homogénea debido al proceso de lijado. La variación es perceptible en el rizador pues sus tornillos micrométricos permiten ajustar esta altura. De igual forma, en ambos tornillos se debe poner la misma medición.

Aproximadamente se necesitan 0.7 g de recubrimiento para cubrir un área de 100 cm², teniendo sobrante en las aristas por tensión superficial.

Para una correcta aplicación del material, se debe esperar 10-15 minutos después de realizar la mezcla con el endurecedor. En caso contrario se forman burbujas, las cuales pueden perjudicar los ensayos posteriores.

Incertidumbre: Para calcular la incertidumbre se deben considerar los siguientes factores.

- Humedad: Es despreciable pues el material no absorbe agua.
- Temperatura: Se mantuvo controlada en 25 °C ± 2°C.
- Sustratos: Variación en el espesor de ± 10 µm
- Instrumento: El rizador tiene una incertidumbre de 0.5 µm.

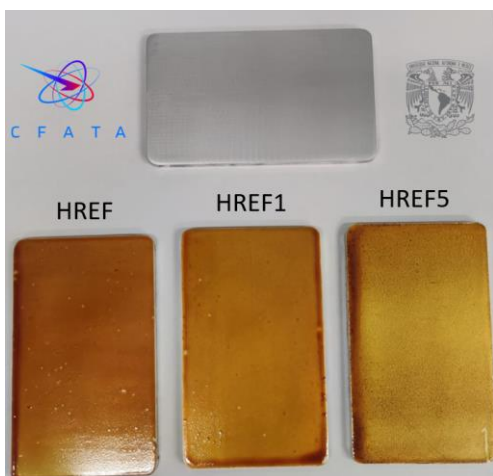


Figura 37. Probetas 10 cm x 7 cm recubiertas con los diferentes híbridos



Figura 38. Probetas 10 cm x 10 cm recubiertas con los diferentes híbridos

5.4 Caracterización del sistema sustrato-recubrimiento

5.4.1 Caracterización mecánica

Para realizar los ensayos mecánicos a los recubrimientos sobre los sustratos, se cuenta con el apoyo por parte del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), donde se evaluará las siguientes pruebas:

5.4.1.1 *Espesor del recubrimiento y el peso ganado*

Para esta prueba se pesan los materiales utilizando una balanza analítica antes de realizar el recubrimiento. Posteriormente se hará un seguimiento de su peso una vez que se coloque el recubrimiento en húmedo y después de dejar el tiempo de secado (7 días). Para medir el espesor se utiliza el equipo Elcometer456 de la marca Elcometer. Se basa en el principio de inducción electromagnética y para sustratos no ferrosos en el principio de corrientes de Eddy.



Figura 39. Dispositivo de medición de espesores Elcometer

5.4.1.2 *Adherencia del recubrimientos sobre el sustrato*

Se utilizan dos normas, la *ASTM D 2197-16 Standard Test Method for Adhesion of Organic Coatings by Scrape Adhesion* [59] indica el equipo y procedimiento que debe utilizarse de acuerdo con el espesor y dimensiones del recubrimiento para realizar el ensayo de adherencia, ver Figura 40. Una vez realizado el procedimiento especificado se evalúa el porcentaje de área removida de acuerdo con la norma *ASTM D3359 - 17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test* [49], que es utilizada para evaluar la adherencia en pinturas y recubrimientos en el sector aeroespacial, automotriz y militar.

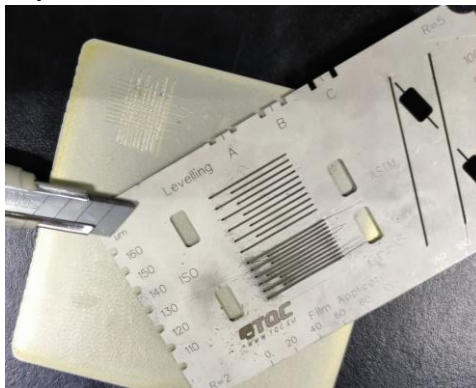


Figura 40. Rejilla de corte para probar la adherencia

5.4.1.3 Dureza del recubrimiento

La resistencia al rayado se evalúa mediante la norma *ASTM D3363-20 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test* [47], y se hace con un durómetro de lápiz, ver Figura 41. Este ensayo evalúa la resistencia al rayado del sustrato basado en el método Wolff-Wilborn. Cabe mencionar que este ensayo es valorado y realizado en sectores de pinturas, resinas sintéticas o recubrimientos para determinar la resistencia de estos materiales a los efectos del rayado en la superficie.



Figura 41. Durómetro

En la norma correspondiente indica una escala de dureza representativa de los lápices a utilizar como se muestra en la Figura 42.



Figura 42. Escala de dureza según la norma ASTM D3363-17

5.4.1.4 Abrasión

Este ensayo se realiza bajo la norma *ASTM D4060-19; Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by Taber abraser* [48], usando un equipo de abrasión y bajo condiciones de humedad relativa entre 50 % a 60 % y temperatura ambiente.

El equipo debe calibrarse con una rueda CS-10, con una carga de 1000 g por rueda por 50 ciclos. Una vez calibrado, el ensayo se realiza en los sustratos con recubrimiento usando una rueda abrasiva CS-17, con una carga aplicada por brazo de 1000 g por 2000 ciclos. Cada 400 ciclos se rectifican las ruedas con una lija abrasiva S-11. En la Figura 43 se muestran las ruedas y lijas mencionadas.



Figura 43. Rueda abrasiva CS-17 y Disco de rectificado S-11

Los resultados reportan los índices de desgaste y la pérdida de peso de los recubrimientos sobre los sustratos aluminio. Para calcular el índice de desgaste se debe realizar la Ecuación 4 especificada en la norma ASTM D4060-19 [48]:

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

Ecuación 4

Donde:

I = índice de desgaste

A = Peso del espécimen antes de ser sometido a la prueba de abrasión [mg].

B = Peso del espécimen después de la prueba de abrasión [mg].

C = número de ciclos de abrasión registrados.

La Figura 44 muestra el equipo Taber utilizado para este ensayo, el cual consta en posicionar nuestra probeta en un disco giratorio que cuantifica las vueltas (ciclos), dos muelas son colocadas sobre la superficie a ensayar las cuales giran debido a la fricción que la placa en movimiento les genera. Este coeficiente de fricción aumenta con las masas agregadas, discos plateados, en los extremos de los brazos que sostienen a las muelas.

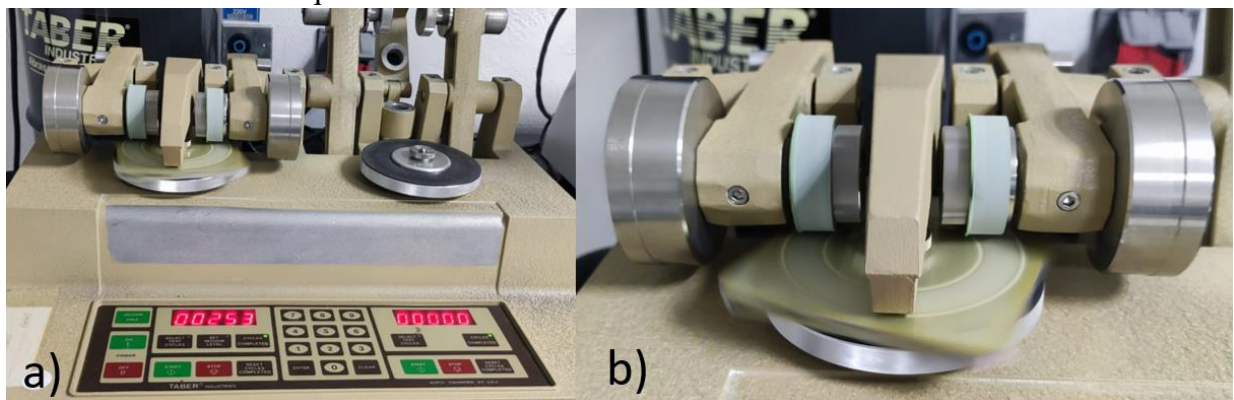


Figura 44. a) Taber Abrasion Test Method en 253 ciclos. b) Acercamiento de las muelas y la probeta en el ensayo de abrasión

5.4.2 Caracterización anticorrosiva

5.4.2.1 Inmersión Salina de Larga Duración y con Defecto Artificial

Para cumplir con la normativa para recubrimientos aeronáuticos se busca un precursor comercial actual con registro: MIL-PRF-23377J [60] y se construye una bañó inmersivo con una solución de NaCl al 5 %, el cual contendrá los especímenes durante 500 horas (25 días). Estas probetas se sumergirán con un rejilla de rayado de 2 mm, para evaluar el desprendimiento con defecto artificial según la norma antes mencionada.

5.4.2.2 Corrosión Acelerada

Estas pruebas se realizan bajo la norma ASTM B117-19 *Standard Practice for salt spray (fog) apparatus* [50]. El equipo en el cual se harán las pruebas es Q-FOG Cyclic Corrosion Tester 1100 con una solución de NaCl 5 %, como indica la norma. Temperatura de 35 °C y una humedad >95 %.



Figura 45. Q-FOG Cyclic Corrosion Tester

Se evalúa el tiempo en que tarda en presentarse el primer signo de corrosión sobre el sustrato, y se registra el número de horas para este primer signo para cada recubrimiento aplicado.

La norma ISO-4628, *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance*, evalúa todos los tipos de defecto presentes en los recubrimientos sobre los sustratos después de haber sido sometidos por un determinado tiempo a la prueba de corrosión acelerada.

La norma indica que después de haber sido sometidas a un medio corrosivo, todas las placas deben evaluarse dependiendo de los defectos presentes. Los valores obtenidos se clasifican de acuerdo con las especificaciones de la norma:

Tabla 2. Clasificación para designar la cantidad de defectos

Grado	Cantidad del defecto
0	Nada, no son detectables
1	Muy poco, insignificante
2	Poco
3	Moderado
4	Considerable
5	Patrones densos

Tabla 3. Clasificación para designar el tamaño de defecto

Grado	Tamaño del defecto
0	No visible magnificación 10x
1	Solo visible bajo magnificación 10x
2	Apenas visible (0.2 mm)
3	Visible (Entre 0.2 mm y 0.5 mm)
4	Entre 0.5 mm y 5 mm
5	Mayor a 5 mm

Tabla 4. Clasificación para designar intensidad de cambio

Grado	Intensidad de cambio del defecto
0	Sin cambio perceptible
1	Cambio sutil
2	Claramente perceptible
3	Moderado
4	Considerable
5	Cambio muy marcado

Y los tipos de defecto a evaluar con los criterios anteriores se detallan en la norma en diferentes secciones.

1. Ampollamiento
2. Oxidación (*Rust*)
3. Agrietamiento
4. Descamación
5. Polvo residual por método de cinta (*Chalking*)
6. Polvo residual por método de terciopelo
7. Delaminación y corrosión alrededor de un grabado u otro defecto artificial
8. Corrosión filiforme

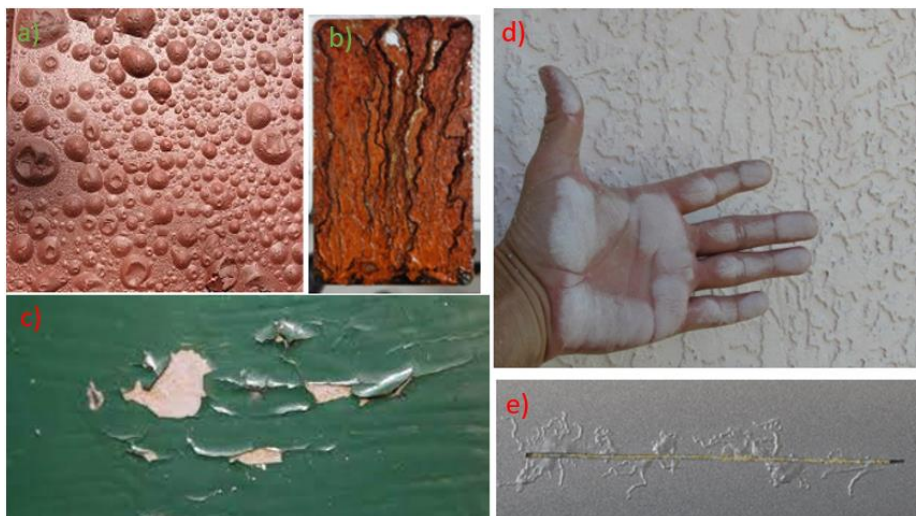


Figura 46. Imágenes de los tipos de defecto. a) Ampollamiento, b) Oxidación, c) Descamación, d) Polvo Residual, e) Filiforme (alrededor de un defecto artificial)

5.4.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica consiste en aplicar una perturbación senoidal de potencial eléctrico con una variación de frecuencia. La impedancia se calcula como el cociente entre el potencial aplicado y la corriente medida a la salida. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

El resultado de corriente tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero con una magnitud y fase diferente, se detalla en la Ecuación 5:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)}$$

Ecuación 5

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase.

De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ .

La impedancia se conoce como resistencia, pero para corriente alterna, y se trata de un número complejo que se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de Ecuación 6:

$$Z^* = a \cos(\varphi) + b \text{sen}(\varphi) i = Z' + Z'' i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega C} i$$

Ecuación 6

Existen dos principales formas de representar gráficamente los resultados de un ensayo EIS:

- 1) **Diagrama de Nyquist:** Se grafican la parte imaginaria ($-Z''$) contra la parte real (Z'). La información que se obtiene se basa en la forma que adoptan los espectros.

- 2) **Diagrama de Bode:** Se grafica el logaritmo del módulo de impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información de este diagrama va encaminada al comportamiento en función de la frecuencia.

Con esta técnica se puede construir una celda, la cual permite conocer la impedancia de nuestro recubrimiento, teniendo como electrodo de trabajo nuestro sustrato de aluminio. Haciendo un barrido de frecuencia de 100 KHz hasta 10 mHz se puede obtener un espectro que infiera el comportamiento del recubrimiento. Además, se relaciona a las mediciones de corrosión, pues el electrolito es una solución corrosiva de NaCl al 5 % y se deben realizar mediciones en intervalos establecidos.

El equipo con el cual se realizan las pruebas es un potencióstato Bio-Logic VMP3 con un booster Bio-Logic ubicado en el CIDETEQ.



Figura 47. Potenciostato y Booster utilizados

a) Arreglo de la celda

La celda que se utiliza para hacer las mediciones de espectroscopia se compone de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de Ag/KCl₂ saturado. El electrodo auxiliar o contraelectrodo es una barra de grafito y como electrodo de trabajo se utilizan las placas de aluminio. El área de exposición en la cual se lleva a cabo la prueba es de 15.2 cm².

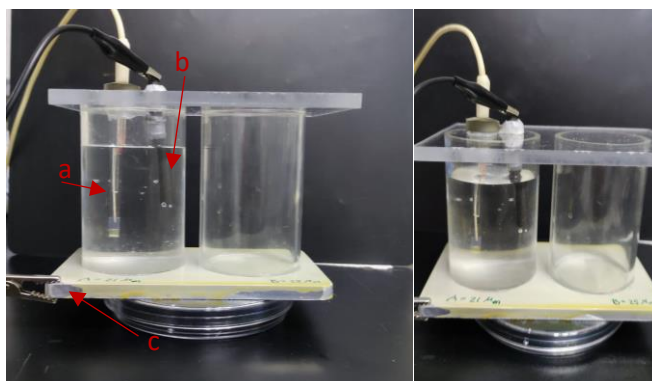


Figura 48. Arreglo de la celda, a) electrodo de referencia, b) contraelectrodo de grafito y c) electrodo de trabajo (sustrato de aluminio)

b) Interpretación de resultados

La espectroscopia de impedancia electroquímica juega un rol muy importante para monitorear y predecir la degradación del recubrimiento orgánico a microescala.

Para lograr entender los resultados se aborda un modelo experimental que consiste en describir los espectros como circuitos eléctricos equivalentes más sencillos.

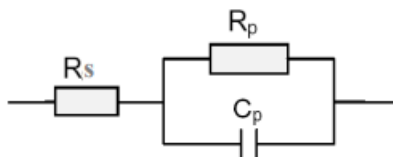


Figura 49. Circuito eléctrico equivalente sencillo

El circuito equivalente representado en la Figura 49 corresponde al circuito más sencillo al cual es posible ajustar los datos experimentales, es conocido como circuito de Randles en el que solo se tiene en cuenta la transferencia de carga.

En este caso, el sistema cuenta con una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s .

R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. C_p es la capacitancia de la doble capa relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito.

Para sistemas más complejos que cuentan con una degradación en función del tiempo, se pueden proponer otros circuitos equivalentes. Para el caso de la degradación experimental del presente trabajo se proponen los siguientes:

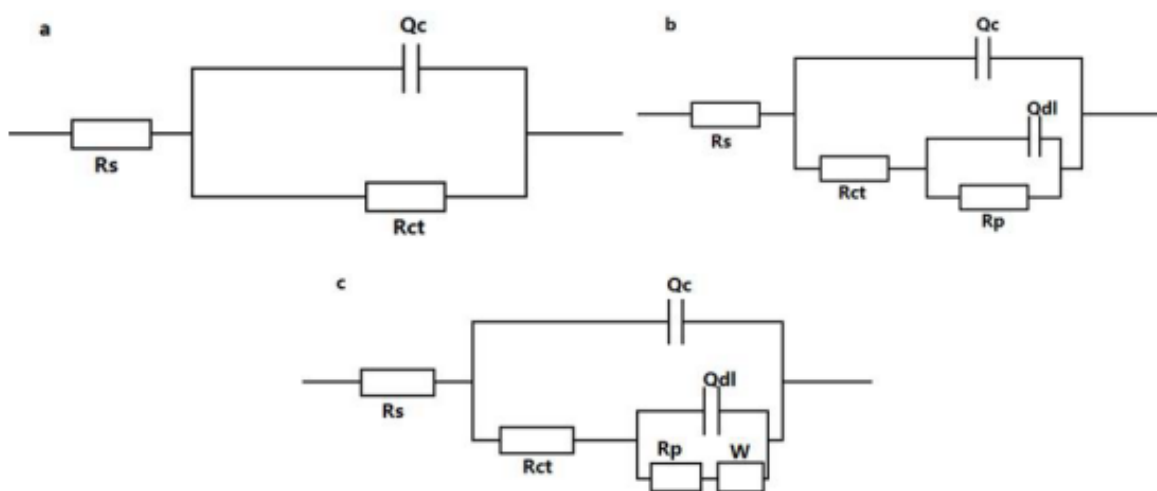


Figura 50. Circuitos eléctricos equivalentes para diferentes tiempos de degradación.

En la Figura 50 se muestran los circuitos equivalentes correspondientes utilizados.

La Figura 50a representa el circuito de Randles, adecuado para el proceso inicial antes de presentar corrosión. Donde R_{ct} y Q_c son la resistencia y la capacitancia del recubrimiento. Al aumentar el tiempo de inmersión no puede modelarse con ese circuito y se debe buscar otro circuito equivalente que modele la curva de impedancia.

Se presenta la Figura 50b donde Q_{dl} es la capacitancia de la doble capa que ocurre cuando el recubrimiento ya no otorga un aislamiento total y existen interacciones electrodo/electrolito. R_p es la resistencia de polarización, y se relaciona con la pendiente de la curva de potencial-corriente en el circuito. En esta segunda etapa, el electrolito osmótico llega a un estado de saturación causando que la constante dieléctrica cambie ligeramente.

Existe un tercer circuito equivalente mostrado en la Figura 50c, que modela tiempos largos de inmersión pues ya existe corrosión en el electrodo de trabajo y el efecto de difusión está presente. En el circuito se representa con W . En esta última etapa, la corrosión puede observarse de manera puntual a simple vista.

El criterio de evaluación está basado en la magnitud de las resistencias para los tres circuitos equivalentes y también a que el cambio entre tiempos de inmersión y las curvas NO sea marcado de manera prominente. Ambos factores se deben tomar en cuenta para realizar una correcta evaluación.

5.4.2.4 Resistencia a solventes aeronáuticos

La resistencia a los solventes aeronáuticos de acuerdo con las pruebas indicadas en los apartados 3.8.3 y 3.8.4 de la referencia MIL-PRF-23377J [60] debe probarse con diferentes solventes del sector.

Criterios para todos los ensayos

Cuatro horas después de la eliminación del fluido respectivo, los recubrimientos no exhibirán ningún ablandamiento, formación de ampollas, pérdida de adhesión ni ninguna otra deficiencia en el revestimiento. La decoloración de los recubrimientos es aceptable y no debe ser motivo de rechazo.

Acetona

Los revestimientos curados resistirán 50 pasadas (25 frotaciones adelante y atrás) con un trapo de algodón empapado en metiletilcetona (MEK) o 80 pasadas en acetona. Alcanzar el sustrato metálico en cualquier pasada constituye una falla en el curado adecuado de los recubrimientos.

Líquido sintético hidráulico

Los revestimientos curados resistirán 150 pasadas (75 frotaciones adelante y atrás) con un trapo de algodón empapado en “Skydrol” o líquido MIL-PRF-83282. Alcanzar el sustrato metálico en cualquier pasada constituye una falla en el curado adecuado de los recubrimientos.

Líquido combustible

Los revestimientos curados resistirán 50 pasadas (25 frotaciones adelante y atrás) con un trapo de algodón empapado en líquido combustible JetA o Queroseno. Alcanzar el sustrato metálico en cualquier pasada constituye una falla en el curado adecuado de los recubrimientos.



Figura 51. Izquierda: Fluido hidráulico aeronáutico; Derecha: Queroseno

5.4.3 Caracterización antihielo

Para obtener la propiedad hidrofóbica buscada, se hace un análisis de hidrofobicidad de los recubrimientos. Esto bajo las investigaciones presentadas, donde se detalla que un material hidrofóbico tiene una menor probabilidad de formar hielo en su superficie.

Para este ensayo, gotas de agua se dejan caer sobre el recubrimiento de una altura determinada y constante y se fotografían con una cámara digital con línea horizonte para asegurar una medición perpendicular. Posteriormente, con un procesamiento de imagen asistido por computadora, se obtiene el ángulo de contacto entre la superficie y las gotas.

El material puede mojar la superficie con ángulos de 0° a 70° , presentar baja hidrofobicidad con 70° hasta 90° , ser hidrofóbico con 90 a 150° o super hidrofóbico con ángulos mayores a 150° .

Se realizan mediciones por triplicado en diferentes puntos a lo largo de la superficie del recubrimiento, para asegurar que esta propiedad se presente de manera isotrópica. Para calcular el error, se realiza un análisis estadístico sencillo.

Capítulo 6

6. Resultados y Discusión

6.1 Caracterización de los materiales.

6.1.1 Caracterización del Óxido de Grafeno (GO)

Una vez sintetizado el GO, se caracteriza por difracción de rayos X y espectroscopia Raman dispersivo para determinar su estructura cristalina.

El difractograma de Rayos X de la Figura 52 corresponde al grafito mineral, donde se puede observar el pico característico del grafito en $2\theta=26.4^\circ$ (002) y los picos con menor intensidad (110) y (222) atribuidos igualmente al grafito con estructura hexagonal [61].

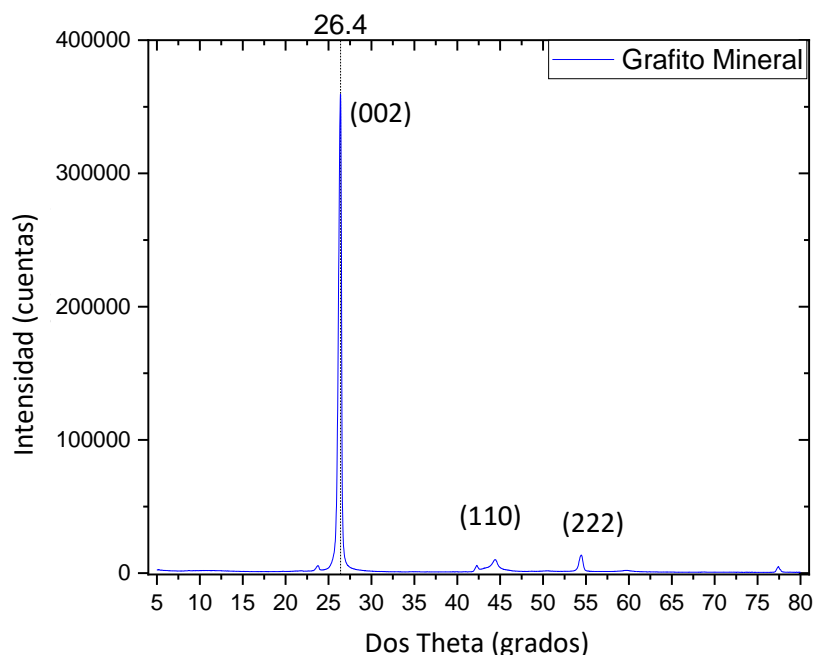


Figura 52. Difractograma XRD del grafito mineral precursor

En la Figura 53 se muestra el difractograma de rayos X del óxido de grafito (GrO) y del óxido de grafeno (GO) realizada para comprobar que el grafito mineral efectivamente se oxidó. También se logran obtener láminas de óxido de grafeno como resultados del proceso de sonicación. Cada muestra presenta sus picos principales en $2\theta=12.05^\circ$ (d-spacing 7.3206 Å) característico del Óxido de Grafito (GrO) y en $2\theta=13.86^\circ$ (d-spacing 6.4865 Å) característico del Óxido de Grafeno (GO). Este corrimiento en el ángulo indica que la exfoliación incrementa el espaciado entre capas de la estructura entre carbonos y, gracias al ligero ensanchamiento del pico, también sabemos que existe un tamaño de partícula menor. Algo importante de los resultados obtenidos es la presencia de una sal contaminante, identificada como sulfato de sodio (IV). Atribuida a la naturaleza del grafito mineral utilizado.

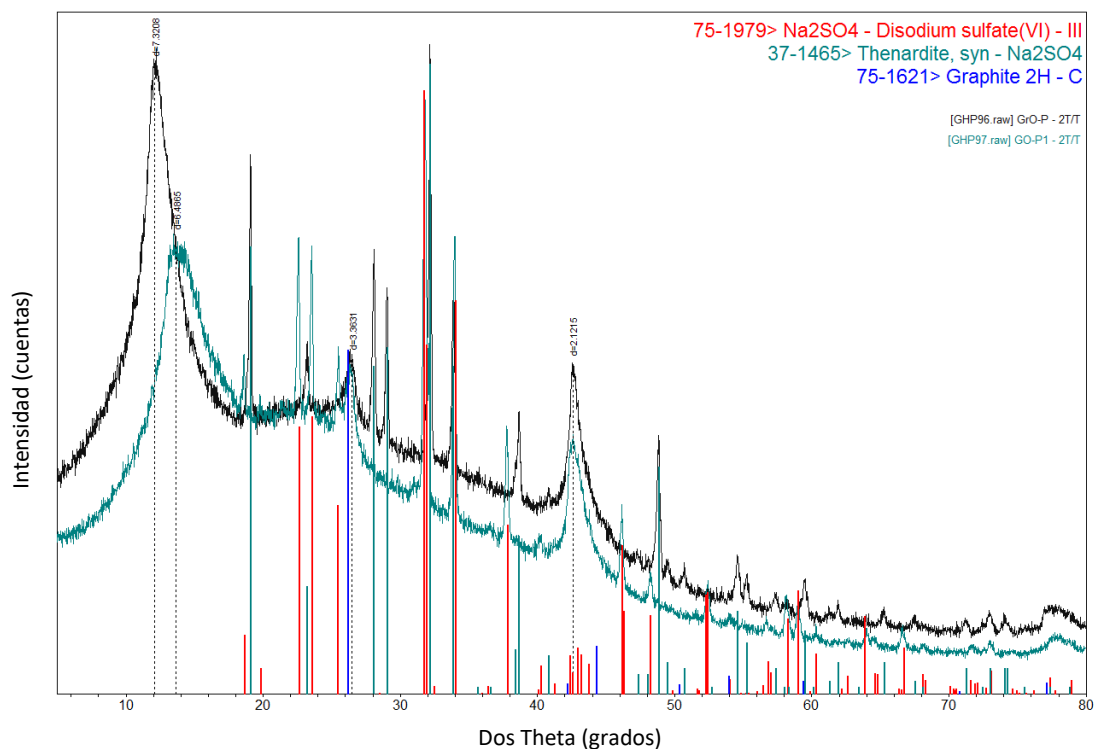


Figura 53. Difracción de Rayos X para las muestras de Óxido de Grafito (Negro) y Óxido de Grafeno (Verde) con una aproximación de los materiales obtenidos.

Debido a la presencia de esta sal, se realizan 4 lavados en diferentes soluciones:

- 1- 80 % Etanol y 20 % Agua y 30 minutos de sonicación.
- 2- 50 % Etanol y 50 % Agua y 30 minutos de sonicación.
- 3- 20 % Etanol y 80 % Agua y 30 minutos de sonicación.
- 4- 100 % Agua y 2 horas de sonicación.

En el difractograma de RX de la Figura 54 se muestra que los lavados eliminaron la sal, dado que los picos característicos no aparecen en el difractograma. Mientras que la presencia de óxido de grafeno con el pico en $2\theta=13.86^\circ$ (d-spacing 6.4865 Å) característico del óxido de grafeno (GO), los picos que se presentan en $2\theta=26.5^\circ$ y $2\theta=43.1^\circ$ indican que aun existe presencia de grafito mineral en la muestra [62].

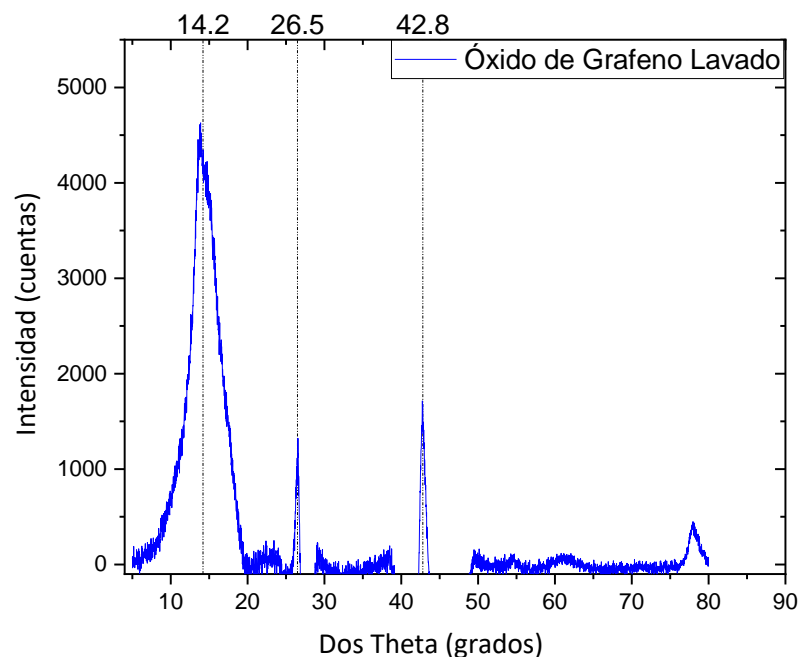


Figura 54. XRD de óxido de grafeno lavado.

La caracterización por Raman Dispersivo del óxido de grafeno se muestra en la Figura 55, donde claramente se aprecian las bandas D y G características de este material. La banda D aparece entre 1315 y 1335 cm^{-1} mientras que la banda G se muestran en 1595 y 1600 cm^{-1} para GrO y GO respectivamente [61] [62].

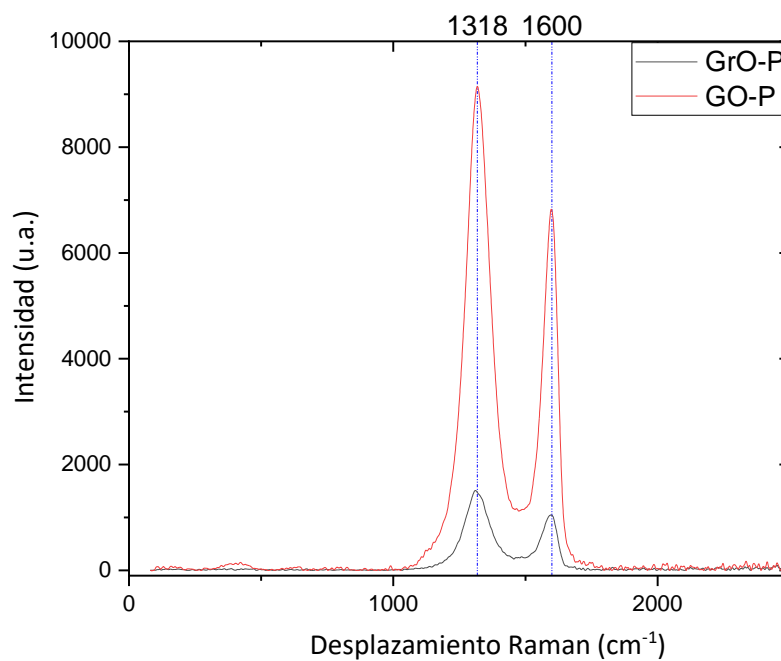


Figura 55. Raman Dispersivo para el Óxido de Grafito y el Óxido de Grafeno.

6.1.2 Caracterización del híbrido por FT-IR

La caracterización de la resina epóxica y la resina epóxica funcionalizada mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) presentan bandas de absorción similares con algunos desplazamientos debidos a las interacciones de los componentes característicos de la resina con los del ácido abiético, se observa también la presencia de una nueva banda.

En la Figura 56 se muestran los espectros FT-IR de la resina epóxica (RE) y la resina epóxica funcionalizada (REF) en estado líquido, la banda de absorción en 1701 cm^{-1} está presente únicamente en la resina epóxica funcionalizada y corresponde al grupo C=O del ácido abiético, lo cual indica la funcionalización y la presencia de este grupo (C=O) permite la unión química con las partículas de SiO_2 y óxido de grafeno (GO).

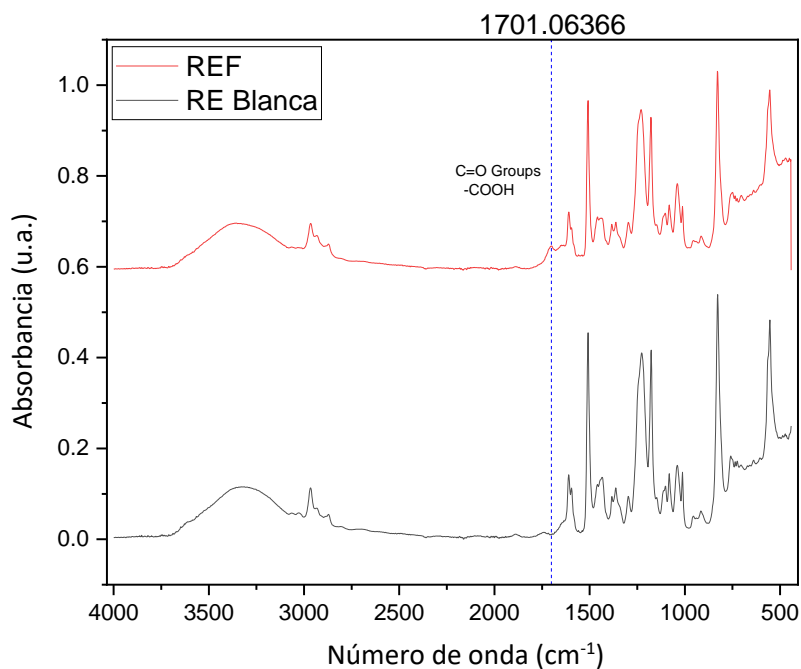


Figura 56. Espectros FT-IR de la resina epóxica (RE) y de la resina epóxica funcionalizada (REF) con ácido abiético; muestras líquidas.

Se realiza un ensayo de las mismas resinas, RE y REF, pero después del curado, en la Figura 57 se muestran los espectros FT-IR donde se observa que la banda característica del C=O tiene un ligero desplazamiento a 1712 cm^{-1} y existe una diferencia de las bandas del intervalo de $(750-1000)\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al grupo epoxi debido a la presencia del agente curante.

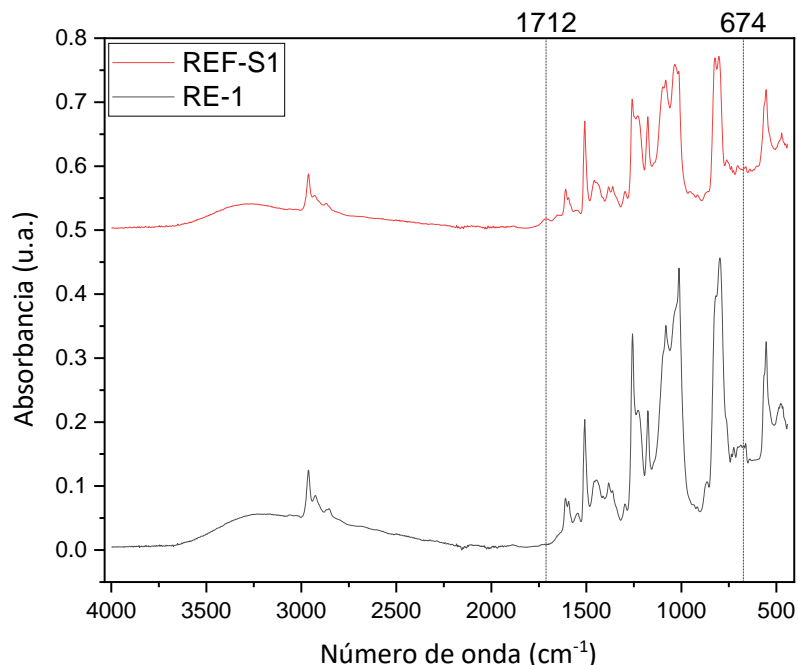


Figura 57. Espectros FT-IR de la resina epóxica y de la resina epóxica funcionalizada con ácido abiético; muestras sólidas.

En la Figura 58 se muestra la asignación de las bandas de absorción características de la resina epóxica funcionalizada de acuerdo con su estructura química [52].

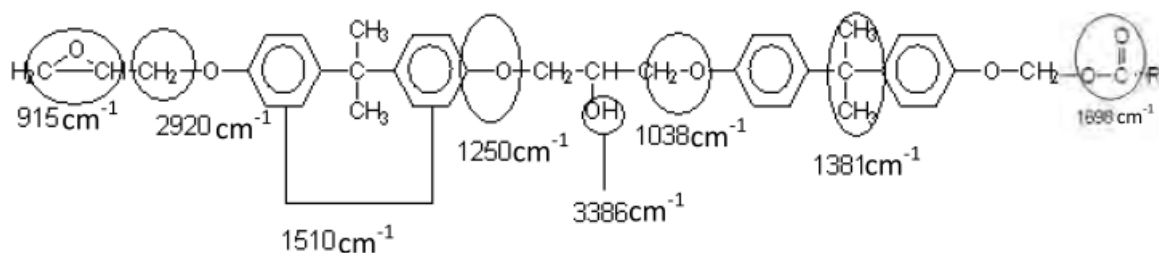


Figura 58. Estructura molecular de la resina epóxica funcionalizada con ácido abiético y su asignación de bandas de infrarrojo (cm^{-1}).

En la Figura 59 se muestran los espectros infrarrojo de los diferentes materiales híbridos para determinar los grupos funcionales presentes en cada uno. La banda en 3342 cm^{-1} se atribuye al alcohol secundario resultado de la abertura del anillo epóxico por la sal del Bisfenol A. La banda en 2968 cm^{-1} se debe a la vibración de los grupos $-\text{CH}_2-$. La molécula del DGEBA presenta tres bandas en 1250 cm^{-1} debido a la vibración del carbono aromático-oxígeno del Bisfenol, 1038 cm^{-1} que resulta del enlace alifático carbono-oxígeno ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) y la banda de menor intensidad en 950 cm^{-1} que se atribuye al grupo éter epóxico. La banda en 1381 cm^{-1} se atribuye al carbono con grupos dimetil unido a los bencenos del bisfenol A. Las bandas en 1510 cm^{-1} y 829 cm^{-1} corresponden a los grupos fenil.

Las bandas en 1083 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} se atribuyen a la presencia del óxido de grafeno y los enlaces entre Si-O-Si y estiramiento de enlaces Si-O-C y Si-OH.

La banda presente en 2350 cm^{-1} pertenece al dióxido de carbono en la atmósfera, sin embargo, el análisis se realizó con la resta del *background* de CO_2 , por lo que la presencia de esta banda en los materiales híbridos podría resaltar la presencia de GO.

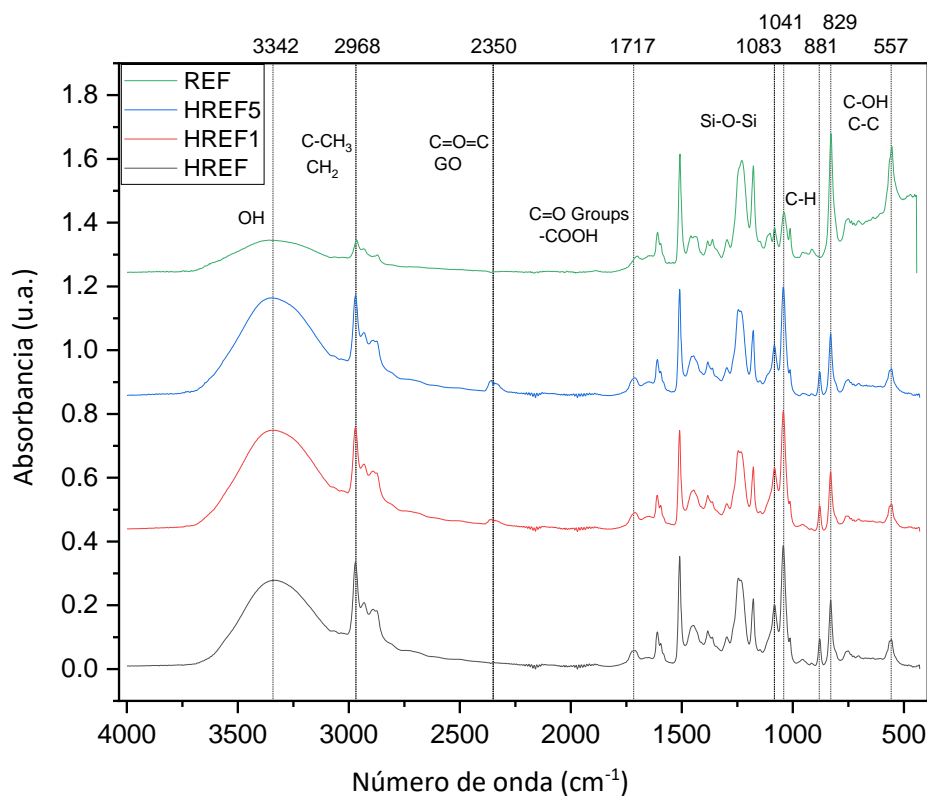


Figura 59. Espectros FT-IR de la resina epóxica funcionalizada (REF), híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.5 % de GO (HREF5), híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.1 % de GO (HREF1), híbrido de resina epóxica funcionalizada sin GO (HREF); muestras líquidas. Bandas características en 1083 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} indican la presencia de enlaces Si-O-Si.

En la Figura 60 se muestra una propuesta de la estructura molecular para el material híbrido sin grafeno; HREF.

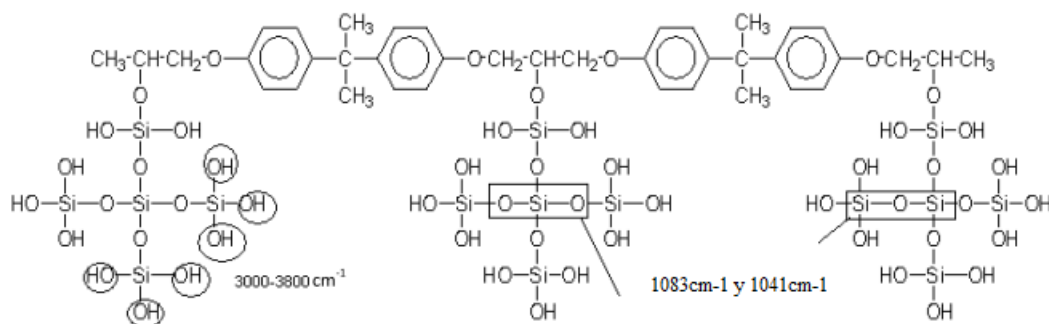


Figura 60. Estructura molecular del material híbrido sin grafeno HREF y las bandas de absorción características de infrarrojo.

6.1.3 Caracterización por Raman

A continuación, se analizan los espectros Raman Dispersivo de la resina epóxica clara y de los materiales híbridos en las Figura 61 y Figura 62, respectivamente.

En el espectro de la RE (Figura 61) se distinguen las bandas en 1607 cm^{-1} debido a los dobles enlaces de C=C. Entre el rango de 1230 cm^{-1} a 1280 cm^{-1} se encuentran las bandas que corresponden a la vibración de los grupos epoxi. La intensidad de este rango de bandas es linealmente dependiente de la concentración de grupos epoxi presentes en la resina. La banda en 916 cm^{-1} se asigna a la deformación de los anillos epoxi, siendo menos intensa. Las bandas en 643 cm^{-1} y 1458 cm^{-1} identifican a los anillos aromáticos. Las bandas presentes posteriores a 2800 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_3 y CH_2 . La espectroscopía para la Resina Epóxica Funcionalizada (REF) no logra apreciar claramente el grupo (C=O), como en el caso de IR, debido a que estas técnicas son de mutua exclusión y por la concentración de ácido abiético utilizada. En una concentración mayor, estas bandas aparecen entre 1700 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} .

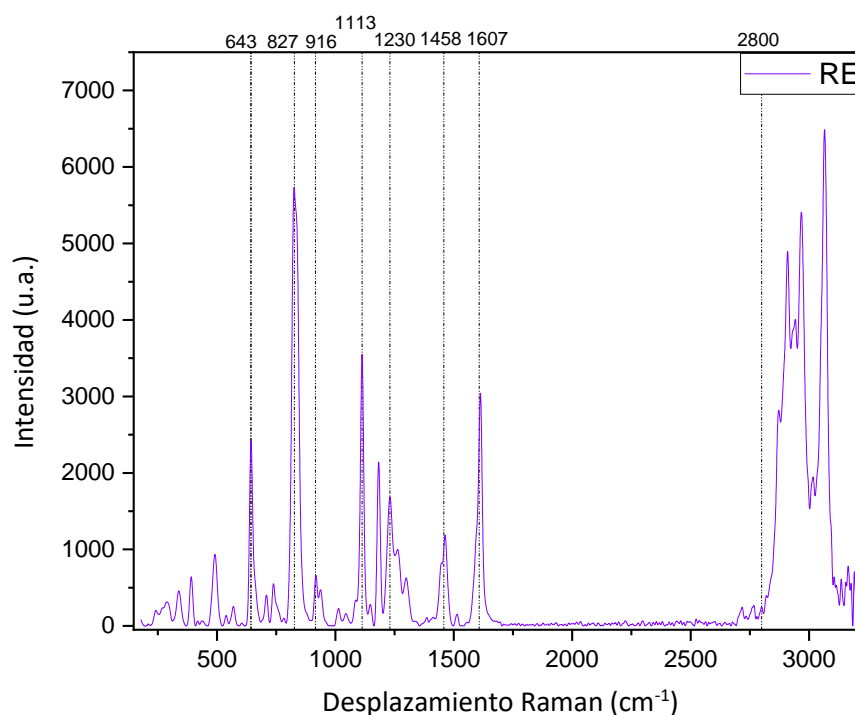


Figura 61. Espectro Raman Dispersivo de la resina epóxica (RE)

Por otra parte, los materiales híbridos presentan las mismas bandas características de absorción que la resina epóxica, con ciertas diferencias que permiten ahondar más sobre la interacción del SiO_2 y el GO.

En la Figura 62 se muestran los espectros para los materiales híbridos y es posible observar bandas en 1183 cm^{-1} y en 1047 cm^{-1} corresponden al enlace Si-O-Si y a enlaces Si-O respectivamente. Mientras que la red SiO_2 está presente en la banda 389 cm^{-1} [63]. También es posible observar que la intensidad en 1607 cm^{-1} disminuye y se ensancha en función de la

concentración de GO, indicando una interacción del SiO₂/GO en los materiales híbridos preparados.

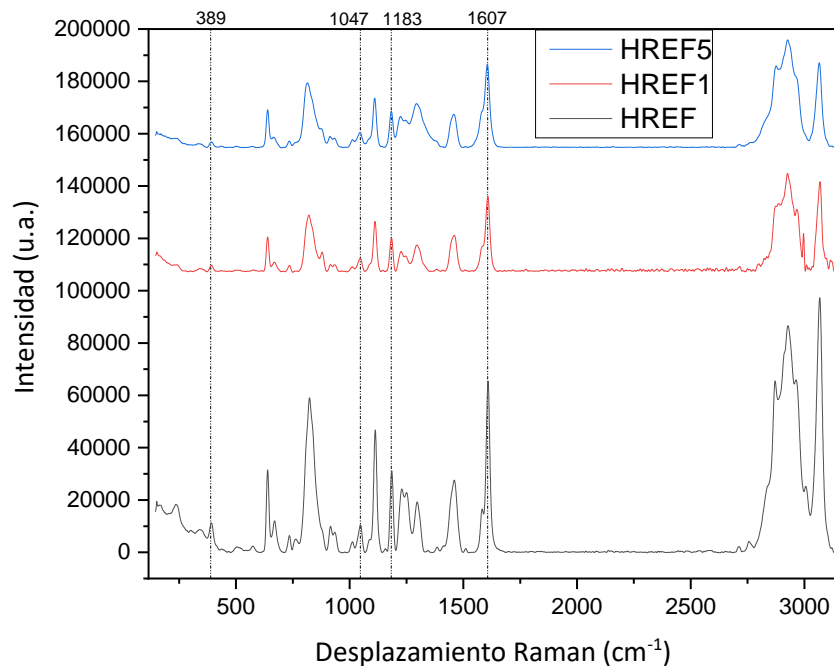


Figura 62. Espectros Raman Dispersivo de los materiales híbridos. Híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.5 % de GO (HREF5), híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.1 % de GO (HREF1), híbrido de resina epóxica funcionalizada sin GO (HREF); muestras sólidas.

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman e Infrarroja de los composites (híbrido/GO), se puede proponer que el óxido de grafeno está decorando las partículas de sílice de la superficie de la resina, de acuerdo con la Figura 63. Esta propuesta se muestra con un esquema de la hipótesis donde existe una decoración de las láminas de óxido de grafeno.

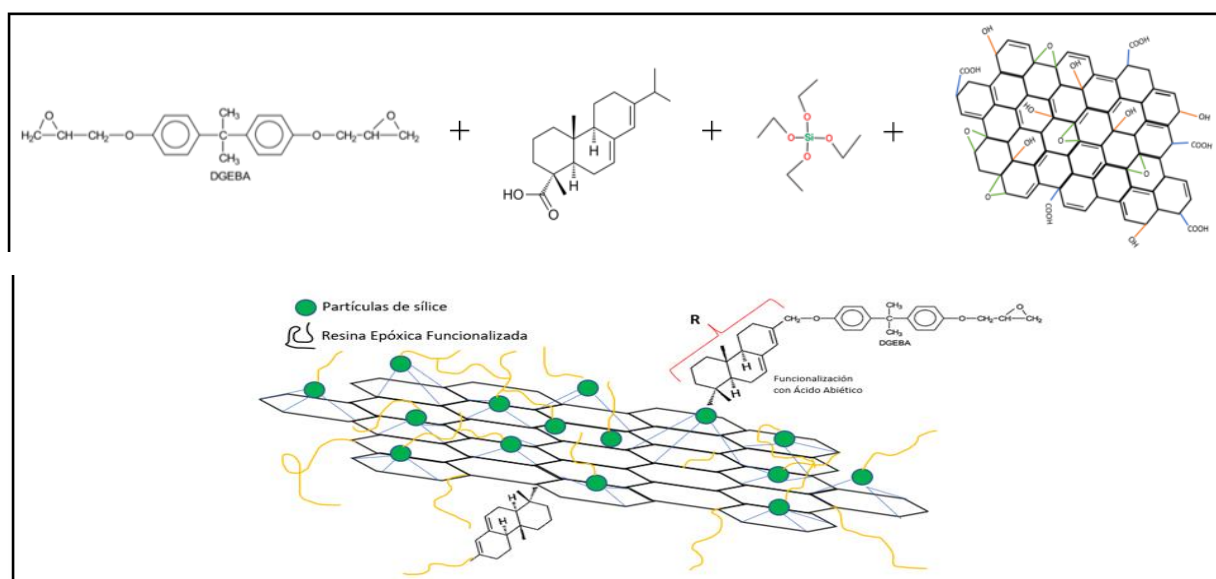


Figura 63. Esquema de la reacción para los materiales híbridos con GO.

6.1.4 Caracterización por SEM

La morfología de los materiales sintetizados se analizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), así mismo se pretende visualizar la interacción entre las láminas de óxido de grafeno y las partículas de sílice.

En la Figura 64 se muestran las microfotografías SEM del material HREF, sin presencia de óxido de grafeno. En la Figura 64a se pueden observar 3 regiones de la superficie del material, en rojo se muestra una zona relativamente homogénea con las partículas de silicio embebidas, en verde una zona de aglomeraciones aleatorias y en azul una zona de partículas dispersas. Las Figuras 64d y 64e cuentan con una medición del tamaño para las diferentes zonas, las cuales indican que existen partículas de sílice entre 538 nm y 2.32 μm embebidas, aglomerados o dispersas.

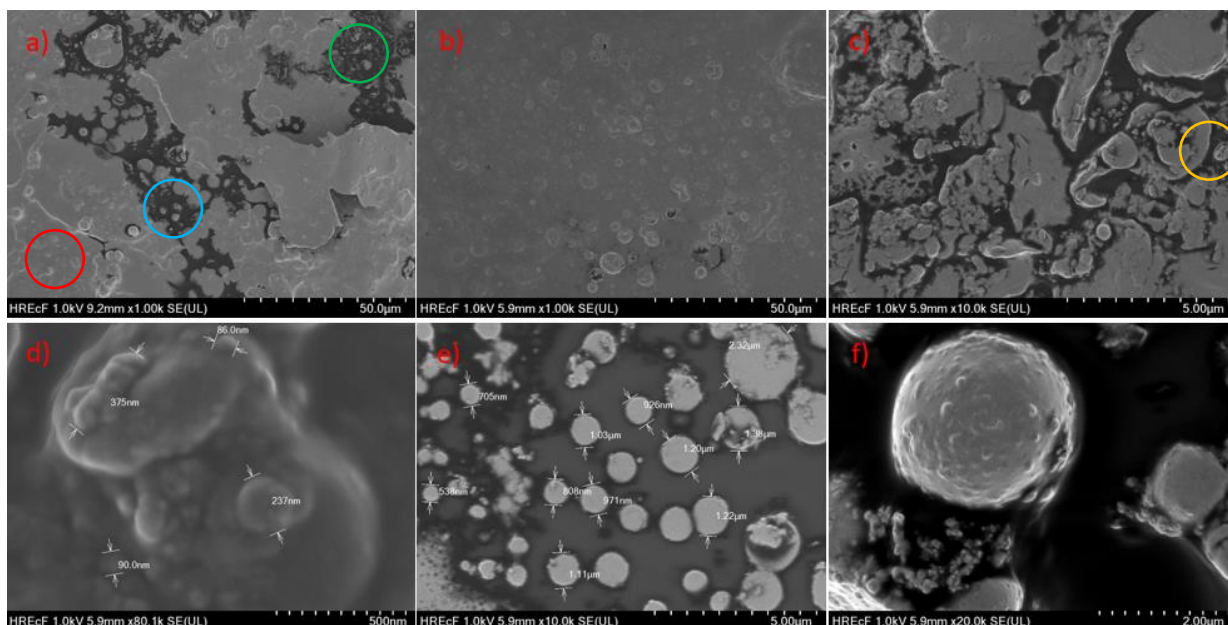


Figura 64. Micrografías por microscopía electrónica de barrido del material HREF. a) Diferencia de uniformidad, b) Zona homogénea, c) y d) Zona de aglomeraciones con acercamiento, e) y f) Zona dispersa con representación de tamaños y un acercamiento.

En la Figura 65 se presentan imágenes del material HREF1, con presencia de 0.1 %w de óxido de grafeno. En la Figura 65a se pueden identificar 3 zonas diferentes que se presentan en la extensión superficial del material, en rojo se muestra una zona relativamente homogénea con las partículas de silicio embebidas, en verde una zona de cavidades y en azul una zona de partículas aglomeradas. Dentro de las cavidades existe una combinación de óxido de grafeno multicapa y partículas de sílice embebidas, como se muestra en las Figuras 65d y 65e.

En las Figuras 65g y 65h se puede identificar la interacción de las láminas de óxido de grafeno y las partículas de sílice. Las láminas de grafeno se presentan como una tela casi transparente a lo largo de diferentes direcciones, y adheridas a esta tela se encuentran partículas de sílice.

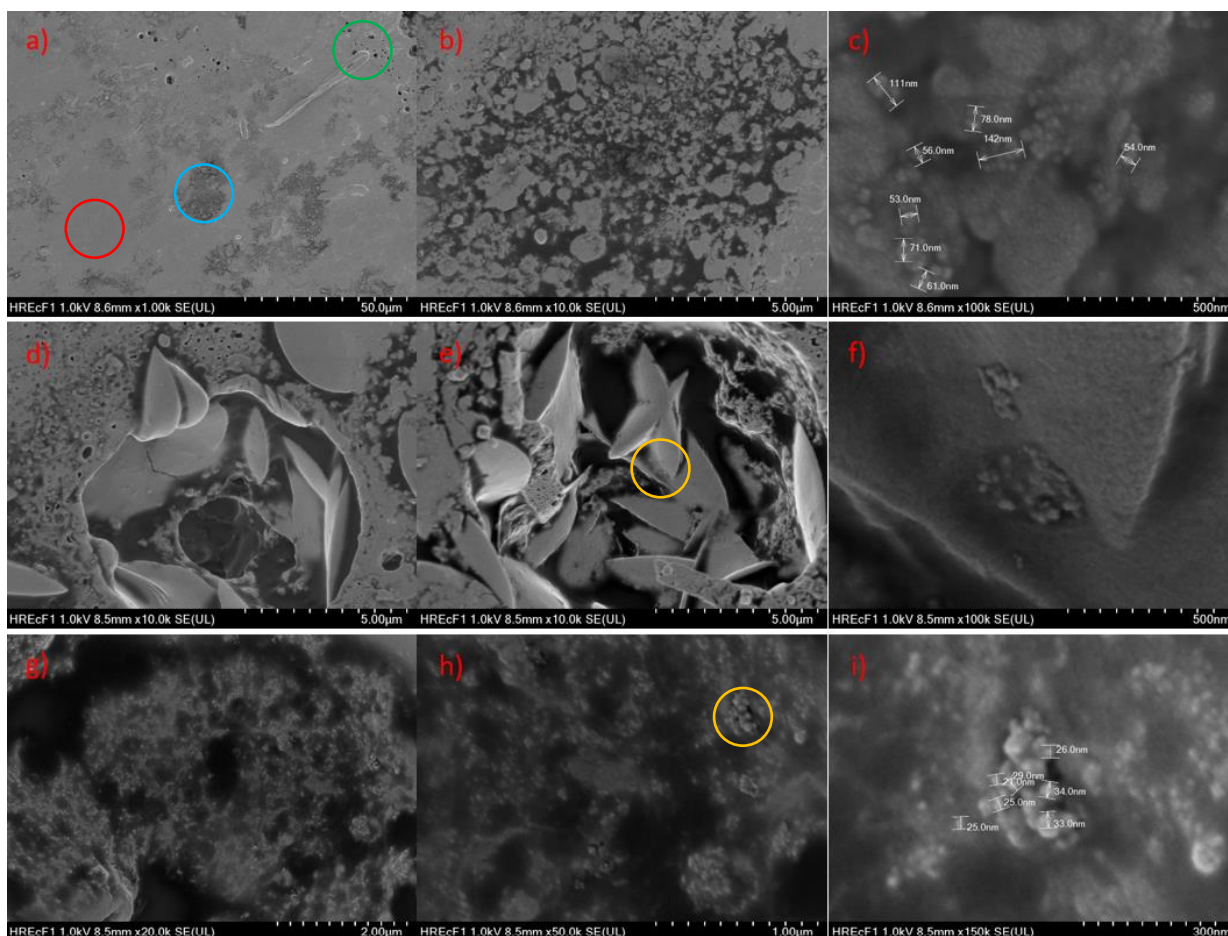


Figura 65. Fotografías por microscopía electrónica de barrido del material HREF1. a) Diferencia de uniformidad, b) y c) Zona aglomerada y acercamiento, d), e) y f) Dos zonas de cavidades con acercamiento, g), h) e i) Zona donde se presenta las láminas de grafeno decoradas de sílice con acercamientos

En la Figura 66 se presentan imágenes del material HREF5, con presencia de 0.5 %w de óxido de grafeno. De igual manera que en los casos anteriores, se pueden identificar tres regiones, Figura 66a, las cuales corresponden a la superficie del material, en rojo se muestra una zona relativamente homogénea con las partículas de SiO₂ embebidas en la matriz, en verde una zona de fractura y en azul una zona de cavidades y partículas dispersas. Este material presenta más uniformidad a lo largo de la superficie examinada, indicando una correcta dispersión de la sílice y el óxido de grafeno.

En las Figuras 66b y 66c se puede identificar partículas de sílice de diversos tamaños y un acercamiento. Por otra parte, la Figura 64d muestra una zona de la superficie del material que estaba fracturada, analizando la topografía y la presencia de materiales de manera interna.

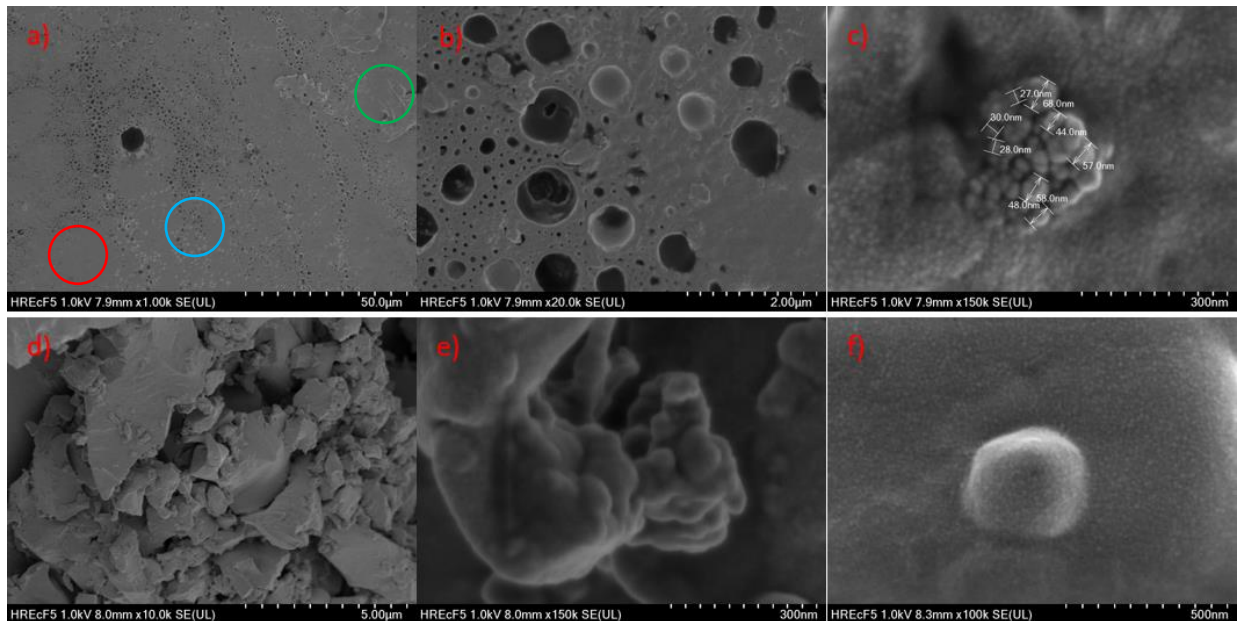


Figura 66. Fotografías por microscopía electrónica de barrido del material HREF5. a) Diferencia de uniformidad, b) y c) Zona de cavidades y partículas dispersas y acercamiento, d), e) y f) Zona de fractura donde se puede apreciar la topografía y nanopartículas presentes.

6.1.5 Caracterización por TGA y DTG

Mediante este estudio se determina la temperatura de degradación térmica de las muestras RE, REF, HREF, HREF1 y HREF5, ver el termograma se muestra en la Figura 67.

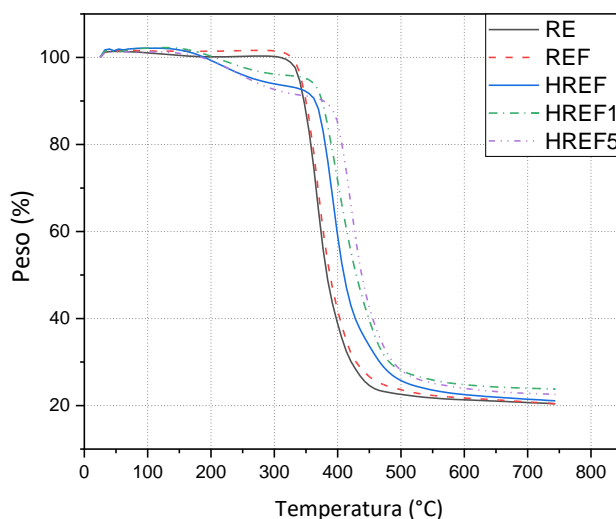


Figura 67. Termograma (TGA) de los materiales híbridos. RE, REF, HREF, HREF1 y HREF5

De las curvas del termograma se observa una rápida degradación térmica a los 300 °C, sin embargo, se observa una leve disminución en el eje Y en los materiales híbridos alrededor de los 200 °C, lo que indica que existe la evaporación de algún reactivo en exceso.

Existe otro punto de inflexión entre los 450-500 °C para todos los materiales, y se observa que existe un intervalo de diferencia de 50 °C entre los híbridos y las resinas. Lo que indica un aumento en la temperatura de degradación de los híbridos debido a la presencia del SiO₂ y GO.

Por otra parte, se realizó un cálculo matemático para realizar la derivación de los datos arrojados para obtener un termograma DTG. Es necesario aclarar que no se llevó a cabo la experimentación DSC. El termograma obtenido para todas los materiales se muestra en la Figura 68.

En las curvas para el DTG se muestra un desplazamiento en el punto de inflexión de 277 °C a 325 °C entre los híbridos y las resinas. Nuevamente, solo en los materiales híbridos se presenta una pequeña variación antes de presentarse el cambio dominante de las curvas. Posteriormente, en 504 °C todos los materiales regresan a una isoterma debido a la degradación del material.

La temperatura de transición vítrea T_g en las resinas epoxi es un valor que indica el porcentaje de curado que logra dependiendo de la temperatura de curado. Es decir, con una T_g menor, el porcentaje de curado será mayor con temperaturas menores.

Si se observa detalladamente, en el rango entre 100 °C y 150 °C existe un primer punto de inflexión para las 5 curvas, lo que quiere decir una variación en el flujo de calor entrando a nuestra muestra. Lo que probablemente indica que es ahí donde está el T_g para nuestras resinas, sin mostrar una variación notable entre ellas. Por lo que debe realizarse un análisis térmico más preciso para la determinación de transición vítrea.

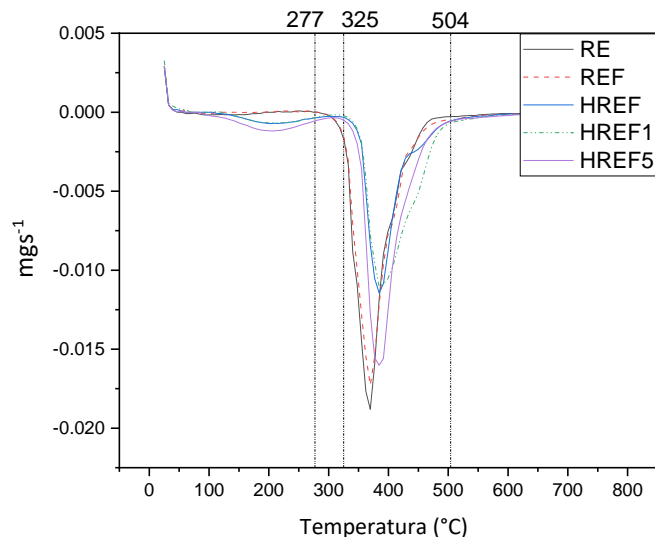


Figura 68. Termograma numérico (DTG) de los materiales RE, REF, HREF, HREF1, HREF5

6.1.6 Contenido de materia volátil y no volátil

Las pruebas de porcentaje de materia volátil y no volátil se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D2369-20 [58] para los recubrimientos híbridos.

De acuerdo con este procedimiento (detallado en el capítulo 5.2.6 de la metodología) se obtienen los siguientes resultados en la Tabla 5 donde se determina el porcentaje de materia volátil, materia no volátil y el contenido de material volátil (VOC) en los materiales híbridos.

Tabla 5. Resultados Contenido de Materia Volátil

Material	HREF	HREF1	HREF5
Materia volátil (V) [%]	21.19	21.72	21.46
Materia no volátil (N) [%]	78.81	78.28	78.54
VOC [g/cl]	2.31	2.33	2.32

De aquí se puede observar que los tres resultados son similares entre ellos debido a que la variación en la concentración de óxido de grafeno en el híbrido no es significativa. Muy posiblemente se deba a la estabilidad química de la resina epóxica que no se ve afectada la volatilidad de los materiales. Los tres híbridos ensayados cumplen el requisito de un máximo de 3.4 g de material volátil por 10 ml de medición establecidas en la norma MIL-PRF-23377J [60] con un valor promedio de 2.32 ± 0.001 g/cl. Principalmente este material volátil se debe a los solventes orgánicos que se utilizan en la síntesis, principalmente alcoholes (etanol).

6.2 Caracterización del sistema sustrato-recubrimiento

6.2.1 Caracterización mecánica

6.2.1.1 Espesor del recubrimiento y el peso ganado

Para llevar a cabo todos los ensayos posteriores, se recubrieron 6 probetas tipo A= 8x8 cm, 6 probetas tipo B= 10x7 cm y 9 probetas tipo C= 10x10 cm. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

Para el cálculo del espesor promedio se realizaron 3 mediciones en cada uno de los 5 puntos de las probetas (4 cuadrantes y centro, ver Figura 69). Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 6.

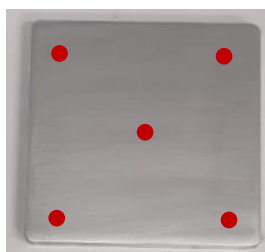


Figura 69. Puntos para la medición de espesores.

Tabla 6. Medición de espesores y peso ganado para todos los sustratos.

Híbrido	Dimensiones [cm]	Código	Espesor promedio [μm] $\pm 0.05 \mu\text{m}$	Peso ganado [g] $\pm 0.005 \text{ g}$
HREF <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (sin óxido de grafeno)</i>	A= 8x8	1A-HREF	43.2	0.49
		2A-HREF	47.8	0.80
	B= 10x7	1B-HREF	58.4	0.93
		2B-HREF	27.2	0.62
	C= 10x10	1C-HREF	14.2	0.40
		2C-HREF	66	1.06
HREF1 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.1%w óxido de grafeno)</i>	A= 8x8	1A-HREF1	54.8	0.63
		2A-HREF1	45.6	0.50
	B= 10x7	1B-HREF1	64.3	1.03
		2B-HREF1	72.8	0.92
	C= 10x10	1C-HREF1	64.4	0.93
		2C-HREF1	62.8	0.98
HREF5 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.5%w óxido de grafeno)</i>	A= 8x8	1A-HREF5	68.6	0.63
		2A-HREF5	43.2	0.59
	B= 10x7	1B-HREF5	80.4	1.20
		2B-HREF5	51.6	0.76
	C= 10x10	1C-HREF5	47.8	1.08
		2C-HREF5	67	1.17
		3C-HREF5	77	0.91

6.2.1.2 Adherencia y dureza del recubrimientos sobre el sustrato

Como anteriormente se mencionó, el material híbrido debe tener una buena adherencia al sustrato y de alta dureza, considerando un desempeño por la norma MIL-PRF-23377J [60] de 5B de adherencia y mayor a 2H para su dureza.

De acuerdo con la norma *ASTM D3359 - 17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test* [49] se evalúa el porcentaje de área removida.

Existe la clasificación alfanumérica tipo A. Sin embargo, esa clasificación es aplicable solo a espesores mayores a 100 μm , y otro tipo de recubrimientos. Por lo que en este trabajo se aplica la clasificación tipo B, ensayo que debe realizarse con una rejilla de rayado de 1 mm para espesores menores a 50 μm o una rejilla de 2 mm para espesores entre 50 μm y 100 μm .

La clasificación inicia con 5B siendo el nivel más alto de adherencia, con un 0 % de porcentaje de área desprendido.

Termina con 0B, siendo el nivel más bajo de adherencia, con un 65 % o más de porcentaje de área desprendida.

En la Figura 70 se representa de manera general, la forma en que se observa el desprendimiento del recubrimiento en un sustrato. En la norma se detallan los porcentajes de desprendimiento, así como las clasificaciones intermedias e ilustraciones a modo de comparación con los ensayos realizados.

Dentro de la industria aeronáutica es necesario tener como mínimo una clasificación 4B para considerarse como una posible aplicación. Es decir, debe tener un desprendimiento menor al 5%. Esta indicación se puede encontrar en las normas aeroespaciales MIL-PRF-23377J [60]. Los resultados de adherencia se pueden observar en la Tabla 7, donde los materiales con GO, logran superar la clasificación 4B, teniendo un mínimo/nulo porcentaje de desprendimiento.

Por otra parte, dentro de los resultados de la dureza presentados en la Tabla 7, se observa que los híbridos tienen, en general, una dureza mayor a 4H. Los híbridos modificados con GO presentan un incremento en la dureza, alcanzando valores superiores a 6H, lo cual es un buen indicativo para ser usado en la industria aeronáutica de acuerdo con la norma MIL.

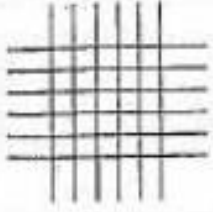
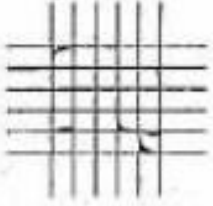
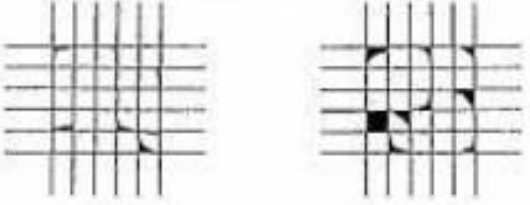
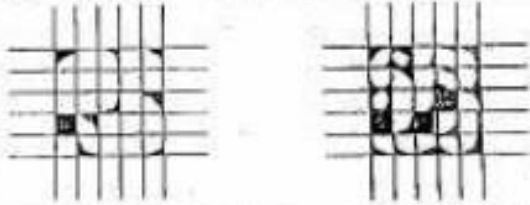
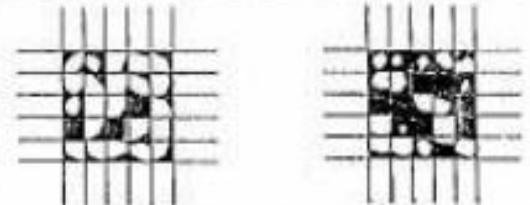
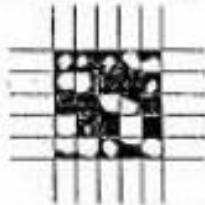

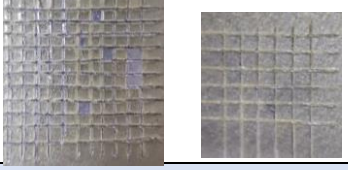
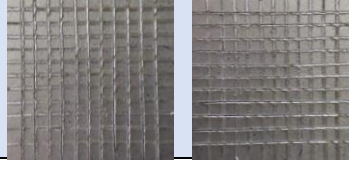
CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figura 70. Extracto de la ASTM D3359-17. Tabla para evaluar el porcentaje de desprendimiento.

Tabla 7. Clasificación de adherencia y dureza para HREF, HREF1 y HREF5.

Híbrido	Porcentaje de material desprendido	Dureza	Muestras
Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (sin óxido de grafeno)	45 μ m -> 2B 38 μ m -> 2B 52 μ m (2mm grid) -> 5B Adherencia media	35 μ m -> 4H 46 μ m -> 6H 52 μ m -> 7H Mano -> 6H Dureza alta	
Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.1 %w óxido de grafeno)	46 μ m -> 5B 49 μ m -> 4B 60 μ m (2mm grid) -> 5B Adherencia alta	24 μ m -> 6H 41 μ m -> 7H 56 μ m -> 8H Mano -> 7H Dureza muy alta	
Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.5 %w óxido de grafeno)	27 μ m -> 5B 49 μ m -> 5B 62 μ m (2mm grid) -> 5B Adherencia muy alta	30 μ m -> 7H 41 μ m -> 8H 56 μ m -> 9H* Mano -> 8H Dureza muy alta	

6.2.1.4 Abrasión

El ensayo de abrasión es la medida del desgaste del híbrido sobre el sustrato mediante la pérdida de su masa, este ensayo es un indicativo de la resistencia al desgaste por fricción debido a impactos continuos externos al recubrimiento híbrido en operación.

Se realizó de acuerdo con la norma ASTM D4060-19 [48]. Los resultados se muestran en la Figura 71 después de someter a las probetas a 1200 y 3200 ciclos respectivamente.

Como se puede observar, la marca circular provocada por muelas abrasivas en forma de disco. El criterio de falla se considera como la primera aparición del metal base al término de un número de ciclos, múltiplo de 400. Se considera este criterio para no alterar los datos de pérdida de masa, pues la abrasión podría afectar la masa del metal base.

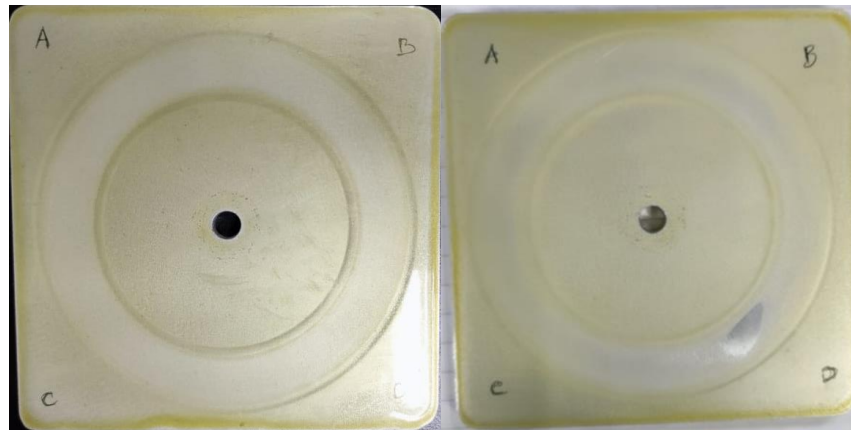


Figura 71. Probetas sometidas al ensayo de abrasión, fotografías en diferentes número de ciclos. Izquierda: 1200 ciclos; Derecha: 3200 ciclos y el criterio de falla con la aparición de una zona de sustrato sin recubrimiento. Material: HREF5

A continuación, en la Tabla 8 se muestran los resultados de abrasión para obtener el índice de desgaste de los materiales híbridos, calculados de acuerdo con la norma y detallados en las ecuaciones mostradas en el capítulo 5 sección 4.1.4.

Tabla 8. Resultados de Abrasión

Material	HREF			HREF1			HREF5		
	1C	2C	3C	1C	2C	3C	1C	2C	3C
Peso antes de los ciclos (g)	174.396	174.6064	175.19	174.81	174	175.174	175.47	174.19	175.65
Peso después de los ciclos (g)	174.3838	174.4566	175.07	174.7364	173.86	175.0769	175.3515	174.0396	175.469
Pérdida en peso (Δ g)	0.0122	0.1498	0.12	0.0736	0.14	0.0971	0.1185	0.1504	0.181
Espesor Promedio (μ m)	14.2	66	60.4	64.4	62.8	50.2	47.8	67	77
No. Ciclos Máximos	600*	2800	1600	1200	1200	1600	1200	4000	4400
Índice de desgaste (Δ g /No. Ciclos)	1.22×10^{-4}	5.35×10^{-5}	7.5×10^{-5}	6.13×10^{-5}	1.16×10^{-4}	6.0×10^{-5}	9.88×10^{-5}	3.76×10^{-5}	4.11×10^{-5}

*Número de ciclos obtenidos sin montar las pesas de 1000g, el Índice se aproxima con 150 ciclos.

El índice de desgaste se obtiene de la medición de tres probetas de cada híbrido, y el promedio para cada uno se obtienen:

$$8.35 \times 10^{-5} \text{ para HREF}$$

$$7.91 \times 10^{-5} \text{ para HREF1}$$

$$\text{y } 5.9166 \times 10^{-5} \text{ para HREF5}$$

Como se puede observar el híbrido HREF5 presenta el menor índice de desgaste, lo cual significa que el material tiene mayor resistencia al desgaste teniendo un 29.14 % menos desgaste con respecto al material sin GO.

Cabe resaltar que, ante un mayor espesor, más número de ciclos puede soportar el recubrimiento. Sin embargo, también se realizó un análisis de pérdida de espesor para comprobar el comportamiento de la abrasión en el material. Para este análisis se grafica la pérdida de masa y espesor vs número de ciclos, las pendientes de las curvas proporcionan información sobre esta relación, es decir, a menor valor numérico de la pendiente (independiente al signo negativo), más resistencia a la abrasión se tiene. Al observar las pendientes de los materiales, podemos constatar que el material HREF5 cuenta con el promedio de pendientes menor entre los 3 materiales híbridos. Ver Figura 72, Figura 73 y Figura 74.

$$m = -0.02145 \text{ para HREF, } -0.02716 \text{ para HREF1 y } -0.01195 \text{ para HREF5}$$

El híbrido HREF5, además de tener un índice de desgaste menor, también obtuvo el mayor número de ciclos hasta presentar el criterio de falla y por otra parte presenta un valor de la pendiente menor por un 50 % respecto a los híbridos HREF y HREF1.

Figura 72. Gráficas correspondientes a la pérdida de espesor y masa contra ciclos de abrasión para el Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada HREF (sin óxido de grafeno).

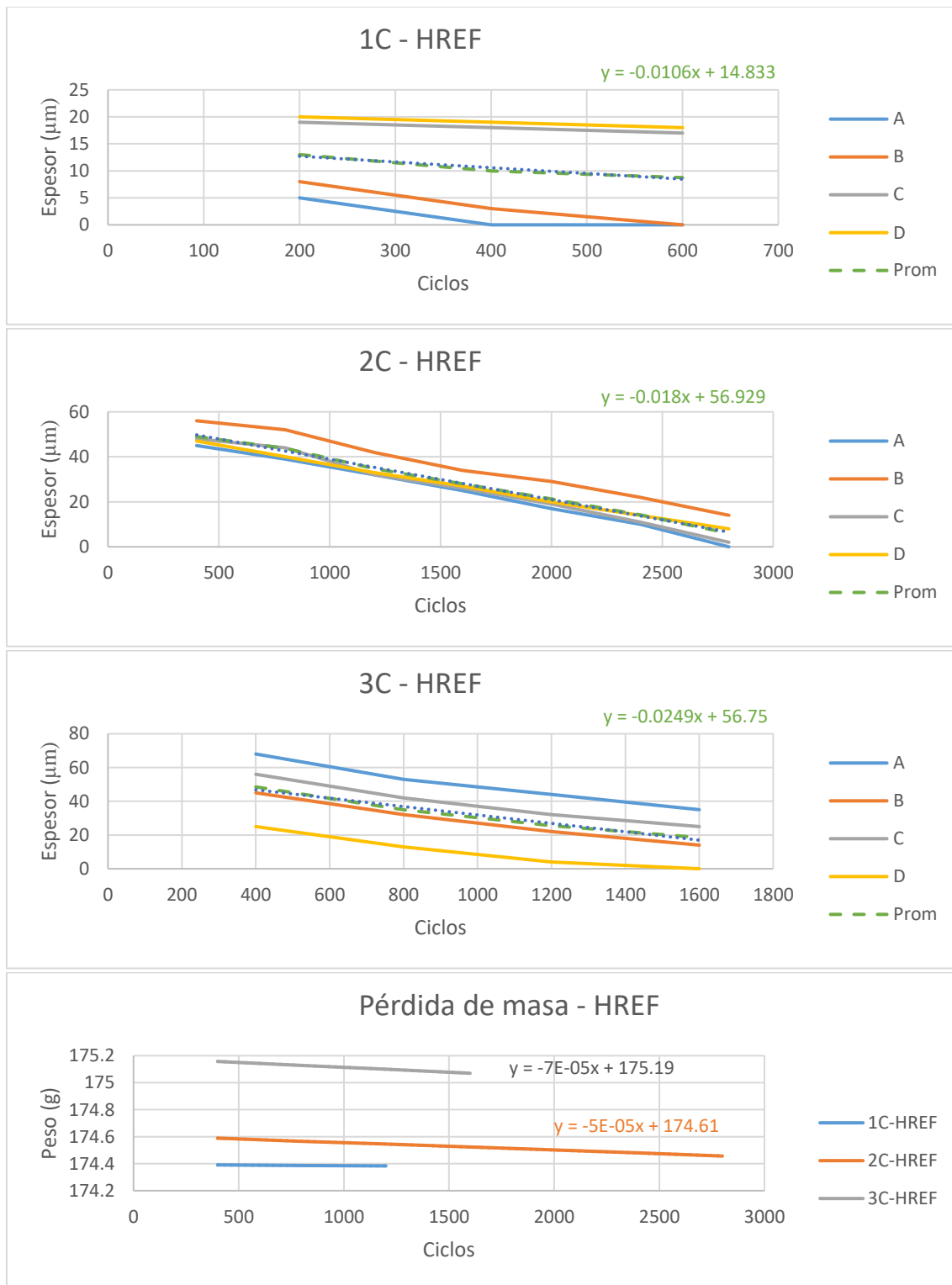


Figura 73. Gráficas correspondientes a la pérdida de espesor y masa contra ciclos de abrasión para el Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada HREF1 (0.1 %w óxido de grafeno).

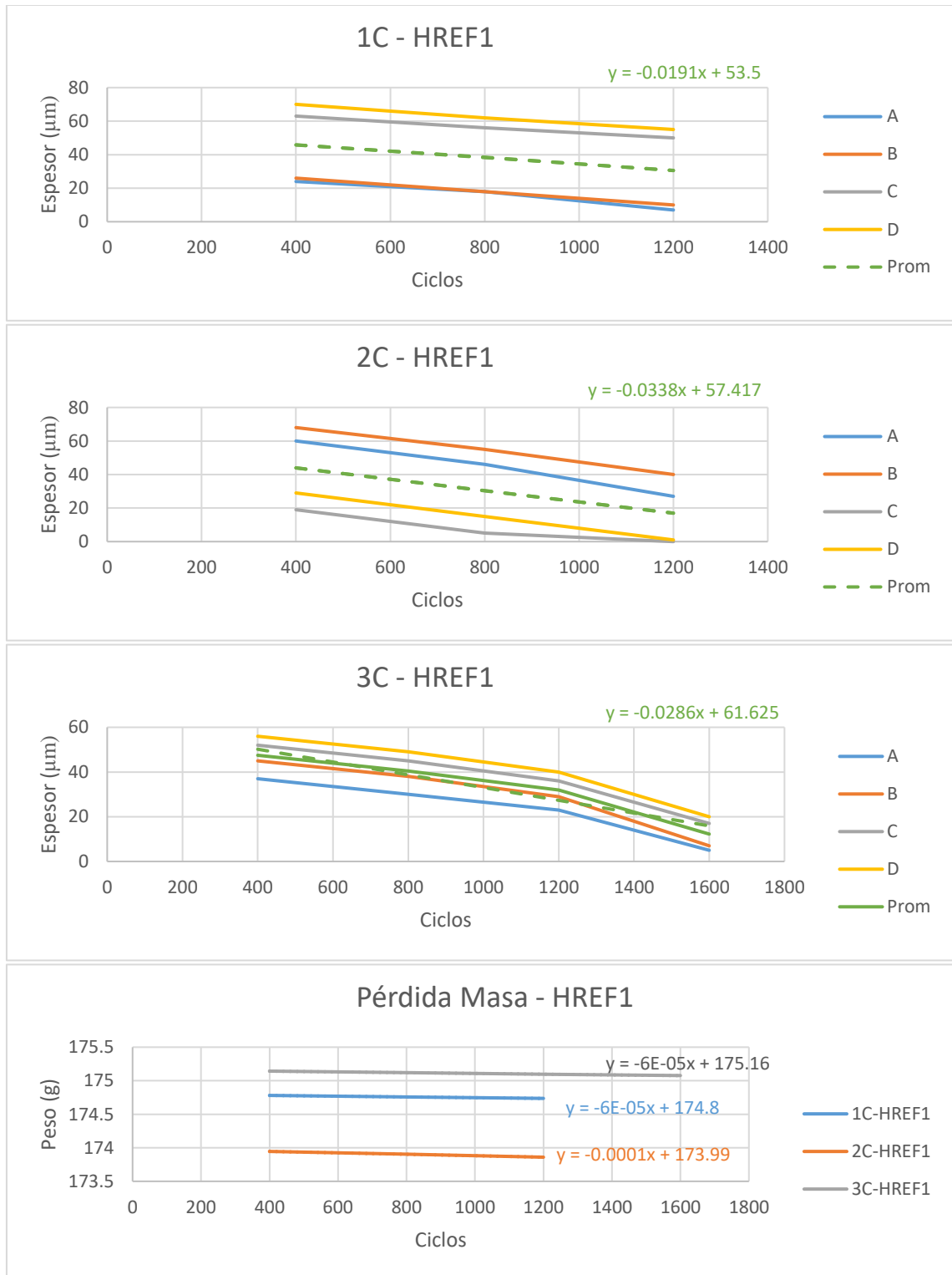
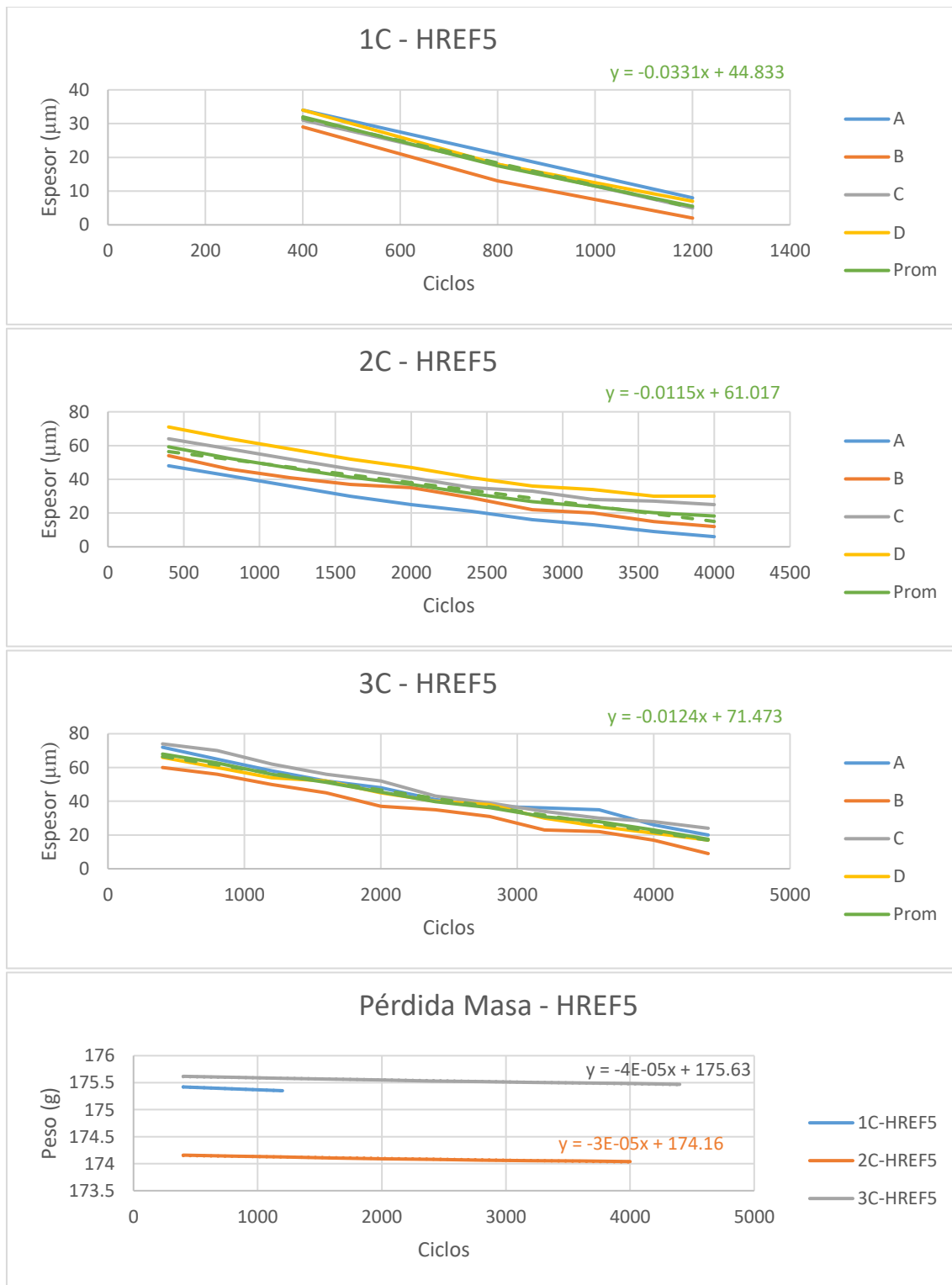


Figura 74. Gráficas correspondientes a la pérdida de espesor y masa contra ciclos de abrasión para el Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada HREF5 (0.5 %w óxido de grafeno).



6.2.2 Caracterización anticorrosiva

6.2.2.1 Corrosión Acelerada

Este ensayo se realiza para acelerar la corrosión de los materiales dentro de una cámara con una atmósfera corrosiva, controlada por una niebla salina (CNS) con agua tipo 4 con pH entre 6.5-7.2 y una gravedad específica entre 0.85 y 0.92 establecido en la norma ASTM B117-19 [50]. Se utiliza cloruro de sodio grado laboratorio con pureza del 99.9 %.

Las condiciones de la cámara se verifican utilizando unas placas de acero, y la pérdida de masa estandarizada después de someterse a corrosión indica si la cámara está en un correcto rango operativo.

Para este ensayo se evaluaron las placas de aluminio con los 3 diferentes recubrimientos híbridos durante 500 horas realizando observaciones cada 168 horas (7 días) como se muestra en la Figura 75. Los resultados de este ensayo se muestran en las Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11, donde se hace una inspección visual de los defectos de los recubrimientos sobre los sustratos y el tiempo de exposición de los materiales.

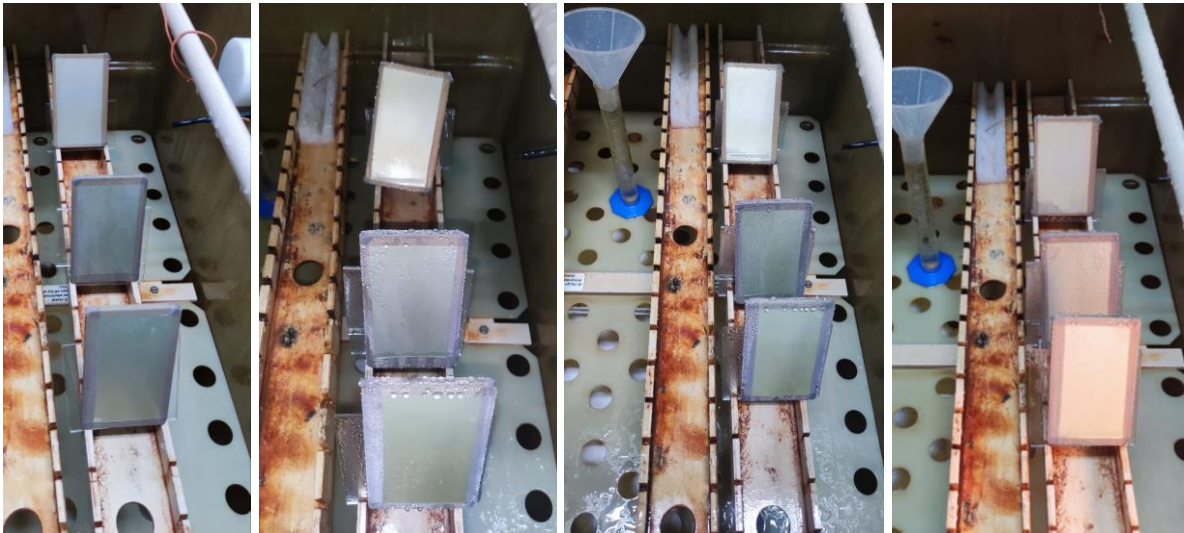






Figura 75. Fotografías del interior de la cámara de niebla salina en diferentes tiempos, de izquierda a derecha: 0 horas, 170 horas, 340 horas, 500 horas.

En la Tabla 9 se presentan los resultados del híbrido HREF con 0, 170, 340 y 500 horas de exposición. Aquí se aprecia que la corrosión del material aparece arriba de los 340 horas, además se observa en los bordes de la placa que inicia la corrosión, que probablemente se deba al desprendimiento de la protección en los bordes. Las observaciones visuales en cada período de tiempo se muestran en la tabla.





Tabla 9. Análisis de corrosión acelerada mediante CNS para HREF.

Tipo de recubrimiento	Tiempo de Corrosión (h)	Observaciones	Fotografías
<p>HREF <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (sin óxido de grafeno)</i></p>	0	Estado inicial, no existen defectos.	
	170	Se observa un estancamiento de agua al borde de la cinta en la parte inferior de la placa. El cambio de color es debido a la iluminación.	
	340	Empiezan a existir señales de delaminación y de corrosión por debajo del recubrimiento en la zona del borde inferior de la placa.	
	500	<p>La corrosión presentada en el borde inferior aumenta su severidad en ambas esquinas. La cinta es fácilmente desprendible en esa zona.</p> <p>Una zona de delaminación se crea en el centro levantando el recubrimiento.</p>	

En la Tabla 10 se muestran los resultados de corrosión del híbrido HREF1 con los mismos tiempos de exposición. Se puede apreciar que no hubo ningún desprendimiento ni delaminación





del recubrimiento en el sustrato posterior a las 500 horas evaluadas, por lo que se ve que el óxido de grafeno provee la propiedad de impermeabilidad, retardando el proceso de corrosión. Las observaciones visuales en cada período de tiempo se muestran en la tabla.

Tabla 10. Análisis de corrosión acelerada mediante CNS para HREF1.

Tipo de recubrimiento	Tiempo de Corrosión (h)	Observaciones	Fotografías
HREF1 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.1 %w óxido de grafeno)</i>	0	Estado inicial, no existen defectos.	
	170	Existe un estancamiento de agua en la parte inferior, no se muestran signos de corrosión. Cambio de color por la iluminación.	
	340	En dos esquinas, tanto del borde superior como inferior se presentan signos sutiles de corrosión.	
	500	La corrosión de ambas esquinas aumenta, sin embargo, aun dentro de un rango moderado. El centro de la placa no presenta defectos.	

En la Tabla 11 se muestran los resultados de corrosión del híbrido HREF5 evaluado en con mismos tiempos de exposición donde también se puede apreciar que no hubo ningun desprendimiento ni ampolladuras del recubrimiento en el sustrato posterior a las 500 horas evaluadas. Debido tambien a la presencia del óxido de grafeno que provee la propiedad de impermeabilidad, retardando el proceso de corrosión. Las observaciones visuales en cada período de tiempo se muestran en la tabla.

Tabla 11. Análisis de corrosión acelerada mediante CNS para HREF5.

Tipo de recubrimiento	Tiempo de Corrosión (h)	Observaciones	Fotografías
HREF5 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.5 %w óxido de grafeno)</i>	0	Estado inicial, no existen defectos.	
	170	Estancamiento en el borde inferior. No presenta defectos. El cambio de color por la iluminación.	
	340	No presenta defectos o presencia de corrosión. Algunas partes de la cinta comienzan a levantarse por la humedad.	
	500	Presencia de corrosión en una esquina. El centro no presenta defectos.	





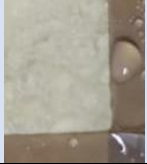

Los recubrimientos presentan buena resistencia a la corrosión y a su vez, los recubrimientos que contienen óxido de grafeno muestran una protección mejorada, sin embargo es necesario mejorar la forma de protección en los bordes de las placas, ya que es muy probable que sea iniciador de defectos por corrosión.

Para complementar los resultados de corrosión acelerada, se lleva a cabo una inspección de defectos estandarizadas por la ISO-4628 después de someterse a 500 horas (ver Tabla 12), la cual se subdivide en los siguientes partes dependiendo de los tipos de defecto:

- Ampollamiento
- Oxidación (Rust)
- Agrietamiento
- Descamación
- Polvo residual por método de cinta
- Polvo residual por método de terciopelo
- Delaminación y corrosión alrededor de un grabado u otro defecto artificial
- Corrosión filiforme

La evaluación de los recubrimientos posterior a 500 horas de exposición se muestra en la Tabla 12, recordando que el primer dígito indica la cantidad del defecto, la letra y el segundo dígito el tamaño del defecto y el último dígito la intensidad del cambio por el defecto (*ver cap 5.4.2.2*) :

Tabla 12. Resultados de Corrosión Acelerada e Inmersión, según la ISO -4628

Tipo de recubrimiento	Tipo de Defecto	Clasificación	Fotografías
HREF <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (sin óxido de grafeno)</i>	Ampollamiento	3S4(4)	
	Agrietamiento	3S3(3)	
	Ampollamiento	3S5(4)	
HREF1 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.1 %w óxido de grafeno)</i>	Ampollamiento	2S1(2)	
	Agrietamiento	2S2(2)	
HREF5 <i>Híbrido de Resina Epóxica Funcionalizada (0.5 %w óxido de grafeno)</i>	Ampollamiento	1S2(2)	

De este análisis se puede decir que los híbridos presentan dos tipos de defectos, agrietamiento y ampollamiento, con tamaños menores a la clasificación 5 (2 cm) y con una intensidad relativamente aceptable, los híbridos con GO tienen un comportamiento considerablemente mejor con respecto al híbrido sin GO. Destacando que el HREF5 que muestra unicamente una zona de defectos de intensidad baja.

6.2.2.2 Inmersión salina de larga duración con defecto artificial

El ensayo de inmersión salina en las placas se realiza también como complemento para la evaluación de protección a la corrosión del recubrimiento y determinar los tipos de defecto artificiales. Esta prueba de inmersión se realiza en una solución de NaCl al 5 % durante 600 horas, para evaluar el desprendimiento y corrosión de acuerdo con la norma ISO-4628. Los resultados de estas pruebas se muestran en las Figuras 76, 77 y 78, mostrando en la izquierda el estado inicial y en la derecha el estado final después de 600 horas de inmersión señalando en círculos rojos los defectos.

En la Figura 76 se muestran la placa con el recubrimiento HREF donde se aprecia la aparición de una ampolla con un diámetro aproximado de 2 cm y el comienzo del desprendimiento en una de las esquinas. Además en la superficie de la ampolla hay adheridos cristales de sal. No existe levantamiento en la rejilla de rayado de 2 mm. El centro del recubrimiento no presenta defectos.



Figura 76. Antes y después de 600h inmersión para HREF

En la Figura 77 se muestran los resultados de inmersión para el recubrimiento HREF1. En 3 aristas existe levantamiento del recubrimiento, y comienza la aparición de defectos menores en la rejilla de rayado de 2 mm. El centro de la placa y el recubrimiento no presenta defectos.

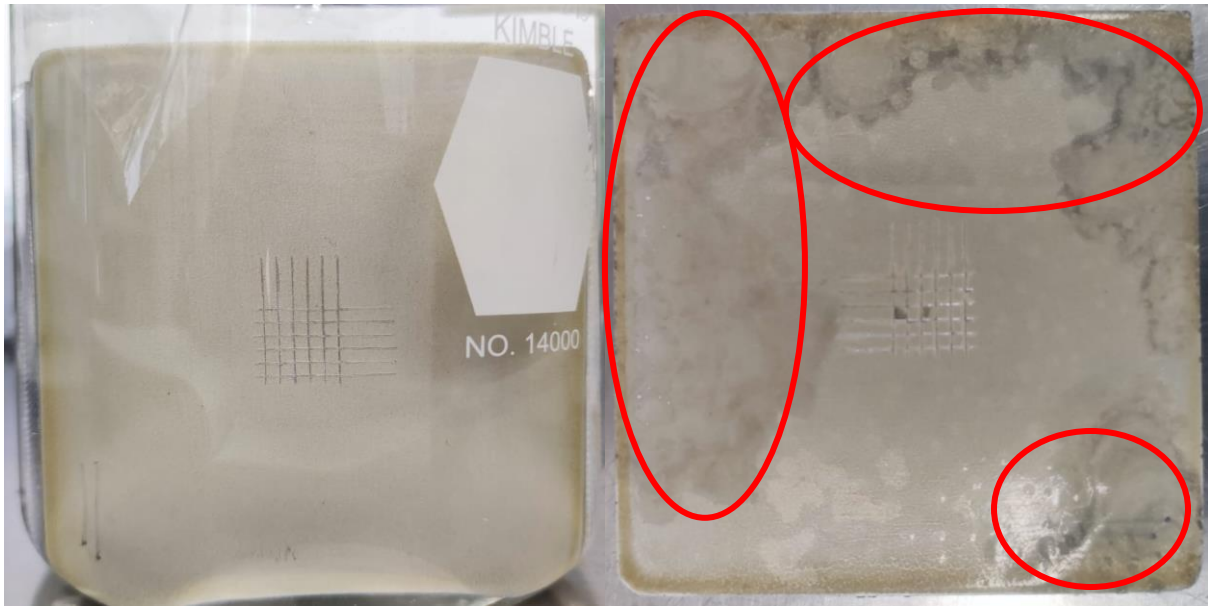


Figura 77. Antes y después de 600h inmersión para HREF1

En la Figura 78 se muestran los resultados de inmersión para el recubrimiento HREF5. Existe un levantamiento mayor en dos de sus aristas, así como ampollamiento en dos secciones del recubrimiento, señaladas por círculos rojos en la fotografía. La rejilla de rayado de 2 mm no presenta defectos. En el centro de la placa el recubrimiento tampoco presenta defectos.



Figura 78. Antes y después de 600h inmersión para HREF5

De estos resultados se puede decir que los recubrimientos tienen un buen desempeño, dado que los defectos no se presentan en el centro ni en las rejillas de rayado de 2 mm aun después de 600 horas de ensayo. Los defectos de las placas empiezan nuevamente en los bordes y no en la totalidad del sustrato, lo que muestra que el recubrimiento en los bordes debe ser colocado de una manera mas eficiente.

6.2.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La prueba de impedancia es realizada para determinar cuantitativamente la corrosión y se realiza con una celda electroquímica conectada a un potenciostato para realizar un barrido de frecuencias y determinar la impedancia del material. Recordando que la impedancia es análoga a la resistencia eléctrica en corriente alterna, lo que físicamente nos indica la resistencia a la corriente eléctrica e iónica, por lo que se impide la corrosión, es decir a mayor impedancia menor corrosión y si la impedancia se mantiene constante en el tiempo, es un indicativo que el recubrimiento no se degrada y por tanto protege al sustrato de la corrosión.

En las Figuras 79-81 se presentan los gráficos de Nyquist (impedancia imaginaria versus impedancia real) y en la Tabla 13 se muestran los valores de los elementos eléctricos de los circuitos equivalentes para los recubrimientos híbridos.

En la Figura 79 se muestran los espectros EIS para el híbrido HREF (sin GO) con un espesor promedio de 22 micrómetros. La respuesta de impedancia en la medición de 0 horas estuvo dominada por la capacitancia y la resistencia del revestimiento para todas las frecuencias, con un componente resistivo de $1.5 \times 10^4 \Omega$. Con el aumento del tiempo (170 h), el valor de la resistencia disminuyó casi por completo a 221.1Ω , apareció un segundo semicírculo en el diagrama de Nyquist y los fenómenos de difusión se pueden observar gráficamente al final del segundo semicírculo (ver Tabla 13). En este punto, las propiedades anticorrosivas del recubrimiento HREF disminuyeron considerablemente atribuido a la mayor difusión dentro del recubrimiento en contacto con la interfase metálica, causando corrosión. Cuando el tiempo de inmersión alcanzó las 340 h, el comportamiento fue similar con la única diferencia de que la resistencia aumentó ligeramente (semicírculo más amplio) debido a la obstrucción de los poros y la formación de una capa protectora pasiva de aluminio.

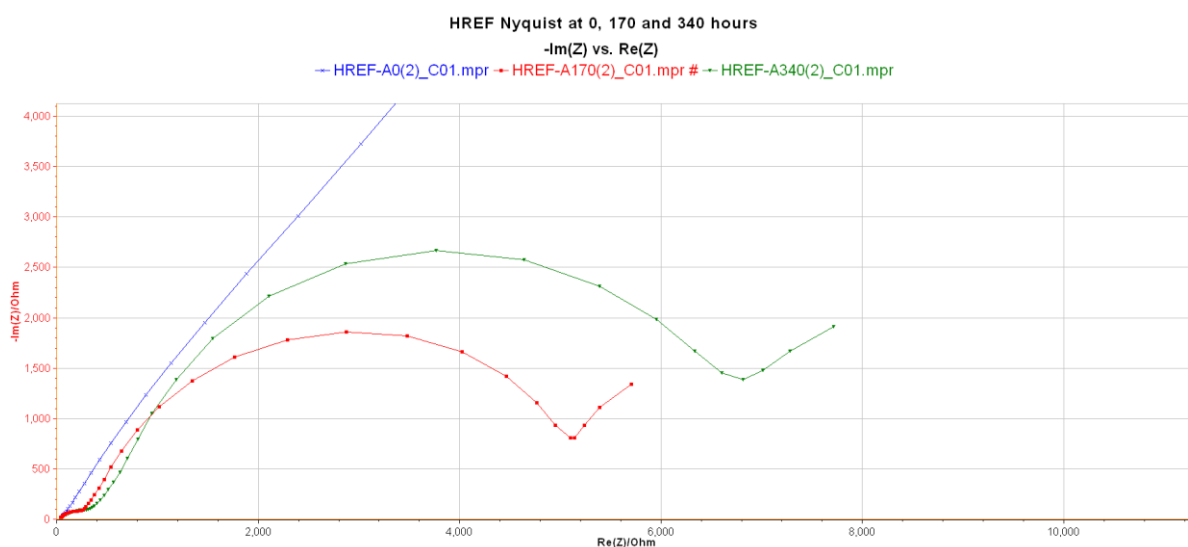


Figura 79. Espectros para el híbrido HREF en un diagrama de Nyquist. Tiempos: Azul=0 h; Rojo=170 h y Verde=340 h

Los espectros EIS de los recubrimientos HREF1 (0.1 % GO) y HREF5 (0.5 % GO) se presentan en las Figuras 80 y 81 respectivamente. Como se puede observar en ambas graficas, la resistencia inicial es de un orden de magnitud mayor a la resistencia del recubrimiento HREF sin GO, lo que indica que la presencia de SiO_2/GO mejora las propiedades de barrera. Luego de una inmersión de 170 h, la resistencia de los recubrimientos fue de $4.4592 \times 10^4 \Omega$ para HREF1 y 1.441×10^5 para HREF5, como se resume en la Tabla 13. Un segundo semicírculo comenzó a aparecer en la Figura 80, lo que indica que el revestimiento tenía una interacción de doble capa debido a que el revestimiento empezaba a humedecerse. Los espectros de la Figura 81 muestran los mejores resultados para un tiempo de inmersión de 340 h porque la curva ni siquiera tiende a formar un segundo semicírculo cerrado, estando en la primera etapa de degradación después de ese tiempo.

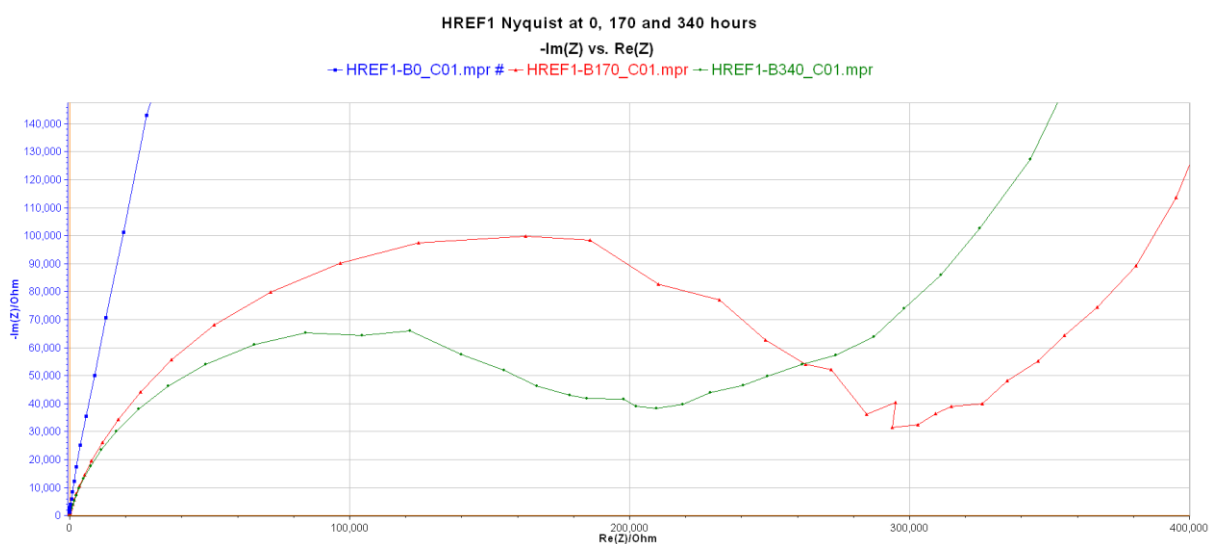


Figura 80. Espectros para el híbrido HREF1 en un diagrama de Nyquist. Tiempos: Azul=0 h; Rojo=170 h y Verde=340 h

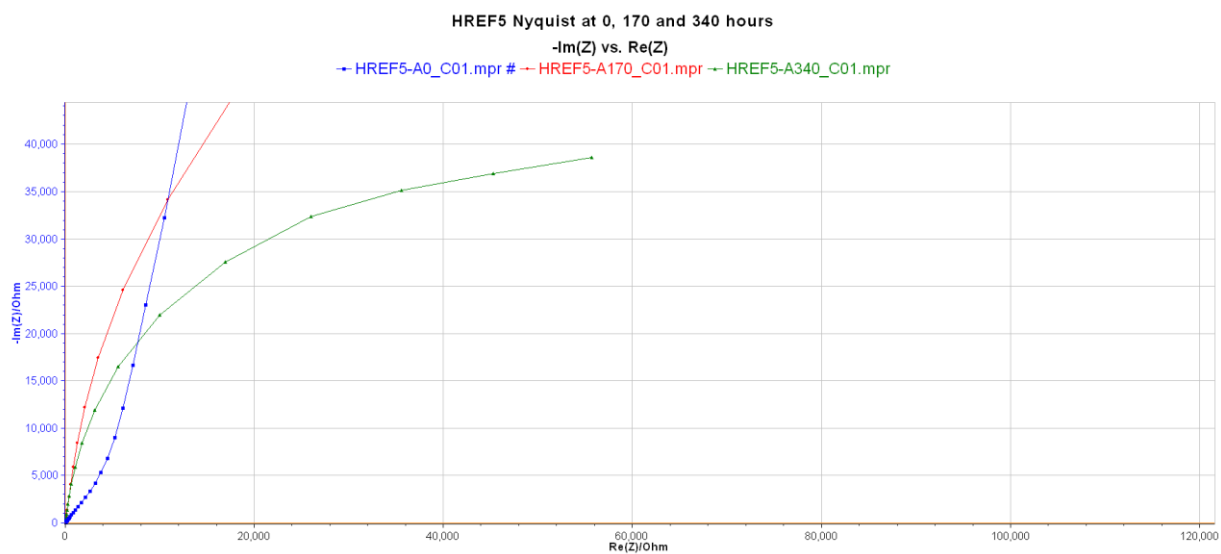


Figura 81. Espectros para el híbrido HREF5 en un diagrama de Nyquist. Tiempos: Azul=0 h; Rojo=170 h y Verde=340 h

De acuerdo con la teoría para modelar estas curvas de los diagramas Nyquist presentadas en el capítulo 5 sección 4.2.3, se muestran las relaciones de cada elemento con los diámetros modelados por las curvas mediante métodos numéricos realizados en el Software EC-Lab v11.41 por un método iterativo Simplex-Randomize.

Existe un espacio entre el eje “Y” y el punto inicial de todas las curvas, esa distancia representa la resistencia del electrolito utilizado. El diámetro del primer semicírculo en un gráfico Nyquist se relaciona con la resistencia del recubrimiento, y la formación de un segundo semicírculo indica que el recubrimiento empezó a filtrar iones debido a la porosidad o humedad presente. Por último, después del segundo semicírculo, existe una pendiente infinita que se relaciona con el efecto de difusión entre el electrolito, el recubrimiento y la interfase metálica.

Tabla 13. Resultados para los materiales híbridos respecto a su circuito equivalente para EIS y diagrama de los circuitos equivalentes.

Muestra		R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_c (F)	R_p (Ω)	Q_{dl} (F)	W ($\Omega^*s^{-1/2}$)	ΔR_{ct} (Ω)
HREF (sin óxido de grafeno)	0 h	88.66	1.5×10^4	0.6429×10^{-6}	-	-	-	1.4733×10^4
	170 h	47.34	221.1	0.381×10^{-6}	4346	40.77×10^{-6}	-	
	340 h	80.96	266.5	0.265×10^{-6}	4723	46.83×10^{-6}	659.4	
HREF1 (0.1 %w óxido de grafeno)	0 h	126.3	2.343×10^7	3.597×10^{-9}	-	-	-	2.339×10^7
	170 h	214	4.4592×10^4	2.644×10^{-9}	2.14×10^5	6.126×10^{-9}	-	
	340 h	227.3	3.912×10^4	2.9×10^{-9}	1.412×10^5	7.4×10^{-9}	7.07×10^4	
HREF5 (0.5 %w óxido de grafeno)	0 h	66.98	3.496×10^5	57.66×10^{-6}	-	-	-	284.02×10^3
	170 h	30.68	1.441×10^5	75.34×10^{-6}	-	-	-	
	340 h	28.54	6.558×10^4	71.98×10^{-6}	-	-	-	

Es importante resaltar los valores de los capacitores en todos los sistemas, pues un capacitor es un componente que tiene la capacidad de almacenar y liberar energía de acuerdo a la frecuencia y a la naturaleza bifásica de la corriente alterna. Por lo que la lectura de la capacitancia nos ayuda a entender el comportamiento del circuito a lo largo del barrido de frecuencias.

Los recubrimientos híbridos con GO presente muestran mejores propiedades de acuerdo a las gráficas EIS y los valores de los elementos de la Tabla 13, de acuerdo con los resultados de impedancia y corrosión acelerada. De este análisis se puede observar que el híbrido HREF1 posee una mayor resistividad eléctrica, mientras que el HREF5 es más anticorrosivo ya que no presentó degradación por intercambio electroquímico debido a poros.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica mediante los gráficos de Bode en las Figuras 82, 83 y 84.

Los diagramas de fase de Bode se utilizan como complemento para obtener más información sobre los espectros electroquímicos. El valor de la impedancia (Z) a bajas frecuencias mide la resistencia a la corrosión de los recubrimientos epoxi, donde un mayor valor refleja una mejor protección sobre el sustrato metálico. Este comportamiento se representa en los gráficos como el valor inicial de las líneas continuas (lado izquierdo) en las diferentes horas de inmersión (0, 170 y 340 horas).

Para analizar el valor de la impedancia en estos gráficos, se debe realizar una diferencia entre el valor inicial y final de Z respecto al tiempo, calculando ΔZ , entre mayor sea este valor, mayor es la degradación del recubrimiento permitiendo el paso de iones. En la Figura 82 el gráfico de Bode-Fase para HREF, el valor inicial de Z comienza en 5.6 para 0 horas y decae hasta 3.9 para 340 horas, dando un $\Delta Z=1.7$. En la Figura 83 para HREF1, el valor inicial de Z es de 7.4 y decae hasta 5.6 después de una inmersión de 340 horas, con un $\Delta Z= 1.8$. Por último, en la Figura 84 para HREF5 el valor inicial de Z es de 5.4 y solo decae hasta 4.9, obteniendo un $\Delta Z=0.5$ lo que indica una mejor protección contra la corrosión y una señal de menor degradación o humectación del recubrimiento, con respecto a los híbridos HREF y HREF1 (Figuras 82 y 83 respectivamente).

Los diagramas de ángulo de fase también evalúan la resistencia a la corrosión. La región de alta frecuencia (eje derecho) indica la degradación del recubrimiento con la variación de valores de ángulos negativos de -90° a 0° .

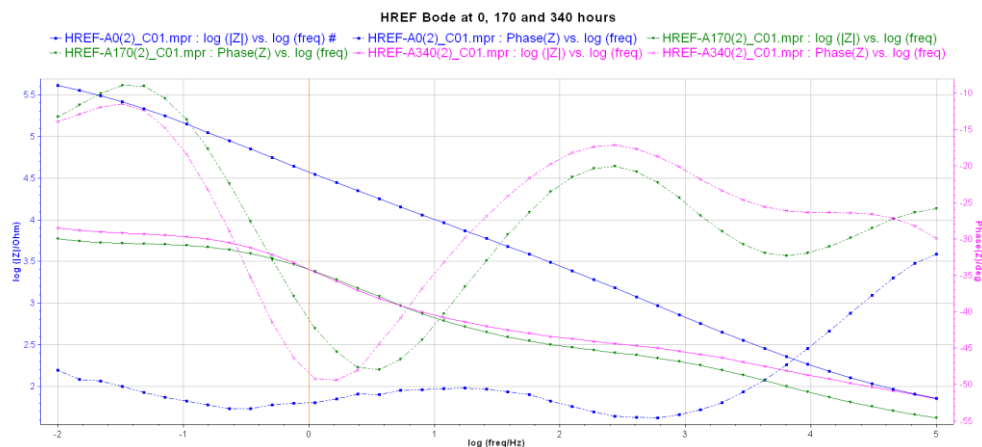


Figura 82. Espectros para el híbrido HREF en un diagrama de Bode-Fase. Tiempos: Azul=0 h; Verde=170 h y Rosa=340 h

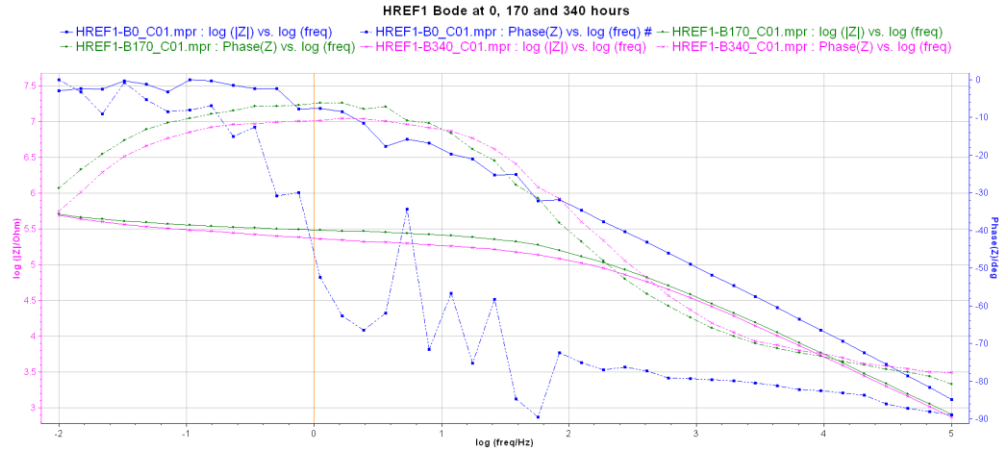


Figura 83. Espectros para el híbrido HREF1 en un diagrama de Bode-Fase. Tiempos: Azul=0 h; Verde=170 h y Rosa=340 h

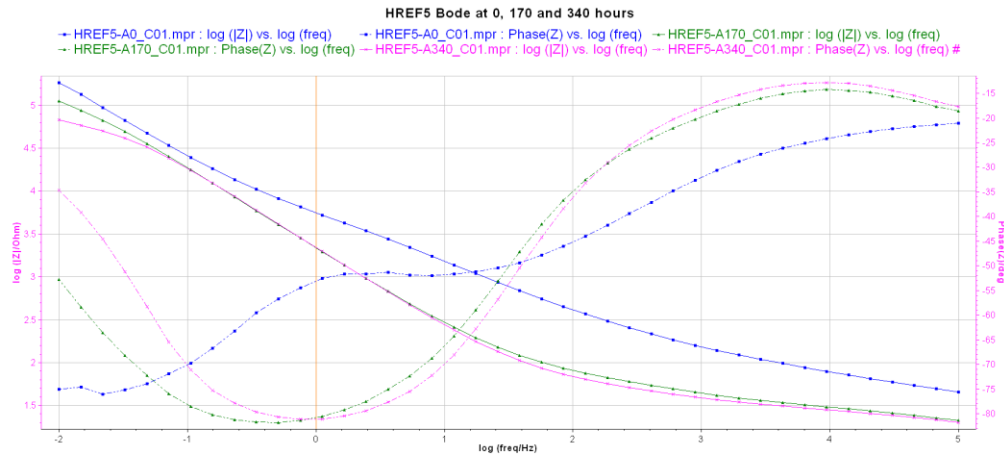


Figura 84. Espectros para el híbrido HREF5 en un diagrama de Bode-Fase. Tiempos: Azul=0 h; Verde=170 h y Rosa=340 h

Del análisis de resistencia a la corrosión podemos decir que los recubrimientos protegen al sustrato, y analizando el conjunto de estos tres gráficos, se observan mejores resultados para el recubrimiento HREF5 que se mantiene con un menor cambio de la impedancia en función del tiempo de interacción con un medio corrosivo.

De manera general, observamos de los resultados de corrosión acelerada y EIS que los recubrimientos modificados con GO tienen mayor resistencia a medios corrosivos, es decir presentan mayor protección al sustrato de Al 6061-T6, siendo el HREF5 quien presenta una mejora en sus propiedades mecánicas y anticorrosivas.

6.2.2.4 Resistencia a los solventes

La resistencia a los solventes aeronáuticos de acuerdo con las pruebas indicadas en los apartados 3.8.3 y 3.8.4 de la referencia MIL-PRF-23377J [60] debe probarse con diferentes solventes del sector.

Criterios para la evaluación de todos los ensayos.

Las pruebas se realizan frotando un paño de algodón humedecido con el solvente respectivo. El número de veces que se frote el sustrato depende del tipo de solvente. Después de cuatro horas, se elimina cualquier rastro del fluido respectivo, se debe observar que los recubrimientos no exhiban ningún ablandamiento, formación de ampollas, pérdida de adhesión, ni ninguna otra deficiencia en el revestimiento. La decoloración de los recubrimientos es aceptable y no debe ser motivo de rechazo.

Acetona

Con un paño humedecido con acetona se frotran 80 pasadas (40 frotaciones adelante y atrás). Los recubrimientos resistieron las 80 pasadas y no se visualizan zonas del sustrato metálico sin recubrimiento en ningún momento. Después de 4 horas, no presenta ningún cambio ni desprendimiento.

Líquido sintético hidráulico

En esta prueba se humedece el paño con “Skydrol” que es un líquido hidráulico comercial. Los recubrimientos curados se frotran 150 pasadas (75 frotaciones adelante y atrás). No se observa el sustrato metálico ni presenta ablandamiento ni ampollamiento.

Líquido combustible

Los recubrimientos curados se frotran 50 pasadas (25 frotaciones adelante y atrás) con un paño humedecido con líquido combustible Queroseno. El trapo queda manchado con la misma coloración del recubrimiento, pero no se observa ni el sustrato metálico ni ningún otro defecto que sea motivo de rechazo.

6.2.3 Caracterización antihielo

6.2.3.1 *Ángulo de contacto*

La propiedad de antihielo de los recubrimientos sobre sustratos de aluminio se mide con el grado de hidrofobicidad, y esto se realiza con la medición del ángulo de contacto.

El recubrimiento de solo resina epóxica (RE) obteniendo un ángulo de contacto promedio de 58.07° mientras que la resina epóxica funcionalizada (REF) obtiene un ángulo de 56.15°. Para los recubrimientos híbridos HREF, HREF1 y HREF5 se obtienen 58.67°, 60.23° y 66.31° respectivamente. Ver Tablas 16-18.

El perfil de hidrofobicidad para cada uno de los recubrimientos se muestra de la Tabla 14 a la Tabla 18 y se mide con el ángulo de contacto de una gota (1 µl) sobre el sustrato y promediando

las mediciones, el error de la medición se establece con la desviación estándar de los datos obtenidos. Para este análisis se fotografiaron las gotas de agua sobre los sustratos y se procesaron digitalmente en computadora mediante los softwares Image-J y Matlab para la determinación del ángulo de contacto. Todos los recubrimientos fueron evaluados por triplicado en cada punto señalado en la fotografía del sustrato correspondiente.

Cabe señalar que en esta medición se comparan los recubrimientos con RE, REF, HREF, HREF1 y HREF5. Se usaron los recubrimientos RE y REF para comparar los resultados de hidrofobicidad.

Tabla 14. Mediciones de ángulo de contacto para resina epóxica (RE) con un promedio y desviación estándar.

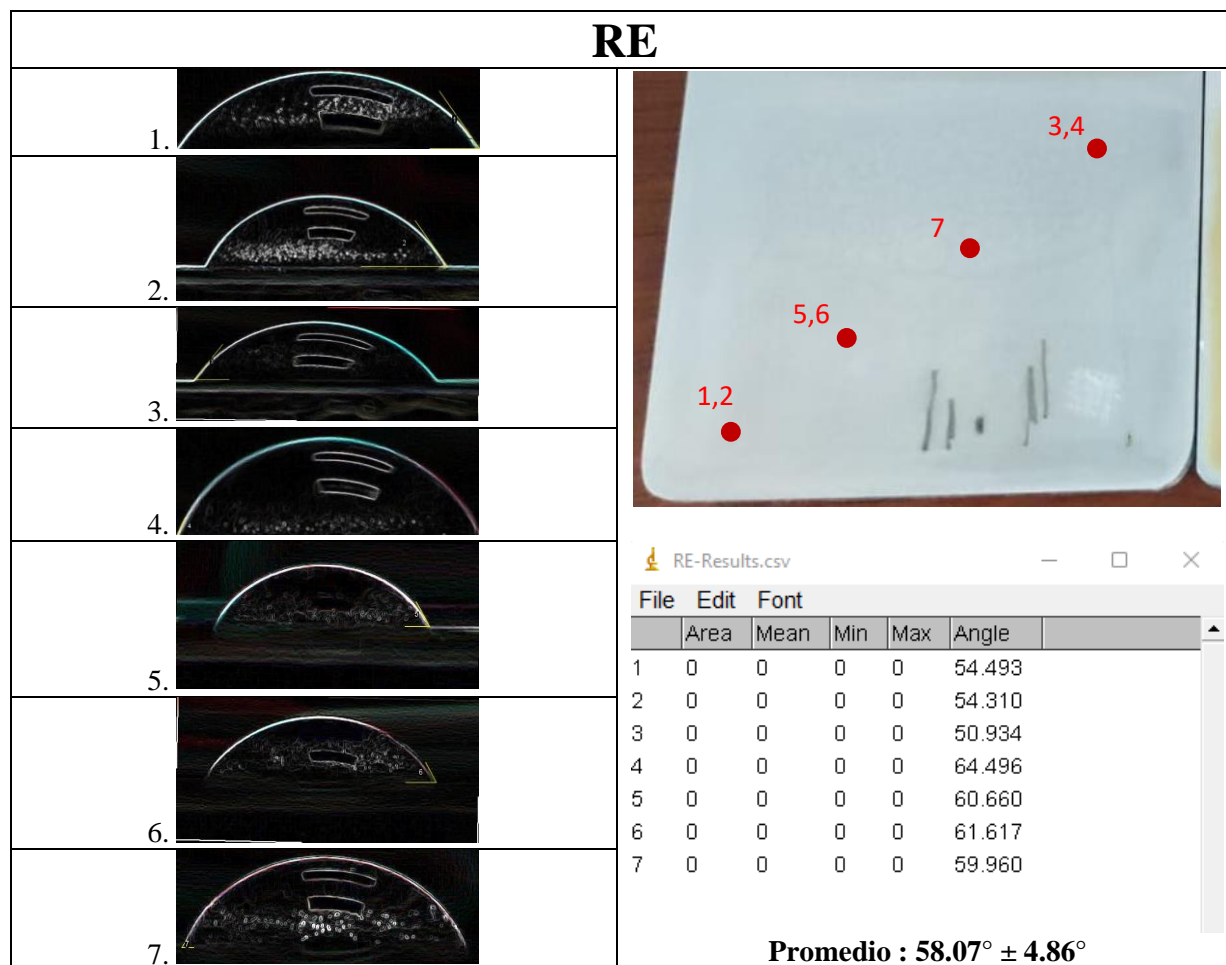


Tabla 15. Mediciones de ángulo de contacto para resina epóxica funcionalizada (REF) con un promedio y desviación estándar.

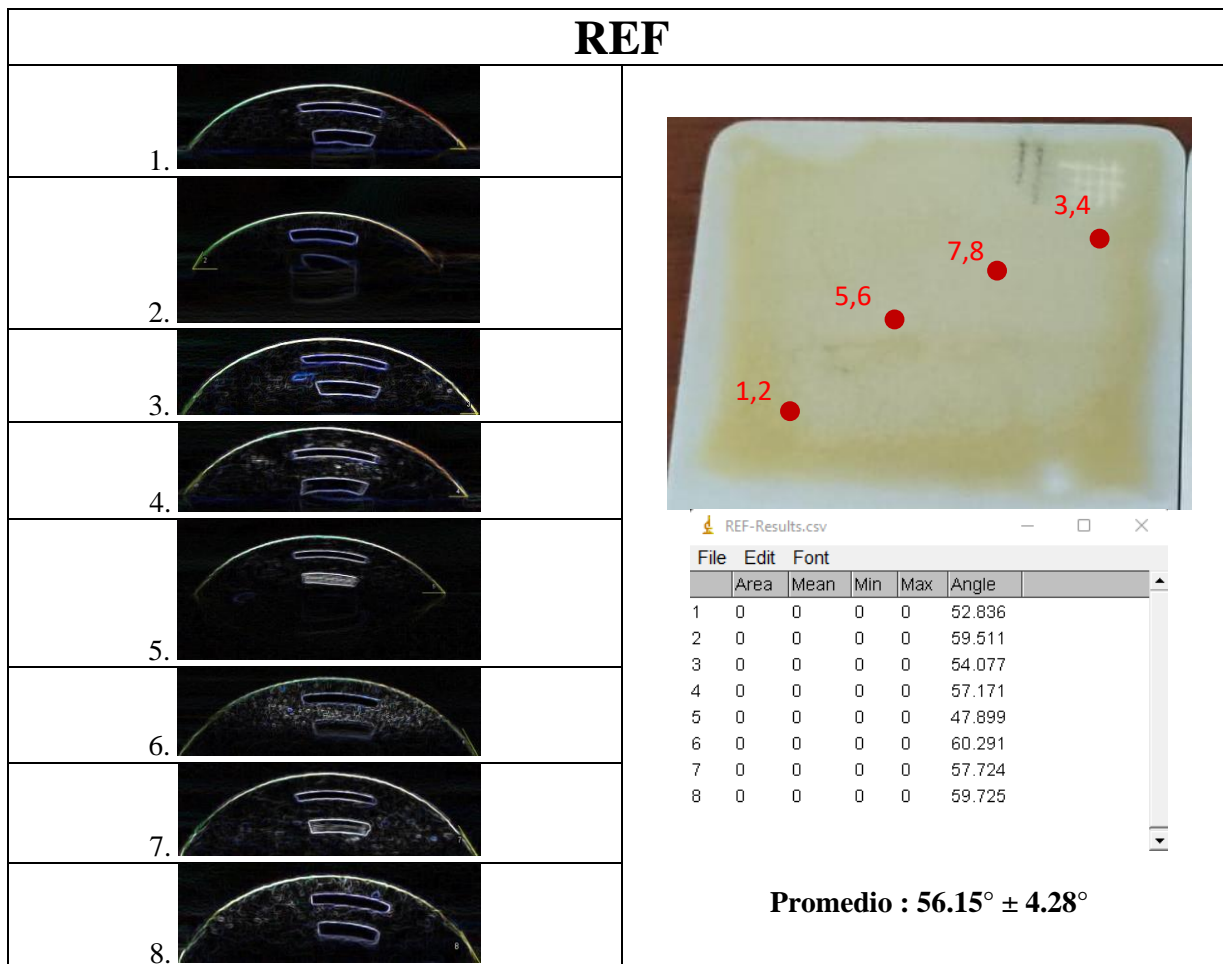


Tabla 16. Mediciones de ángulo de contacto de híbrido de resina epóxica funcionalizada sin GO (HREF) con promedio y desviación estándar.

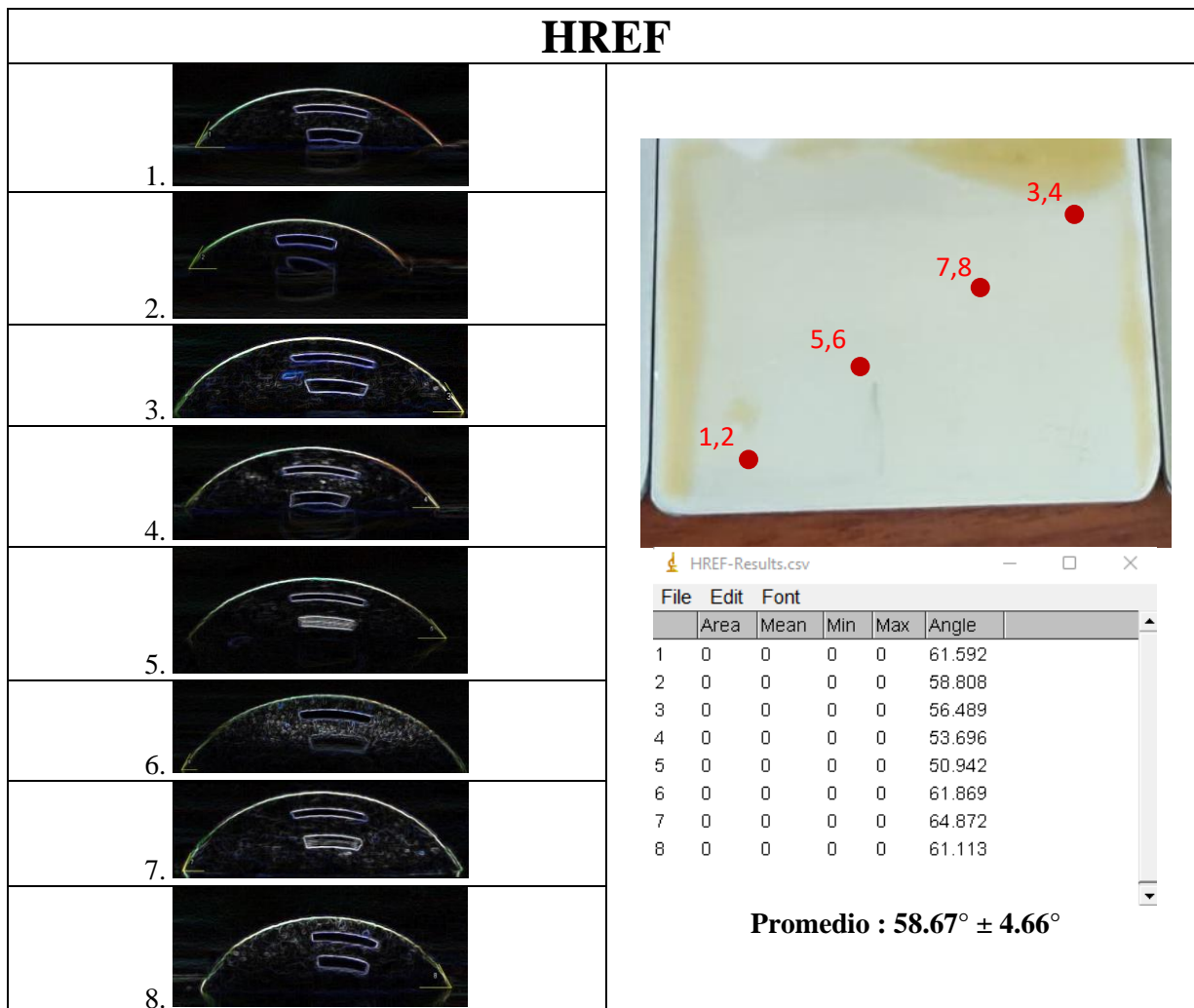


Tabla 17. Mediciones de ángulo de contacto de híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.1 % de GO (HREF1) con promedio y desviación estándar.

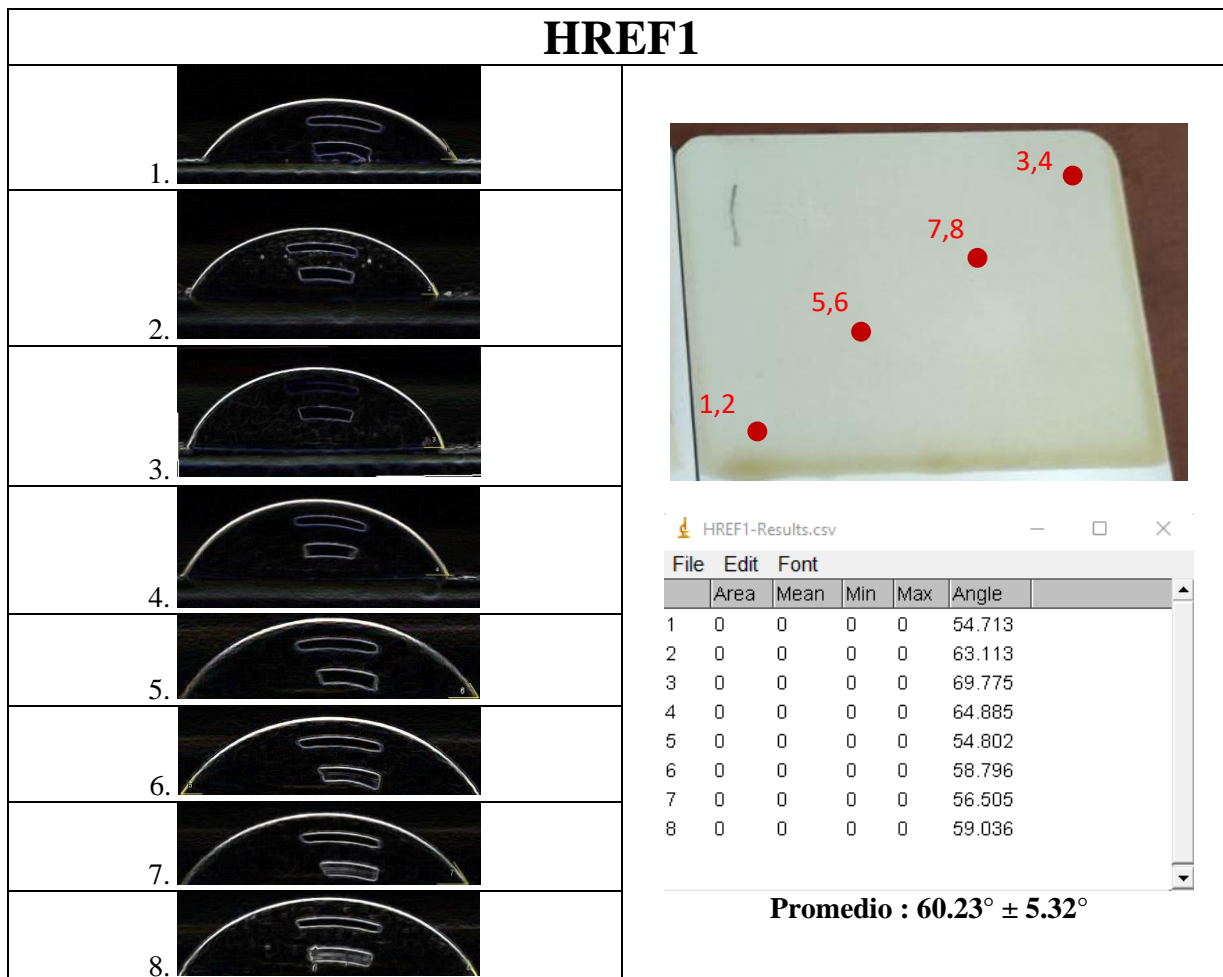
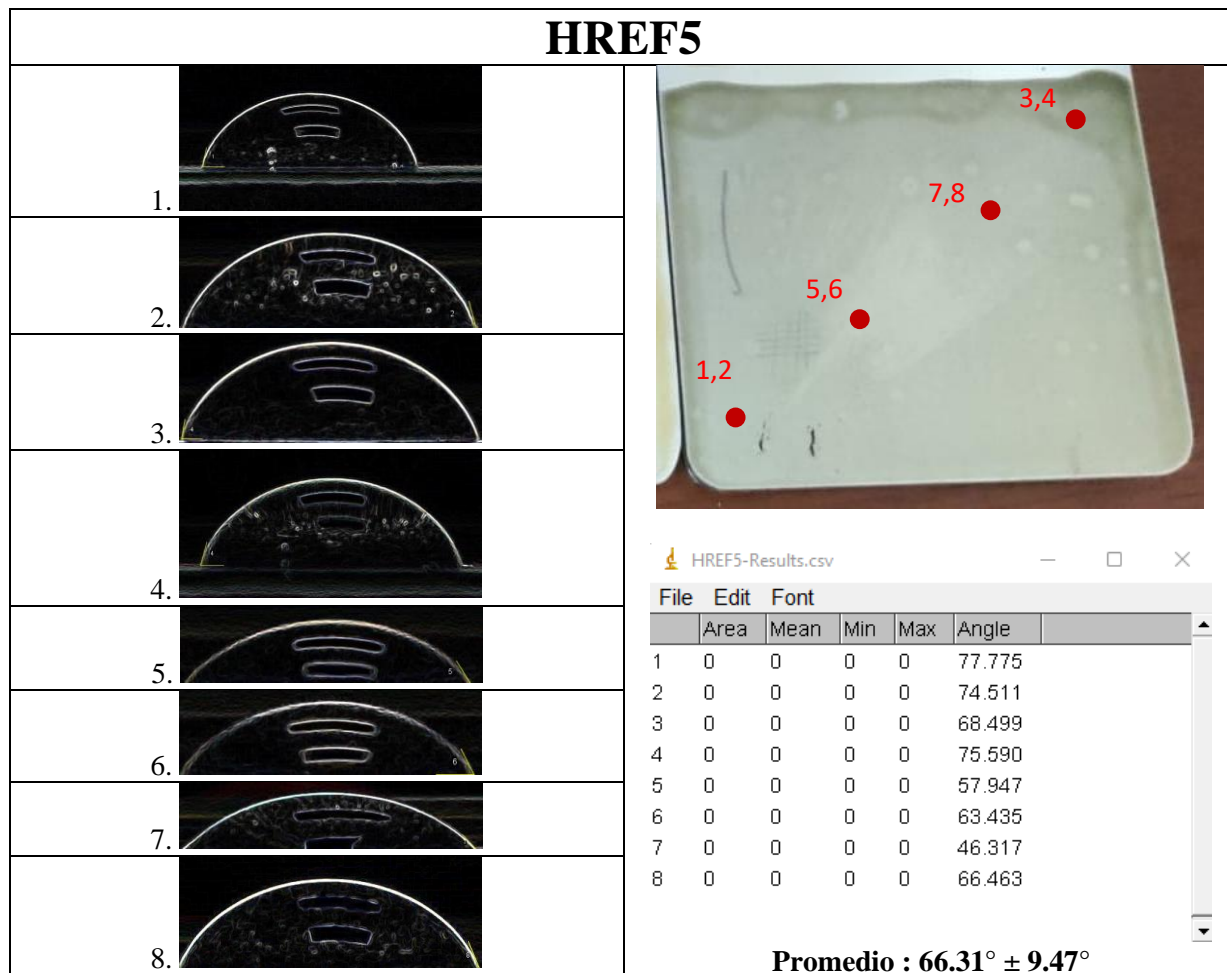


Tabla 18. Mediciones de ángulo de contacto de híbrido de resina epóxica funcionalizada con 0.5 % de GO (HREF5) con promedio y desviación estándar.



De los resultados obtenidos para el ángulo de contacto, se observa que ningún recubrimiento obtuvo un valor promedio mayor a 70° que es un valor mínimo para considerarse hidrofóbico. Sin embargo, los híbridos con presencia de GO están arriba de 60°. Indicando que la adición de GO ayuda a aumentar el ángulo de contacto con el agua desde 58.07° (resina epoxica) hasta 60.23° para HREF1 y 66.31° para HREF5, siendo este último quien tiene mayor carácter hidrofóbico. Sin embargo, para que los materiales tengan un carácter antihielo, deben presentar un ángulo de contacto mayor a 110° para evitar la formación de hielo en la superficie. El ángulo de contacto para todos los recubrimientos fue menor a 70°, lo cual nos indica no tener una apropiada hidrofobicidad. Se recomienda aumentar la concentración del grupo funcional (C=O), o incluso proponer el uso de otro compuesto para la funcionalización de la resina epóxica. También puede modificarse la cantidad de GO, dado que el híbrido HREF5 presentó un mayor ángulo de contacto, y tiene un mayor contenido de GO en su superficie.

Capítulo 7

7. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos híbridos partículas de sílice mediante el proceso sol-gel y modificados con diferentes concentraciones de óxido de grafeno (GO). Los recubrimientos fueron caracterizados para determinar sus propiedades de protección a la corrosión y mecánicas como adhesión, abrasión y dureza. Los resultados muestran que los recubrimientos con óxido de grafeno poseen mejor resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas respecto al híbridos sin GO. De manera específica se resume que:

1. La funcionalización con ácido abiético de la RE se observa mediante técnicas espectroscópicas de Raman y FT-IR identificando el grupo funcional carboxilo. Sin embargo, la concentración de ácido abiético podría ser recalculada para obtener un material más hidrofóbico. También, existen diferencias perceptibles al añadir el óxido de grafeno, indicativos que las partículas de sílice están decoradas con las láminas de óxido de grafeno.
2. Los materiales presentan partículas de sílice uniformemente distribuidas en la matriz polimérica lo que permite que los recubrimientos sean semitransparentes. Los recubrimientos híbridos con GO, HREF1 y HREF5, presentan nano y microláminas de GO decoradas con las partículas de sílice. En general todos los materiales preparados son homogéneos, lo que otorga semitransparencia y evita aglomeraciones que pueden perjudicar el proceso de recubrimiento y sus propiedades químico-mecánico-corrosivas. La morfología laminada y decorada del GO inmersas en el material, permite mejorar sus propiedades mecánicas y anticorrosivas.
3. La incorporación de óxido de grafeno en el recubrimiento HREF5 presenta una mejora considerable en las propiedades mecánicas. Se incrementó la adherencia para los materiales con GO entre un 15 % y un 35 % con respecto al híbrido sin GO. Así mismo, para los materiales HREF1 y HREF5 la dureza se incrementa un 10 % y un 15 % respectivamente. La resistencia a la abrasión aumenta ya que el índice de desgaste decrece un 29.14 % para el HREF5 y un 25.2 % para el HREF1 tomando como 100 % el HREF. Esta mejora de las propiedades mecánicas se atribuyen a la combinación de las buenas propiedades mecánicas y tribológicas del GO y a la correcta homogeneidad del SiO₂ en los materiales.
4. En general, los recubrimientos presentan buena resistencia a la corrosión acelerada soportando 500 horas en la prueba de cámara de niebla salina, siendo el recubrimiento HREF5 el que presenta mayor resistencia al obtener una clasificación con menor daño en cantidad, tamaño y cambio del sustrato de 1S2(2) muy superior a las obtenidas por HREF y HREF1, con 3S5(4) y 2S2(2) respectivamente. Por otra parte, del ensayo de protección anticorrosiva por inmersión salina de larga duración podemos concluir que

aún teniendo defectos artificiales como las rejillas de rayado de 2 mm, los tres recubrimientos cumplen su función protectora sin defectos corrosivos, sin embargo existe corrosión penetrando por las aristas de las probetas.

5. El desgaste del recubrimiento en presencia de un electrolito corrosivo en EIS es menor para los recubrimientos con presencia de GO. Esta característica se puede observar en el cambio de la resistencia eléctrica que presentan los materiales al inicio y al final del ensayo, calculados por una aproximación a un circuito equivalente. Para HREF5 se obtuvo el menor valor de esta adiferencia con $284.02 \times 10^3 \Omega$ y la diferencia para el HREF1 es de $2.339 \times 10^7 \Omega$ (que a se ve incrementada también por su alta resistencia inicial de $2.343 \times 10^7 \Omega$), ambos valores indican un menor desgaste ocasionado por el ambiente corrosivo. En cuanto a la resistencia química, los tres recubrimientos poseen resistencia a los solventes de acetona, fluido hidráulico y combustible sin presentar ningun defecto y cabe destacar que ninguno se delaminó con el proceso de frotado descubriendo el sustrato.
6. En general los materiales no son hidrofóbicos dado que el ángulo de contacto para los recubrimientos fue menor a 70° . Sin embargo, los materiales HREF1 y HREF5 si presentan un aumento de $6^\circ \pm 3^\circ$ en el ángulo de contacto debido a la incorporación de óxido de grafeno. Por lo tanto es necesario recalcular la concentración de ácido abiético para obtener un material hidrofóbico.

Capítulo 8

8. Recomendaciones y trabajos futuros

Las presentes recomendaciones se plantean para atender cuestiones y futuras hipótesis que fueron surgiendo en el desarrollo del proyecto y que de cierta manera no pudieron ser realizadas por los alcances del mismo.

1. Recalcular una concentración estequiométrica de ácido abiético mediante una cinética de reacción, para presentar propiedades hidrofóbicas y de funcionalización sin comprometer la velocidad de curado y manejo del material. Así como obtener la concentración óptima de GO sin alterar las propiedades químico-mecánico-corrosivo obtenidas en este trabajo.
2. Debido a que los híbridos preparados mostraron cierta adherencia con otros materiales (vidrio, metales, madera), se propone realizar pruebas pertinentes para su aplicación como adhesivos.
3. Es necesario caracterizar los materiales mediante un minucioso estudio por RMN, para verificar la estructura química de los materiales y comprobar el decorado de las láminas.
4. Pruebas en sitio, sobre fuselaje con ensayo en tunel de viento o pruebas de vuelo.

Capítulo 9

9. Referencias

- [1] E. Howell, "Virgin Galactic pushes 1st planned commercial passenger flight to 2023," *Space*, 06 Mayo 2022.
- [2] NASA, "Fact sheets NASA," Agosto 1996. [Online]. Available: <https://www.nasa.gov/centers/langley/news/factsheets/Design-Spaceship.html#:~:text=A%20spaceship%20is%20designed%20to,Earth%20by%20a%20launch%20vehicle..> [Accessed 2022].
- [3] M. Zheludkevich, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 5099-5011, 2005.
- [4] K. Aainsqatsi, "Wikibooks," 2008. [Online]. Available: https://es.wikibooks.org/wiki/Archivo:Turbofan_operation_lbp.svg. [Accessed 2022].
- [5] F. A. Administration, Advisory Circular No 91-74B: Flight in Icing Conditions., U.S: U.S. Department of Transportation, 2015.
- [6] NASA, "Icing Research Tunnel," NASA Glenn Research Center, Nov 2018. [Online]. Available: <https://www1.grc.nasa.gov/facilities/irt/>.
- [7] G. Hernandez-Padrón, "Design of Hybrid Coatings by Sol-Gel Process: An Alternative for Aerospace Use in Mexico," in *Space Fostering Latin American Societies*, Springer, 2022, pp. 65-83.
- [8] M. Escola, C. Moina, A. Niño and G. Ybarra, "The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy.," *Polymer Testing*, vol. 24, pp. 572-575, 2005.
- [9] M. Ponce, Tesis de Maestría: Determinación del deterioro del sistema acero 1010-pintura (base polvo epóxica, polvo poliuretano y resinas acrílicas), México: Facultad de Química, UNAM, 2007.
- [10] J. Fan-Long, L. Xiang and P. Soo-Jin, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1-11, 2015.
- [11] R. Domínguez, Tesis de Licenciatura: Recubrimientos anticorrosivos en contacto con alimentos., México: Facultad de Química, UNAM, 2001.
- [12] M. Ghaemy and A. Hassanpour-Shahriari, "Study of the cure reaction of DGBA/ABS blend in the presence of aromatic diamine.," *Iranian Polymer Journal*, vol. 17, pp. 395-405, 2008.
- [13] M. T. Ramirez-Palma, R. Huirache-Acuña, G. Espinosa-Acosta and G. Hernández-Padron, "Estado del arte del proceso sol-gel en México," *Ciencia Ergo Sum*, vol. 17, pp. 183-188, 2010.
- [14] H. Zou, W. Shishan and S. Jian, "Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications.," *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 3893-3957, 2008.
- [15] H. Schmidt, *Journal Non-Crystalline Solids*, vol. 73, p. 681, 1985.
- [16] L. Mascia, *Trends Polymer Science*, vol. 3, p. 31, 1995.
- [17] R. Nass, E. Arpac, W. Glaubitt and H. Schmidt, *Journal Non-Crystalline Solids*, vol. 121, p. 370, 1990.

- [18] M. Aegerter, M. Menning, P. Muller and H. Schmidt, *Verre*, vol. 6, p. 30, 2000.
- [19] D. Morales-Acosta, Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de materiales híbridos versátiles PMMA-SiO₂ para el desarrollo de recubrimientos, México: CIDETEQ, 2007.
- [20] U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, "Hybrid inorganic-organic materials by Sol-Gel processing of organofunctional metal alkoxides," *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 2010-2027, 1995.
- [21] J. Wen, B. Dhandapani, S. Oyama and G. Wilkes, "ChemInform Abstract: Preparation of Highly Porous Silica Gel from Poly(tetramethylene oxide) /Silica Hybrids," *ChemInform*, vol. 28, 2010.
- [22] C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [23] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov and e. al., "Two dimensional atomic crystals.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.*, vol. 102, 2005.
- [24] K. Novoselov, A. Geim, S. Morosov, D. Z. Y. Jiang, S. Dubonos and e. al., "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [25] A. Ji-Eun and G. J. Young, "Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films," *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 1322-1330, 2013.
- [26] S. Prolongo, R. Moriche, A. Jimenez-Suarez, M. Sánchez and A. Ureña, "Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins," *European Polymers*, vol. 61, pp. 206-214, 2014.
- [27] H. Chu, Z. Zhang, Y. Liu and J. Leng, "Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing.," *Carbon*, vol. 66, pp. 154-163, 2014.
- [28] L. A. Ayala Fonseca, Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados basados en Grafeno y TiO₂. Tesis Licenciatura, Querétaro: UNAM, 2018.
- [29] R. Ramachandran, M. Kozhukhova, K. Sobolev and M. Nosonovsky, "Anti-icing superhydrophobic surfaces: controlling entropic molecular interactions to design novel icephobic concrete," *Entropy*, vol. 18, pp. 132-158, 2016.
- [30] A. G. Kraj and E. L. Bibeau, "Phases of icing on wind turbine blades characterized by ice accumulation," *Renewable Energy*, vol. 35, pp. 966-972, 2010.
- [31] E. Durning, Corrosion Atlas, Países Bajos: Elsevier, 1997.
- [32] M. Fontana, Corrosion Engineering, Estados Unidos: McGraw-Hill Book Company, 1985.
- [33] R. Orozco, E. Martínez, R. Galván, J. L. Martínez and I. Fernández, "Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico.," *La ciencia y el Hombre*, vol. 20, no. 2, 2007.
- [34] T. Raju, Y. Ding, Y. He, M. Paula, W. Yang, C. Tibor and T. Sabu, "Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber," *Polymer*, vol. 49, pp. 278-294, 2008.
- [35] V. Shukla, "Flow modified epoxy resin: the complete solution of aerosol in 2-pack epoxy adhesive.," *Pigments & Resin Technology*, vol. 35, pp. 353-357, 2006.
- [36] M. Sánchez-Soto, P. Pages, T. Lacorte, K. Briceño and F. Carrasco, "Curing FTIR study and mechanical characterization of glass bead filled trifunctional epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 1974-1985, 2007.
- [37] S. Chen, Y. Bo, Z. Shuxue and W. Limin, "Preparation and characterization of scratch and mar resistant waterborne epoxy/silica nanocomposite clearcoat.," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 3634-3639, 2009.

- [38] J. L. Gómez-Magallón, J. A. Menchaca-Rivera, J. Pineda-Piñon, L. M. Avilés-Arellano, G. A. García and J. F. Pérez-Robles, "Improvement of the anticorrosive and thermal properties of an Epoxy-SiO₂ coating due to the presence of silicon nitride," *Progress in Organic Coatings*, vol. 147, p. 105735, 2020.
- [39] D. Shuwang, L. Meishuan, Z. Ming and Z. Yanchun, "Resistance of polyimide/silica hybrid films to atomic oxygen attack," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 6671-6677, 2006.
- [40] A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh and E. Ghasemi, "Effects of surface morphology and treatment of iron oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating," *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, pp. 10-20, 2016.
- [41] Z. Jin, C. Narh, P. Lv, C. Yibing, Z. Huimin, H. Xuebin and W. Qufu, "Preparation of novel form-stable composite phase change materials with porous silica nanofibrous mats for thermal storage/retrieval," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 570, pp. 1-10, 2019.
- [42] X. Chen, S. Wen, T. Feng and X. Yuan, "High solids organic-inorganic hybrid coatings based on silicone-epoxy-silica coating with improved anticorrosion performance for AA2024 protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 139, p. 105374, 2020.
- [43] G. Si-Yao, L. Hui-Hua, T. Zhe, C. Ji-Zhou, Z. Lihai and R. Jie, "Impermeability and interfacial bonding strength of TiO₂-graphene modified epoxy resin coated OPC concrete," *Progress in organic coatings*, vol. 151, p. 106029, 2021.
- [44] B. Reyes-Tesillo, Desarrollo de un recubrimiento híbrido vía sol-gel con posible uso aeroespacial. Tesis de Maestría, México: UNAM, 2020.
- [45] C. Rubio-Ruiz, Desarrollo de recubrimientos nanohíbridos con matriz de polímeros reciclados para aplicaciones aeroespaciales, México: UNAM, 2021.
- [46] V. Hejazi, K. Sobolev and M. Nosonovsky, "From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2194, 2013.
- [47] ASTM, *D3363-20, Standard test method for film hardness by pencil test*, Estados Unidos, 2020.
- [48] ASTM, *D4060-19, Standard test method for abrasion resistance of organic coatings by Taber abraser*, 2019.
- [49] ASTM, *D3359-17, Standard test method for measuring adhesion by tape test*, Estados Unidos, 2017.
- [50] ASTM, *B117-19, Standard practice for salt spray (fog) apparatus.*, Estados Unidos, 2019.
- [51] L. A. Ayala-Fonseca, E. J.-C. Amieva, C. Rodriguez-Gonzalez, C. Angeles-Chavez, E. De la Rosa, V. M. Castaño and P. Salas, "Enhanced Raman Effect of Solvothermal Synthesized Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide Nanocomposites," *ChemistrySelect*, vol. 5, pp. 3789-3797, 2020.
- [52] M. Ramirez-Palma, Evaluación anticorrosiva de materiales híbridos preparados vía sol-gel, México: PCEIM, UNAM, 2010.
- [53] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter and B. Voit, "Epoxy Resins," in *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer, 2015, pp. 318-322.
- [54] L. Hench and J. West, "The sol-gel process," *American Chemical Society*, vol. 90, no. 1, pp. 33-72, 1990.
- [55] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011.
- [56] M. Toledo, "Biblioteca - Técnicas de Calorimetria," [Online]. Available: https://www.mt.com/int/es/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html. [Accessed 2022].
- [57] W. Hummers and R. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, p. 1339, 1958.

-
- [58] ASTM, *D2369-20, Standard test method for volatile content of coatings*, Estados Unidos, 2020.
- [59] ASTM, *D 2197-16, Standard test method for adhesion of organic coatings by scrape adhesion*, Estados Unidos, 2016.
- [60] Military, *MIL-PRF-23377J, Epoxy primer tests and conformities.*, Estados Unidos, 2015.
- [61] C. Pin-Hsuan, S. Min-Chun, J. Pei-Di and e. al., "Graphene sponge as an efficient and recyclable oil absorbent," *AIP Conference Proceedings*, no. 1877, 2017.
- [62] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny and M. Setkiewicz, "Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors," *Sensors MDPI*, vol. 16, no. 103, 2016.
- [63] W. Araki and T. Adachi, "Viscoelasticity of epoxy resin/silica hybrid material prepared via sol-gel process: Considered in terms of morphology.," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 1, pp. 253-261, 2008.
- [64] R. Wang, D. Zhuo, W. Zixiang, L. Wu, X. Cheng, Y. Zhou, J. Wang and B. Xuan, "A novel nanosilica/graphene oxide hybrid and its flame retarding epoxy resin with simultaneously improved mechanical, thermal conductivity, and dielectric properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 9826-9836, 2015.
- [65] Y. Garro, Tesis Doctoral: Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de nuevos compuestos farmacéuticos sólidos, Córdoba: Universidad de Córdoba, 2011.
- [66] ISO, *4628, Paints and varnishes — evaluation of degradation of coatings — designation of quantity*, 2019.

Capítulo 9

9. Anexos y apéndices.

9.1 Anexo 1. Cálculos estequiométricos Amina-Endurecedor HD-307

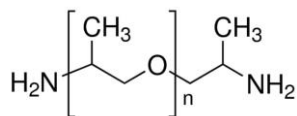


Figura 85. Molécula de polioxipropilendiamina

Una unidad de resina epóxica proveniente de DGEBA tiene 21 átomos de carbono, 24 átomos de hidrógeno y 4 átomos de oxígeno. Entonces la masa de la unidad epoxi es:

$$m_1 = 21(12) + 24(1) + 4(16) = 340 \frac{g}{mol} \quad \text{Ecuación 7}$$

En la molécula de la unidad de epoxi existen dos grupos epoxi, uno en cada extremo, entonces el peso equivalente es:

$$m_{1q} = \frac{340}{2} = 170 \frac{g}{mol} \quad \text{Ecuación 8}$$

El endurecedor HD-307 es polioxipropilendiamina, la cual en su unidad tiene 2 átomos de nitrógeno y 5 átomos de hidrógeno y 1 átomo de carbono. La masa para HD-307 de los sitios activos es:

$$m_2 = 2(14) + 5(1) + 1(12) = 45 \frac{g}{mol} \quad \text{Ecuación 9}$$

Existen 4 hidrógenos disponibles en la molécula de amina. El valor del peso molecular entre el número de hidrógenos disponibles es:

$$m_3 = \frac{45}{4} = 11.25 \frac{g}{mol} \quad \text{Ecuación 10}$$

Y calculando la relación en 100g de resina, entonces:

$$\% = \frac{11.25}{170} \times 100 = 6.6 \% \rightarrow 6.6g \quad \text{Ecuación 11}$$

Esto si fuera una concentración pura de amina. Sin embargo, en la SDS se especifica un 40 %, por lo que, realizando el cálculo, **corresponde a 15g de HD-307.**

Tabla 19. composición química de acuerdo con la SDS del endurecedor HD-307.

Sección II. Información sobre los ingredientes peligrosos		
Nombre	# CAS	% en peso
Fenoles Alquilados	84852-15-3	60 – 70
Polioxipropilendiamina	9046-10-0	30 – 40

9.2 Anexo 2. Productos de Investigación

Participación en el 1er Congreso Estatal Queretano de Materiales 2022

Presentación oral ganadora del 1er Lugar en el Simposio Multidisciplinario de Materiales.

UN COMPOSITO HÍBRIDO COMO PROPUESTA PARA RECUBRIMIENTOS DE
FUSELAJES

López-Campos Jevet Emiliano Damixi¹, Hernández-Padrón Genoveva²

¹*PCEIM, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, jevet.lopez@gmail.com*

²*Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada*

El avance de los materiales usados en el sector aeroespacial ha crecido de manera exponencial en la última década, permitiendo el desarrollo continuo de materiales innovadores. En el presente trabajo, se propone una alternativa a los recubrimientos que se usan actualmente en los fuselajes aeronáuticos, los cuales se dividen en dos. Por un lado, tenemos los recubrimientos con cromatos que su uso en la actualidad está en declive debido a la contaminación generada y sin embargo aun utilizada en países de producción como México. Y por otra parte existen los recubrimientos híbridos que aprovechan las propiedades de partículas inorgánicas en una matriz polimérica, los cuales están teniendo un gran impacto en el sector. El material propuesto es una mejora a los recubrimientos híbridos existentes incorporando partículas de sílice y nano láminas de óxido de grafeno, vía sol-gel, a una matriz epóxica funcionalizada para crear interacciones entre los grupos funcionales y las partículas de sílice, y así obtener un compuesto híbrido con la finalidad de depositarse como recubrimiento en un sustrato metálico.

Se espera obtener un material anticorrosivo, de mayor dureza y obtener propiedades de deshielo/antihielo requeridas para ser utilizado en los fuselajes de Aluminio.

Participación en el XXX International Materials Research Congress 2022

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HYBRID COMPOSITE AS A
PROPOSAL AS COATING FOR AERONAUTICAL USE.

Jevet Emiliano Damixi López Campos¹, Genoveva Hernández Padrón², Alfredo Maciel Cerda³

¹*Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, México.*

²*Universidad Nacional Autónoma de México, Nanotecnología, México.*

³*Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, México.*

The evolution of nanomaterials has opened the doors to discover new physicochemical architectures and consequently new applications that allow the development of other technologies. In the present work, a hybrid composite was developed using the sol-gel technique for the protection of metals used in

aeronautics against corrosion. The silica particles obtained Tetra Ortho Silicate (TEOS) precursors, and the graphene oxide (GO) nanosheets obtained by the Hummers method Graphite Oxide (GrO), are incorporated into the functionalized epoxy matrix that allows the interaction between the surface hydroxyl and carboxyl groups and those present in the epoxy matrix. The characterization of the composite was carried out to determine the chemical structure of the material by Infrared (IR), dispersive Raman and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopic techniques. X-ray diffraction (XRD) is used to confirm the obtaining of the GO precursors. Morphological changes are studied by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and thermal properties were determined by differential thermogravimetric (DTG) and thermogravimetric analysis (TGA).

Participación en el XIX Encuentro de la Mujer en la Ciencia, CIO 2022

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO CON SiO_2 Y ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE RESINA EPÓXICA POR PROCESO SOL-GEL.

López-Campos Jevet Emiliano Damixi¹, Hernández-Padrón Genoveva²

¹*PCEIM, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, jevet.lopez@gmail.com*

²*Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada*

Las resinas epóxicas son materiales con gran número de usos, y gracias a la evolución de las técnicas y descubrimiento de nuevos materiales, las resinas epóxicas se han visto modificadas para formar nuevos materiales compuestos y materiales híbridos.

En el presente trabajo se busca una relación adecuada entre los reactivos de Epiclorhidrina y Bisfenol A para poder funcionalizar “in situ” con grupos carboxilos y obtener una resina epóxica que logre enlazar con nanopartículas de SiO_2 y nano láminas de óxido de grafeno (GO) con el objetivo de mejorar propiedades mecánicas y químicas. Las partículas de sílice, son obtenidas a partir de precursores de Tetra Orto Silicatos (TEOS), y las nano láminas de óxido de grafeno (GO), son obtenidas por el método de Hummers a partir de Oxido de Grafito (GrO).

Para ello, la estructura química del material se estudia por espectroscopia Infrarroja (IR), y Raman para verificar la correcta funcionalización de la resina epóxica. Se usa difracción de rayos X (XRD) para confirmar la obtención de los óxido de grafeno, así como la caracterización del híbrido. Los cambios morfológicos se estudian por microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y la caracterización térmica se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA).

El material se propone como una alternativa a los recubrimientos que se usan actualmente en los fuselajes aeronáuticos, los cuales se dividen en dos. Por un lado, tenemos los recubrimientos con cromatos que su uso en la actualidad está en declive debido a la contaminación generada y sin embargo aun utilizada en países productivos como México. Y por otra parte existen los recubrimientos híbridos que aprovechan las propiedades de partículas inorgánicas en una matriz polimérica, perteneciendo nuestro material a este último grupo que continuamente muestra avances de innovación.

Participación en el International Conference on Polymers and Advanced Materials

Poster ganador del 2do Lugar en la Sesión de Aplicaciones a la industria.

COMPOSITO HIBRIDO COMO RECUBRIMIENTO EN ALEACIÓN DE ALUMINIO 6061-T6

López-Campos Jevet Emiliano Damixi¹, Hernández-Padrón Genoveva², Castaño-Meneses Víctor Manuel²

¹*PCEIM, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, jevet.lopez@gmail.com*

²*Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada*

Actualmente existen recubrimientos híbridos en el sector aeronáutico utilizados en el fuselaje, sin embargo, aún persisten áreas de oportunidad en temas de corrosión y sistemas de antihielo/deshielo que pretenden ser atendidas con la incorporación de un material 2D como lo es el óxido de grafeno. En el presente trabajo un material híbrido fue desarrollado usando la técnica sol-gel para la protección contra la corrosión en aluminio 6061, principal aleación utilizada en aeronáutica por su rigidez y su baja densidad. El material híbrido consta de partículas de sílice y nano láminas de óxido de grafeno incorporadas en una matriz epóxica funcionalizada, aunando así las propiedades de estos tres precursores como son: hidrofobicidad y conducción térmica y eléctrica ligadas al antihielo/deshielo, alta dureza, resistencia al impacto y buena protección contra la corrosión. El material híbrido se estudia por espectroscopia infrarrojo y Raman, y se analiza la morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM).

El sistema sustrato-recubrimiento con óxido de grafeno es evaluado bajo la normatividad aeroespacial vigente de recubrimientos, evaluando su desempeño anticorrosivo, de dureza y antihielo/deshielo comparado con un sistema de recubrimiento sin grafeno.