

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



RECUBRIMIENTOS DE  $\text{SiO}_2$  HÍBRIDA OBTENIDOS  
POR SOL-GEL COMO PROTECCIÓN FRENTE  
A LA CORROSIÓN ÁCIDA

Por:  
MAGBIELE CRISTINA CISNEROS MORALES

Como Requisito Parcial Para Obtener El Grado De  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
con Orientación a Ingeniería Cerámica

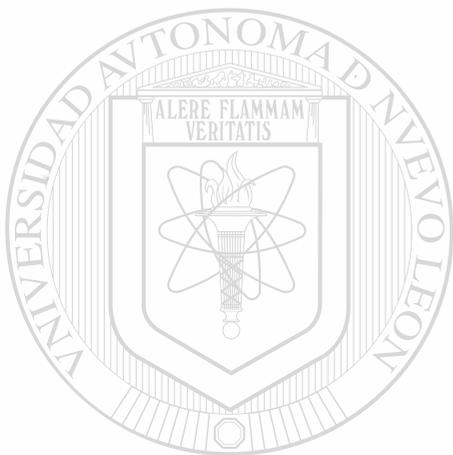
Octubre, 2004

OK  
2017  
2018  
2019  
2020  
21

RESOLUBIBILITAT DE SiO<sub>2</sub> HIBRIDA OBTENIDA POR SOL-GEL  
COMO PROTECCION FRENTE A LA CORROSION ACIDA  
M.C.C.M.



1020150275



# UANL

---

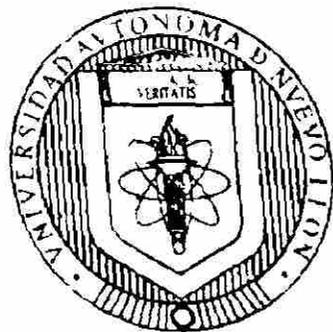
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



RECUBRIMIENTOS DE  $\text{SiO}_2$  HIBRIDA OBTENIDOS  
POR SOL-GEL COMO PROTECCION FRENTE  
A LA CORROSION ACIDA

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Por:

MASSIEL CRISTINA CISNEROS MORALES

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Como Requisito Parcial Para Obtener El Grado De  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
con Orientación a Ingeniería Cerámica

Octubre 2004

TH  
255  
FO  
200  
.05



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



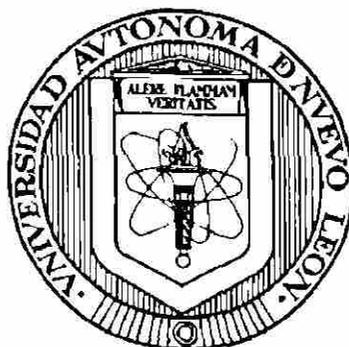
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO  
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**RECUBRIMIENTOS DE  $\text{SiO}_2$  HÍBRIDA OBTENIDOS  
POR SOL-GEL COMO PROTECCIÓN FRENTE  
A LA CORROSIÓN ÁCIDA**

Por

**MASSIEL CRISTINA CISNEROS MORALES**

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación a Ingeniería Cerámica**

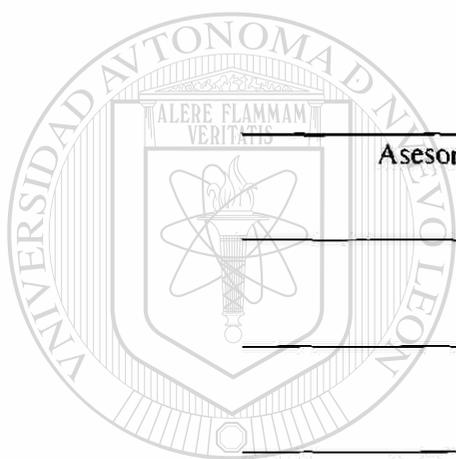
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Octubre, 2004

**RECUBRIMIENTOS DE  $\text{SiO}_2$  HÍBRIDA OBTENIDOS  
POR SOL-GEL COMO PROTECCIÓN FRENTE  
A LA CORROSIÓN ÁCIDA**

**Aprobación de la Tesis:**



Asesor de Tesis  Luis Carlos Torres González

Subdirector de Estudios de Postgrado: Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## TABLA DE CONTENIDO

Página

TABLA DE CONTENIDO .....	i
LISTA DE TABLAS .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vi
NOMENCLATURA .....	ix
I INTRODUCCION .....	1
1.1 Proceso Sol-Gel .....	2
1.2 Los Aceros Inoxidables .....	4
1.2.1 Tipos de Acero Inoxidable .....	5
1.2.2 Acero Inoxidable 304 .....	6
1.3 Corrosión y Tipos de Corrosión .....	7
1.3.1 Mediciones Electroquímicas de Corrosión .....	12
1.3.1.1 Mediciones Electroquímicas de Corrosión de Corriente Directa (CD) .....	12
1.3.1.2 Mediciones Electroquímicas de Corrosión de Corriente Alterna (CA) .....	15

1.4	Antecedentes de Recubrimientos Como Protección Frente a la Corrosión .....	18
1.6	Objetivos Particulares .....	25
2	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	26
2.1	Diagrama de Bloques del Desarrollo Experimental .....	27
2.2	Síntesis Sol-Gel de SiO <sub>2</sub> Híbrida .....	28
2.3	Caracterización del Sol .....	28
2.3.1	Medición de la Viscosidad .....	28
2.4	Preparación del Substrato .....	29
2.5	Deposición del Recubrimiento por Inmersión .....	29
2.6	Tratamiento Térmico .....	30
2.7	Caracterización del Gel .....	30
2.7.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	31
2.7.2	Análisis Térmico Diferencial (ATD) .....	31
2.7.3	Espectroscopia de Infrarrojo (IR) .....	31
2.8	Caracterización del Recubrimiento .....	32
2.8.1	Perfilometría .....	32
2.8.2	Microscopia Óptica (MO) .....	32
2.8.3	Mediciones Electroquímicas de Corrosión .....	32
2.8.3.1	Mediciones de Corriente Directa (CD) .....	33
2.8.3.2	Mediciones de Corriente Alterna (CA) .....	34

3 RESULTADOS .....	35
3.1 Caracterización del Gel .....	35
3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	36
3.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD) .....	37
3.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) .....	38
3.2 Caracterización del Recubrimiento .....	40
3.2.1 Perfilometría .....	40
3.2.2 Microscopía Óptica (MO) .....	41
3.2.3 Mediciones Electroquímicas de Corrosión .....	43
3.2.3.1 Estudio de la Corrosión por Corriente Directa (Tafel) .....	43
3.2.3.2 Estudio de la Corrosión por Corriente Alterna (EIS) .....	48
<hr/>	
4 DISCUSIÓN.....	55
4.1 Caracterización del Gel .....	56
4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	56
4.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD) .....	56
4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) .....	57
4.2 Caracterización del Recubrimiento .....	57
4.2.1 Perfilometría .....	58
4.2.2 Mediciones Electroquímicas de Corrosión .....	59
4.2.2.1 Estudio de la Corrosion por Corriente Directa (Tafel) .....	59

4.2.2.2 Estudio de la Corrosión por Corriente Alterna (EIS) .....	60
4.3 Procesos de Corrosión en un Recubrimiento .....	65
<b>5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>70</b>
5.1 Conclusiones .....	71
5.2 Recomendaciones .....	72
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>74</b>



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE TABLAS

	Página
1.1 Composición Química del Acero Inoxidable AISI 304 .....	6
3.1 Espesor Obtenido a Diferentes Velocidades de Inmersión del Recubrimiento de SiO <sub>2</sub> Híbrida Tratado Térmicamente a 450°C .....	40
3.2 Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ), Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ), y Densidad de Corriente de Corrosión ( $I_{corr}$ ) .....	43
3.3 Densidad de Corriente de Corrosión del Acero Inoxidable sin Recubrir ( $I_{corr}^0$ ) y Recubierto ( $I_{corr}$ ), y Eficiencia Protectora ( $P_i$ ) ...	48
3.4 Resistencia de la Solución ( $R_s$ ), del Recubrimiento ( $R_{po}$ ) y a la Polarización ( $R_p$ ), Capacitancia del Recubrimiento ( $C_c$ ), Elemento de Fase Constante ( $Q$ ) y $\alpha$ ... ..	50

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1.1 Tipos de Daños por Corrosión en Metal: (a) Corrosión Uniforme (General), (b) Corrosión Localizada; (c) Corrosión Intergranular. 1 - Metal, 2 y 3 - Productos de Corrosión, 4 - Grietas .....	8
1.2 Modelo Simplificado de Corrosión: (a) Química, y (b) Electroquímica de los Metales .....	10
1.3 Curva de la Región de Tafel en un Sistema de Corrosión .....	15
1.4 Gráfica de Bode .....	16
1.5 Gráfica de Nyquist .....	17
<hr/>	
1.6 Circuito Equivalente Para un Recubrimiento .....	18
2.1 Diagrama de Bloques del Desarrollo Experimental .....	27
3.1 Patrón de Difracción de Rayos X del Gel de SiO <sub>2</sub> Híbrida, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de 60°, 300°, 450° y 500°C ....	36
3.2 Termograma del Gel de SiO <sub>2</sub> Híbrida Secado a 60°C, Desde Temperatura Ambiente Hasta 900°C, a 10°C/min en Atmósfera de N <sub>2</sub> . También se Presenta el Mismo Gel Tratado Térmicamente a 450° y 750°C .....	37

3.3	Espectro IR del Gel Obtenido a Partir de la Relación Molar TEOS MTES = 40/60, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de 120°, 300°, 400°, 450° y 500°C .....	38
3.4	Espectro IR del Gel Obtenido a Partir de MTES, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de 60°, 200°, 300°C, 400°, 450° y 500°C .....	39
3.5	Micrografía por MO del Acero Inoxidable 304 sin Recubrimiento (200x) .....	41
3.6a	Micrografía por MO de un Recubrimiento sin Fractura de SiO <sub>2</sub> Híbrida Sobre Acero Inoxidable 304 (200x) .....	42
3.6b	Micrografía por MO de un Recubrimiento Fracturado de SiO <sub>2</sub> Híbrida Sobre Acero Inoxidable 304 (200x) .....	42
3.7a	Resultados del Análisis de la Región de Tafel de AR y SR en una Solución de HNO <sub>3</sub> de pH = 1, 3 y 5 Para la Resistencia a la Polarización.....	44
3.7b	Resultados del Análisis de la Región de Tafel de AR y SR en una Solución de HNO <sub>3</sub> de pH = 1, 3 y 5 Para la Corriente de Corrosión...	44
3.8a	Región de Tafel del Acero sin Recubrir en una Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH = 1, 3 y 5 .....	45
3.8b	Región Tafel del Acero Recubierto en una Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH = 1, 3 y 5 .....	45
3.9a	Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de pH = 1 .....	46
3.9b	Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de pH = 3 .....	47
3.9c	Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de pH = 5 .....	47

3.10	Circuito Equivalente Propuesto Para el Análisis de EIS del Acero Inoxidable AISI 304 sin Recubrir y Recubierto con SiO <sub>2</sub> Híbrida	49
3.11	Diagrama de Nyquist del Acero sin Recubrir en una Solución de HNO <sub>3</sub> de pH = 1, 3 y 5	51
3.12	Diagrama de Bode del Acero sin Recubrir en una Solución de HNO <sub>3</sub> de pH = 1, 3 y 5	51
3.13	Diagrama de Bode del Acero Recubierto en una Solución de pH = 1, 3 y 5 de (a) HNO <sub>3</sub> , (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y (c) HCl	52
3.14	Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto con SiO <sub>2</sub> Híbrida en Soluciones de HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HCl con pH = 5. (a) Bajas Frecuencias y (b) Altas Frecuencias	53
3.15	Diagrama de Bode del Acero Recubierto y sin Recubrir en una Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH = 1	54
4.1	Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto en una Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH = 5 y su Ajuste al Modelo de Circuito Equivalente I	61
4.2	Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto en una Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH = 5 y su Ajuste a los Modelos de Circuito Equivalente I y 2	62
4.3	Proceso de Corrosión en un Recubrimiento	65
4.4	Resistencia a la Polarización Obtenida por el Análisis de la Región de Tafel	67
4.5	Resistencia a la Polarización Obtenida por FIS	68

## NOMENCLATURA

TEOS	Tetraetil Trietoxisilano
MTES	Metil Trietoxisilano
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorhídrico
AISI	American Iron and Steel Institute
SR	Acero Inoxidable 304 sin Recubrir
AR	Acero Inoxidable 304 Recubierto
CD	Corriente Directa
CA	Corriente Alterna

---

DRX Difracción de Rayos X

ATD Análisis Térmico Diferencial

IR Espectroscopía de Infrarrojo

MO Microscopía Óptica

x Aumentos

Pi Eficiencia Protectora

ET Electrodo de Trabajo

ER Electrodo de Referencia

I Corriente Resultante de la Reacción

$I_0$	Corriente de Intercambio
$I_{corr}$	Densidad de Corriente de Corrosión
$E$	Potencial del Electrodo
$E^0$	Potencial de Equilibrio de la Reacción
$E_{corr}$	Potencial de Corrosión
$E_{ref}$	Potencial del Electrodo de Referencia
$\beta$	Pendiente Beta de la Reacción
$\beta_a$	Pendiente Beta Anódica

$\beta_c$  Pendiente Beta Catódica

$Z$  Impedancia

$A$  Admitancia

$\phi$  Desfasamiento Angular

$\omega$  Frecuencia Angular

$C_c$  Capacitancia del Recubrimiento

$C_{dl}$  Capacitancia de Doble Capa

$R_s$  Resistencia del Electrolito

$R_{po}$  Resistencia del Recubrimiento

$R_p$  Resistencia de la Polarización

$Q$  Elemento de Fase Constante

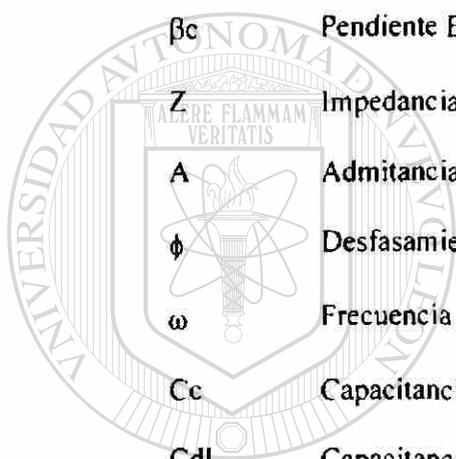
$\alpha$  Coeficiente de  $Q$  en el Rango de 0 A 1

$^\circ$  Grados

$^\circ C$  Grados Celsius

$h$  Horas

$min$  Minutos



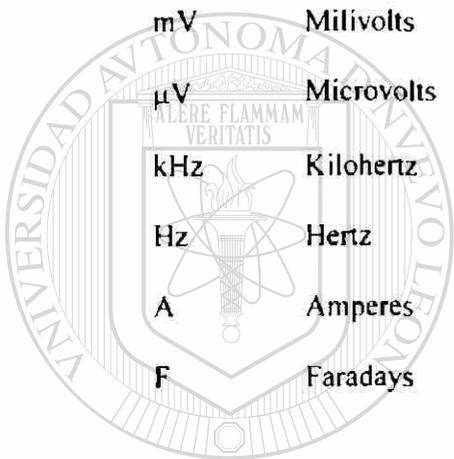
U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ml	Mililitros
ton	Toneladas
s	Segundos
cm	Centímetros
$\mu\text{m}$	Micrómetros
r.p.m.	Revoluciones por Minuto
$\hat{u}$	Número de Onda
V	Volts
mV	Milivolts
$\mu\text{V}$	Microvolts
kHz	Kilohertz
Hz	Hertz
A	Amperes
F	Faradays



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## RESUMEN

Massiel Cristina Cisneros Morales

Fecha de graduación: Octubre 2004

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: RECUBRIMIENTOS DE  $\text{SiO}_2$  HÍBRIDA OBTENIDOS POR SOI -GEL COMO PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN ÁCIDA

Número de páginas: 80

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación a Ingeniería Cerámica

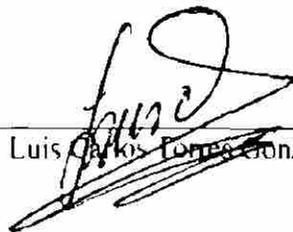
Área de Estudio: Ciencia de Materiales

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se investigó la aplicación de un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  híbrida en acero inoxidable AISI 304 como protección frente a la corrosión en ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico a pH = 1, 3 y 5. El comportamiento del recubrimiento se caracterizó por corriente directa, CD (región de Tafel) y por corriente alterna, CA (espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS). Además se utilizaron como apoyo las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), espectroscopia de infrarrojo (IR) y microscopia óptica (MO).

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvo un recubrimiento amorfo a la DRX por deposición por inmersión de  $\text{SiO}_2$  híbrida, sobre acero inoxidable AISI 304. su naturaleza híbrida (presencia de  $-\text{CH}_3$  y Si-C) fue comprobada en el gel tratado a  $450^\circ\text{C}$  por ATD y por IR. Se propuso un circuito equivalente para la modelación de los datos experimentales de EIS, que permite explicar el comportamiento anticorrosivo del acero ante el recubrimiento. De esta modelación y del análisis de los resultados por CD se concluye que se logró incrementar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable por un recubrimiento protector de  $\text{SiO}_2$  híbrida en cada uno de los tres medios ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ ) probados en esta investigación, en diferentes grados según el pH (1, 3 y 5) de la solución electrolítica.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Luis Carlos Torres González



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

La civilización actual depende de máquinas y estructuras que utilizan partes metálicas. Dichos metales en contacto con atmósferas húmedas que contienen oxígeno son fundamentalmente inestables [1]. Esto provoca el deterioro parcial o total de dichas máquinas y estructuras, provocando altísimos costos en su reparación o reposición.

Un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  actúa como barrera a la difusión del oxígeno ejerciendo una barrera antioxidante [2]. Su desempeño depende en buena parte de la ausencia de grietas y poros, y de su espesor. Una forma de obtener recubrimientos densos sin necesidad de altas temperaturas de sinterización es la incorporación de orgánicos en el recubrimiento inorgánico, resultando en un material orgánico-inorgánico (híbrido) [3].

Durante este trabajo se evaluó por métodos electroquímicos el sistema tetraetil ortosilicato (TEOS) metil trietoxisilano (MTES) como recubrimiento protector frente a la corrosión ácida en un substrato de acero inoxidable AISI 304.

A continuación se presentan algunos conceptos necesarios para la comprensión de este trabajo, comenzando con el método de síntesis utilizado para la obtención del recubrimiento: el proceso sol-gel.

## 1.1 Proceso Sol-Gel <sup>[4,5]</sup>

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido y puede ser utilizado para generar polímeros inorgánicos de los cuales se pueden obtener materiales cerámicos. En la técnica sol-gel se parte de un precursor o compuesto inicial para formar la suspensión coloidal (sol), posteriormente las condiciones de la suspensión se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel. Los precursores pueden ser de tipo orgánico como un alcóxido o inorgánico como una sal [4].

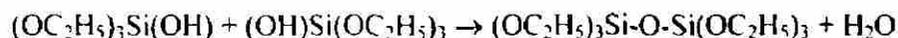
El material de inicio más utilizado en la técnica sol-gel es una solución de alcóxidos metálicos en un alcohol apropiado. Los alcóxidos metálicos tienen la fórmula general  $M(OR)_x$  y se pueden considerar como derivados de un alcohol ROH, donde R es un grupo alquil en el cual el hidroxilo es reemplazado por un metal M, o como un derivado de un hidróxido metálico  $M(OH)_x$ . A ésta solución se le agrega agua sola o diluida en alcohol. Bajo una agitación constante a temperaturas por encima de la temperatura ambiente (por lo general de 50° a 90°C) y con una concentración de reactivos y un pH de la solución aptos, ocurren reacciones de hidrólisis y de condensación, llevando a la formación de redes poliméricas [5].

El ejemplo más estudiado del proceso sol-gel es el del tetraetil ortosilicato ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS), el cual sufre simultáneamente reacciones de hidrólisis y de condensación-polimerización para formar un gel [6].

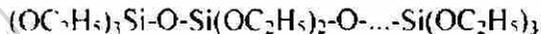
Hidrólisis



Condensación



Gelación



Cuando se co-hidroliza un alcóxido con un alquil-alcóxido, las cadenas poliméricas contienen grupos alquil que permanecen en la estructura del gel, resultando entonces un material orgánico-inorgánico o híbrido. Tal es el ejemplo del tetraetil ortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) y el metil trietoxisilano,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

(MTES).



La polimerización de las especies formadas por las reacciones de hidrólisis y de condensación al unirse por entrecruzamiento y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, eventualmente nos llevan a un marcado incremento en la viscosidad de la mezcla y a la producción de un gel. Normalmente se utiliza exceso de alcohol en las reacciones, de tal manera que la cantidad de sólido a considerar en el gel puede

ser bastante baja. El resto del volumen del gel consiste de líquidos que deberán ser removidos antes de la calcinación [5].

Las principales ventajas del proceso sol-gel, aparte de las posibilidades que ofrece de trabajar a temperatura ambiente, residen en que, debido a la mayor pureza de los precursores empleados y a su miscibilidad, se obtienen materiales más puros y homogéneos que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

Las presentaciones de materiales cerámicos y vítreos producidos por sol-gel son muy diversas. Algunas de estas presentaciones son películas delgadas, fibras, polvos cerámicos y vidrios monolíticos con nuevas composiciones. La presentación más común del proceso sol-gel son las películas delgadas.

Se utilizan tres técnicas principales para producir películas: (1) dip coating (deposición por inmersión), donde el objeto a recubrir es sumergido en la solución y

retirado a velocidad controlada, (2) spin coating, donde la solución es depositada sobre un objeto girando a gran velocidad, y (3) spray coating, donde la solución se aplica por atomizado. De las tres técnicas, la deposición por inmersión es la más utilizada por ser la más sencilla.

## 1.2 Los Aceros Inoxidables

El sustrato elegido en este trabajo para estudiar su comportamiento frente a un medio ácido es el acero inoxidable austenítico AISI (American Iron and Steel Institute) 304.

Un acero es una aleación de hierro y carbón, conteniendo menos del 2% de carbón, con menores cantidades de otros elementos como manganeso, silicio, fósforo, azufre y oxígeno. El acero se corroe cuando entra en contacto con agua y oxígeno, ocurre una reacción electroquímica y el acero comienza a variar de su forma original a óxido de hierro.

Un acero inoxidable es esencialmente un acero de bajo carbono que contiene al menos 10% en peso de cromo. El acero inoxidable moderno puede también tener níquel, manganeso, niobio, molibdeno, y titanio, con el fin de lograr propiedades físicas y resistencia a la corrosión específicas.

El acero inoxidable no se oxida en presencia de agua y oxígeno o al tratarse térmicamente como hace normalmente un acero al carbono, porque el acero inoxidable se pasiva al combinarse el cromo con el oxígeno para formar una película delgada de óxido cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en la superficie del acero protegiéndolo de la corrosión.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 1.1.2 Tipos de Acero Inoxidable

Hay tres tipos principales de acero inoxidable: austenítico, ferrítico y martensítico. Estos tres tipos de acero están identificados por su microestructura o fase cristalina predominante.

↓ *Austenítico*: Los aceros austeníticos tienen austenita ( $\gamma$ -Fe, cúbico centrado en las caras) como fase primaria. Estos son aleaciones conteniendo cromo y níquel, estructurados alrededor de la composición tipo 302 de fierro, 18% de cromo y 8% de níquel.

↓ *Ferrítico*: Los aceros ferríticos tienen ferrita ( $\alpha$ -Fe, cristal cúbico centrado en el cuerpo) como fase principal. Estos aceros contienen fierro y cromo, basados en la composición tipo 430 de 17% de cromo.

↓ *Martensítico*: Su microestructura característica es martensita (tetragonal centrado en el cuerpo). Los aceros martensíticos son aceros de bajo carbón construidos alrededor de la composición tipo 410 de fierro, 12% de cromo y 0.12% de carbón.



UANL

### 1.2.2 Acero Inoxidable 304

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El acero inoxidable más común es el austenítico de tipo 304, pertenece a la serie 300, que están compuestos por 18% de cromo y 8% de níquel. La Tabla 1.1 nos muestra la composición química típica del acero inoxidable 304.

TA B L A 1.1  
COMPOSICION QUIMICA (%.) DEL ACTRO INOXIDABLE AISI 304

<b>Fe</b>	Estequiometrico	<b>Si</b>	0.75 max	<b>S</b>	0.030 max
<b>C</b>	0.08 max	<b>Cr</b>	18.00 - 20.00	<b>Ni</b>	8.00 - 12.00
<b>Mn</b>	2.00 max	<b>P</b>	0.045 max	<b>N</b>	0.1 max

### 1.3 Corrosión y Tipos de Corrosión

La protección ejercida por la película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que se forma en la superficie de un acero inoxidable no impide totalmente que el acero presente corrosión. En este hecho se basa la importancia de este estudio. Aclaremos ahora lo que implica la corrosión y sus diferentes presentaciones.

La corrosión es el ataque destructivo de un material por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Es necesario distinguir entre la destrucción de materiales debido a la corrosión y la causada por medios físicos, en cuyo caso no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos, el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción [7].

La corrosión de metales y aleaciones resulta en la destrucción (total o parcial) del metal, la formación de productos de corrosión en la superficie acompañada de cambios en las propiedades físicas y en la resistencia mecánica. La corrosión de los metales comienza en la superficie y se desarrolla gradualmente hacia el interior del metal, cambiando su apariencia inicial: los metales pierden su brillo y su superficie se vuelve rugosa y corroída.

Dependiendo de la naturaleza del medio corrosivo y del metal, y del modo en que interactúan, se forman varios compuestos químicos en la superficie del metal. Estos compuestos son llamados productos de corrosión. Estos son generalmente

películas o escamas fáciles de remover de la superficie del metal o fuertemente adheridas a ella.

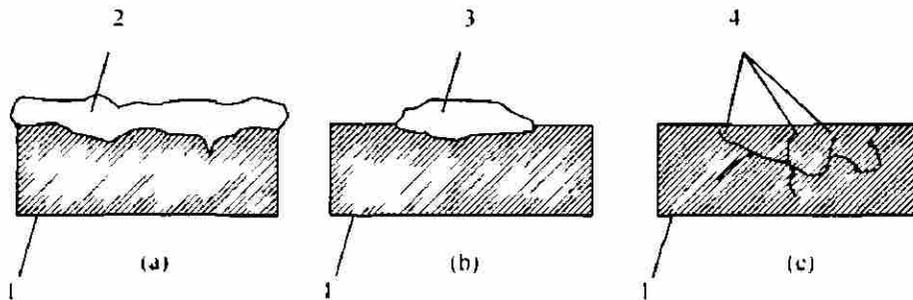


Figura 1.1. Tipos de Daños por Corrosión en Metal: (a) Corrosión Uniforme (General), (b) Corrosión Localizada, (c) Corrosión Intergranular. 1 - Metal, 2 y 3 - Productos de Corrosión, 4 - Grietas

Se distinguen tres tipos de corrosión dependiendo del carácter de los cambios ocurridos en la superficie metálica debido a la corrosión: corrosión uniforme (Figura 1.1a) afectando la superficie total del metal; corrosión localizada (Figura 1.1b) concentrada en ciertas áreas de la superficie metálica en forma de manchas, picaduras, y cavidades; corrosión intergranular (Figura 1.1c) destruyendo el metal a lo largo de los límites de grano.

*La corrosión uniforme* ocurre generalmente al aire libre. Es el tipo menos peligroso de daño por corrosión, en donde la superficie entera del metal se corroe uniformemente. Al remover los productos de corrosión de la superficie del metal, se puede ver que se ha vuelto áspera.

*La corrosión localizada* se puede desarrollar cuando el metal tiene contaminantes (escoria, etc.); cuando el metal tiene una estructura granular y una superficie heterogénea; cuando la acción del medio corrosivo y el aireado de la superficie metálica no son uniformes. La corrosión debida a un aireado no uniforme,

ocurre generalmente en las porciones del metal que son menos accesibles a la acción del oxígeno que el resto de la superficie (cavidades, ralladuras, etc.).

*La corrosión intergranular* afecta mayormente estructuras hechas de acero inoxidable y aleaciones de aluminio. Se desarrolla en las fronteras de grano que comprenden al metal y rompe la unión entre ellos. Esto causa una reducción en la resistencia mecánica del metal. La característica de este tipo de daño es que la corrosión se esparce profundamente en el metal sin cambiar la apariencia de la estructura metálica. La falla de la estructura ocurre repentinamente debido a una caída rápida de la resistencia del metal o aleación.

La corrosión intergranular ocurre mayormente en las soldaduras. Esto es debido a que durante el tratamiento térmico de los aceros inoxidables (acero de alto cromo) a altas temperaturas (1000- 1110°C) seguida de un enfriamiento rápido, se alcanzan cambios en la composición del metal a lo largo de las fronteras de grano

causada por la formación de carburos, esto es, compuestos de hierro con carbón, que son menos resistentes que el cromo. Algunas veces se observan ataques simultáneos de corrosión, por ejemplo, una corrosión uniforme puede ir acompañada de corrosión localizada [8].

El mecanismo de corrosión de metales pueden ser químico o electroquímico dependiendo de la naturaleza del medio corrosivo al cual esta expuesto el metal.

*La corrosión química* ocurre cuando los metales están expuestos a gases secos o a líquidos no electrolíticos (líquidos no conductores). La corrosión química

también tiene lugar cuando el metal es atacado por oxígeno en aire seco y por otros gases (dióxido de carbono, dióxido de azufre) en ausencia de vapores de agua [8].

En la corrosión química, el medio corrosivo interactúa con la superficie metálica; como resultado, los productos de corrosión (películas, óxidos, escamas) son formados directamente en las porciones de la superficie metálica atacada, originando una capa protectora sobre el metal (pasivación) si no se trata de productos volátiles, tal como se muestra en la Figura 1.2a [9].

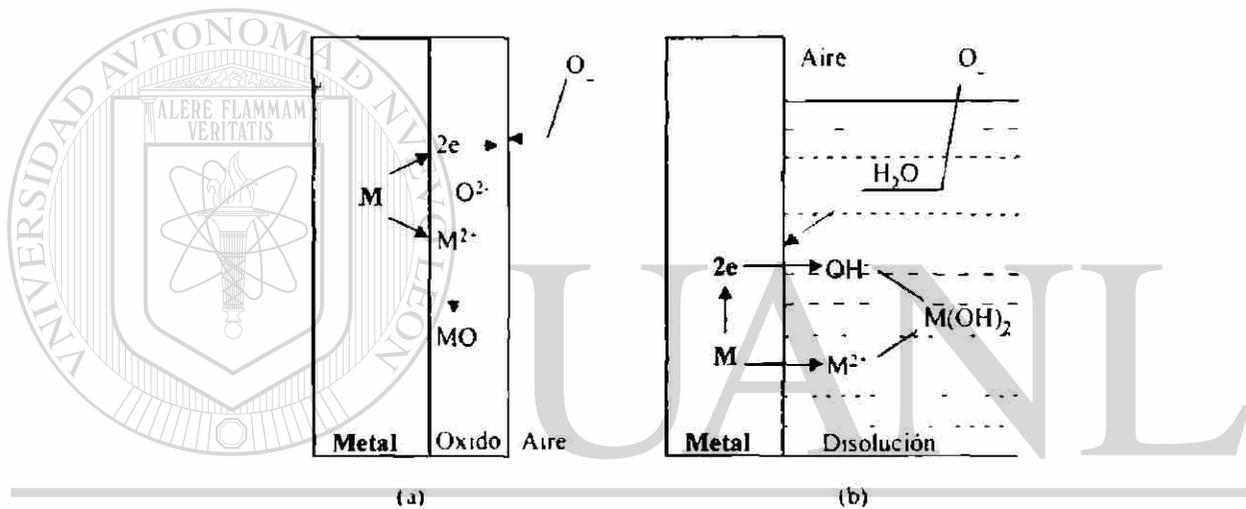


Figura 1.2 Modelo Simplificado de Corrosión (a) Química, y (b) Electroquímica de los Metales

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La corrosión electroquímica ocurre cuando el metal es expuesto a la acción de electrolitos (líquidos conduciendo una corriente eléctrica). Los electrolitos pueden ser soluciones de ácidos, sales, o álcalis [8].

En la corrosión electroquímica, la destrucción del metal es causada por la generación de una corriente eléctrica y su paso de una porción del metal a otra, teniendo lugar dos reacciones simultáneas, la oxidación del metal y la reducción del oxidante, ambas sobre una misma superficie. En medio acuoso las reacciones se

producen separadamente, tal como indica la Figura 1.2b, formando productos que no siempre constituyen una protección para el metal [9].

No todos los metales y aleaciones se corroen al mismo grado bajo la acción de un medio corrosivo. Algunos se destruyen mas rápidamente, mientras otros permanecen prácticamente resistentes, bajo las mismas condiciones, por un largo periodo de tiempo.

La capacidad del metal para resistir la corrosión es llamada resistencia a la corrosión. Varía con la naturaleza del metal o de la aleación, y depende de la composición y concentración del medio corrosivo y su temperatura, el estado de la superficie metálica, su tratamiento, entre otras cosas [8].

La importancia de los estudios de la corrosión es doble. En primer lugar figura el aspecto económico que comprende la reducción de las pérdidas del material,

que se producen por el desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, etc. En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada, y cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que acompañan a la producción y montaje de las estructuras metálicas [7].

Cuando los productos de corrosión de un metal resultan en películas sin poros, pueden ser inhibidoras de la corrosión, pero tan pronto como la película protectora es removida, la corrosión del metal comienza de nuevo. En la práctica, la protección

anticorrosiva de estructuras se obtiene recubriéndolas con pinturas y barnices, aplicando capas impermeables de materiales químicamente resistentes, revistiendo las estructuras con ladrillos de sílice a prueba de ácidos, por mencionar solo algunos métodos [8].

### 1.3.1 Mediciones Electroquímicas de Corrosión<sup>11</sup>

Debido a que la corrosión es un proceso electroquímico, es natural utilizar técnicas electroquímicas para su estudio. A través de los años se han desarrollado técnicas electroquímicas especialmente para mediciones de corrosión, dentro de las cuales las más comunes son las llamadas resistencia a la polarización, curvas Tafel y curvas potenciodinámicas. Además de estas técnicas se utiliza ampliamente la espectroscopía de impedancia electroquímica.

#### 1.3.1.1 Mediciones Electroquímicas de Corrosión de Corriente Directa (CD)

La corrosión de los metales ocurre por la presencia de reacciones electroquímicas opuestas en la interfase entre el metal y el electrolito. La velocidad de la corrosión está determinada por el equilibrio de estas reacciones: anódica y catódica. En la reacción anódica el metal es oxidado, liberando electrones hacia el metal. En la reacción catódica, las especies en solución (por lo regular  $O_2$  o  $H^+$ ) son reducidas, removiendo electrones del metal.

La corriente de corrosión,  $I_{corr}$ , no puede ser medida directamente, sin embargo, se puede estimar utilizando técnicas electroquímicas. Una forma de hacer

esta estimación es mediante el ajuste de datos electroquímicos experimentales de un sistema, graficados en una curva de corriente medida contra potencial aplicado, a un modelo teórico del proceso de corrosión.

Los procesos anódico y catódico de la corrosión generalmente son controlados por la cinética de la reacción de transferencia de electrones a la superficie metálica.

Una reacción electroquímica bajo control cinético obedece la ecuación 1.1, es decir, la ecuación de Tafel.

$$I = I_0 e^{(2.303(E - E^0) / \beta)}$$

Ec. 1.1

En esta ecuación,

$I$  es la corriente resultante de la reacción

$I_0$  es la corriente de intercambio

$E$  es el potencial del electrodo

$E^0$  es el potencial de equilibrio de la reacción

$\beta$  es la pendiente beta (Tafel) de la reacción

La ecuación de Tafel describe el comportamiento de una reacción aislada. En un sistema de corrosión, tenemos dos reacciones opuestas, anódica y catódica, y las ecuaciones de Tafel, para estas reacciones serían,

$$I = I_0 e^{(2.303(E - E^0) / \beta)}$$

Ec.1.2

y

$$I = I_0 e^{-\alpha n F (E - E_{\text{corr}})} \quad \text{Ec.1.3}$$

respectivamente. Estas ecuaciones pueden ser combinadas para generar la ecuación Bulter-Volmer para el proceso de corrosión:

$$I = I_{\text{corr}} \left[ e^{(1-\alpha) n F (E - E_{\text{corr}})} - e^{-(2-\alpha) n F (E - E_{\text{corr}})} \right] \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde,

$I$  es la corriente medida

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

$E$  es el potencial del electrodo

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

$\beta_a$  es la pendiente Beta (Tafel) anódica

$\beta_c$  es la pendiente Beta (Tafel) catódica

La Figura 1.3 es una gráfica de densidad de corriente contra potencial llamada curva Tafel, la cual fue generada de la ecuación Bulter-Volmer. La corriente teórica para las reacciones anódica y catódica se muestra como líneas rectas. La línea curva es la suma de las corrientes anódica y catódica. La aplicación práctica en corrosión de la curva Tafel se lleva a cabo extrapolando las porciones lineales de la gráfica hacia su intersección con el potencial de corrosión. El valor de la  $I_{\text{corr}}$  en la intersección permite estimar la corriente de corrosión

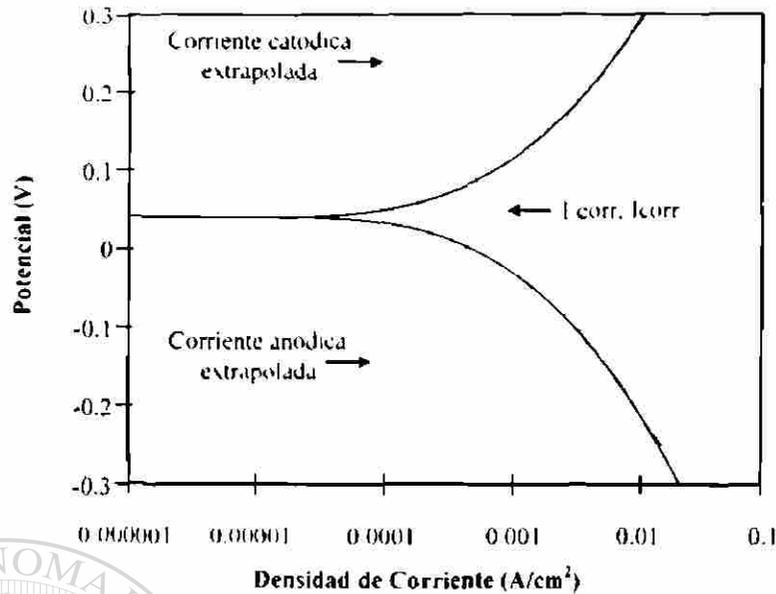


Figura 1.3 Curva de la region de Tafel en un Sistema de Corrosion

### 1.3.1.2 Mediciones Electroquímicas de Corrosión de Corriente Alterna (CA)

La técnica conocida como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es una técnica de corriente alterna (CA) en la que uno de los parámetros que describen un sistema se perturba (potencial) y se monitorea otro parámetro (corriente). EIS aplica un potencial CA a una celda electroquímica mediante una excitación senoidal. La respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna, que tiene la misma frecuencia senoidal pero con cambio de fase. Esta señal de corriente puede analizarse como la suma de las funciones senoidales (series de Fourier).

Siendo la impedancia una medida de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica, se puede utilizar una expresión análoga a la ley de Ohm, que nos permite calcular la impedancia de un sistema:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E \cos(\omega t)}{I \cos(\omega t - \phi)} = Z \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. 1.3}$$

La impedancia está expresada en términos de una magnitud  $Z_0$ , un desfaseamiento  $\phi$  y en donde  $\omega = 2\pi f$ .

Un espectro EIS es generalmente representado como una gráfica de Bode (logaritmo de impedancia y ángulo de fase contra logaritmo de frecuencia. Figura

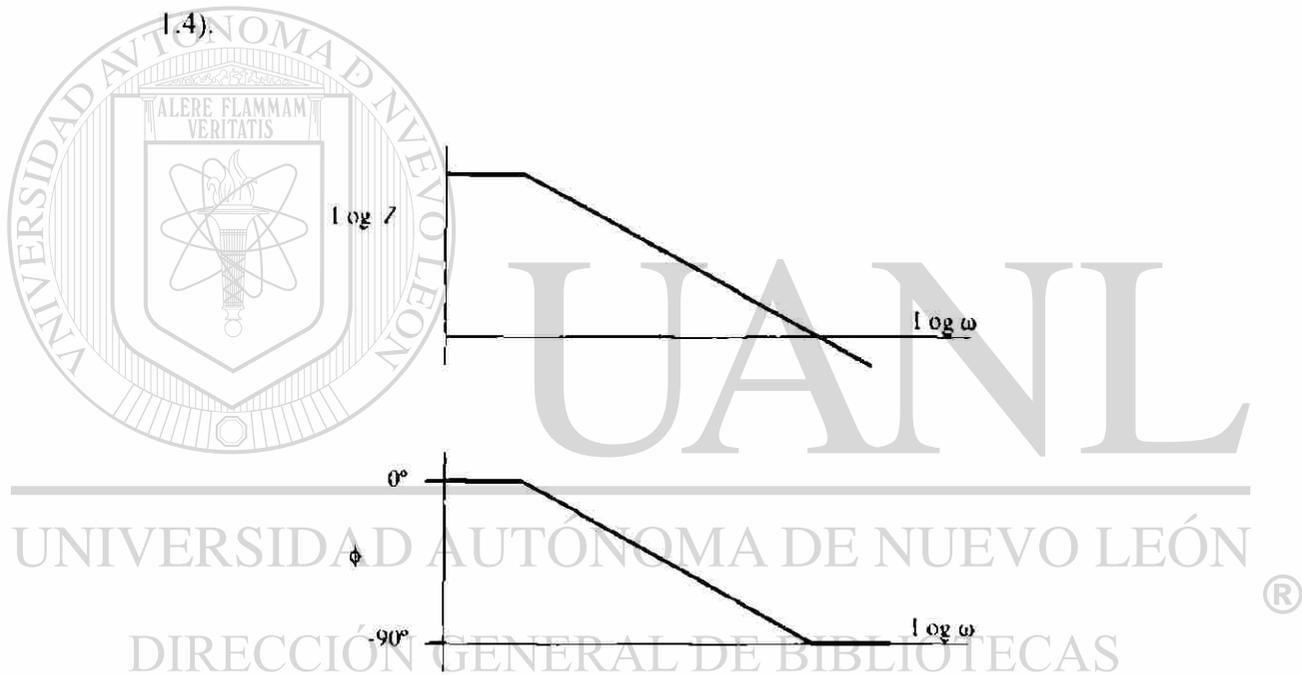


Figura 1.4. Grafica de Bode.

También es posible expresar la impedancia como una cantidad vectorial definida en términos de un número complejo.

$$Z = \frac{E}{I} = Z \exp(j\phi) = Z (\cos \phi + j \sin \phi) \quad \text{Ec. 1.4}$$

Siendo entonces la gráfica de Nyquist (impedancia imaginaria contra impedancia real, Figura 1.5) quien se utiliza para representar el espectro de impedancia.

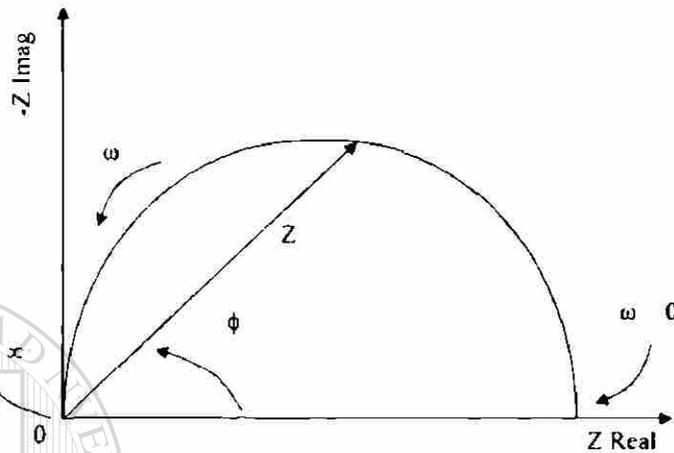


Figura 1.5 Gráfica de Nyquist

La forma más común de analizar el comportamiento de la corrosión a través de los datos de un espectro de impedancia, es mediante el ajuste de un modelo de

circuito equivalente, el cual contiene elementos tales como resistores, capacitores e inductores. Para que un modelo sea útil, los elementos en él deben tener una base física en la electroquímica del sistema. Por ejemplo, la mayoría de los modelos tienen un resistor que simula la resistencia de la solución de la celda electroquímica.

El modelo generalmente utilizado para un recubrimiento es el mostrado en la Figura 1.6. El recubrimiento no conductor aparece como un capacitor  $C_c$  llamado capacitancia del recubrimiento. Los caminos conductores de iones, debidos ya sea a la presencia de defectos o poros, o debido a la ligera solubilidad de agua e iones en el recubrimiento, producen una resistencia finita  $R_{po}$  (resistencia del recubrimiento).

En serie con este elemento resistor, está una resistencia en paralelo  $R_p$  (resistencia a la polarización) con una capacitancia de doble capa  $C_{dl}$ , representando el proceso de corrosión en la interfase metal recubrimiento electrolito. Finalmente, en serie con todos estos elementos que representan la superficie del recubrimiento está  $R_s$  (resistencia del electrolito), que se debe a la caída óhmica en el electrolito [18].

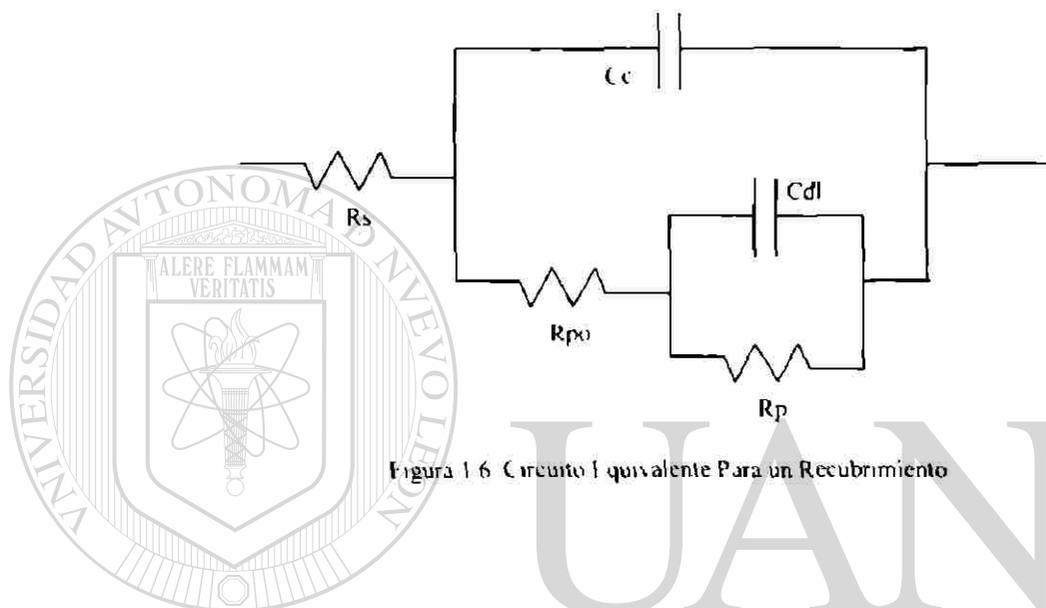


Figura 1.6 Circuito Equivalente Para un Recubrimiento

#### 1.4 Antecedentes de Recubrimientos Como Protección Frente a la Corrosión

En aplicaciones prácticas es muy común el manejo de metales en medios corrosivos. La protección de dichos metales es indudablemente necesaria, y una forma de lograrlo es mediante recubrimientos protectores.

Dentro de los materiales cerámicos, los óxidos son por naturaleza muy resistentes a la oxidación, por lo que resultan idóneos en su aplicación como recubrimiento anticorrosivo

La sílice pura aporta una magnífica protección antioxidante como barrera frente al oxígeno, ya que el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido de silicio es el menor de entre todos los óxidos refractarios. Por otro lado, los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  también proporcionan capacidad para sellar grietas y absorber tensiones en el tramo de elevadas temperaturas (1300-1700 °C) [2].

El método sol-gel es una técnica adecuada para la producción de recubrimientos de óxidos que por lo general no requiere de atmósferas especiales y en la que el depósito de la película se puede realizar por métodos simples, como el de deposición por inmersión a temperatura ambiente. La temperatura necesaria para la densificación de la película es relativamente baja y la atmósfera de sinterización es generalmente aire [12].

En algunos trabajos de protección se ha utilizado tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor de  $\text{SiO}_2$  [4, 12-15, 19]. Por ejemplo, O. De Sanctis y sus colaboradores probaron películas de  $\text{SiO}_2$  a partir de soluciones de TEOS, en substratos de acero inoxidable AISI 304, como barrera anticorrosiva en atmósferas de amoníaco [12].

Vasconcelos y sus colaboradores [13] estudiaron la resistencia de acero inoxidable 304 recubierto con sílice, en soluciones 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 3.5% NaCl. Utilizaron el método sol-gel y TEOS como precursor de  $\text{SiO}_2$ , y la técnica de deposición por inmersión para obtener los recubrimientos. Al someter a pruebas de corrosión los substratos recubiertos, con espesores de 50 a 120 nm, obtuvieron una disminución en la densidad de corriente en ambas soluciones al compararlas con las

pruebas realizadas en el acero sin recubrir de  $3.65$  a  $0.027 \mu\text{A cm}^2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{N}$  y de  $300 \times 10^{-6}$  a  $0.1 \times 10^{-6} \mu\text{A/cm}^2$  en  $3.5\%$   $\text{NaCl}$ .

Al combinar materiales orgánico-inorgánico (híbridos), se logran propiedades inalcanzables al utilizar los precursores por separado. La obtención de recubrimientos más gruesos sin presencia de fracturas y con una mayor densificación son algunas de las ventajas que representa un material híbrido.

En el caso de sílice híbrida a partir de una mezcla alcóxido-alcóquid alcóxido por el método sol-gel, esto se a logrado mediante la incorporación de grupos orgánicos en la estructura del gel. La distribución de estos grupos dentro de la red del gel determina en gran medida la textura resultante, y puede ser controlada cambiando la relación y el tipo de alcóxido-alcóquid alcóxido utilizado, y controlando el pH de la síntesis sol-gel [14].

M. Aparicio, M.A. Villegas y A. Durán [2] estudiaron el efecto de recubrimientos de sílice en un sustrato de  $\text{C SiC}$ , como protección antioxidante. Las soluciones sol-gel preparadas para formar los recubrimientos de sílice se obtuvieron a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) y tres alcóquid-alcóxidos: metil trietoxisilano (MTES), dimetil dietoxisilano (DMDFS) y vinil trietoxisilano (VTES). Encontraron que la solución de TEOS MTES presenta una alta estabilidad, y de ella resulta un recubrimiento homogéneo de hasta  $1.9 \mu\text{m}$ , con una relación molar de  $40/60$ , sin presencia de fracturas.

El sistema TEOS MTES fue estudiado por Innocenzi [15] obteniendo mayores espesores con recubrimientos multicapas por sol-gel conforme se aumenta la relación molar de MTES (~2  $\mu\text{m}$  para TEOS MTES = 40 60). Además concluyeron que la incorporación de los grupos Si-CH<sub>3</sub> permite una mejor densificación durante el secado, afectando el tamaño y forma de los poros residuales del recubrimiento.

Galliano, Damborenea, Pascual y Durán [16] obtuvieron un recubrimiento de SiO<sub>2</sub> a partir de TEOS y de TEOS MTES = 1 (relación molar) sobre sustratos de acero inoxidable 316L, para su estudio en aplicaciones clínicas. Obtuvieron espesores en recubrimientos monocapa de 140 nm y 600 nm para TEOS y TEOS/MTES = 1 respectivamente. En recubrimientos multicapas lograron espesores libres de grietas de hasta 550 nm para TEOS y 1400 nm para TEOS/MTES = 1.

Dentro del estudio del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos,

las mediciones electroquímicas son de gran utilidad [3, 12, 13, 17-23]. El acero inoxidable 316L recubierto con TEOS, fue evaluado por dos grupos de investigación diferentes [17, 18], en un medio ácido mediante pruebas de polarización potenciodinámica. En ambos trabajos el acero recubierto presentó una mayor resistencia a la corrosión que el no recubierto. Simões [17] logró una disminución de 4 órdenes de magnitud en la corriente de pasivación y un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores de potencial más nobles en el electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5%. Atik [18] logró una disminución en la velocidad de corrosión de 165 a 30 mpy al tener el acero 10 h de inmersión en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 15%.

Trzaskoma y Nazeri [19] utilizaron la técnica de polarización anódica para evaluar un recubrimiento de ceria-titania sobre acero inoxidable 304 en una solución 0.05N de NaCl, encontrando una mejor resistencia a la corrosión por grietas cuando el acero está recubierto. Sin embargo el tratamiento térmico dado a los recubrimientos a 900°C por 30 min sensibiliza el acero al precipitar cromo y carbón en los límites de grano, provocando una tendencia a la corrosión por picado, sin lograr gran mejoría con los recubrimientos. Obtuvieron valores de potencial de corrosión y potencial de picado para el acero sin recubrir de 0.080 y 0.975 (VSCE) y para el acero recubierto de -0.215 y 1.000 (VSCE) respectivamente.

P. de Lima Neto [24] encontró en su trabajo que al recubrir un acero inoxidable 316L con SiO<sub>2</sub>, el potencial de corrosión varió como máximo ~70mV, indicando un balance entre el efecto de las reacciones anódicas y catódicas. T.P. Chou [3, 23] recubrió acero inoxidable 304 y 316 con SiO<sub>2</sub> híbrida, sus valores de potencial de circuito abierto fueron significativamente menores que las de los aceros

sin recubrir. Esta reducción la atribuye a la efectiva supresión de la reacción catódica. El cambio de E<sub>corr</sub> hacia valores positivos de un metal recubierto es interpretado por muchos investigadores como evidencia en el aumento de la resistencia a la corrosión [13, 25, 26], probablemente debido a la inhibición de la reacción anódica del proceso de corrosión.

La espectroscopía de impedancia es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas para el estudio de corrosión [11, 20-22]. Su ventaja principal es la cantidad de información que se puede obtener y que permite la información separada de los componentes en la interfase metal-electrolito [27].

Vautrin y su equipo [11] recubrieron fierro con un plasma polimérico de hexametil disiloxano oxígeno (HMDSO O<sub>2</sub>), y lo probaron por EIS en NaCl 0.1 mol. Mediante el ajuste de sus datos experimentales a un modelo de circuito equivalente para recubrimientos pudieron concluir que su recubrimiento representa una buena barrera frente a la corrosión.

Ordine y sus colaboradores [21] utilizaron la espectroscopía de impedancia electroquímica para estudiar la resistencia a la corrosión de recubrimientos de SiC aplicados sobre sustratos de acero inoxidable 304, acero al carbón y silicio cristalino, en un NaCl 0.1M y en HCl 0.8M. La resistencia del acero al carbón con 4 horas de inmersión en el electrolito de HCl cambió de un valor de  $\sim 1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  a  $133 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  al ser recubierto.

Partiendo del modelo de circuito equivalente para recubrimientos que se

reporta generalmente en la literatura, Dehri y Erbil [22] propusieron un modelo para evaluar un recubrimiento de poliéster sobre un sustrato de acero galvanizado, exponiéndolo a una lluvia ácida artificial con diferentes humedades relativas. El modelo incluye un elemento de fase constante al que llaman diferencial de capacitancia.

Habiendo estudiado el problema de corrosión en metales y las distintas soluciones propuestas en la literatura analizada, en este trabajo se propone la aplicación de un recubrimiento de SiO<sub>2</sub> híbrida en un sustrato de acero inoxidable AISI 304, para incrementar su resistencia a la corrosión en un medio ácido

La película fue obtenida por el método sol-gel a partir de TEOS y MTES como precursores de  $\text{SiO}_2$  y depositada en el sustrato mediante la técnica de deposición por inmersión a velocidad controlada. Se estudió el gel obtenido por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD) y espectroscopia de infrarrojo (IR). Se probó en diferentes medios ácidos de  $\text{H}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  con pH de 1, 3 y 5, evaluándose la protección anticorrosiva de la película por técnicas electroquímicas de corrosión en la región de Tafel por corriente directa (CD), y mediante diagramas de Nyquist y Bode por corriente alterna (CA). En el caso de CA, se evaluó el recubrimiento mediante un modelo de circuito equivalente.

Se debe mencionar que esta investigación formó parte en su inicio, de un proyecto perteneciente a CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), de la Red Iberoamericana de Materiales.

#### 1.5 OBJETIVO GENERAL

*Preparar recubrimientos vitreos de  $\text{SiO}_2$  híbrida por el método sol-gel sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304 y estudiar mediante técnicas electroquímicas de corrosión su comportamiento frente a diferentes ácidos*

## 1.6 OBJETIVOS PARTICULARES

✚ Estudiar el efecto del ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) en la corrosión de acero inoxidable AISI 304 protegido por recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  híbrida.

✚ Caracterizar la corrosión del acero inoxidable AISI 304 con recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  híbrida por técnicas electroquímicas de Tafel y Espectroscopia de Impedancia.

✚ Modelar el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  híbrida mediante un circuito equivalente.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos inorgánicos con estructura vítrea son ampliamente utilizados para proteger a metales y aleaciones. Incrementan las propiedades químicas y físicas de la superficie metálica relativas a la corrosión, fricción y desgaste, sin alterar las propiedades originales de dureza y resistencia del sustrato [24].

En este trabajo se investigó la aplicación de un recubrimiento de SiO<sub>2</sub> híbrida en acero inoxidable AISI 304 como protección frente a la corrosión en soluciones de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico de pH = 1, 3 y 5. Mediante un estudio de la Región de Tafel y un estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se ha caracterizado el comportamiento del recubrimiento. Además se han utilizado como apoyo las técnicas de Difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial, Espectroscopia de Infrarrojo y Microscopia Óptica.

## 2.1 Diagrama de Bloques del Desarrollo Experimental

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de bloques del desarrollo experimental llevado a cabo para la realización de este estudio.

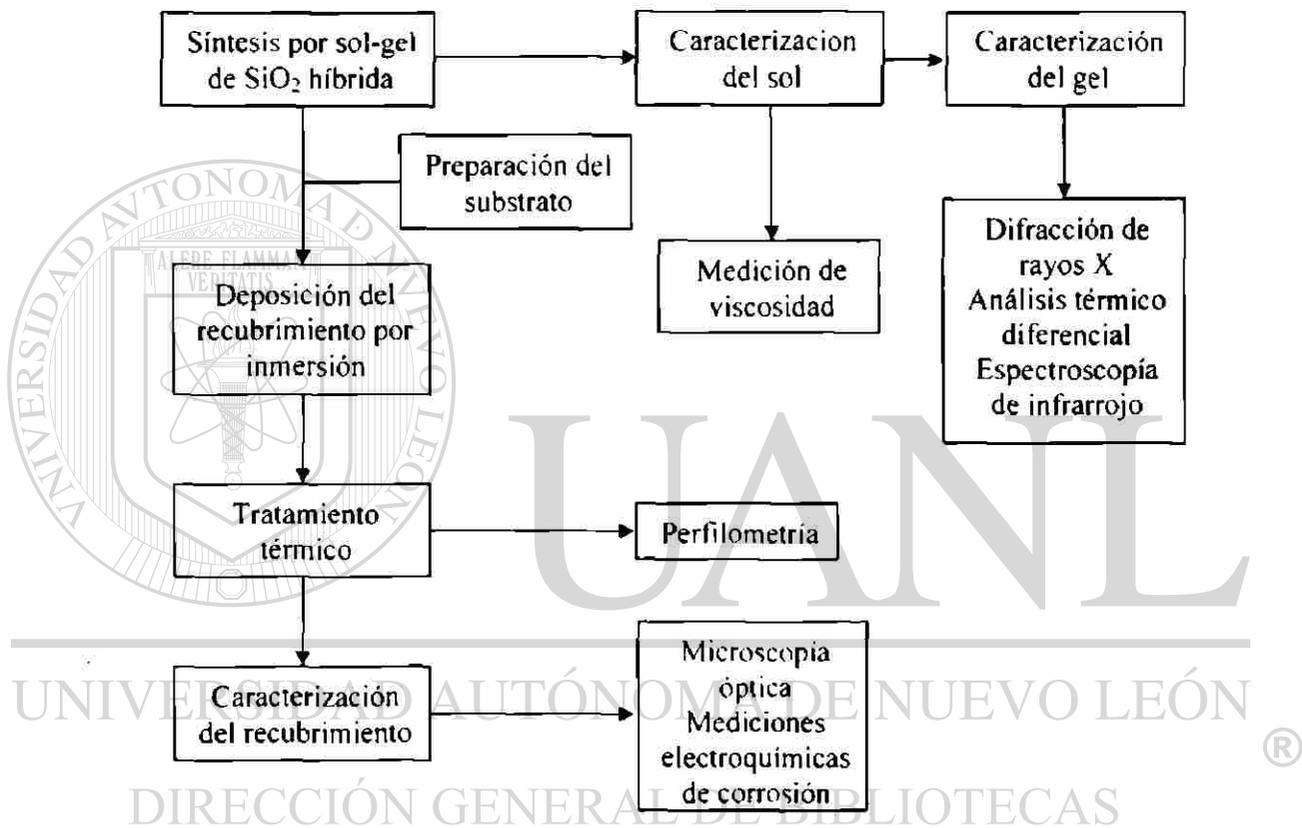


Figura 2.1 Diagrama de Bloques del Desarrollo Experimental.

A continuación se explica detalladamente la realización de cada paso en este diagrama de bloques.

## 2.2 Síntesis Sol-Gel de SiO<sub>2</sub> Híbrida

Para la preparación de la síntesis de SiO<sub>2</sub> híbrida, se partió de reactivos marca Aldrich de tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%<sup>o</sup>), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, y metil trietoxisilano (MTES, 98%), CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, como precursores de SiO<sub>2</sub>, con una relación molar TEOS/MTES = 40/60, con 180g SiO<sub>2</sub> por litro de solución y una relación molar H<sub>2</sub>O/(TEOS+MTES) = 1.5, en alcohol etílico absoluto, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, marca CTR Scientific. Se agregó ácido clorhídrico (HCl) y ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) 1:6 hasta obtener un pH de solución 2. Se mantuvo la solución bajo agitación constante a 40°C por 3 horas. Todos los ácidos utilizados en esta investigación fueron marca

CTR Scientific.

## 2.3 Caracterización del Sol

### 2.3.1 Medición de la Viscosidad

Utilizando un viscosímetro Cannon Ubbelohde 100 (calibración de fábrica), se monitoreó la viscosidad del sol por un espacio de 25 horas aproximadamente, con el fin de encontrar el intervalo de mayor estabilidad de la viscosidad del sol. Se tomó como tiempo cero el momento en que el sol enfrió hasta temperatura ambiente, después de haber sido sintetizado. Se encontró que en el intervalo de 5 a 20 horas la viscosidad del sol es relativamente estable, por lo que se utilizó este periodo para recubrir los sustratos de acero inoxidable.

## 2.4 Preparación del Substrato

Como sustrato se utilizó acero inoxidable AISI 304 calibre 16 (1.52 mm), producido por AHMSA (Altos Hornos de México, S.A. de C.V.), en dimensiones de 5 × 5 cm. Con propósitos de manejo se utilizó una cortadora de baja velocidad Isomet Buehler, aceite Struers CATLU como refrigerante, y un disco de diamante Norton, para dimensionar el sustrato a 2.5 × 5 cm. Una vez cortado el acero, se lavó con agua corriente y jabón líquido. Después se limpió en un equipo de ultrasonido Branson 1510, en acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , y a continuación en alcohol isopropílico,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , por 20 minutos cada vez.

Al recibir el acero 304 proveniente de AHMSA, se notó lotes de diferente granulometría. Estas observaciones se llevaron a cabo en un microscopio óptico Olympus BX60, con un aumento de 200x, mismo que fue utilizado para controlar la granulometría en los sustratos utilizados para las pruebas electroquímicas de corrosión.

## 2.5 Deposición del Recubrimiento por Inmersión

Los recubrimientos se aplicaron en una caja de atmósfera controlada Labconco, en atmósfera de nitrógeno grado cromatográfico, manteniendo la humedad relativa en un intervalo de 30-40 %. Se controló la velocidad de inmersión y la de extracción en un valor constante de ~6.6 cm min. Después de recubrir el sustrato se dejó por 2 horas en aire, para permitir la gelificación del recubrimiento.

## 2.6 Tratamiento Térmico

El acero inoxidable recubierto se secó en una estufa Shel Lab a 60°C por 2h, con el fin de eliminar los solventes. Después se densificó el recubrimiento dándole tratamiento térmico en una mufla Thermolyne 140, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 450°C, con un tiempo de permanencia de 1 hora, en atmósfera de aire, dejándose enfriar lentamente dentro de la mufla hasta 100°C, para evitar agrietamientos del recubrimiento.

## 2.7 Caracterización del Gel

Para poder caracterizar el gel, se dejó secar el sol en un recipiente de plástico con un pequeño orificio en la tapa del recipiente hasta que se obtuvo un sólido. El gel se precalcinó en una estufa Shel Lab a 60°C por 2h. Para estudiar el efecto de la

temperatura en el gel, se le dieron tratamientos térmicos de 120°, 200°, 300°, 400°, 450°, 500° y 750°C en una mufla Thermolyne 140, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min, con tiempos de permanencia de 1 hora, en atmósfera de aire, dejándose enfriar lentamente dentro de la mufla hasta 100°C. Los geles fueron pulverizados en un mortero de ágata

### 2.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Se empleó la difracción de rayos X (método de polvos) para la identificación de las fases cristalinas y amorfas presentes en el gel bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. Se utilizó un difractómetro D-5000 Siemens para este análisis. El barrido se realizó sobre un portamuestra de acero inoxidable en un rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , a una velocidad de 15 r.p.m., a temperatura ambiente, empleando radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ .

### 2.7.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El estudio de los eventos térmicos del gel seco a  $60^\circ\text{C}$  se llevó a cabo en un DTA-50 Shimadzu, desde la temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera de nitrógeno grado cromatográfico, con un flujo de 30 ml min. Bajo estas mismas condiciones se estudió también un gel tratado térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  y otro a  $750^\circ\text{C}$ .

### 2.7.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Este método de análisis se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC, para poder identificar los enlaces presentes en el gel mediante las vibraciones moleculares absorbidas en el infrarrojo. Se prensaron las muestras en pastillas analizándose en un rango de frecuencia de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Los geles se

presaron con bromuro de potasio, KBr, (1:20) en una prensa hidrostática Carver 4350 bajo una presión de 6-7 ton.

## 2.8 Caracterización del Recubrimiento

### 2.8.1 Perfilometría

El espesor de los recubrimientos se llevo a cabo por perfilometría, realizada con un rugosímetro Mitutoyo Surfes 301.

### 2.8.2 Microscopía Óptica (MO)

Una vez densificado el recubrimiento, se preparó para su evaluación,

cubriendo el acero con cinta aislante adhesiva, dejando expuesta un área circular de

~5.67 cm<sup>2</sup> del recubrimiento. Se verificó la ausencia de grietas en el área expuesta del recubrimiento con un microscopio óptico Olympus BX60 y la ayuda del software

Image- Pro Plus, con un aumento de 200x.

### 2.8.3 Mediciones Electroquímicas de Corrosión

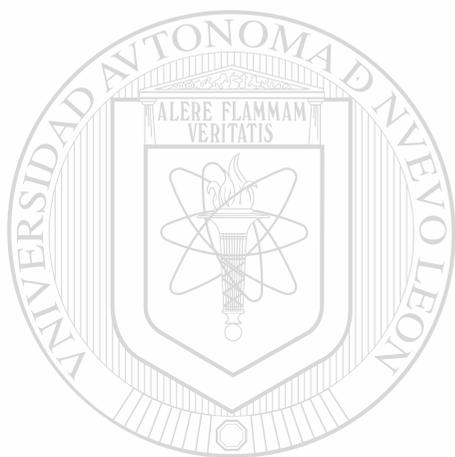
Se evaluó el comportamiento electroquímico frente a un medio ácido el acero inoxidable 304 recubierto con  $\text{SiO}_2$  híbrida, utilizando un potencióstato galvanostato Gamry PC4/750. Las soluciones ácidas utilizadas fueron de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), con un pH de 1, 3 y 5. Estas soluciones no fueron desaireadas. Las mismas mediciones se realizaron en el acero inoxidable 304 sin recubrir con fines comparativos.

Para estas mediciones se manejó una celda electroquímica con un arreglo de 3 electrodos, dentro de una caja conductora llamada caja de Faraday, para reducir el ruido en las señales de los electrodos. El electrodo de trabajo fue el acero inoxidable 304, el electrodo de referencia fue de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  Corning, y se utilizó platino como electrodo auxiliar.

Un estudio preliminar del potencial de corrosión nos permitió establecer las condiciones de equilibrio (2000 s o 0.01 mV) previas a las mediciones tanto de corriente directa como de corriente alterna.

2.8.3.1 Mediciones de Corriente Directa (CD). Los análisis de la región de Tafel permitieron obtener la corriente y el potencial de corrosión así como la resistencia a la polarización mediante el uso del software DC105. El barrido se hizo desde +0.15 hasta -0.15 V.

2.8.3.2 Mediciones de Corriente Alterna (CA). A partir de los espectros de impedancia, se propuso un modelo de circuito equivalente para describir el comportamiento del recubrimiento, utilizando el software EIS300. Los espectros se obtuvieron con un barrido de frecuencia desde 100 kHz hasta 0.01Hz. Se tomaron 10 puntos por década.



# UANL

---

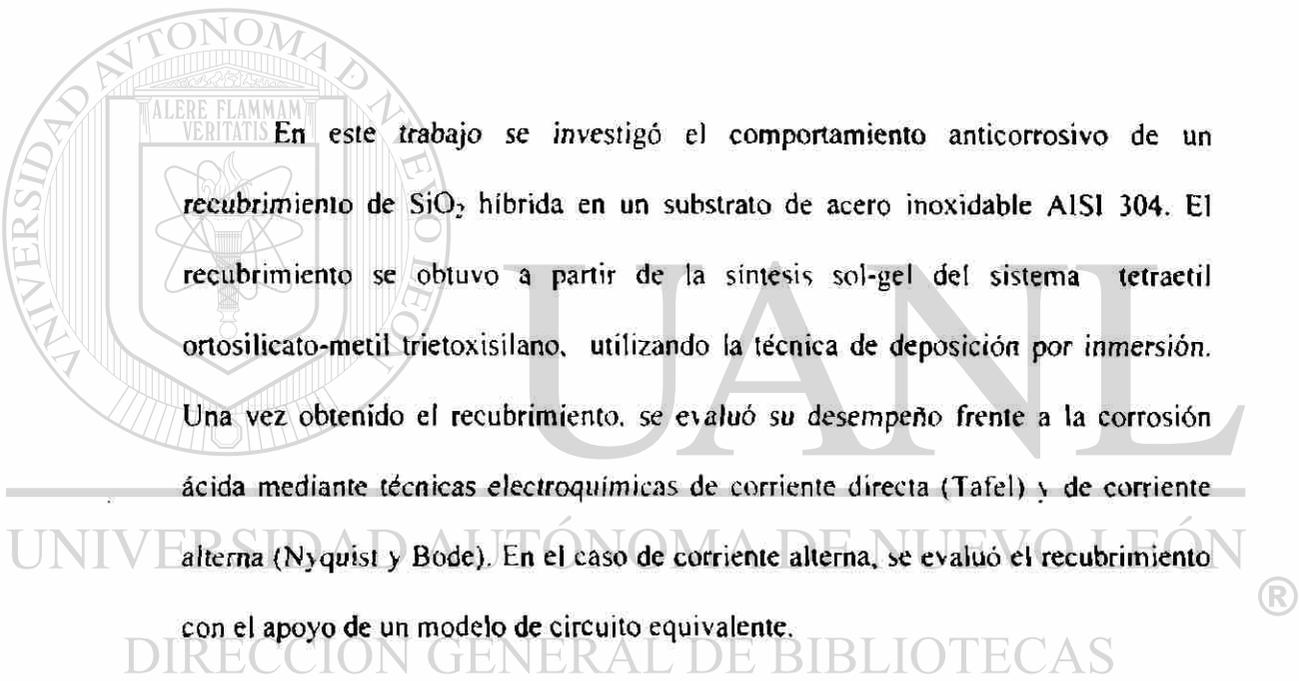
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS



En este trabajo se investigó el comportamiento anticorrosivo de un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  híbrida en un sustrato de acero inoxidable AISI 304. El recubrimiento se obtuvo a partir de la síntesis sol-gel del sistema tetraetil ortosilicato-metil trietoxisilano, utilizando la técnica de deposición por inmersión. Una vez obtenido el recubrimiento, se evaluó su desempeño frente a la corrosión ácida mediante técnicas electroquímicas de corriente directa (Tafel) y de corriente alterna (Nyquist y Bode). En el caso de corriente alterna, se evaluó el recubrimiento con el apoyo de un modelo de circuito equivalente.

### 3.1 Caracterización del Gel

#### 3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas presentados en la Figura 3.1 muestran el comportamiento amorfo del material obtenido del sol TEOS MTES = 40/60, en un rango de temperatura de 60° a 500°C. Se puede ver el crecimiento de una señal entre 15° y 35°, la cual corresponde a SiO<sub>2</sub> no cristalina (vítrea) [27]. Este hombro crece en intensidad con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico.

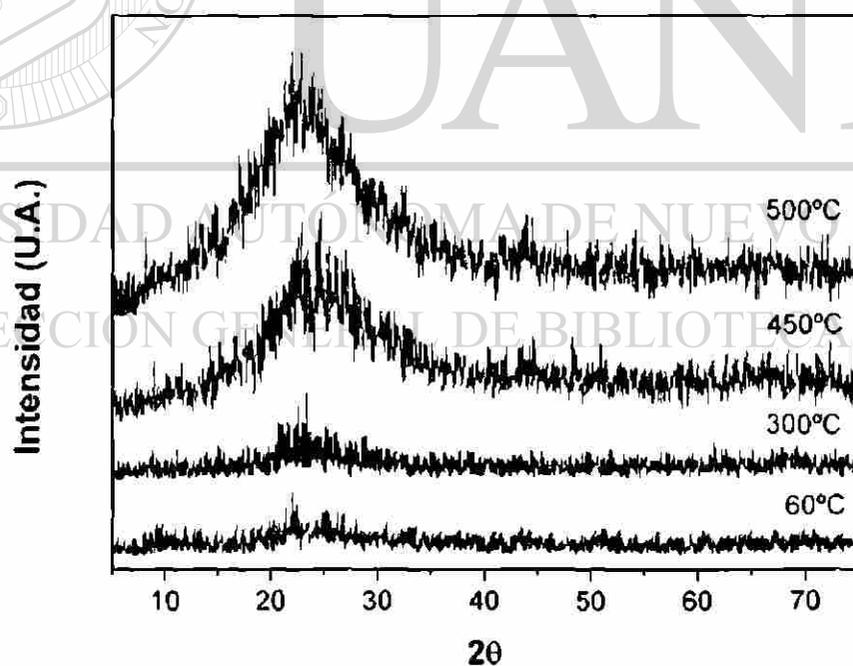


Figura 3.1 Patrón de Difracción de Rayos X del Gel de SiO<sub>2</sub> Híbrida, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de 60°, 300°, 450° y 500°C

### 3.1.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Con el fin de conocer el comportamiento térmico del gel, se realizaron análisis por ATD (Figura 3.2) desde temperatura ambiente hasta 900°C a 10 °C min en atmósfera de N<sub>2</sub> al gel seco a 60°C, al gel tratado a 450°C, y al gel tratado a 750°C. En el gel tratado a 60°C se presentan dos eventos térmicos, el primero es un pico exotérmico alrededor de 300°C y el segundo es un pico ancho entre 400°C y 750°C. En el gel tratado a 450°C se observa la desaparición del primer pico y una mayor definición del segundo pico. En el gel tratado a 750°C desaparecieron ambos picos.

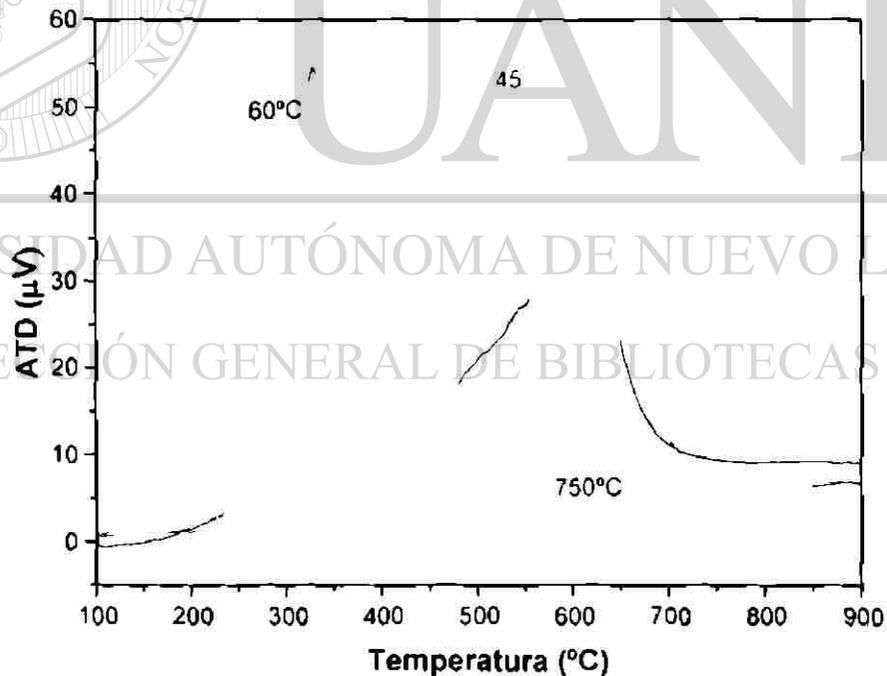


Figura 3.2 Termogramas del Gel de SiO<sub>2</sub>-Híbrido Tratado Térmicamente a 60°, 450° y 750°C

### 3.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

El espectro IR del gel de SiO<sub>2</sub> híbrida a diferentes temperaturas de tratamiento térmico se muestra en la figura 3.3, sus bandas se asignaron acorde a la literatura [11, 15, 28-34].

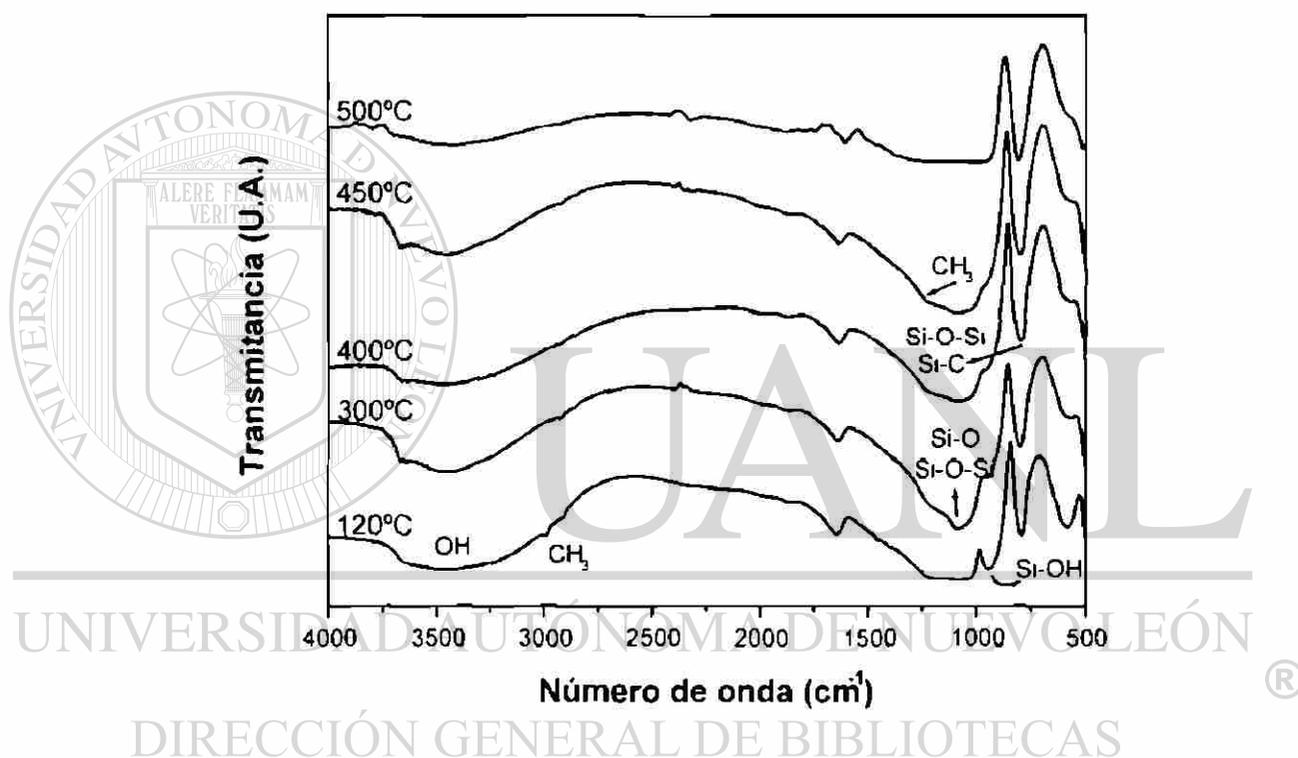


Figura 3.3 Espectro IR del Gel Obtenido a Partir de la Relación Molar TEOS:MTFS = 40:60, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de 120°, 300°C, 400°, 450° y 500°C.

En el análisis por IR (Figura 3.3) se presenta una banda ancha (3100-3800 cm<sup>-1</sup>) correspondiente a la tensión de los hidroxilos en los silanoles (Si-OH), la cual disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico del gel. Una banda debida a la tensión de los metilos se manifiesta como un pequeño pico a ~3000 cm<sup>-1</sup> y otro cercano a 1250 cm<sup>-1</sup>. La banda característica de un sistema de SiO<sub>2</sub> aparece situada alrededor de 1100 cm<sup>-1</sup> (tensión asimétrica de Si-O-Si y Si-O). Un

pico decreciente con la temperatura a  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$  es originado por tensión de silanoles. La banda presente alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$  pertenece al traslape de la tensión de Si-C y la tensión simétrica de Si-O-Si, esta banda se exhibe como un pico bien definido en cada temperatura hasta  $500^\circ\text{C}$ .

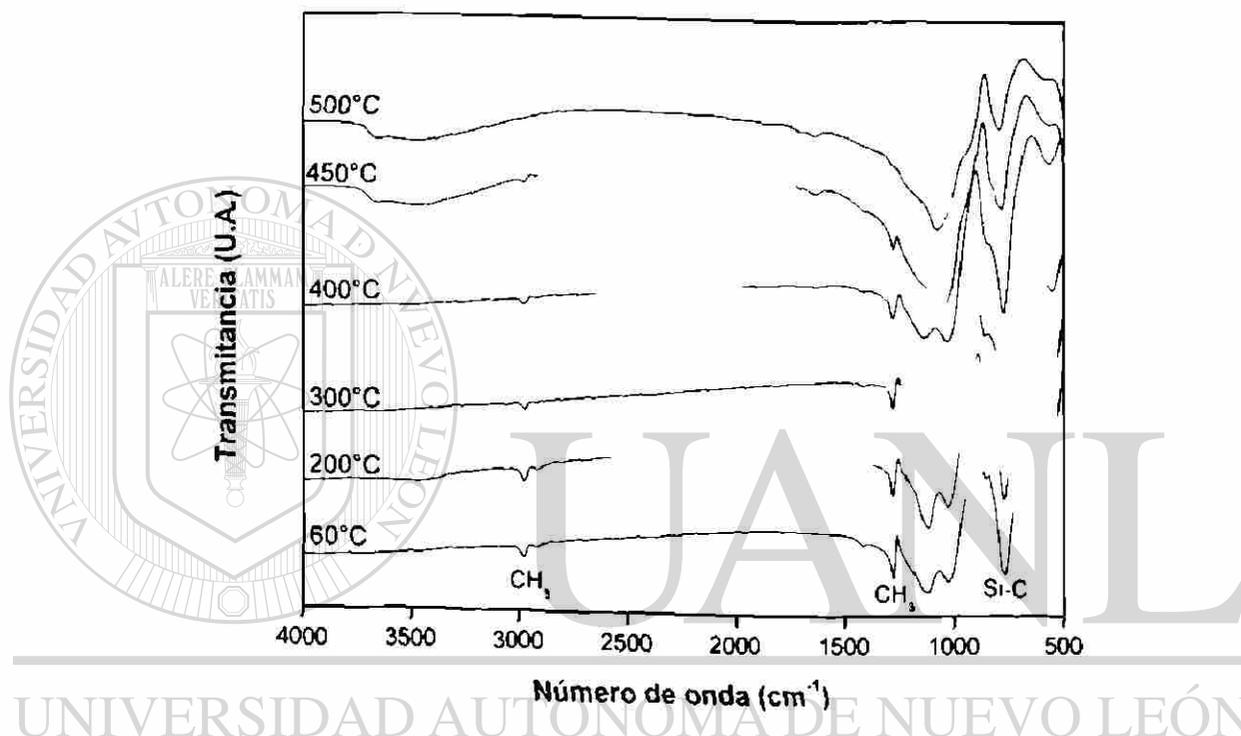


Figura 3.4. Espectro IR del Gel Obtenido a Partir de MTES, con Temperaturas de Tratamiento Térmico de  $60^\circ$ ,  $200^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $450^\circ$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Además de las composiciones descritas en la sección 7.4.3, se sintetizó un sol de composición 100% MTES, y se investigó por IR (Figura 3.4) bajo las mismas condiciones descritas para el sol utilizado para recubrir el acero inoxidable 304, con el fin de comparar los enlaces  $\text{CH}_3$  y Si-C, característicos de un material híbrido. En el espectro de la Figura 3.4, se presenta un comportamiento muy similar al sol 40 60,

en donde la banda que representa el enlace Si-C ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) va disminuyendo con el incremento de temperatura, al igual que las bandas del  $-\text{CH}_3$  ( $3000$  y  $1260\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.2 Caracterización del Recubrimiento

#### 3.2.1 Perfilometría

El espesor de los recubrimientos obtenido a diferentes velocidades de inmersión se presenta en la TABLA 3.1. Como se esperaba, a mayor velocidad de inmersión mayor es el espesor del recubrimiento obtenido, sin embargo, solo en la velocidad de  $6.6\text{ cm/min}$  se obtuvieron recubrimientos sin fracturas.

TABLA 3.1  
ESPESOR OBTENIDO A DIFERENTES VELOCIDADES DE  
INMERSION DEL RECUBRIMIENTO DE  $\text{SiO}_2$  HIBRIDA  
TRATADO TERMICAMENTE A  $450^\circ\text{C}$

Velocidad de inmersión (cm min)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
6.6	0.53
12.8	0.98
20	1.11
30	1.22

### 3.2.2 Microscopía Óptica (MO)

Una de las condiciones que debe cubrir todo recubrimiento para su aplicación anticorrosiva, es la ausencia de grietas. Antes de someter cada recubrimiento a pruebas electroquímicas de corrosión, se revisó por MO. La Figura 3.5 muestra al acero inoxidable sin recubrimiento, la Figura 3.6a con un recubrimiento en buen estado y la Figura 3.6b con un recubrimiento agrietado. El recubrimiento le da una coloración tornasol al acero en la imagen y en un recubrimiento agrietado se ve claramente los límites de grano del acero en el fondo de la imagen, es decir bajo el recubrimiento fracturado.

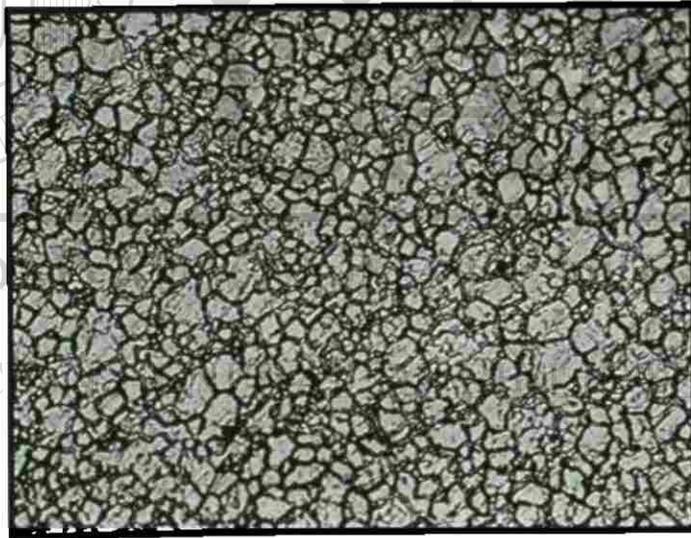


Figura 3.5 Micrografía por MO del Acero Inoxidable 304 sin Recubrimiento (200x)

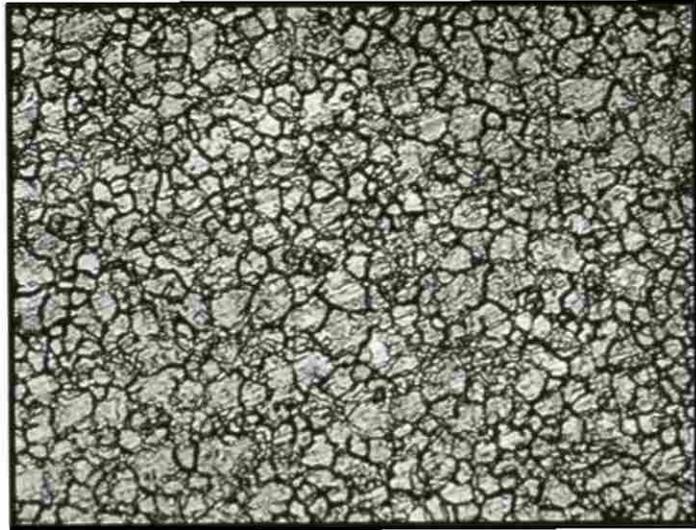


Figura 3.6a. Micrografía por MO de un Recubrimiento sin Fractura de  $\text{SiO}_2$  Híbrida Sobre Acero Inoxidable 304 (200x).

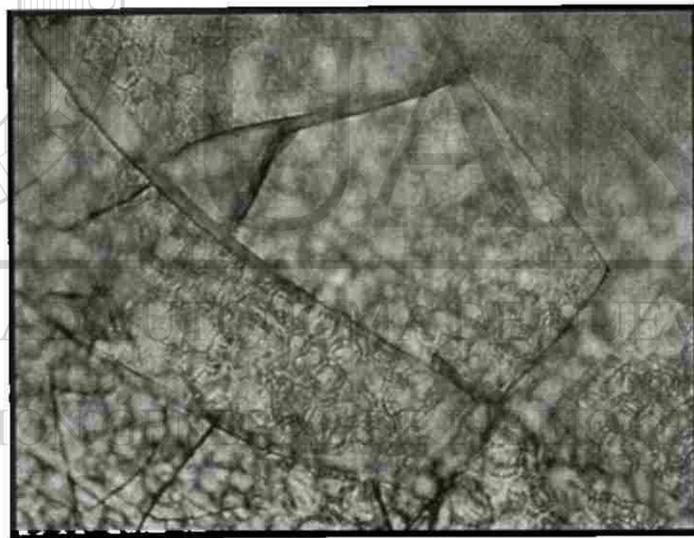


Figura 3.6b Micrografía por MO de un Recubrimiento Fracturado de  $\text{SiO}_2$  Híbrida Sobre Acero Inoxidable 304 (200x)

### 3.2.3 Mediciones Electroquímicas de Corrosión

#### 3.2.3.1 Estudio de la Corrosión por Corriente Directa (Tafel)

Los resultados calculados con el apoyo del software DC105 en el análisis de corrosión en la región de Tafel del acero recubierto (AR) y sin recubrir (SR), en soluciones sin desaerar de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl de pH = 1, 3 y 5 se muestran en la TABLA 3.2.

TABLA 3.2  
 POTENCIAL DE CORROSION (E<sub>corr</sub>), RESISTENCIA A LA POLARIZACION (R<sub>p</sub>),  
 Y DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (I<sub>corr</sub>).

ÁCIDO	pH	E <sub>corr</sub> (mV)		R <sub>p</sub> (Ohm cm <sup>2</sup> )		I <sub>corr</sub> (A cm <sup>-2</sup> )	
		*SR	**AR	SR	AR	SR	AR
HNO <sub>3</sub>	1	4.5×10 <sup>2</sup>	3.8×10 <sup>2</sup>	2.2×10 <sup>6</sup>	4.0×10 <sup>7</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>	9.6×10 <sup>-10</sup>
	3	3.3×10 <sup>2</sup>	2.7×10 <sup>2</sup>	6.3×10 <sup>6</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>	3.4×10 <sup>-9</sup>	3.0×10 <sup>-10</sup>
	5	1.2×10 <sup>2</sup>	9.6×10 <sup>1</sup>	1.9×10 <sup>6</sup>	9.9×10 <sup>7</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	4.3×10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	4.4×10 <sup>2</sup>	4.8×10 <sup>2</sup>	6.8×10 <sup>5</sup>	1.2×10 <sup>7</sup>	4.2×10 <sup>-8</sup>	2.1×10 <sup>-9</sup>
	3	3.5×10 <sup>2</sup>	2.7×10 <sup>2</sup>	4.4×10 <sup>6</sup>	1.2×10 <sup>7</sup>	6.0×10 <sup>-9</sup>	2.9×10 <sup>-9</sup>
	5	1.1×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>6</sup>	1.8×10 <sup>8</sup>	1.2×10 <sup>-8</sup>	3.0×10 <sup>-10</sup>
HCl	1	-5.0×10 <sup>2</sup>	-2.3×10 <sup>2</sup>	3.1×10 <sup>5</sup>	1.1×10 <sup>5</sup>	7.4×10 <sup>-8</sup>	3.9×10 <sup>-7</sup>
	3	-2.3×10 <sup>2</sup>	-4.4×10	3.3×10 <sup>6</sup>	7.4×10 <sup>6</sup>	8.7×10 <sup>-9</sup>	5.6×10 <sup>-9</sup>
	5	-4.7×10 <sup>2</sup>	1.7×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>6</sup>	5.1×10 <sup>8</sup>	9.6×10 <sup>-9</sup>	6.7×10 <sup>-11</sup>

\*SR: Acero AISI 304 Sin Recubrir

\*\*AR: Acero AISI 304 Recubierto

En las Figuras 3.7a y b se graficó el comportamiento de la resistencia a la polarización, R<sub>p</sub>, y la corriente de corrosión, I<sub>corr</sub>, correspondientes al análisis de la región de Tafel del acero recubierto (AR) y sin recubrir (SR) para el HNO<sub>3</sub>. La resistencia a la polarización se vio favorecida con el recubrimiento en un orden de

magnitud. La corriente de corrosión disminuyó su valor de uno a dos órdenes de magnitud según el pH de solución al ser recubierto el acero.

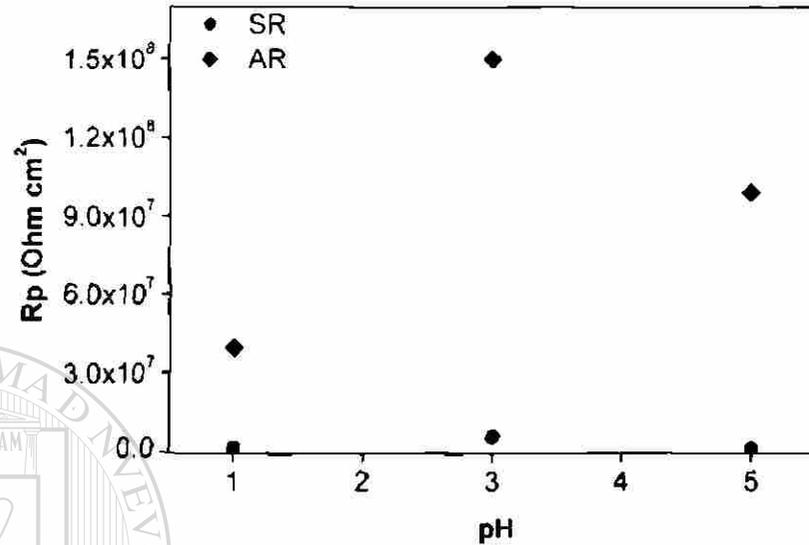


Figura 3.7a Resultados del Análisis de la Región de Tafel de AR y SR en una Solución de HNO<sub>3</sub> de pH 1, 3 y 5 Para la Resistencia a la Polarización.

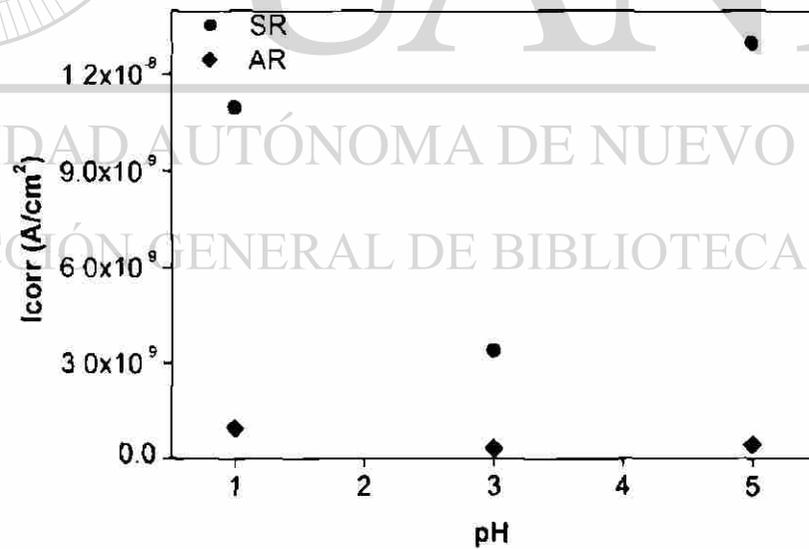


Figura 3.7b Resultados del Análisis de la Región de Tafel de AR y SR en una Solución de HNO<sub>3</sub> de pH 1, 3 y 5 Para la Corriente de Corrosión.

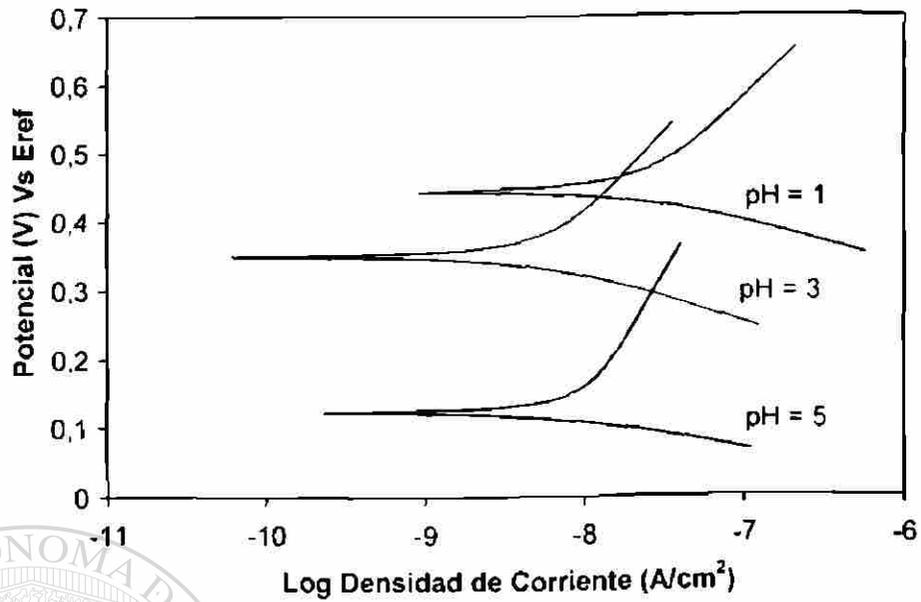


Figura 3.8a. Region de Tafel del Acero sin Recubrir en una Solución de  $H_2SO_4$  de pH 1, 3 y 5.

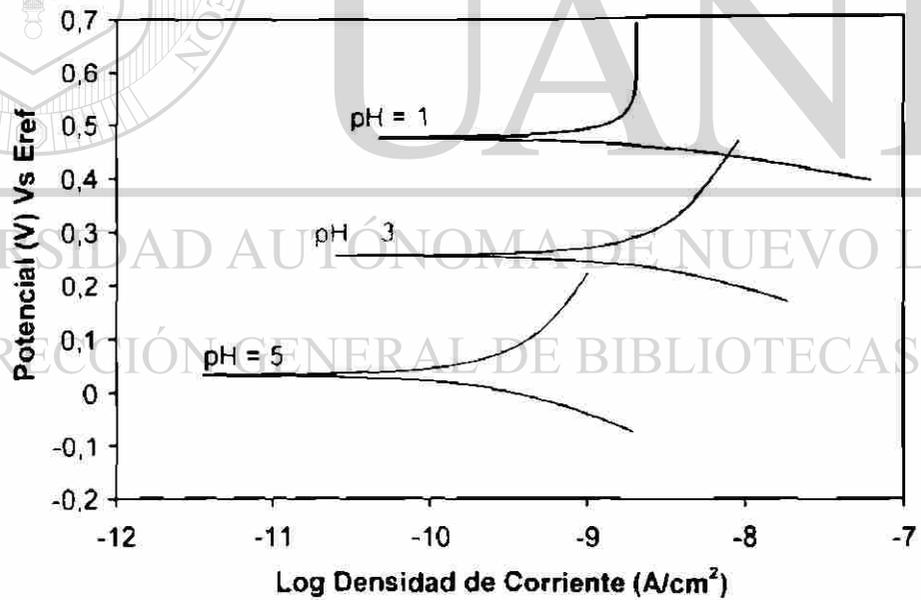


Figura 3.8b Region de Tafel del Acero Recubierto en una Solución de  $H_2SO_4$  de pH 1, 3 y 5.

En el caso del análisis para el  $H_2SO_4$ , la corriente de corrosión disminuyó su valor al ser el acero recubierto en 2 ordenes de magnitud para  $pH = 1$ , 2.1 veces su valor para  $pH = 3$ , y dos ordenes de magnitud para  $pH = 5$ . La resistencia a la polarización se vio favorecida con el recubrimiento en dos ordenes de magnitud para  $pH = 1$ , un orden de magnitud para  $pH = 3$  y dos ordenes de magnitud para  $pH = 5$ . Las Figuras 3.8a y b presentan las curvas de la región Tafel del acero en  $H_2SO_4$ .

En las Figuras 3.9a, b y c, se presentan ejemplos de las curvas Tafel obtenidas para el HCl. Al aplicar el recubrimiento la corriente de corrosión y la resistencia a la polarización para  $pH = 1$  no superaron las condiciones naturales del acero,  $i_{corr}$  disminuyó 1.6 veces y  $R_p$  aumentó 2.2 veces su valor para  $pH = 3$ , y para  $pH = 5$ ,  $i_{corr}$  se redujo 2 ordenes de magnitud y  $R_p$  incrementó 2 ordenes de magnitud.

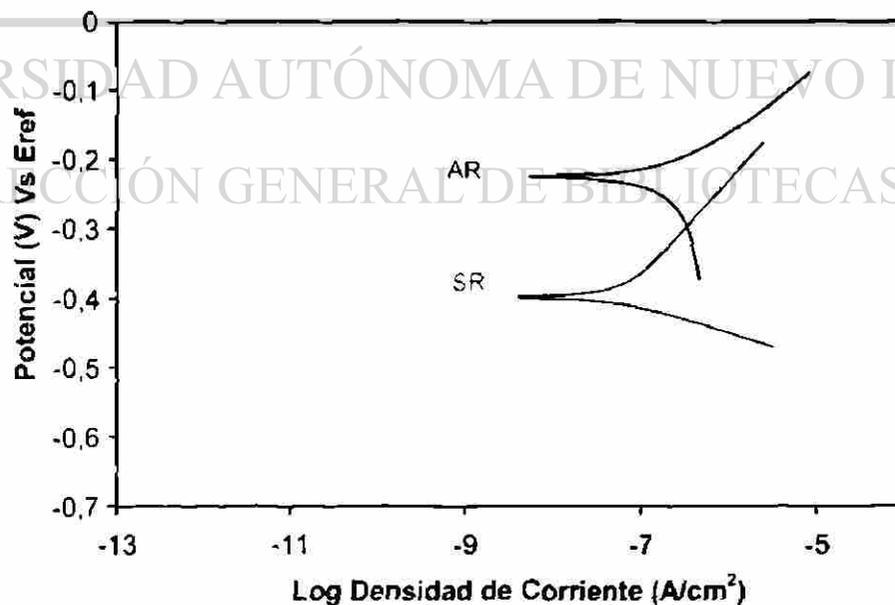


Figura 3.9a Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de  $pH = 1$ .

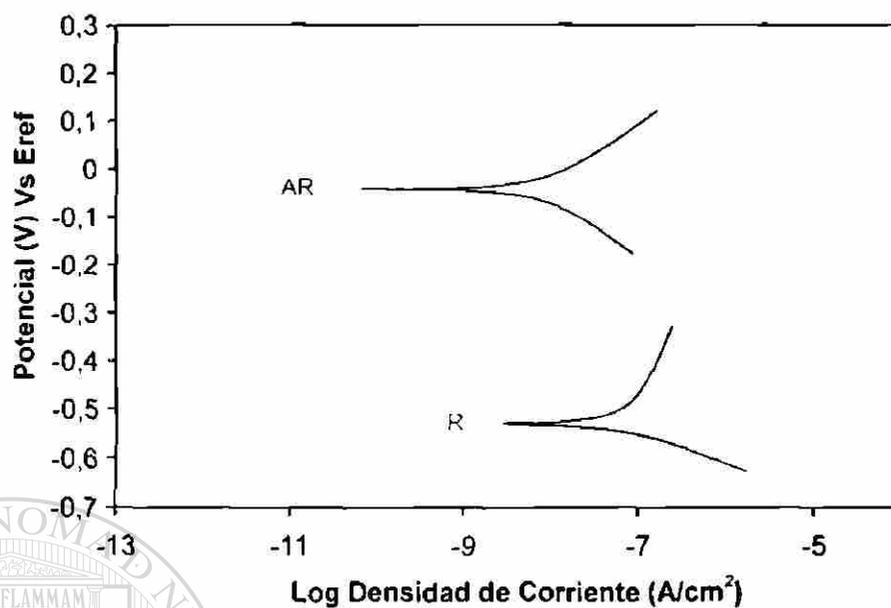


Figura 3.9b Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de pH = 3.

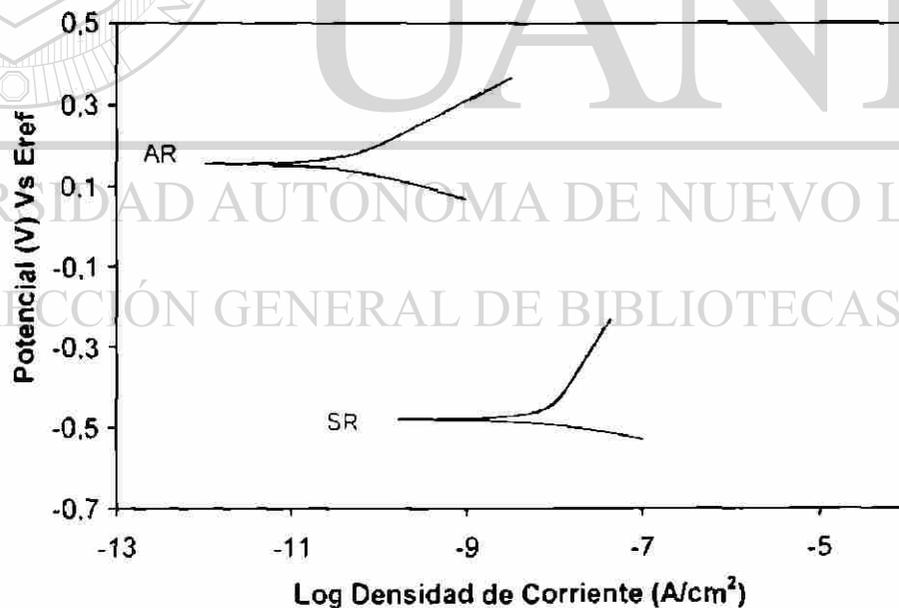


Figura 3.9c. Región de Tafel de SR y AR en una Solución de HCl de pH = 5.

Utilizando la ecuación 3.1, se puede obtener una estimación de la eficiencia protectora ( $P_i$ ) de la película [3, 35] a partir los resultados del análisis de la región de Tafel de la densidad de corriente de corrosión.

$$P_i = \left( 1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0} \right) \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde  $I_{corr}$  e  $I_{corr}^0$  indican las densidades de corriente en presencia y en ausencia de la película protectora, respectivamente.  $P_i$  se muestra en la TABLA 3.3.

TABLA 3.3  
DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE SIN RECUBRIR ( $I_{corr}$ ) Y RECUBIERTO ( $I_{corr}^0$ ) Y EFICIENCIA PROTECTORA ( $P_i$ ).

ÁCIDO	pH	$I_{corr}^0$	$I_{corr}$	$P_i$
HNO <sub>3</sub>	1	$1.1 \times 10^{-8}$	$9.6 \times 10^{-10}$	91.3
	3	$3.4 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-10}$	91.2
	5	$1.3 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-10}$	96.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	$4.2 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-9}$	95.0
	3	$6.0 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-9}$	51.7
	5	$1.2 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{-10}$	97.5
HCl	1	$7.4 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-7}$	-
	3	$8.7 \times 10^{-8}$	$5.6 \times 10^{-9}$	35.6
	5	$9.6 \times 10^{-8}$	$6.7 \times 10^{-11}$	99.3

### 3.2.3.2 Estudio de la Corrosión por Corriente Alterna (EIS)

Una vez obtenidos los espectros de impedancia electroquímica del acero recubierto (AR) y sin recubrir (SR), en soluciones ácidas de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl de

pH = 1, 3 y 5, se analizaron mediante un circuito equivalente descrito en la Figura 3.10, con la finalidad de indagar más sobre el comportamiento del proceso de corrosión. En este modelo ET es el electrodo de trabajo, ER es el electrodo de referencia,  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $C_c$  es la capacitancia del recubrimiento,  $R_{po}$  es la resistencia del recubrimiento,  $R_p$  es la resistencia a la polarización y  $Q$  es un elemento de fase constante. Los resultados obtenidos por el software EIS300 utilizando este modelo se muestran en la TABLA 3.4.

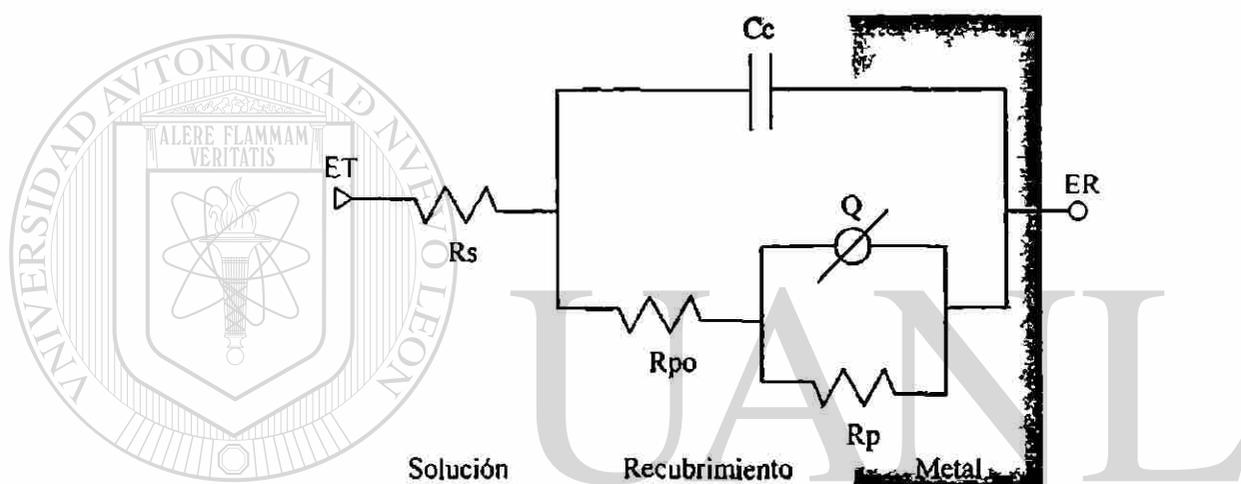


Figura 3.10 Circuito Equivalente Propuesto Para el Análisis de EIS del Acero Inoxidable AISI 304 sin Recubrir y Recubierto con  $SiO_2$  Híbrida.

En la Figura 3.11 se presenta el diagrama de Nyquist (impedancia real contra impedancia imaginaria) y en la Figura 3.12 el diagrama de Bode (logaritmo de impedancia y ángulo de fase contra logaritmo de frecuencia) del acero inoxidable 304 sin recubrir en soluciones de  $HNO_3$  de pH = 1, 3 y 5. Se observa que tanto la resistencia a la polarización como la resistencia del electrolito disminuyen su valor al aumentar el pH. Este comportamiento se presentó para el acero sin recubrir en los 3 ácidos.

RESISTENCIA DE LA SOLUCIÓN (RS), DEL RECUBRIMIENTO (RPO) Y A LA POLARIZACIÓN (RP), CAPACITANCIA DEL RECUBRIMIENTO (Cc), TIEMPO DE FASE CONSTANTE (Q) Y  $\alpha$

TABLA 3.4

Ácido	pH	Rs (Ohm cm <sup>2</sup> )		Rpo (Ohm cm <sup>2</sup> )		Rp (Ohm cm <sup>2</sup> )		Cc (F cm <sup>2</sup> )		Q (Ohm <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>2</sup> )		$\alpha$	
		*SR	**AR	SR	AR	SR	AR	SR	AR	SR	AR	SR	AR
HNO <sub>3</sub>	1	1.7×10 <sup>1</sup>	7.6×10 <sup>1</sup>	2.1×10 <sup>2</sup>	9.3×10 <sup>2</sup>	4.1×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>8</sup>	7.9×10 <sup>6</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>	4.9×10 <sup>3</sup>	6.7×10 <sup>5</sup>	8.1×10 <sup>1</sup>	8.1×10 <sup>-1</sup>
	3	6.5×10 <sup>2</sup>	5.5×10 <sup>3</sup>	1.1×10 <sup>3</sup>	4.2×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	1.3×10 <sup>9</sup>	7.3×10 <sup>6</sup>	4.9×10 <sup>-9</sup>	6.5×10 <sup>3</sup>	7.7×10 <sup>5</sup>	8.3×10 <sup>-1</sup>	7.1×10 <sup>-1</sup>
	5	5.5×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	2.2×10 <sup>5</sup>	4.9×10 <sup>7</sup>	2.1×10 <sup>9</sup>	4.7×10 <sup>11</sup>	4.4×10 <sup>-11</sup>	3.0×10 <sup>3</sup>	2.6×10 <sup>6</sup>	8.7×10 <sup>-1</sup>	8.3×10 <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1.8×10 <sup>1</sup>	3.8×10 <sup>1</sup>	3.4×10 <sup>2</sup>	4.2×10 <sup>4</sup>	6.6×10 <sup>5</sup>	1.1×10 <sup>9</sup>	2.2×10 <sup>10</sup>	3.8×10 <sup>-9</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	3.6×10 <sup>6</sup>	7.7×10 <sup>-1</sup>	7.3×10 <sup>-1</sup>
	3	3.3×10 <sup>2</sup>	2.3×10 <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>3</sup>	1.7×10 <sup>8</sup>	5.0×10 <sup>6</sup>	3.8×10 <sup>9</sup>	7.7×10 <sup>10</sup>	5.3×10 <sup>-9</sup>	1.7×10 <sup>3</sup>	9.3×10 <sup>5</sup>	9.4×10 <sup>-1</sup>	8.0×10 <sup>-1</sup>
	5	6.8×10 <sup>3</sup>	3.9×10 <sup>3</sup>	6.9×10 <sup>4</sup>	1.4×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	6.8×10 <sup>7</sup>	6.2×10 <sup>11</sup>	4.9×10 <sup>-11</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>	8.9×10 <sup>5</sup>	8.2×10 <sup>-1</sup>	7.0×10 <sup>-1</sup>
HCl	1	2.0×10 <sup>1</sup>	5.1×10 <sup>1</sup>	5.9×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>2</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>5</sup>	4.6×10 <sup>-6</sup>	2.6×10 <sup>3</sup>	9.5×10 <sup>2</sup>	7.6×10 <sup>-1</sup>	8.4×10 <sup>-1</sup>
	3	3.7×10 <sup>2</sup>	5.8×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>2</sup>	1.2×10 <sup>4</sup>	3.4×10 <sup>6</sup>	6.2×10 <sup>6</sup>	4.1×10 <sup>9</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>	9.5×10 <sup>2</sup>	3.6×10 <sup>3</sup>	9.3×10 <sup>-1</sup>	7.2×10 <sup>-1</sup>
	5	8.3×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>3</sup>	1.5×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	2.2×10 <sup>7</sup>	9.5×10 <sup>8</sup>	6.2×10 <sup>11</sup>	5.2×10 <sup>-11</sup>	3.2×10 <sup>3</sup>	1.9×10 <sup>6</sup>	7.0×10 <sup>-1</sup>	8.2×10 <sup>-1</sup>

\*SR, Acero AISI 304 Sin Recubrir

\*\*AR: Acero AISI 304 Recubierto

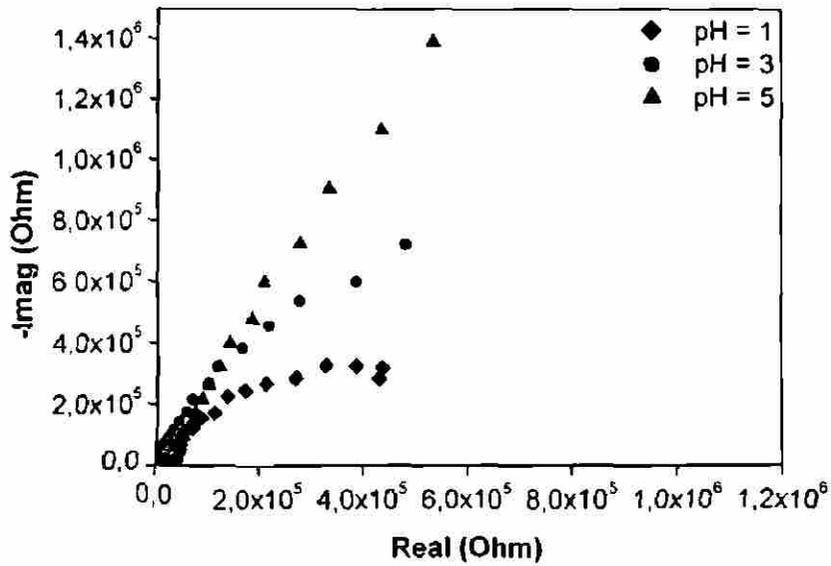


Figura 3 11. Diagrama de Nyquist del Acero sin Recubrir en una Solución de  $\text{HNO}_3$  de pH 1, 3 y 5

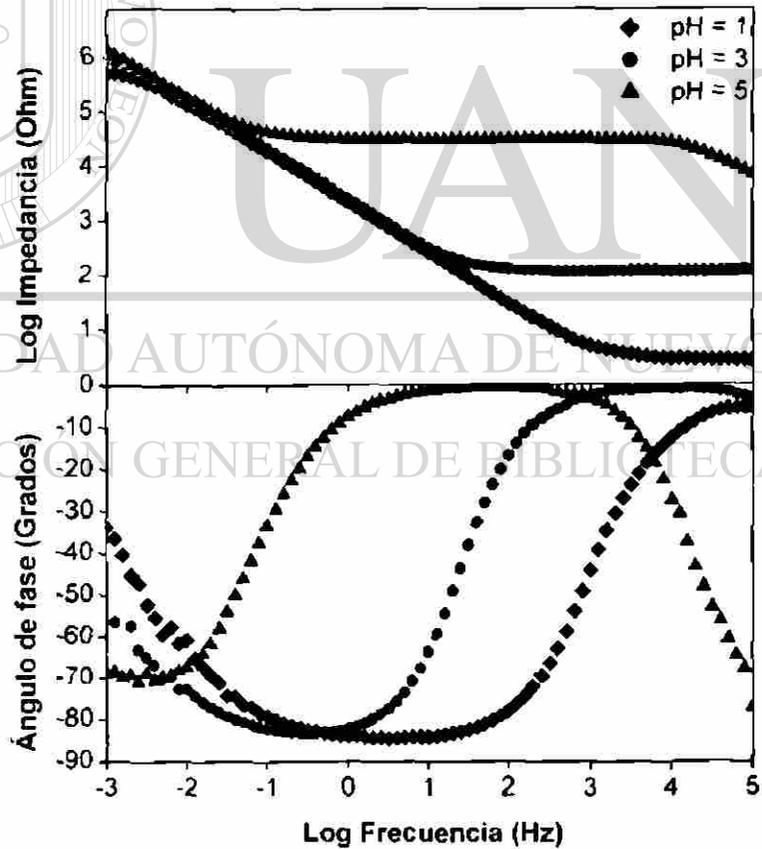


Figura 3 12 Diagrama de Bode del Acero sin Recubrir en una Solución de  $\text{HNO}_3$  de pH 1, 3 y 5.

150275

Los diagramas de Bode para el sustrato recubierto en soluciones de pH = 1, 3 y 5 de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl, se presentan en las Figuras 3.13a, b y c respectivamente.

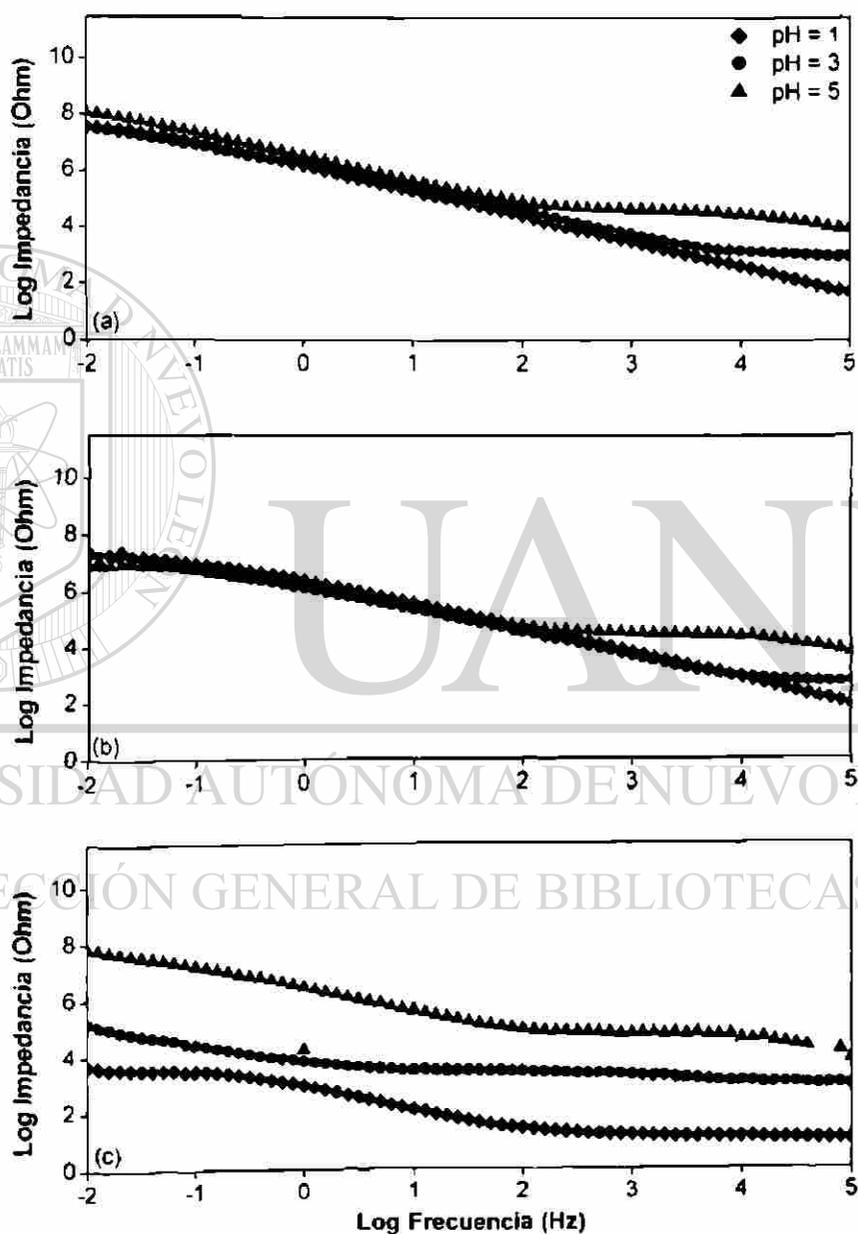


Figura 3.13 Diagrama de Bode del Acero Recubierto en una Solución de pH = 1, 3 y 5 de (a) HNO<sub>3</sub>, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (c) HCl

Para los metales sin recubrimiento en solución corrosiva, en un diagrama de Bode, el valor de la impedancia con ángulo de fase casi cero, medida en el lado de alta frecuencia, se suele asignar como un valor aproximado de la resistencia del electrolito ( $R_s$ ). El hecho de que en presencia del recubrimiento la resistencia de alta frecuencia sea mucho más grande que  $R_s$  se debe muy probablemente a la contribución en serie de la resistencia de la película ( $R_{po}$ ) de  $\text{SiO}_2$  [27]. Observando el diagrama de Bode del ácido nítrico (Figura 3.13a), se hace notable que el valor correspondiente a  $R_s + R_{po}$  se aumenta al incrementar el pH, siendo los valores  $1.0 \times 10^3$ ,  $4.8 \times 10^4$  y  $2.4 \times 10^6$   $\text{Ohm cm}^2$ . Un comportamiento muy similar fue observado en los tres ácidos.

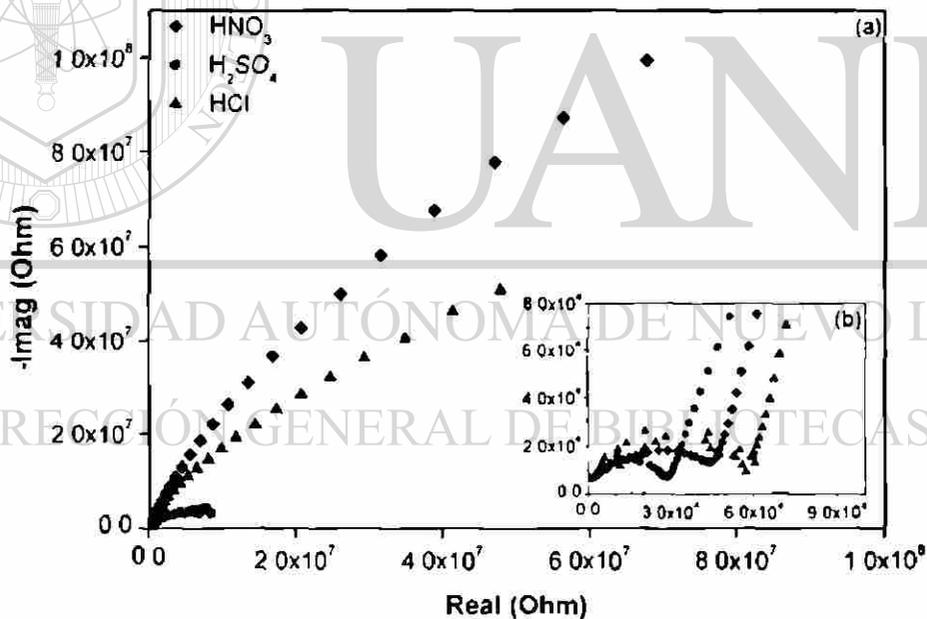


Figura 3.14. Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto con  $\text{SiO}_2$  Híbrida en Soluciones de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  con  $\text{pH} = 5$  (a) Bajas Frecuencias y (b) Altas frecuencias.

Los espectros de Nyquist correspondientes a las soluciones de  $\text{pH} \approx 5$  de los tres ácidos para el acero recubierto se muestran en la Figura 3.14, teniendo valores de

Rp de  $2.1 \times 10^9$ ,  $6.8 \times 10^7$  y  $9.5 \times 10^8$  Ohm  $\text{cm}^2$  correspondientes a  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  respectivamente.

Al observar la Figura 3.14, se pueden apreciar claramente las dos constantes de tiempo representativas de un sistema metálico recubierto. El primer semicírculo o constante de tiempo (altas frecuencias) corresponde al recubrimiento y el segundo (bajas frecuencias) a la corrosión del acero.

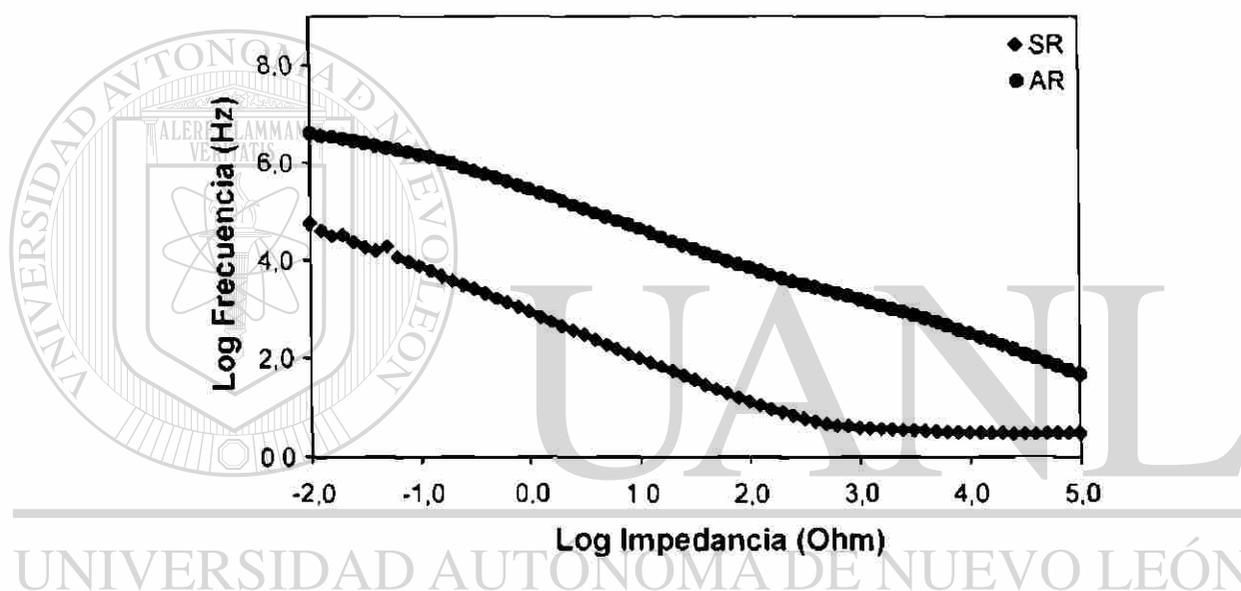
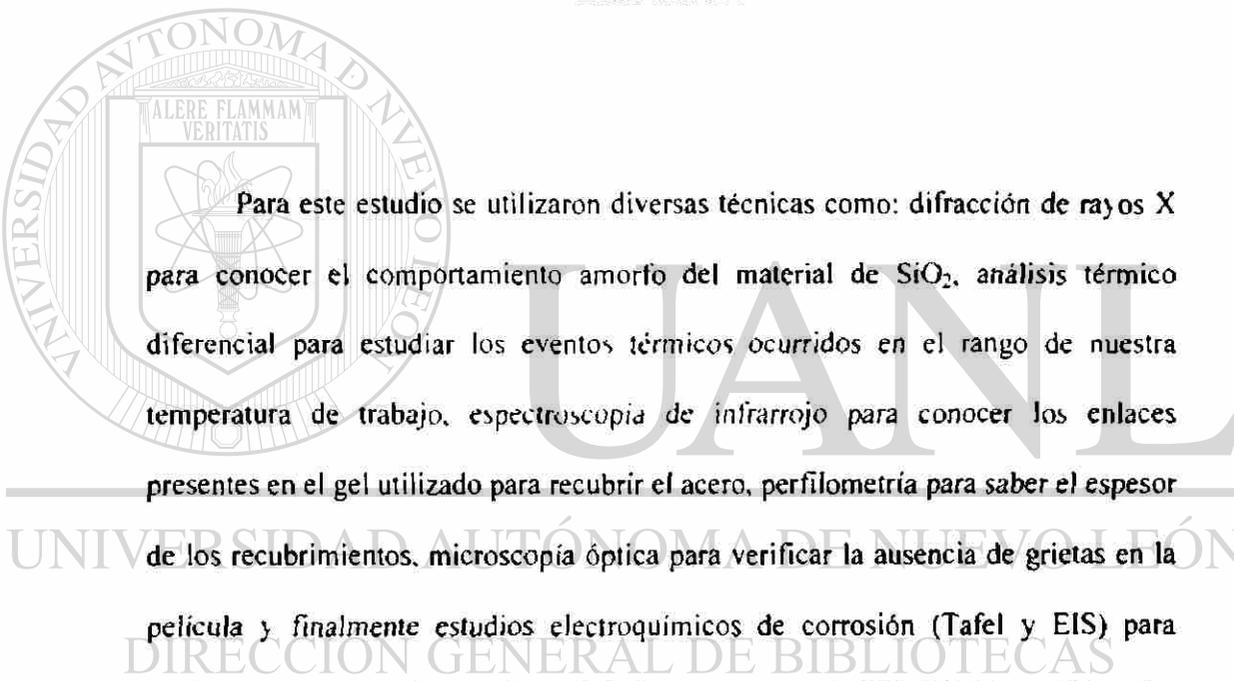


Figura 3.15. Diagrama de Bode del Acero Recubierto y sin Recubrir en una Solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de pH = 1.

La Figura 3.15 muestra una comparación entre el diagrama de Bode de AR y SR en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de pH = 1. En esta Figura se observa la protección ejercida en el acero por el recubrimiento. En el caso de pH = 1, Rp (Ohm  $\text{cm}^2$ ) pasó de un valor del orden de  $10^5$  a uno de  $10^9$  para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para  $\text{HNO}_3$  pasó del orden de  $10^6$  a  $10^8$ , y en el caso de  $\text{HCl}$  el valor paso de  $10^6$  para SR y disminuyó hasta  $10^4$  para AR.

## CAPÍTULO 4

### DISCUSIÓN



Para este estudio se utilizaron diversas técnicas como: difracción de rayos X para conocer el comportamiento amorfo del material de SiO<sub>2</sub>, análisis térmico diferencial para estudiar los eventos térmicos ocurridos en el rango de nuestra temperatura de trabajo, espectroscopia de infrarrojo para conocer los enlaces presentes en el gel utilizado para recubrir el acero, perfilometría para saber el espesor de los recubrimientos, microscopía óptica para verificar la ausencia de grietas en la película y finalmente estudios electroquímicos de corrosión (Tafel y EIS) para evaluar el comportamiento del recubrimiento protector de SiO<sub>2</sub> híbrida en diferentes medios ácidos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl).

## 4.2 Caracterización del Gel

### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

A partir de los resultados presentados en el capítulo 3, se observa en los difractogramas (Figura 3.1) el trazo característico de un material amorfo en el rango de temperatura de trabajo utilizado para la obtención de recubrimientos. Un pico creciente debido al tratamiento térmico aplicado en el rango de  $15^\circ$  a  $35^\circ 2\theta$ , es indicativo de un ordenamiento a corto alcance del material, manteniéndose como no cristalino (vítreo) [27, 33].

### 4.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Del diagrama ATD obtenido (Figura 3.3) a partir del gel utilizado para recubrir el acero inoxidable AISI 304, seco a  $60^\circ\text{C}$ , se observa que alrededor de  $300^\circ\text{C}$  se tiene un pico exotérmico causado por la combustión de los grupos  $-\text{OR}$ , y entre  $400^\circ$  y  $750^\circ$  se presenta un pico ancho debido a la oxidación de grupos  $-\text{CH}_3$ . El primer pico no aparece en el termograma del gel tratado térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ , por lo que se comprueba la ausencia de residuos orgánicos, la presencia del segundo pico nos muestra que los grupos  $-\text{CH}_3$  siguen presentes dentro del rango de nuestra temperatura de trabajo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Innocenzi [15] en un gel obtenido bajo condiciones similares al nuestro.

### 4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La comparación de los espectros de IR cuando la muestra fue calcinada a diferentes temperaturas (120°, 300°, 400°, 450° y 500°C) muestra que con el incremento de temperatura la presencia de los hidroxilos va disminuyendo debido a las reacciones de condensación.

Los metilos y el enlace Si-C están presentes hasta 450°C. De esta información unida a la proveniente del análisis por ATD, del gel tratado térmicamente a 450°C, se puede inferir que se conserva la presencia de grupos metilos incorporados en la red del recubrimiento de SiO<sub>2</sub>, requisito indispensable para un material híbrido. Según Innocenzi [15], durante el proceso de hidrólisis y condensación el enlace silicio-carbón no se ve afectado: este enlace puede romperse aproximadamente a 500°C por reacción con oxígeno o alrededor de 700°C por rompimiento térmico.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 4.2 Caracterización del Recubrimiento

En este trabajo no se pulió la superficie del acero inoxidable con el fin de respetar lo más posible las condiciones presentes en el acero, de acuerdo a lo solicitado como tema de estudio dentro del proyecto CYTED.

#### 4.2.1 Perfilometría

Bajo las condiciones de síntesis y densificación del recubrimiento híbrido seguidas en ésta investigación, el espesor obtenido fue de 0.53  $\mu\text{m}$ , un espesor similar a los obtenidos en otros trabajos utilizando solo TEOS como precursor de sílice [18, 24, 36-40]. Aunque el efecto en el espesor no se observó, los grupos  $\text{CH}_3$  presentes tienen diferentes efectos en la estructura y propiedades del gel.

Conforme al trabajo de Chou [3], la incorporación de componentes orgánicos en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , conduce a una reducción de la conectividad de la red del gel y a disminuir la velocidad de las reacciones de condensación (tiempos más largos de gelación), lo que a su vez, produce una estructura de gel más densa después de la eliminación de solventes.

De acuerdo con Innocenzi [14], los metilos reducen la conectividad de la red permitiendo una mejor densificación durante el secado, además hacen hidrofóbico al poro superficial. Ambos efectos afectan el tamaño y la forma de los poros residuales, por lo tanto, al tener un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  híbrida con poros superficiales hidrofóbicos y mejor densificado, se espera que su desempeño ante un medio ácido sea benéfico.

#### 4.2.2 Mediciones Electroquímicas de Corrosión

Se han desarrollado varias técnicas electroquímicas para la medición de la corrosión. En este trabajo se eligió el estudio de la región de Tafel (corriente directa) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (corriente alterna) para la evaluación del proceso de corrosión del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> híbrida en el acero inoxidable.

Con el fin de comparar efectivamente el comportamiento de la película protectora, en cada condición en que se evaluó el recubrimiento (soluciones no desaireadas de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl a pH = 1, 3 y 5), se realizó también la medición del acero inoxidable sin recubrir.

##### 4.2.2.1 Estudio de la Corrosión por Corriente Directa (Tafel)

Es interesante hacer notar que en general, el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> híbrida logró proteger al acero inoxidable AISI 304 en diferentes grados según el medio ácido al que fue sometido.

Cuando el recubrimiento es protector se espera una disminución en la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y un incremento en la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), indicando mayor resistencia a la corrosión [42]. Esto fue cierto en todos los medios, exceptuando HCl a pH = 1. En la solución de HNO<sub>3</sub> a pH = 1,  $I_{corr}$  y  $R_p$  cambiaron

en dos órdenes de magnitud y en la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 1$ ,  $I_{\text{corr}}$  se movió un orden y  $R_p$  dos órdenes de magnitud.

En esta investigación, el comportamiento de  $E_{\text{corr}}$  en las soluciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se ve poco afectado por la presencia del recubrimiento y conforme a P. de Lima Neto [24] esto indica un balance entre el efecto de las reacciones anódicas y catódicas. Sin embargo en la solución de  $\text{HCl}$  con  $\text{pH} = 1, 3$  y  $5$   $E_{\text{corr}}$  se desplazó notablemente hacia niveles más positivos indicando un aumento en la resistencia a la corrosión [13, 25, 26, 34] probablemente debido a la inhibición de la reacción anódica del proceso de corrosión.

Considerando todos los resultados obtenidos por las mediciones electroquímicas de corrosión por corriente directa y haciendo uso de la ecuación 3.1 (sección 3.2.3.1) se puede decir que el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  híbrida resulta muy eficiente en su protección anticorrosiva, siendo la única omisión el  $\text{HCl}$  de  $\text{pH} = 1$ .

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

#### 4.2.2.2 Estudio de la Corrosión por Corriente Alterna (EIS)

Con la finalidad de conocer el comportamiento de acero recubierto, en este trabajo se utilizó la espectroscopía de impedancia para determinar el desempeño de las películas protectoras de  $\text{SiO}_2$  híbrida. En la literatura, EIS se utiliza con frecuencia para esclarecer los mecanismos de degradación, ya sea por el estudio de áreas defectuosas en un recubrimiento o por el estudio por separado de áreas anódicas y catódicas [22].

El modelo de circuito equivalente más empleado para aproximar el comportamiento electroquímico de un recubrimiento (Figura 1.8), ya ha sido descrito en otra sección de este trabajo (1.3.1.2). Este circuito (modelo 1) consta de dos constantes de tiempo, una perteneciente al recubrimiento protector (alta frecuencia) y la otra al proceso de corrosión (baja frecuencia). Sin embargo, este modelo no resultó el mejor ajuste a nuestros datos experimentales, tal como se muestra en la comparación entre los datos experimentales y el ajuste por el modelo 1 en la Figura 4.1.

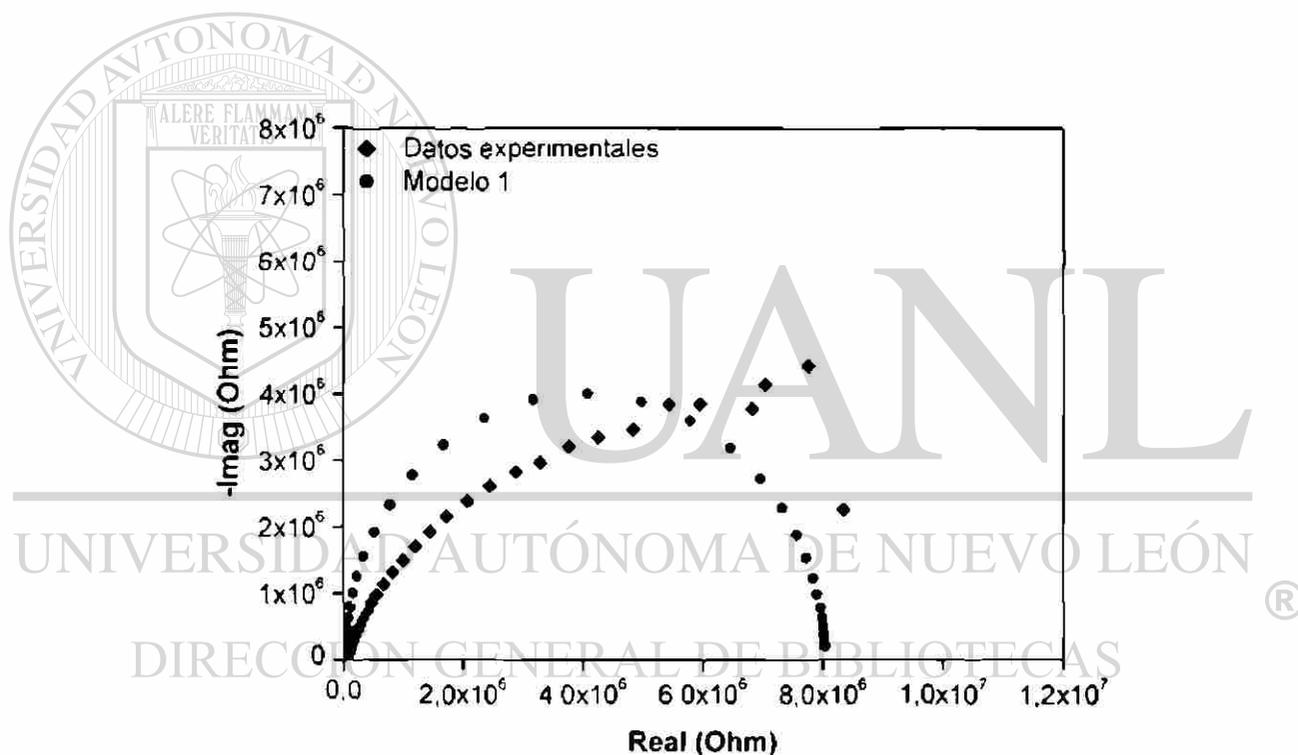


Figura 4.1 Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto en una Solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con pH = 5 y su Ajuste a el Modelo de Circuito Equivalente 1.

En los procesos de corrosión, un capacitor no siempre se comporta de manera ideal, actuando más como un elemento de fase constante (Q), y su impedancia está dada por la siguiente expresión:

$$Z = A(j\omega)^\alpha \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\alpha$  es un coeficiente en el rango de 0 a 1,  $\omega$  es la frecuencia angular y  $A$  es la admitancia ( $1/Z$ ) a  $\omega = 1 \text{ rad s}$  [22].

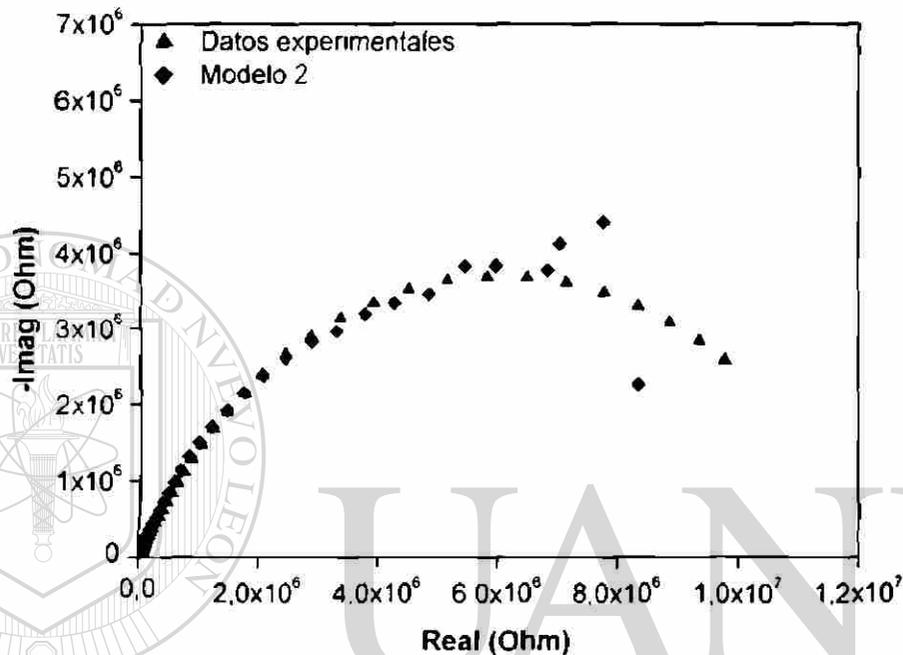


Figura 4.2. Diagrama de Nyquist del Acero Recubierto en una Solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{pH} = 5$  y su Ajuste a los Modelos de Circuito Equivalente 1 y 2

El significado físico de un elemento de fase constante ha sido discutido por muchos autores y puede representar todo fenómeno electroquímico dependiente de la frecuencia, incluyendo capacitancia de doble capa ( $\alpha \approx 1$ ) y procesos de difusión ( $\alpha \approx 0.5$ ), así como dispersión de frecuencia local debido a la heterogeneidad de superficie.  $Q$  es introducido en lugar de  $Cdl$  en el modelo de circuito equivalente (Figura 3.10) en la constante de tiempo que pertenece al proceso de corrosión y representa una desviación del semicírculo [22, 43].

El modelo de circuito equivalente elegido para modelar los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica obtenidos en este trabajo, está esquematizado en la Figura 3.10 de la sección 3.3.3.2 (modelo 2), y es diferente del modelo representado en la Figura 1.5 de la sección 1.3.1.2 (modelo 1) en el uso de un elemento de fase constante sustituyendo a la capacitancia de doble capa. Esta sustitución es muy utilizada en la literatura [22, 26, 43-47] con el fin de considerar el comportamiento electroquímico de sistemas que no corresponden exactamente a un capacitor puro. En la Figura 4.2 se puede observar un ejemplo de datos reales de EIS y la comparación de su ajuste a los dos modelos.

Los valores de la resistencia del recubrimiento,  $R_{po}$ , medidos para el acero inoxidable con la película de  $\text{SiO}_2$  híbrida, para  $\text{HNO}_3$  fueron  $9.3 \times 10^2$ ,  $4.2 \times 10^4$  y  $2.2 \times 10^5 \text{ Ohm cm}^2$  para pH de 1, 3 y 5 respectivamente. Estos resultados indican que la resistencia de la película cambia con el pH, presentando una tendencia muy marcada, al reducirse  $R_{po}$  cuando disminuye el pH del medio ácido. Esta tendencia en  $R_{po}$  se repite para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ .

Teniendo  $R_{po}$  este comportamiento para el sustrato recubierto, es de esperarse que la capacitancia del recubrimiento,  $C_c$ , sea menor conforme el pH del medio ácido sea mayor (disminución de  $\text{H}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{Cl}^-$ ) indicando un aumento en la capacidad protectora de la película [35]. Esto es cierto para los tres ácidos, siendo los valores del  $\text{HCl}$  de  $4.6 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.6 \cdot 10^{-8}$  y  $5.2 \cdot 10^{-11} \text{ F cm}^2$  para pH de 1, 3 y 5 respectivamente.

Al comparar el comportamiento de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) frente a un mismo ácido de SR y AR se obtuvieron distintos comportamientos. Para  $\text{HNO}_3$  se logró que  $R_p$  incrementara su valor en dos órdenes de magnitud al aplicar el recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  en los tres pH. Las evaluaciones de la película en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  también indican un progreso en  $R_p$ , siendo 6.5 veces mayor para AR que SR en  $\text{pH} = 5$ , 3 órdenes de magnitud en  $\text{pH} = 3$  y 4 órdenes de magnitud en  $\text{pH} = 1$ . En el caso del HCl,  $R_p$  no incrementó su valor para  $\text{pH} = 1$ , la mejoría en  $\text{pH} = 3$  fue de 1.8 veces y en  $\text{pH} = 5$  de 1 orden de magnitud.

$R_p$  (resistencia a la polarización) y  $Q$  (elemento de fase constante) muestran los valores de los parámetros de corrosión del metal bajo el recubrimiento y  $R_{po}$  representa la resistencia del recubrimiento debida a los caminos conductores de iones en la película. Los tres valores deben tener un mismo comportamiento: aumentar su valor al recubrir el acero, para demostrar la capacidad de la película de incrementar la resistencia a la corrosión natural del acero inoxidable. Este comportamiento se

presentó ante las soluciones sin desairear de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl de  $\text{pH} = 1, 3$  y  $5$ , siendo la única excepción el HCl de  $\text{pH} = 1$ .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 4.3 Procesos de Corrosión en un Recubrimiento

En un recubrimiento con cierta porosidad y tal vez microgrietas, es posible que el electrolito penetre. En este trabajo el electrolito contiene oxígeno disuelto e iones de hidrógeno presentes, ya que las soluciones ácidas no han sido desaireadas. Las reacciones catódicas son entonces la reducción del oxígeno disuelto y de los iones de hidrógeno.

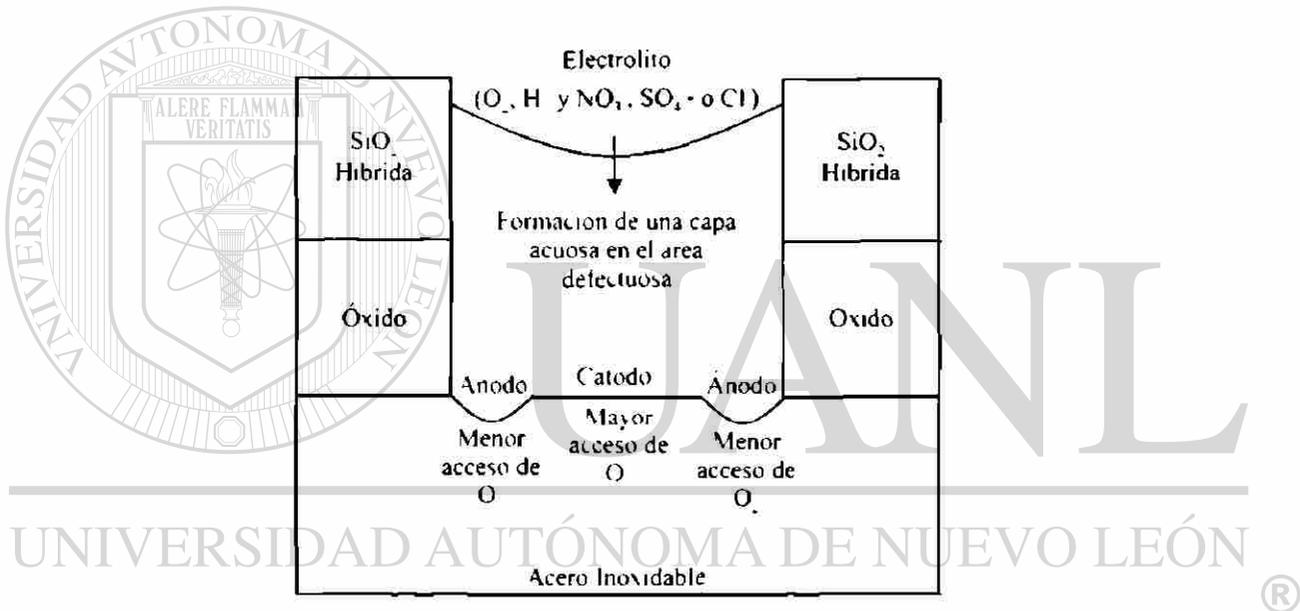


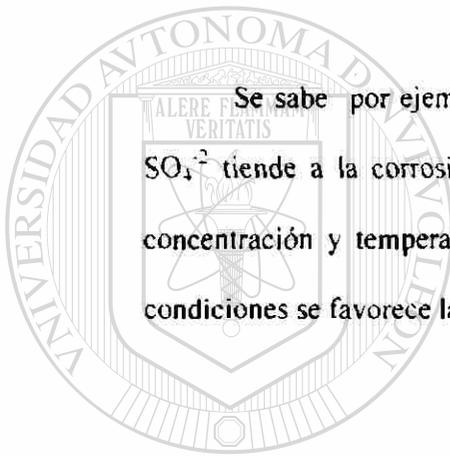
Figura 4.3 Proceso de Corrosión en un Recubrimiento.

El proceso de corrosión se debe probablemente a que la concentración de oxígeno es alta justo bajo el defecto del recubrimiento y la concentración es menor en sus regiones más cercanas. En consecuencia, una celda de concentración de oxígeno se establece entre el sustrato y las regiones con menos acceso de oxígeno (ánodo) y el metal se disuelve en estas regiones (Figura 4.3). Las otras especies presentes en la solución (H<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o Cl<sup>-</sup>), contribuyen a acelerar el proceso de corrosión [22]. Posiblemente el ataque químico en la superficie del acero se produce

a través de una microporosidad abierta remanente en la película después de la densificación en el tratamiento térmico, tal como lo sugieren Lima [24] y García [41] en sus investigaciones.

La diferencia en el comportamiento del recubrimiento frente a un distinto ácido obedece a que los iones corrosivos presentes en el electrolito y su efecto en el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> híbrida son también distintos y en diferente concentración (H<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y Cl<sup>-</sup> en las soluciones de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl respectivamente).

Se sabe por ejemplo, que un acero en presencia de un electrolito con Cl<sup>-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> tiende a la corrosión localizada [26, 48], y en presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, con una concentración y temperatura adecuada se favorece la oxidación, en determinadas condiciones se favorece la pasivación [3, 23, 48, 49].



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

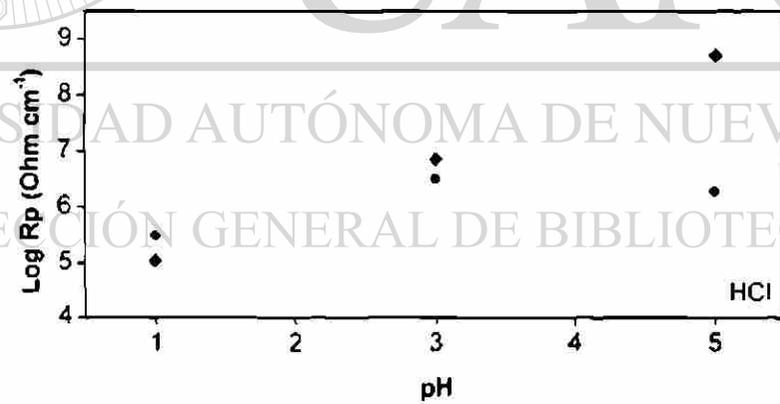
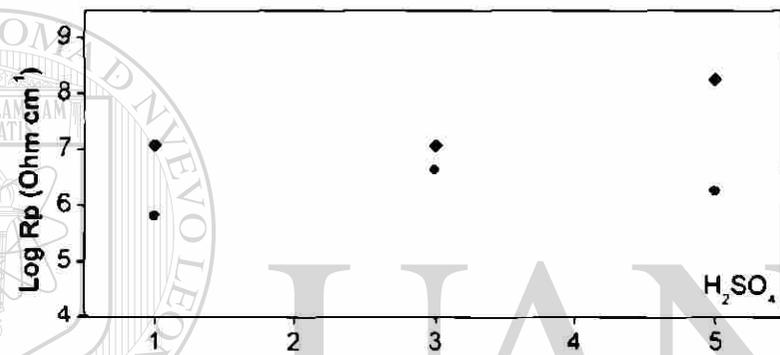
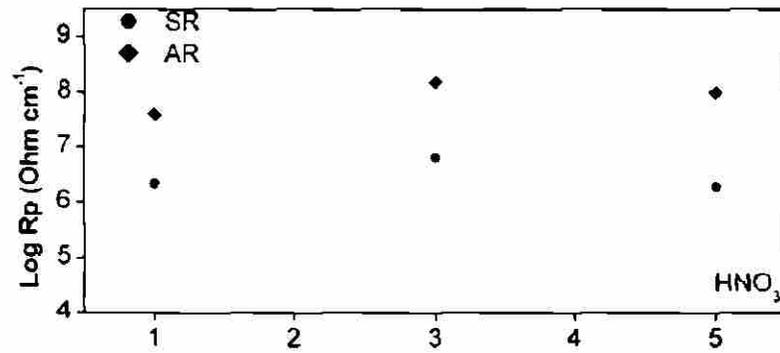


Figura 4.4. Resistencia a la Polarizacion Obtenida por el Analisis de la Región Tafel.

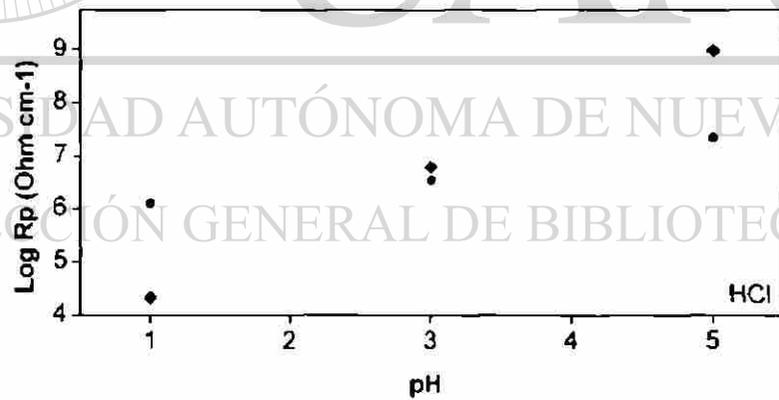
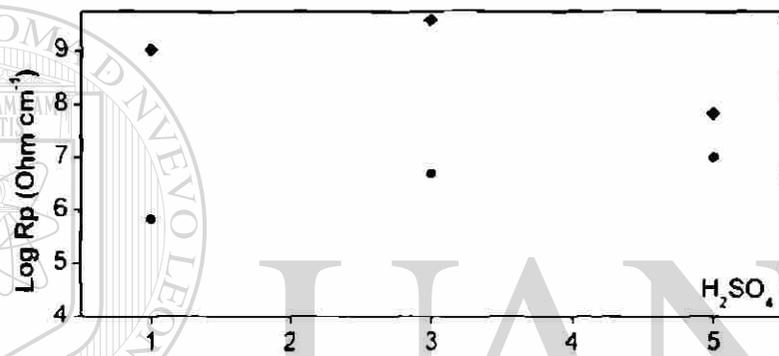
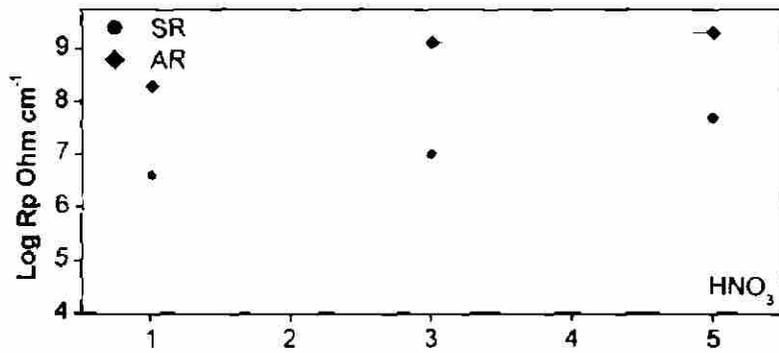


Figura 4.5 Resistencia a la Polarizacion Obtenida por el Analisis de EIS

No obstante, los resultados en la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) de esta investigación tanto para el análisis de la región de Tafel (Figura 4.4) como para la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.5), muestran evidentemente valores superiores para el acero inoxidable recubierto.

Ambas técnicas coinciden en el resultado, y se puede decir que los recubrimientos actúan como una capa de bloqueo físico, es decir como una barrera que impide el acceso de especies agresivas al metal, incrementando el tiempo de vida del sustrato en diferentes grados en las distintas soluciones de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ .



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



El presente trabajo contiene un estudio electroquímico del proceso de corrosión del acero inoxidable AISI 304 con un recubrimiento protector de SiO<sub>2</sub> híbrida, obtenido mediante la técnica sol-gel. Para este estudio se utilizaron las técnicas electroquímicas de la Región de Tafel y espectroscopia de impedancia

---

electroquímica. Dentro de las variables estudiadas se encuentran tres medios ácidos frente a los cuales se probó la película, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl en soluciones de pH = 1, 3 y 5. Se utilizaron también las técnicas de DRX, ATD, IR y MO para ayudar al desarrollo de este estudio.

## 5.1 Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos durante esta investigación se derivan las siguientes conclusiones:

✚ Bajo las condiciones de síntesis utilizadas se pudo obtener un sol con 180 gr  $\text{SiO}_2$  por litro de solución, una relación molar TEOS MTFS = 40 60 y  $\text{H}_2\text{O}$  (TEOS + MTES) = 1.5, el cual se utilizó para la obtención de un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  híbrida en acero inoxidable AISI 304.

✚ Se obtuvo un recubrimiento amorfo a la difracción de rayos X por deposición por inmersión de  $\text{SiO}_2$  híbrida, sobre acero inoxidable AISI 304 con un espesor sin grietas de  $\sim 0.53 \mu\text{m}$ .

✚ El análisis térmico diferencial muestra que en el rango de temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$  no se presentan eventos de cristalización o descomposición en el gel, solamente pérdida de agua, etanol y orgánicos.

✚ La presencia de los enlaces Si-C y  $-\text{CH}_3$  en el recubrimiento tratado a  $450^\circ\text{C}$ , característica de los materiales híbridos, fue comprobada por espectroscopia de infrarrojo.

✚ El estudio de la región de Tafel y de los espectros de impedancia electroquímica del acero inoxidable AISI 304 sin recubrir y con la película anticorrosiva, permitió evaluar la eficiencia protectora del recubrimiento frente a diferentes medios ácidos.

✚ Se propuso un circuito equivalente para la modelación de los datos experimentales de EIS, en el que se incluye la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), la resistencia del recubrimiento ( $R_{po}$ ), la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), la capacitancia del recubrimiento ( $C_c$ ), y un elemento de fase constante ( $Q$ ) que permite explicar el comportamiento anticorrosivo del acero inoxidable AISI 304 ante el recubrimiento protector de  $SiO_2$  híbrida.

✚ Se logró incrementar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 por un recubrimiento protector de  $SiO_2$  híbrida en cada uno de los tres medios ácidos ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  y  $HCl$ ) probados en esta investigación, en diferentes grados según el pH (1, 3 y 5) de la solución electrolítica.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 5.2 Recomendaciones

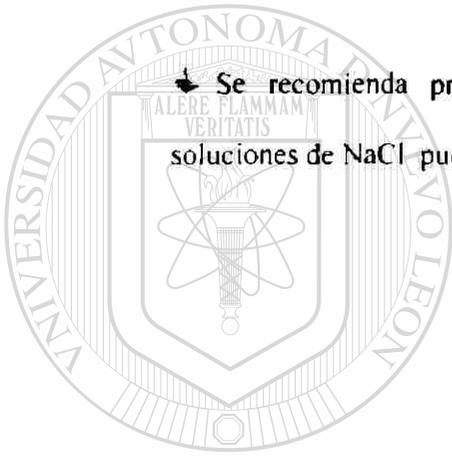
De esta investigación se derivan las siguientes recomendaciones:

✚ Se plantea el disminuir la temperatura de tratamiento térmico del recubrimiento de  $SiO_2$  híbrida, probando distintas relaciones molares de TEOS MTES, esperándose una buena densificación del recubrimiento.

✚ Un aislamiento mas efectivo de la celda electroquímica durante las mediciones, por medio del uso de una caja de Faraday, podria ampliar los rangos de frecuencia en las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica.

✚ Se propone aprovechar como técnica adicional para esclarecer los procesos de corrosión ocurridos en los diferentes medios ácidos, la difracción de rayos X con geometría de haz rasante, la cual permite estudiar los productos de corrosión formados en la superficie del material.

✚ Se recomienda probar la eficiencia protectora del recubrimiento ante soluciones de NaCl, pudiendo esperarse buenos resultados.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## REFERENCIAS

1. J.O'M. Bockris. A.K.N. Reddy. Modern Electrochemistry 2. Plenum/Rosetta Edition (1973).
2. M. Aparicio, M. A. Villegas, A. Durán. Protección antioxidante de materiales compuestos C SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 36 [2-3] (1997) 119-122.
3. T.P. Chou, C. Chandrasekaran, S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M.J. Forbess, C. Nguyen, G.Z. Cao. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. J. of Non-Cryst. Solids. 290 (2001) 153-162.
4. C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc. San Diego (1985).
5. Ceramic processing and sintering. M.N. Rahaman. University of Missouri-Rolla. Marcel Dekker, Inc.
6. M.A. Hernández Ramírez. Síntesis de los óxidos de niobio y tungsteno vía sol gel, caracterización morfológica, estructural y electroquímica. Tesis M.C. Especialidad en Química. ITFSM, agosto 1997.
7. Herbert H. Uhlig. Corrosión y control de corrosión. Cambridge, Massachusets, noviembre 1962.
8. G.A. Balalaev. Corrosion-prevention practice. Russia 1972.
9. J.M. Costa. Fundamentos de electródica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones. Alambra 1981.

10. Gamry Instruments. Electrochemical measurement system. Gamry Instruments Inc. June 4, 1999.
11. C. Vautrin, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina. Iron corrosion protection by plasma-polymerised coatings. J.C.S.E. Vol. 2, extended abstract 3 (1999).
12. O. de Sanctis, L. Gomez, N. Pellegrini, A. Durán. Comportamiento frente a la corrosión gaseosa de aceros inoxidables austeníticos recubiertos por sol-gel. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 33 [4] (1994) 193-197.
13. D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 135-139.
14. B.M. de Witte, D. Commers, J.B. Utterhoeven. Distribution of organic groups in silica gels prepared from organoxilosanes. J. Non-Cryst. Solids 82 (1986) 373-377.
15. P. Innocenzi, M.O. Abdirashid, M. Guglielmi. Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. J. Sol-Gel Sci. and Techn. 3 (1994) 47-55.
16. P. Galliano, J.J. Damborenea, M.J. Pascual, A. Durán. Sol-gel coatings on 316L steel for clinical applications. J. Sol-Gel Sci. and Techn. 13 (1998) 723-727.
17. M. Simões, O.B.G. Assis, L.A. Avaca. Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels. J. Non-Cryst. Solids 273 (2000) 159-163.

18. M. Atik, P. de Lima Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, J. Zarzycki. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings. J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1081-1085.
19. P.P. Trzaskoma-Paulette, A. Nazeri. Effects of sol-gel coatings on the localized corrosion behaviour of 304 stainless steel. J. Electrochem. Soc. Vol 144, No. 4, April 1997.
20. N.J. Cantini, D.B. Mitton, N. Eliaz, G. Leisk, S.L. Wallace, F. Bellucci, G.E. Thompson, R.M. Latanision. In situ underfilm corrosion rate measurements by magnetic and electrochemical techniques. Electrochem. Solid-State Lett. 3 [6] (2000) 275-278.
21. Ordine, C.A. Achete, O.R. Mattos, I.C.P. Margarit, S.S. Camargo Jr., T. Hirsch. Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barrier for steels. Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 583-588.
22. Dehri, M. Erbil. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corr. Sci. 42 (2000) 969-978.
23. T.P. Chou, C. Chandrasekaran, S.J. Limmer, C. Nguyen, G.Z. Cao. Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel. J. of Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 251-255.
24. P. de Lima Neto, M. Atik, L.A. Avaca, M.A. Aegerter. Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel. J. Sol-Gel Sci. and Tech. 2 (1994) 529-534.
25. J. M. Orona Hinojos. Efecto del tratamiento térmico y grado de deformación sobre la temperatura de transformación y resistencia a la corrosión de la

aleación con memoria de forma Ni-Ti. Tesis M.C. en Ingeniería Metalúrgica. CINVESTAV 1997.

26. C. Wang, F. Jiang, F. Wang. The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel. *Corr. Sci.* 46 (2004) 75-89.

27. L.A. Garcia Cerda. Recubrimientos anticorrosivos sobre sustratos de cobre por el proceso sol-gel: caracterización estructural y propiedades. Tesis Dr. en Materiales. ITS, marzo (2000).

28. M.A. Villegas, J.M. Fernandez Navarro. Preparación y caracterización de vidrios del sistema CaO-SiO<sub>2</sub> por el procedimiento sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 27 (1988) 6, 349-357.

29. M.A. Villegas, J.M. Fernandez Navarro. Vidrios del sistema Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> preparados por la técnica sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 28 (1989) 3, 169-178.

30. L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vieux. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica. *J. Non-Cryst. Solids* 242 (1998) 81-91.

31. J. Navarrete, T. Lopez, R. Gomez. Surface acidity of sulfated TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gels. *Langmuir* 12 (1996) 18, 4385-4390.

32. T. Lopez, J. Navarrete, R. Gomez, E. Adem, J.L. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro. Spectroscopic characterization of sol-gel silica obtained by electron irradiation. *Mater. Lett.* 38 (1999) 1-5.

33. D.C. Altamirano, C. Carrera, M.G. Garnica, M.L. Mendoza, M.B. Ortuño, M.E. Pérez, A. Ramos, C. Rivera, H. Tototzintle, J.J. Valenzuela, M.A. Vodales, M.A. Hernández, J. González. Effects of metals on the structure of

heat-treated sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses. *J. Phys. Chem. Solids.* 62 (2001) 1911-1917.

34. A. Müller, N. Herlin, F. Ténéagl, X. Armand, F. Berger, A.M. Flank, R. Dez, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger. Comparison of Su C/N pre-ceramics obtained by laser pyrolysis or furnace thermolysis. *J. Europ. Ceram. Soc.* 23 (2003) 37-46.

35. Y.J. Yu, J.G. Kim, S.H. Cho, J.H. Boo. Plasma-polymerized toluene films for corrosion inhibition in microelectronic devices. *Surf. and Coats. Tech.* 162 (2003) 161-166.

36. J. de Damboronea, N. Pellegrini, A. Duran. Electrochemical behaviour of SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings on stainless steel. *J. Sol-Gel Sci. And Techn.* 4 (1995) 239-244.

37. B.D. Fabes, W.F. Doyle, B.J.J. Zelinski, L.A. Silverman, D.R. Uhlmann. Strengthening of silica glass by gel-derived coatings. *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 349-355.

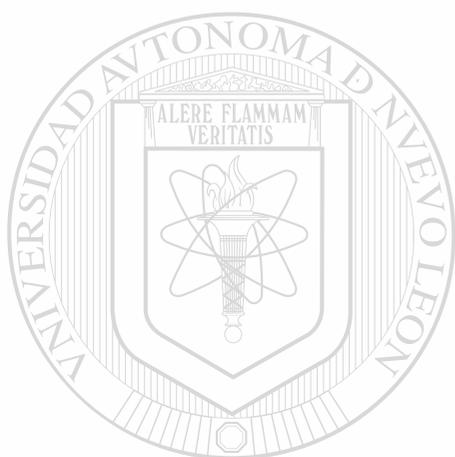
38. M. Guglielmi, S. Zenezini. The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 303-309.

39. A. Durán, J.M. Fernandez Navarro, P. Casariego, A. Joglar. Optical properties of glass coatings containing Fe and Co. *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 391-399.

40. O. de Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Durán. Protective coatings on metallic substrates. *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 338-343.

41. C. Garcia, P. Galliano, S. Ceré. Electrochemical evaluation of resistance to localised corrosion of vitreous coating particles applied on metallic substrates for biomedical applications. *Mater. Lett.* 57(2003) 1810-1814.
42. Y. Huang. Stress corrosion cracking of AISI 321 stainless steel in acidic chloride solution. *Bull. Mater. Sci.* 25, 1 (2002) 47-51.
43. M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil. EIS study of high levels of SO<sub>2</sub> on the corrosion of polyester-coated galvanised steel at different relative humidities. *Progress in organic coatings.* 44 (2002) 279-285.
44. P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizza. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochim. Acta* 41, 7 8 (1996) 1073-1082.
45. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. *Corr. Sci.* 45 (2003) 1243-1256.
- 
46. G.C. Silva, C.S. Fugivara, G. Tremiliosi Filho, P.T.A. Sumodjo, A.V. Benedetti. Electrochemical behaviour of cobalt oxide coatings on cold-rolled steel in alkaline sodium sulfate. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1875-1883.
47. V.D. Jovic. Determination of the correct value of Cdl from the impedance results fitted by the commercially available software. *Research solutions & Resources* (2003).
48. H. Ma, S. Chen, C. Yang, J. Luo. Comparison of the influence of nitrate ions on the electrochemical behaviour of iron and carbon steels in sulphate solutions. *J. Serch. Chem. Soc.* 67, 6 (2002) 425-436.

49 V. Zivica Electrochemical activity of heavy metal oxides in the process of chloride induced corrosion of steel reinforcement Bull Mater Sci 25, 5 (2002) 371-373



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Massiel Cristina Cisneros Morales

Candidata para el grado de

Maestra en Ciencias con Orientación a Ingeniería Cerámica

Tesis: RECUBRIMIENTOS DE SiO<sub>2</sub> HIBRIDA OBTENIDOS POR SOL-GEL  
COMO PROTECCION FRENTE A LA CORROSION ACIDA

Campo de Estudio: Ciencia de Materiales

Biografía

Datos Personales: Nacida en Acuña, Coahuila el 1 de enero de 1978, hija de Miguel Ángel Cisneros Guerrero y Cristina Magdalena Morales Torres

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Coahuila, grado obtenido Ingeniería Química

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# QUANLE

UNIVERSITY OF SOUTH ALABAMA

LIBRARY

