



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE UNA PELÍCULA DE SILANO COMO
PRETRATAMIENTO EN UN RECUBRIMIENTO HÍBRIDO”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

CRISTIAN ALEXIS TOBON SOSA

Director de Tesis:

M.C. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

Co-director:

DR. JENARO LEOCADIO VARELA CASELIS

FECHA DE LA TESIS: AGOSTO 2018

ENTREGA: AGOSTO 2018

Agradecimientos

A la M.C. Juana Deisy Santamaría Juárez por darme la oportunidad de trabajar, ser mi asesor e instruirme en mi ámbito profesional durante el periodo de mi proyecto.

Al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis por la asesoría, apoyo y consejos ofrecidos durante todo mi trayecto.

Al Dr. Efrain Rubio Rosas por brindarme el apoyo y la oportunidad de trabajar en los laboratorios del Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología y facilitar el uso de sus instalaciones, equipos requeridos y trabajar con su personal durante mi estancia.

A la Facultad de Ingeniería Química por la paciencia y ayuda que siempre ofreció en los momentos más difíciles durante mi estancia.

Dedicatorias

Dedico esta Tesis a Dios, ya que gracias a él he logrado concluir la carrera de Ingeniería en Materiales, por haberme dado la sabiduría y fortaleza para que fuera posible alcanzar este triunfo.

A mis padres Ignacio Tobon Moreno y Matilde Sosa Ibañez por brindarme su paciencia, por estar en todo momento, por sus consejos y sobre todo por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida para hacer de mí una mejor persona.

A mis hermanos Jose Eduardo, Iris Gabriela y Ana Ingrid por sus palabras, compañía ofrecida en todo momento y gracias a ellos he adquirido el don de la paciencia y la reflexión, por compartir alegrías y tropiezos de los cuales salimos siempre adelante el tiempo que fuera necesario, por su confianza y por permitir estar en sus vidas a su manera.

A mis abuelos paternos Ignacio Tobon Aguilar y Elva Moreno García, a mis abuelos maternos Rosa Ibañez Flores y Efrain Sosa Martinez, aunque no esté físicamente con nosotros, pero sé que desde el cielo siempre me cuida y me guía para poder realizar con éxito todos mis propósitos.

Cristian Alexis Tobon Sosa

Índice general

Agradecimientos.....	ii
Dedicatorias	iii
Índice general.....	iv
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas	viii
Introducción.....	ix
Resumen	x
Planteamiento del problema.....	xi
Justificación.....	xiii
Objetivos	xiv
Hipótesis.....	xiv

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Recubrimientos.	2
1.1.1 Recubrimientos inorgánicos.	2
1.1.2 Recubrimientos orgánicos.....	3
1.1.3 Recubrimiento híbrido.	4
1.1.4 Recubrimientos nanocompuestos.	4
1.2 Método sol-gel.....	5
1.2.1 Clasificación de proceso.	6
1.2.2 Obtención de sílice modificada mediante proceso sol-gel.	7
1.3 Agentes acoplantes.....	7
1.3.1 3-Glicidoxipropil trimetoxisilano.....	8
1.4 Resinas epóxica.....	9
1.4.1 Resina epóxica DER 331.....	10
1.4.2 Formulación de los sistemas epoxy.	11
1.5 Recubrimientos propuestos.....	12
1.6 Métodos para síntesis de recubrimientos orgánicos-inorgánicos.	15

1.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	16
1.7.1 Diagramas de circuitos equivalentes.....	19
1.8 Estado del arte.	20

Capítulo II
Metodología

2.1 Síntesis del recubrimiento.	23
2.1.1 Reactivos y sustratos.	23
2.2 Descripción de la síntesis de los recubrimientos.....	25
2.3 Materiales y métodos.	29
2.4 Técnicas de caracterización utilizadas para analizar los recubrimientos.	31

Capítulo III
Discusión de resultados

3.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier. .	36
3.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	37
3.3 Caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	40
3.4 Pruebas de adhesión (ASTM D3359-02).....	48
3.5 Pruebas visuales de corrosión.	49
3.6 Caracterización de los recubrimientos.	51
Conclusiones.....	52
Bibliografía	53

Índice de figuras

Figura 1.- Proceso sol-gel esquematización.	6
Figura 2.- Síntesis de la solución sílice.	7
Figura 3.- Agente de acoplamiento.	8
Figura 4.- 3-Glicidoxipropil Trimetoxisilano.	9
Figura 5.- Estructura general de una resina epoxi.....	9
Figura 6.- a) Mecanismo de reacción entre resina epóxica con agente de curado, b) Estructura tridimensional de resina más agente de curado.....	10
Figura 7.- Mecanismo de obtención de la resina epóxica.	11
Figura 8.- Recubrimiento epóxico.....	13
Figura 9.- Recubrimiento epoxi-silano.....	13
Figura 10.- Recubrimiento híbrido.	14
Figura 11.- Recubrimiento híbrido-silano.	14
Figura 12.- Comportamiento de voltaje sinusoidal.	17
Figura 13.- Diagrama de Nyquist.....	18
Figura 14.- Diagrama de Bode a) Impedancia, b) Ángulo de fase.....	19
Figura 15.- Circuito Randles, equivalente para una celda electroquímica.....	19
Figura 16.- Circuito equivalente para un metal recubierto que sufre corrosión.	20
Figura 17.- Sustratos de lámina de acero al carbono.....	24
Figura 18.- Diagrama de síntesis para la solución silano.	25
Figura 19.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento epóxico.	26
Figura 20.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento epoxi-silano.	27
Figura 21.- Diagrama de proceso síntesis del recubrimiento híbrido.	28
Figura 22.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento híbrido-silano.	29
Figura 24.- Agitación magnética.....	30
Figura 25.- Pesos de los reactivos utilizando balanza analítica.	30
Figura 26.- Aplicación de la película de silano.	31
Figura 27.- Horno.	31
Figura 28.- Recubrimiento obtenido sobre acero al carbono, a) recubrimiento epoxi, b) recubrimiento epoxi-silano, c) recubrimiento híbrido, d) recubrimiento híbrido-silano.....	36
Figura 29.- Espectro de FTIR correspondiente a los recubrimientos.	37
Figura 30.- Micrografías obtenidas por SEM de los recubrimientos a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano a un aumento de x100.	38
Figura 31.- Micrografías SEM en la sección transversal del recubrimiento.....	39
Figura 32.- Circuito equivalente empleado para análisis de datos.	40
Figura 33.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a cero horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	41

Figura 34.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 600 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	42
Figura 35.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 1032 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5 % en peso.	42
Figura 36.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 1296 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	43
Figura 37.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 2160 horas de inmersión en una solución de NaCl al 5 % en peso.	44
Figura 38.- Diagrama de Bode de recubrimientos a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.....	45
Figura 39.- Evolución de la resistencia de los recubrimientos en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	47
Figura 40.- Evolución de la capacitancia de los recubrimientos en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	47
Figura 41.- Recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano después de ser sometidos a prueba de adhesión.	48
Figura 42.- Recubrimientos antes de comenzar la inmersión a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano.	50
Figura 43.- Recubrimientos después de 2160 horas de inmersión a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano.....	50

Índice de tablas

Tabla 1.- Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento.....	23
Tabla 2.- Reactivos para la preparación de los recubrimientos.....	24
Tabla 3.- Peso de cada reactivo.....	25
Tabla 4.- Muestra la clasificación de película removida mediante comparación visual, de acuerdo a la norma ASTM D-3359-02.....	33
Tabla 5.- Escala y descripción de clasificación del óxido de acuerdo a la norma ASTM D610-01.....	33
Tabla 6.- Promedio medido de espesores para los recubrimientos.....	39
Tabla 7.- Resultados de prueba de adhesión.....	49
Tabla 8.- Grado de oxidación (ASTM D-610-01) para cupones de acero al carbón recubiertos.....	51
Tabla 9.- Caracterizaciones representativas.....	51

Introducción

Los metales son elementos inestables en el medio ambiente, debido a esto son fácilmente atacados por agentes oxidantes como puede ser el oxígeno del aire húmedo, generando óxidos formados por la corrosión que los degradan, transformándolos en nuevos compuestos estables carecientes de las propiedades inherentes y para evitarlo se generan gastos adicionales [1].

La corrosión es el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Las tres principales razones de la importancia de investigar el comportamiento de la corrosión son: económica, seguridad personal y mantenimiento de los equipos. Por otro lado, la corrosión podría ocasionar fracturas o defectos en maquinaria con consecuencias catastróficas [2].

El aplicar la tecnología adecuada para el control de la corrosión es necesario con la finalidad de diseñar y seleccionar los materiales más adecuados con el propósito de desarrollar nuevos materiales, que no solo presenten características adecuadas para el combate de este fenómeno, sino que también sea económicamente rentable. En este sentido los materiales poliméricos empleados como barrera física sobre sustratos de acero tiene un costo relativamente bajo en comparación con otras técnicas de protección contra la corrosión, la importancia de los recubrimientos se ha incrementado enormemente en estos últimos años debido a que estos han demostrado tener un buen desempeño ante el problema [3,4].

Resumen

En el siguiente trabajo se presenta el estudio de un recubrimiento híbrido formado por: resina epóxica y una solución silano que se ha sintetizado mediante proceso sol-gel. Para ello se utilizó 3-glicidoxipropil trimetoxisilano como película de pretratamiento con la finalidad de mejorar la adhesión del recubrimiento con el sustrato metálico y es fundamental para incrementar la vida útil del material. Se prepararon cuatro diferentes recubrimientos para evaluar el efecto de la incorporación de una película de silano que son: epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano y se llevaron a cabo la caracterización de los recubrimientos utilizando técnicas físicas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), se valoró la adhesión utilizando la norma ASTM D3359-02 y la evaluación anticorrosiva se llevó a cabo utilizando la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), paralelamente se hicieron pruebas visuales de corrosión de acuerdo a las normas ASTM D610-01. La técnica SEM reveló la morfología superficial de los recubrimientos produciendo películas uniformes, libres de defectos y con cierto grado de rugosidad. Mediante FTIR se observó el avance de la reacción de curado de los recubrimientos identificando los grupos funcionales oxirano. La prueba EIS se empleó para evaluar el efecto anticorrosivo del recubrimiento, a fin de mostrar la formulación con el mejor comportamiento anticorrosivo y estabilidad fisicoquímica.

Planteamiento del problema

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los metales. Estudios han mostrado que la corrosión tiene un impacto económico en la sociedad e industria de aproximadamente 3% del PIB [5]. Existen varios métodos para el control de la corrosión, uno de los más utilizados son los recubrimientos protectores. Los recubrimientos no son impenetrables, a consecuencia de que pequeños defectos en la superficie pueden proporcionar una vía para que las especies corrosivas ataquen el sustrato metálico y provoquen corrosión localizada [6]. Un factor importante en un recubrimiento es la adhesión sobre sustrato metálico, es fundamental para incrementar la vida útil. Aunque se han desarrollado recubrimientos híbridos y nanocompuestos, estos necesitan seguir mejorando la adhesión del recubrimiento sobre sustrato metálico, es decir, la interface recubrimiento-metal. En este sentido es inevitable buscar soluciones alternativas para detener el deterioro de los materiales metálicos para aumentar su resistencia a la corrosión en los ambientes agresivos, además de alargar significativamente la vida útil [7].

Justificación

Existen diferentes tipos de protección para evitar la corrosión a nivel industrial, entre ellos, el uso de recubrimientos. Los recubrimientos convencionales no son suficientemente impenetrables ya que pequeños poros inician un proceso de corrosión, lo que implica costos por reemplazo cada determinado tiempo. Hay estudios que demuestran que los recubrimientos después de un tiempo de uso sufren delaminación, debido a una pobre adhesión sobre sustrato metálico, por lo tanto, una forma de mejorar la protección a la corrosión es incrementando la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico, para aumentar las propiedades barrera, esto permite un mejoramiento de las propiedades anticorrosivas del recubrimiento, por esta razón, es fundamental seguir investigando para desarrollar mejores recubrimientos protectores [8].

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de la aplicación de una película de silano como pretratamiento en el desempeño anticorrosivo de un recubrimiento híbrido.

Objetivos específicos

- Sintetizar recubrimientos híbridos por la técnica sol-gel.
- Obtener recubrimientos uniformes y libres de defectos.
- Caracterizar los recubrimientos por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y pruebas de adhesión.
- Evaluar el desempeño anticorrosivo mediante pruebas visuales ASTM D 610-01 y la técnica electroquímica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Hipótesis

Mediante la deposición de una película de silano sobre un sustrato metálico de acero al carbono, se incrementa el efecto barrera del recubrimiento mejorando la adhesión, lo que ayuda a disminuir el fenómeno de la corrosión.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Recubrimientos.

Los recubrimientos son materiales transparentes que forman películas delgadas y tienen la finalidad de proteger la superficie de los materiales mejorando alguna de sus propiedades, tales como, adhesión, desgaste, resistencia contra la corrosión, resistencia al agua, etcétera. Consisten en la utilización capas delgadas empleadas como recubrimientos que aíslan al acero o al material del medio agresivo, así como para impedir o dificultar el contacto con las sustancias que los deterioran. Existen diferentes tipos de recubrimientos que se pueden clasificar por su naturaleza de la siguiente manera: [9]

1.1.1 Recubrimientos inorgánicos.

Los recubrimientos inorgánicos se pueden clasificar como recubrimientos cerámicos y metálicos. Los recubrimientos cerámicos están siendo ampliamente estudiados para poder explotar correctamente sus propiedades, de esta manera podemos encontrar recubrimientos de alúmina, los cuales presentan muy buena resistencia y actúan como barrera al calor, teniendo estabilidad química y térmica. Los métodos más utilizados para la síntesis de recubrimientos cerámicos son las técnicas PVD (Deposición Física en fase Vapor), PECVD (Deposición química en fase vapor por Plasma) y CVD (Deposición Química en fase Vapor), sin embargo, su obtención conlleva la implementación de temperaturas elevadas o equipos sofisticados los cuales incrementan su costo [10].

Los recubrimientos metálicos pueden obtenerse mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera. Se pueden mencionar algunas técnicas para obtención de recubrimientos metálicos como las siguientes:

Inmersión en metales fundidos: Cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

Reducción química (sin paso de corriente): Por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc.

Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal. Los llamados recubrimientos de conversión, consisten en tratar la superficie del metal para modificar la misma. Entre las modificaciones químicas de la superficie del metal podemos distinguir tres tipos principales:

Recubrimientos de fosfato: El fosfatado se aplica principalmente al acero, pero también puede realizarse sobre cinc y cadmio. Consiste en tratar al acero en una solución diluida de fosfato de hierro, cinc o manganeso en ácido fosfórico diluido. Los recubrimientos de fosfato proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para la pintura posterior.

Recubrimiento de cromato: Se pueden efectuar sobre el aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cadmio y cinc. Por lo general, confieren un alto grado de resistencia a la corrosión y son una buena preparación para la aplicación posterior de pintura.

Recubrimientos producidos por anodizado: El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente, con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior [11].

1.1.2 Recubrimientos orgánicos.

Particularmente por su costo son muy apreciados los recubrimientos orgánicos, estos son películas finas que están constituidas por materiales poliméricos que se enlazan o se entrecruzan para proporcionar la adhesión adecuada al sustrato mediante enlaces químicos fuertes (enlaces covalentes que proporcionan un alto nivel de protección), mezclado con una gran variedad de otros constituyentes incluyendo pigmentos rellenos, solventes, agua e innumerables aditivos [12].

Los constituyentes o componentes de los recubrimientos desempeñan una función que está conectada al uso final del recubrimiento o a las propiedades de la película fina. Por lo general los recubrimientos orgánicos son materiales de fase

continua que se enlaza a un pigmento o a un relleno. Los pigmentos son usados para proporcionar una gran variedad de colores y protección contra la corrosión. Por otro lado, los rellenos se utilizan para reemplazar algunos constituyentes dentro de la mezcla o también para abaratar o mejorar algunas propiedades del material, por lo tanto, la resistencia del recubrimiento y su eficiencia de protección depende esencialmente de las características y propiedades de los componentes de la película seca. El método para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie depende de varios factores como la composición en líquido del recubrimiento, el espesor, la velocidad de producción y consideraciones de costo. Los métodos disponibles para aplicar recubrimientos orgánicos líquidos incluyen el uso de las brochas, rodillos, aspersion e inmersión [13].

1.1.3 Recubrimiento híbrido.

Son recubrimientos híbridos (orgánico-inorgánico) en donde ambos materiales se combinan en una estructura a escala nanométrica determinada con un óptimo desempeño en aplicaciones específicas [14]. Las propiedades que aporta la estructura orgánica y la inorgánica, ofrecen una resistencia mayor al rayado claramente superior que los materiales puramente orgánicos o inorgánicos, pero también brinda flexibilidad y adhesión. Los recubrimientos híbridos tienen el potencial para mejorar el desempeño anticorrosivo sobre los metales.

1.1.4 Recubrimientos nanocompuestos.

Son polímeros que contienen pequeñas láminas de materiales de silicato dispersos en matriz poliméricas que al ser combinados no generan reacción química o algún enlace químico alguno entre los componentes. Estos silicatos contienen cientos de láminas de espesor y longitudes nanométricas. Dependiendo del grado de dispersión en los polímeros, el tipo de polímero y organoarcillas, estas otorgan al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee como son:

propiedades mecánicas, estabilidad dimensional, estabilidad térmica, propiedades de barrera y ópticas [15].

1.2 Método sol-gel.

La técnica sol-gel es una ruta para la preparación principalmente de óxidos metálicos (simples o mixtos), ya sea en forma de películas delgadas, polvo o como un material denso, la ventaja radica en la utilización de bajas temperaturas. El proceso sol-gel (figura 1) parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido. Normalmente el “sol” es obtenido por la vía polimérica, lo que implica una hidrólisis y polimerización de precursores metalorgánicos. Inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este “sol” para formar un material lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente (20 - 25 °C) durante un periodo de tiempo llamado *envejecimiento*, el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [16]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

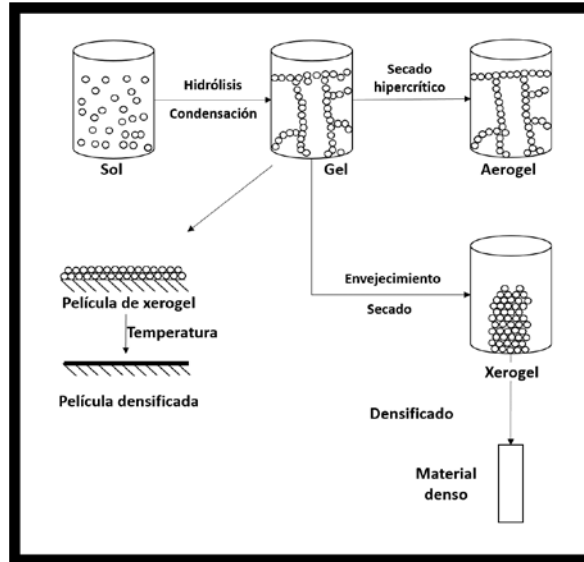
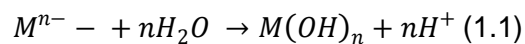


Figura 1.- Proceso sol-gel esquematización.

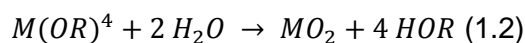
1.2.1 Clasificación de proceso.

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

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



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



1.2.2 Obtención de sílice modificada mediante proceso sol-gel.

La preparación de la sílice modificada (figura 2) se lleva a cabo mediante el proceso sol-gel, comienza con la hidrólisis del alcóxido que será catalizada por un medio ácido (HCl) para formar grupos silanol, una vez formado estos comienzan a polimerizar por condensación formando partículas de sílice que ahora contiene grupos siloxano superficiales, por tanto, pueden copolimerizar con los monómeros. Finalmente se inicia el proceso de curado de la película donde se producirá la solidificación y endurecimiento del recubrimiento. Dicho proceso constará de dos etapas: primera etapa consiste en reposar el material a temperatura ambiente durante 24 horas, la segunda etapa consiste en curar la película durante dos horas a 125° C.

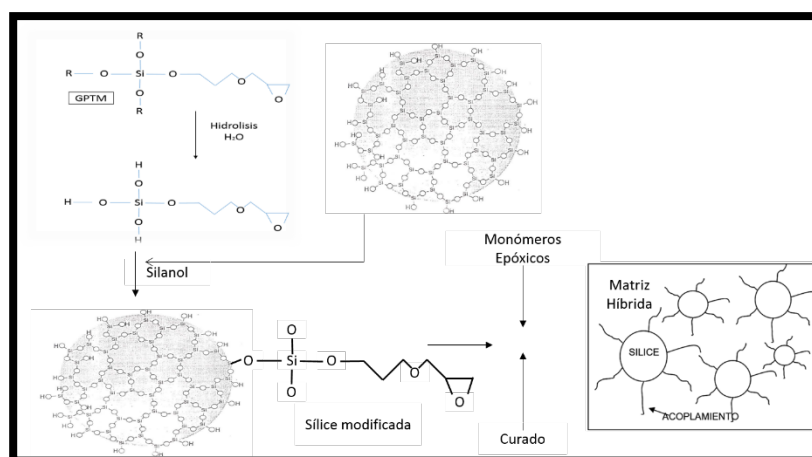


Figura 2.- Síntesis de la solución sílice.

1.3 Agentes acoplantes.

Los agentes de acoplamiento son compuestos polifuncionales, que pueden unirse por un extremo al componente orgánico y otro al inorgánico, haciéndolos compatibles entre sí. En otras palabras, el agente de acoplamiento modifica químicamente al refuerzo haciéndolo compatible con la matriz. Estas moléculas poseen grupos alcoxi (enlaces Si-OR) los cuales deben experimentar reacciones hidrólisis-condensación en presencia de agua, dando como resultado una

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

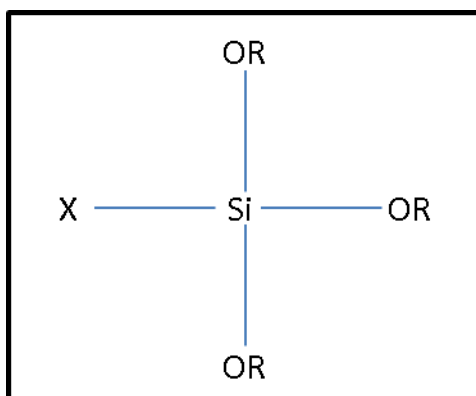


Figura 3.- Agente de acoplamiento.

1.3.1 3-Glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS).

Es un agente de acoplamiento que tiene un grupo funcional epoxi, unido a un órgano-silano reactiva con dos grupos etoxi hidrolizables. Los agentes de acoplamiento como el GPTMS debe hidrolizarse para formar enlaces, por lo tanto, mezclar con etanol y agua como solventes. Esta sustancia puede formar capas resistentes al agua multimolecular de 50-100 nm. Cuando el silano se incorpora como un agente de reticulación o promotor de la adhesión, proporciona una mejor resistencia al agua y adhesión con buena estabilidad de almacenamiento [17]

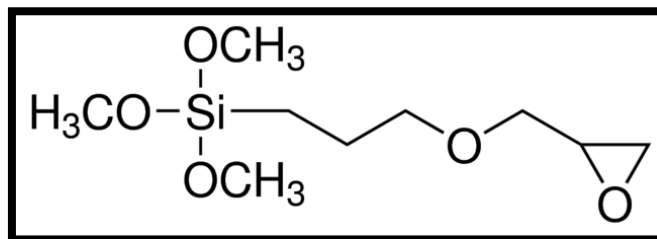


Figura 4.- 3-Glicidoxipropil Trimetoxisilano.

1.4 Resinas epóxica.

Las resinas epóxicas han sido muy ocupadas en actividades donde se requiere un polímero con una gran resistencia mecánica y química.

Las resinas epoxi son un grupo de éteres cíclicos y óxidos de alquenos que poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes (estructura oxirano) como se observa en la figura 5. Estos éteres reaccionan con grupos amino, oxihidrilo y carboxilo (endurecedores), dando compuestos relativamente estables.

Un agente endurecedor o de curado es un producto químico, cuando se añade a una sustancia macromolecular determinada en cantidades superiores a las catalíticas, reacciona con esta y la convierte en un polímero irreversible que poseerá una serie de características perfectamente definidas de las que antes carecía.

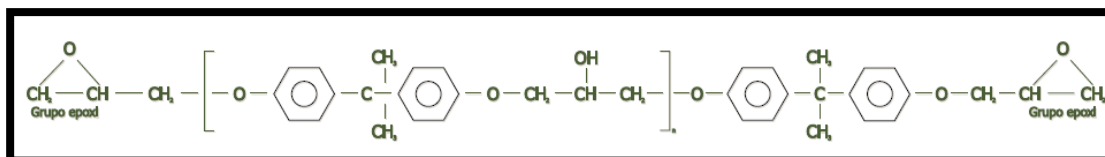


Figura 5.- Estructura general de una resina epoxi.

Las resinas no poseen propiedades útiles por sí mismas, solo hasta ser endurecidas mediante reacciones químicas de doble enlace. Su estructura química cambia a una red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas las direcciones.

El mecanismo de curado implica la interacción del anillo oxirano, fundamentalmente con hidrógenos activos, dando como resultado apertura del ciclo como se muestra en la figura 6a).

Las reacciones generaran una estructura tridimensional fuertemente unida por ambas moléculas como se muestra en la figura 6b).

Todas las reacciones con los grupos epoxi son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad de esta reacción, de ahí que sea necesario un control preciso de la misma para evitar la degradación del material.

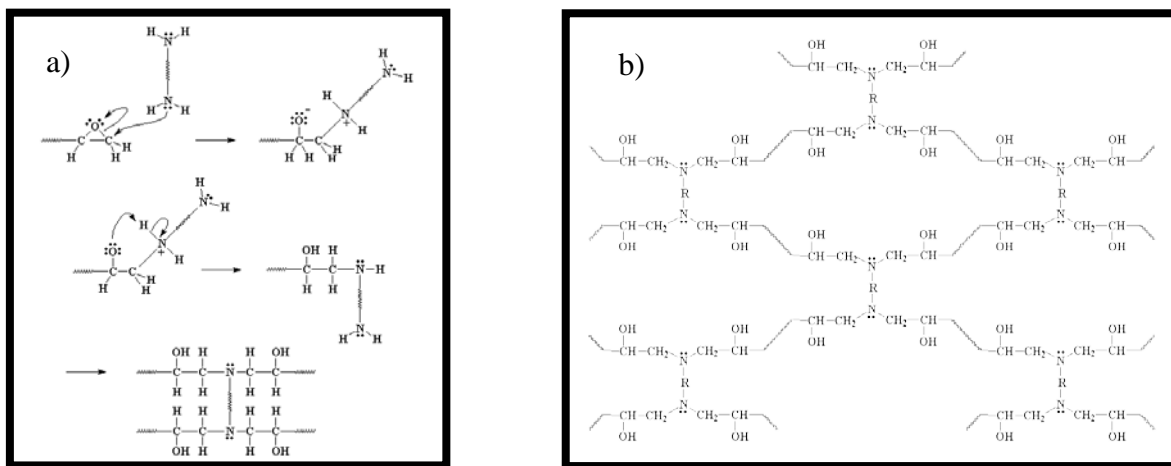


Figura 6.- a) Mecanismo de reacción entre resina epóxica con agente de curado, b) Estructura tridimensional de resina más agente de curado.

1.4.1 Resina epóxica DER 331.

Las resinas epoxi son obtenidas por la condensación de epiclorohidrina con bisfenol A, difenilol propano. Para su obtención se usa un exceso de epiclorohidrina lo que genera grupos epoxi en cada extremo del polímero de bajo peso molecular como se muestra en la figura 7.

El tamaño del polímero depende de la relación de epiclorohidrina-bisfenol A en la mezcla de reacción, en este caso “n” es el grado de polimerización que puede variar n-1 hasta n-12. Según la proporción de reaccionantes, se forman mezclas variables de resinas de alto y bajo peso molecular y se ve reflejado en el estado

que se encuentra, a bajos pesos moleculares se obtendrán polímeros epoxi líquido, mientras que a pesos moleculares mayores se obtendrán polímeros epoxi sólido. La principal utilización de las resinas epoxi, es como recubrimiento superficial ya que combinan la tenacidad, flexibilidad, adhesión, resistencia química, a pesar de que su flexibilidad y resistencia al impacto son menores comparadas con los polímeros termoplásticos, en muchos casos el empleo de diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos), aumenta sus propiedades mecánicas y eléctricas lo que ha potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción [18,19].

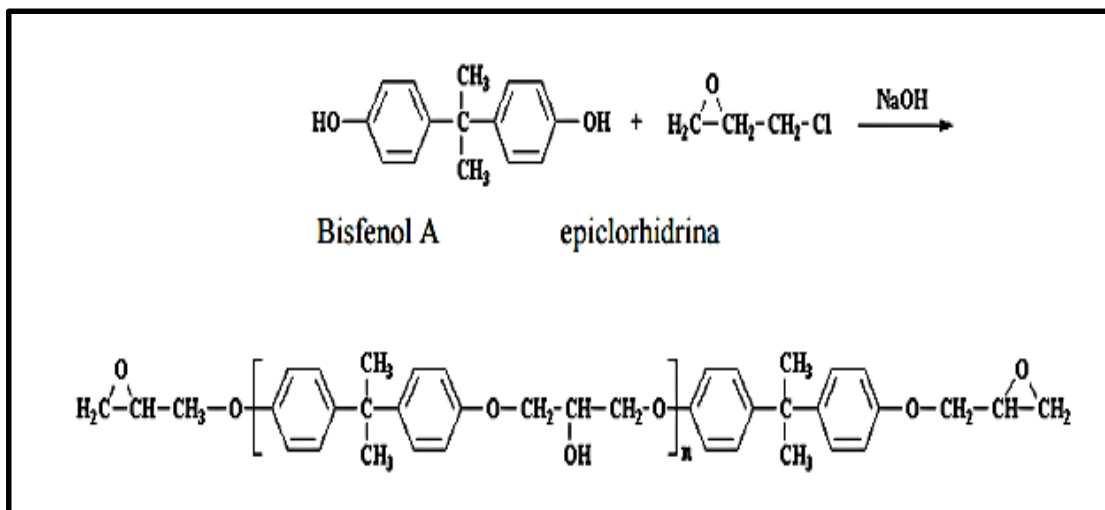


Figura 7.- Mecanismo de obtención de la resina epóxica.

1.4.2 Formulación de los sistemas epoxi.

La formulación de los sistemas epoxi requiere el conocimiento de la estequiometría y el manejo de la mezcla entre los distintos componentes. Para la obtención de resultados óptimos, estos sistemas se formulan generalmente respetando las proporciones de resina y endurecedor que surge de los cálculos estequiométricos.

Para calcular la correcta relación de uso de un agente de curado y una resina epoxi, debe disponerse de la siguiente información:

- Equivalente hidrógeno activo del endurecedor o de la mezcla de endurecedor a usar.
- Equivalente epoxi de la resina o mezcla de resinas a usar.
- Cantidades de otros componentes presentes en la composición del sistema.

La relación de uso puede calcularse sobre el total de componentes reactivos y no reactivos, es recomendable realizar los cálculos estequiométricos sobre los componentes activos y luego calcular las cantidades de componentes no activos a agregar.

1.5 Recubrimientos propuestos.

Se prepararon cuatro tipos de recubrimientos para evaluar el desempeño. *Recubrimiento epóxico*: consiste en utilizar una resina epóxica y endurecedor, para aplicarlo sobre el sustrato metálico. *Recubrimiento epóxico con película de silano*: consiste en incorporar al recubrimiento epóxico un pretratamiento térmico de película de silano al sustrato metálico. *Recubrimiento híbrido*: consiste en utilizar una combinación de los componentes inorgánica (sílice) y orgánica (epoxi) lo que presenta buenas propiedades, producido por la estructura inorgánica y la estructura orgánica, la ventaja radica en la formación de fuertes enlaces Van der Waals entre las moléculas del polímero y la superficie metálica. Esos enlaces pueden ser transformados a enlaces covalentes estables Me-O-Si durante la etapa de secado de la película. *Recubrimiento híbrido con película de silano*: consiste en utilizar el recubrimiento híbrido, incorporando un pretratamiento térmico de película de silano al sustrato metálico lo que modifica al refuerzo, incrementando sus propiedades.

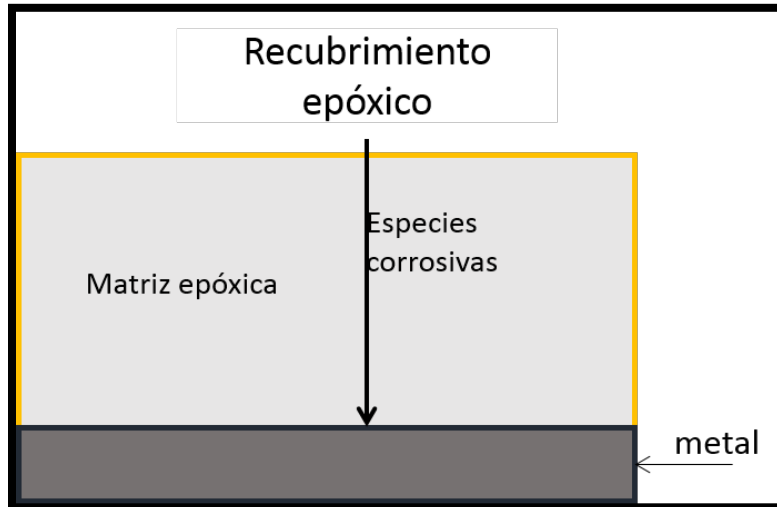


Figura 8.- Recubrimiento epóxico.

En la figura 8 se muestra la síntesis de un recubrimiento epóxico de alto uso por su aplicación en estructuras de acero, sin embargo, presentan baja adhesión y la vida útil es limitada ocasionando que especies corrosivas se introduzcan sobre el recubrimiento produciendo corrosión localizada sobre el material.

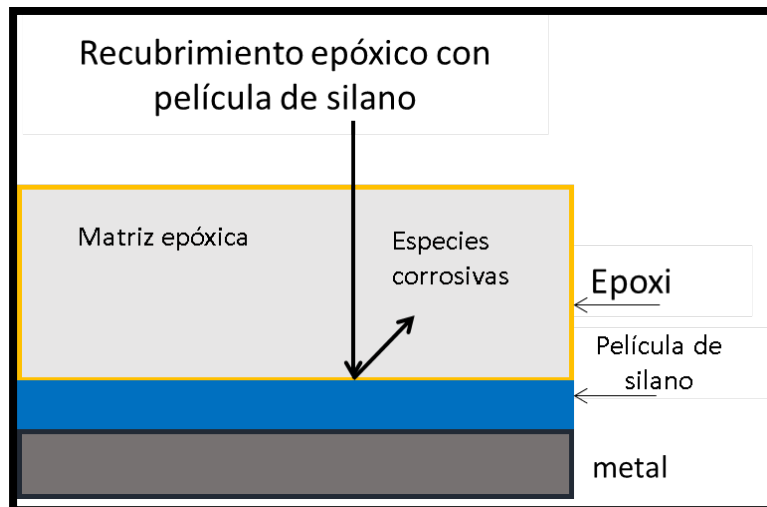


Figura 9.- Recubrimiento epoxi-silano.

En la figura 9 se muestra la síntesis de un recubrimiento epóxico pretratando una película de silano, añadiendo una barrera efectiva a los agentes corrosivos como también un mayor refuerzo a las propiedades, pretende ofrecer una mayor adhesión recubrimiento-metal y resistencia al agua.

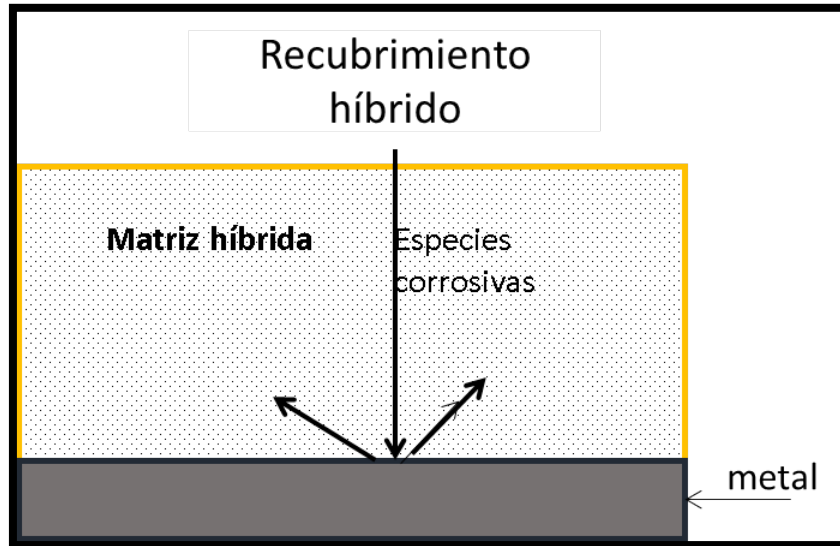


Figura 10.- Recubrimiento híbrido.

En la figura 10 se muestra la síntesis de un recubrimiento híbrido, presenta una combinación de las buenas propiedades que aporta la estructura inorgánica y la estructura orgánica, los componentes inorgánicos contribuyen a incrementar la resistencia al rayado y al desgaste, la estabilidad térmica, resistencia química, durabilidad y adhesión al sustrato metálico. El componente orgánico incrementa la densidad, resistencia y flexibilidad.

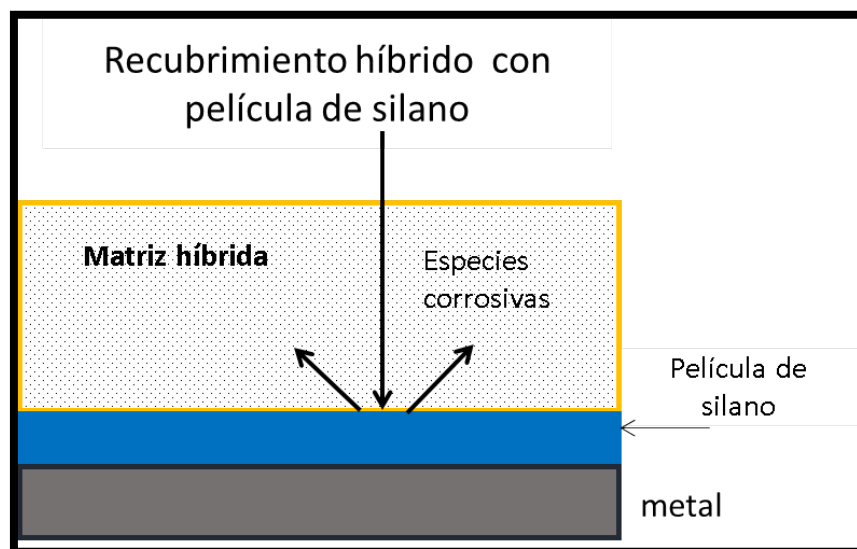


Figura 11.- Recubrimiento híbrido-silano.

En la figura 11 se muestra la síntesis de un recubrimiento híbrido pretratando con película de silano al sustrato metálico, añadiendo una barrera efectiva a los agentes corrosivos, así como también un mayor refuerzo a las propiedades.

1.6 Métodos para síntesis de recubrimientos orgánicos-inorgánicos.

Existen trabajos de investigación que exponen grandes avances en cuanto a la síntesis, aplicación y caracterización de recubrimientos anticorrosivos de tipo híbridos y nanocompuesto, por ejemplo:

1. Mediante el curado de una resina epoxi DER 332 con 4,4 'diaminodifenilmetano como agente de curado y se empleó, 2-(3,4 epoxiciclohexil) etil-trimetoxisilano como agente de acoplamiento. El precursor fase inorgánica del híbrido fue tetraetoxisilano (TEOS), con etanol como disolvente y ácido clorhídrico como catalizador. Como sustratos se usaron cupones de acero al carbono laminado en frío. Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que mediante la técnica sol-gel es posible llevar a cabo la obtención de recubrimientos híbridos epoxi-sílice, así como la aplicación de este tipo de recubrimientos mejoraron las propiedades anticorrosivas con respecto a las mostradas por los recubrimientos convencionales [20].
2. El híbrido fue preparado por el proceso sol-gel empleando tetraetoxisilano y se pre-hidrolizo por catálisis ácida durante 1 hora a temperatura ambiente. El sol pre-hidrolizado se mezcló con el componente orgánico DER 332 para comenzar la formación simultánea de las fases poliméricas orgánica e inorgánica. Se usó el método de inmersión para la deposición de los recubrimientos. Los cupones recubiertos se pre-secaron a temperatura ambiente por 24 horas y después se curaron a 125°C por 2 horas. Los resultados obtenidos mostraron que la relación 75:25 polimetilmetacrilato / sílice, tiene el mejor desempeño ya que las propiedades anticorrosivas se ven mejoradas respecto a recubrimientos de polimetilmetacrilato [21].

Algunos trabajos realizados y estudiados son mediante la incorporación de nanoarcillas como la montmorillonita y la holloysita soportadas en una matriz poliméricas epoxi empleados como recubrimientos algunos ejemplos son los siguientes:

3. Obtención de un nanocompuesto empleando resina epoxi con cierta cantidad de montmorillonita modificada, la resina epoxi se añadió y la mezcla se sometió a ultrasonido por 3 horas. Después, la mezcla se desgasificó durante unos minutos usando un baño de ultrasonido y posteriormente se añadió una cantidad estequiometria de agente de curado. La mezcla final se desgasificó durante 5 minutos y después se vertió en un molde de teflón, el cual se curó durante 24 horas a temperatura ambiente y post-curado durante 1 hora a 100 °C. Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que el uso de resina epoxi-montmorillonita contienen una fracción oligomérica con grupos hidroxilo, que conduce a una disminución significativa de los enlaces de hidrógeno, por lo tanto, los nanocompuestos exfoliados son más propensos a ser obtenidos [22].

1.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Uno de los métodos más utilizados para la evaluación de la corrosión es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) permite estudiar la degradación del recubrimiento cuando se expone a un ambiente agresivo. Usando un circuito eléctrico equivalente apropiado, puede dar información acerca de las propiedades intrínsecas del recubrimiento y comportamiento electroquímico en la interface metal-recubrimiento. Esta técnica no destructiva, permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interface electrodo-electrolito para recubrimientos orgánicos. El método EIS aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así se toman mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado valores de impedancia para cada valor. En la teoría de corriente

continua (DC), que es un caso especial de la teoría de corriente alterna (AC), cuando la frecuencia es igual a 0 Hz, se define la resistencia que impide el flujo de electrones en el circuito por la ley de Ohm [24]:

$$E = IR \quad (1)$$

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, la ecuación análoga es:

$$E = IZ \quad (2)$$

Donde Z representa la impedancia cuyas unidades son también ohmios, puede ser, además de resistiva, capacitiva e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito AC.

En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento o la difusión de la sustancia al electrodo, también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse análogos a resistencias y condensadores.

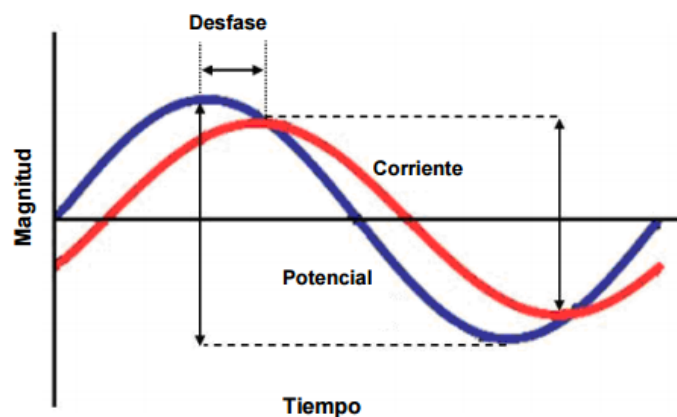


Figura 12.- Comportamiento de voltaje sinusoidal.

La figura 12, muestra una representación típica de un voltaje sinusoidal **E** aplicado a un circuito, dado con la correspondiente corriente resultante. Las dos curvas son diferentes, no solo en amplitud, sino además se encuentran desfasadas en el

tiempo, se dice entonces que están fuera de fase. En el caso de una resistencia pura, las dos curvas no presentan desfase, difiriendo únicamente en la amplitud [25]. En la parte de recubrimientos, la impedancia electroquímica genera datos cuantitativos de la calidad de estos, cuando se ha aplicado a un metal. Nos puede indicar cambios en el recubrimiento antes de que sean visibles los daños en el sistema (metal-recubrimiento) y caracteriza dos fenómenos básicos: deterioro del recubrimiento por acción de un electrolito y el incremento de la corrosión en el sustrato, ya sea por el deterioro del recubrimiento o por la acción del electrolito. Los gráficos de Bode y Nyquist muestran una visualización de los resultados obtenidos mediante EIS, teniendo que los puntos en los gráficos representan la impedancia de ese punto a la frecuencia correspondiente. En el gráfico de Nyquist se muestra la frecuencia que se encuentra localizada de acuerdo a los valores real e imaginario de sus componentes, teniendo que la magnitud de la impedancia está dada desde un punto de la frecuencia al punto de origen del diagrama, definiendo el ángulo de fase como el ángulo que existe entre el eje real y el vector de impedancia figura 13. El diagrama de Bode es una gráfica cartesiana donde el eje de las abscisas representa el logaritmo en base diez de la frecuencia y el eje de las ordenadas representa la magnitud de la impedancia figura 14a. Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase fig. 14b.

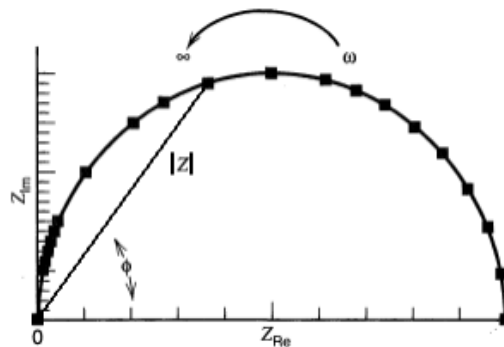


Figura 13.- Diagrama de Nyquist.

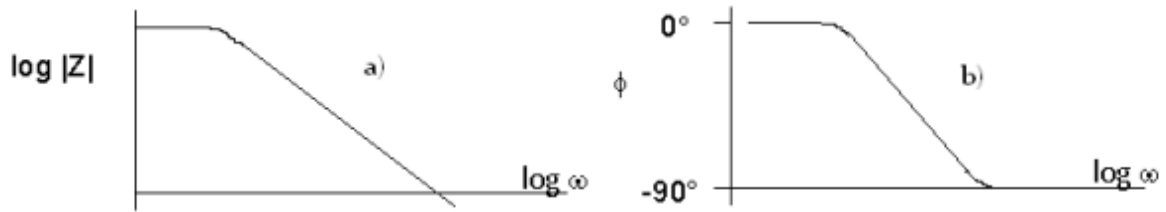


Figura 14.- Diagrama de Bode a) Impedancia, b) Ángulo de fase.

1.7.1 Diagramas de circuitos equivalentes.

Una reacción electroquímica sencilla se puede representar por medio del circuito equivalente propuesto por Randles, el cual está representado en la figura. 15. El circuito de Randles consiste en una resistencia no compensada u óhmica, R_s , una capacitancia interfacial, C_{dl} , la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interfase y una resistencia de transferencia de carga, R_t , la resistencia de polarización en la interfase electrodo-disolución. Si se conoce la resistencia de polarización, se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica, en tanto que las medidas de C_{dl} dan información sobre fenómenos de adsorción y desorción, como la absorción de agua en el caso de una pintura aplicada sobre un metal.

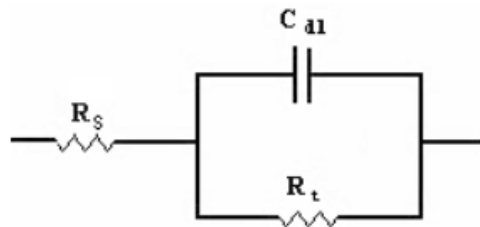


Figura 15.- Circuito Randles, equivalente para una celda electroquímica.

La figura. 16, muestra un circuito equivalente propuesto para un metal que se corroe y que está recubierto con una película polimérica no conductora que presenta discontinuidades. Los elementos adicionales de este circuito son: la capacitancia del recubrimiento, C_{pf} , y la resistencia del poro, R_{pf}

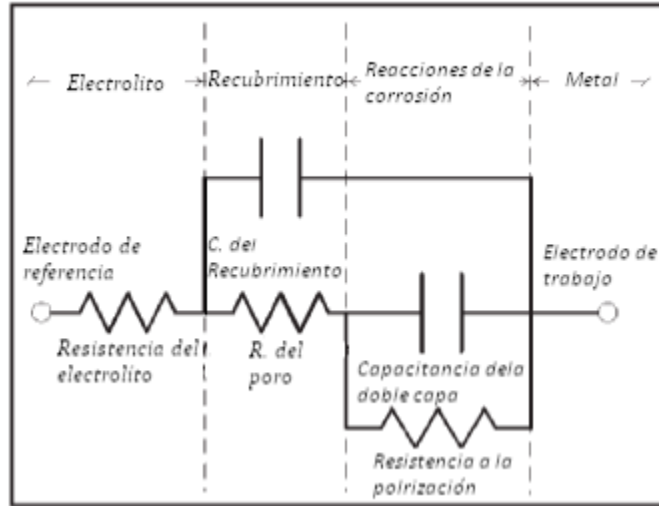


Figura 16.- Circuito equivalente para un metal recubierto que sufre corrosión.

La técnica estándar consiste en aplicar un voltaje o corriente AC, a las diferentes frecuencias elegidas y medir la respuesta de voltaje o corriente AC del sistema electroquímico. Analizando la respuesta a cada frecuencia, se determina la impedancia del sistema a esa frecuencia. David Loveday y colaboradores mencionan que si el registro del módulo de la impedancia mostrado en un diagrama de Bode está por encima de E^7 (impedancia $> 10^7$ ohm-cm²), entonces el revestimiento ofrece una protección adecuada contra la corrosión a la superficie. Por debajo de esta impedancia, la protección es pobre. Si está se encuentra por encima de un valor de E^9 (impedancia $> 10^9$ ohm-cm²), la protección es de buena a excelente [26].

1.8 Estado del arte.

Existen trabajos de investigación donde exponen grandes avances en cuanto a protección de los materiales; donde se explica la síntesis, aplicación y caracterización de recubrimientos mostrando la eficiencia de cada uno de ellos. Se detallan: (1) Preparación de recubrimientos epóxicos para mejorar el rendimiento anticorrosivo mediante la modificación química con monómeros de silano en la cual pueden injertarse silanos en resinas epoxi por la formación de enlaces Si-O-C, proporcionando una mejora en la resistencia a la corrosión y adhesión al

recubrimiento epóxico [27]. (2) Preparación de nanocompuestos epoxi-arcilla para investigación sobre el comportamiento anticorrosivo en recubrimientos epoxi. Incorporando nanoarcillas en los recubrimientos orgánicos mejora las propiedades anticorrosivas, la mejor eficiencia de protección se obtiene en concentraciones entre 3 a 5% en peso de arcilla [28]. (3) Comparación entre el efecto de nanopartículas flake y la organoarcilla de montmorillonita en el rendimiento anticorrosivo sobre el recubrimiento epoxi, las pruebas electroquímicas indicaron una buena propiedad barrera aportada por la arcilla [29]. (4) Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice, dopados con polianilina sobre acero al carbono en la cual los recubrimientos híbridos sintetizados por técnica sol-gel muestra mejores propiedades anticorrosivas con respecto a recubrimientos puramente epóxicos e híbridos [30]. (5) Recubrimiento anticorrosivo epoxi-sílice híbrido para acero al carbono, mediante el método sol-gel es posible sintetizar recubrimientos híbridos epoxi-sílice con mayor resistencia a la corrosión con respecto a la resina epoxi pura, obteniendo una porción de 75-25% [31]. (7) Uso de nanoarcilla en la preparación de recubrimientos epoxi anticorrosivos, los análisis muestran que porciones bajas de arcilla (menos de 5% en peso) tienen un buen efecto térmico, mecánico y eficiencia anticorrosiva [32].

Capítulo II

Metodología

. 2.1 Síntesis del recubrimiento

La síntesis y aplicación de los recubrimientos se puede resumir en la tabla 1.

Tabla 1.- Diagrama del proceso de síntesis del recubrimiento.

Tratamiento del sustrato	<ul style="list-style-type: none">•Lijar abrasivamente para eliminar impurezas•Lavar con detergente para quitar cualquier rastro de grasa•Inmersión durante 24 horas en una solución de NaOH con agua destilada al 5% en peso
Preparación de Sol-Gel	<ul style="list-style-type: none">•TEOS•GPTMS•H₂O Destilada•Etanol•Solución de HCl (catalizador)
Síntesis del recubrimiento	<ul style="list-style-type: none">•Sol-gel•Resina Epoxica DER 331•Endurecedor epóxico 2767 (Agente de curado)
Aplicación del recubrimiento	<ul style="list-style-type: none">•Deposición de la película usando una barra calibrada a 90 micras para repartir uniformemente el material
Tratamiento térmico	<ul style="list-style-type: none">•Curar a Temperatura ambiente (20 - 25 °C) durante 24 horas•Curar a 125 °C durante 2 horas
Caracterización	<ul style="list-style-type: none">•Análisis Termogravimétrico• Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier•Microscopia Electrónica de Barrido•Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

2.1.1 Reactivos y sustratos.

Para la síntesis del recubrimiento se utilizaron los siguientes reactivos presentados en la tabla 2:

Tabla 2.- Reactivos para la preparación de los recubrimientos.

Reactivo	Pureza %	Proveedor
Resina epóxica (DER 331)	98	Sigma-Aldrich CAS
Endurecedor epóxico 2767		
Alcohol etílico	99	
GPTMS		

Como sustratos se utilizaron cupones de lámina de acero al carbono (AC 1004) (figura 17) con la siguiente composición nominal: 0.04% C, 0.18% Mn, 0.007% P, 0.006% S, 0.03% Al y 99.737% Fe, con dimensiones de 7cm x 2cm.

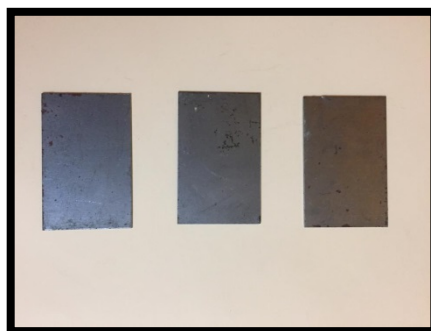


Figura 17.- Sustratos de lámina de acero al carbono.

Preparación de los sustratos metálicos o cupones.

Los sustratos o cupones de acero al carbono son limpiados mediante un pulido manual, usando lijas de diferente número de grano (90 cm, 150 cm y 300 cm) para eliminar cualquier presencia de óxido, después se lavaron con jabón y agua abundante, posteriormente se almacenan cubriéndolo con papel para evitar que se contamine hasta la aplicación de los recubrimientos.

2.2 Descripción de la síntesis de los recubrimientos.

De acuerdo con la bibliografía consultada y las propuestas que se realizaron, la síntesis de los recubrimientos se realizó usando porciones de reactivos como se describe en la tabla 3:

Tabla 3.- Peso de cada reactivo.

Formulación	Resina (g)	Endurecedor epóxico 2767 (g)	Solución sílice (g)	GPTMS
Epoxi	1	1	0	No
Epoxi-silano	1	1	0	Si
Híbrido	0.75	0.75	0.5	No
Híbrido-silano	0.75	0.75	0.5	Si

Preparación de solución silano como agente de acoplamiento usando GPTMS.

La preparación de la solución tiene como finalidad mejorar la adhesión de los recubrimientos con el sustrato metálico. En la figura 18 se describe un resumen en diagrama de procesos la preparación y porciones de reactivos para la síntesis de la solución.

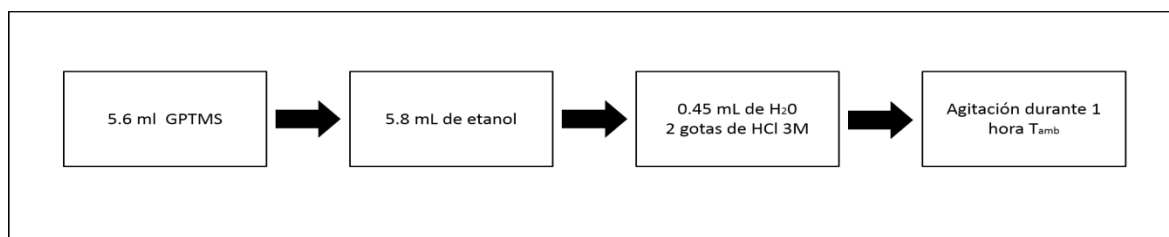


Figura 18.- Diagrama de síntesis para la solución silano.

Finalmente se aplicó la solución al sustrato metálico para terminar de curar a una temperatura de 80 °C durante 5 minutos y se aplicó el recubrimiento a evaluar como indica la tabla 3.

En las siguientes imágenes se presentan los diagramas de síntesis y aplicación de los recubrimientos en las figuras 19, 20, 21, 22.

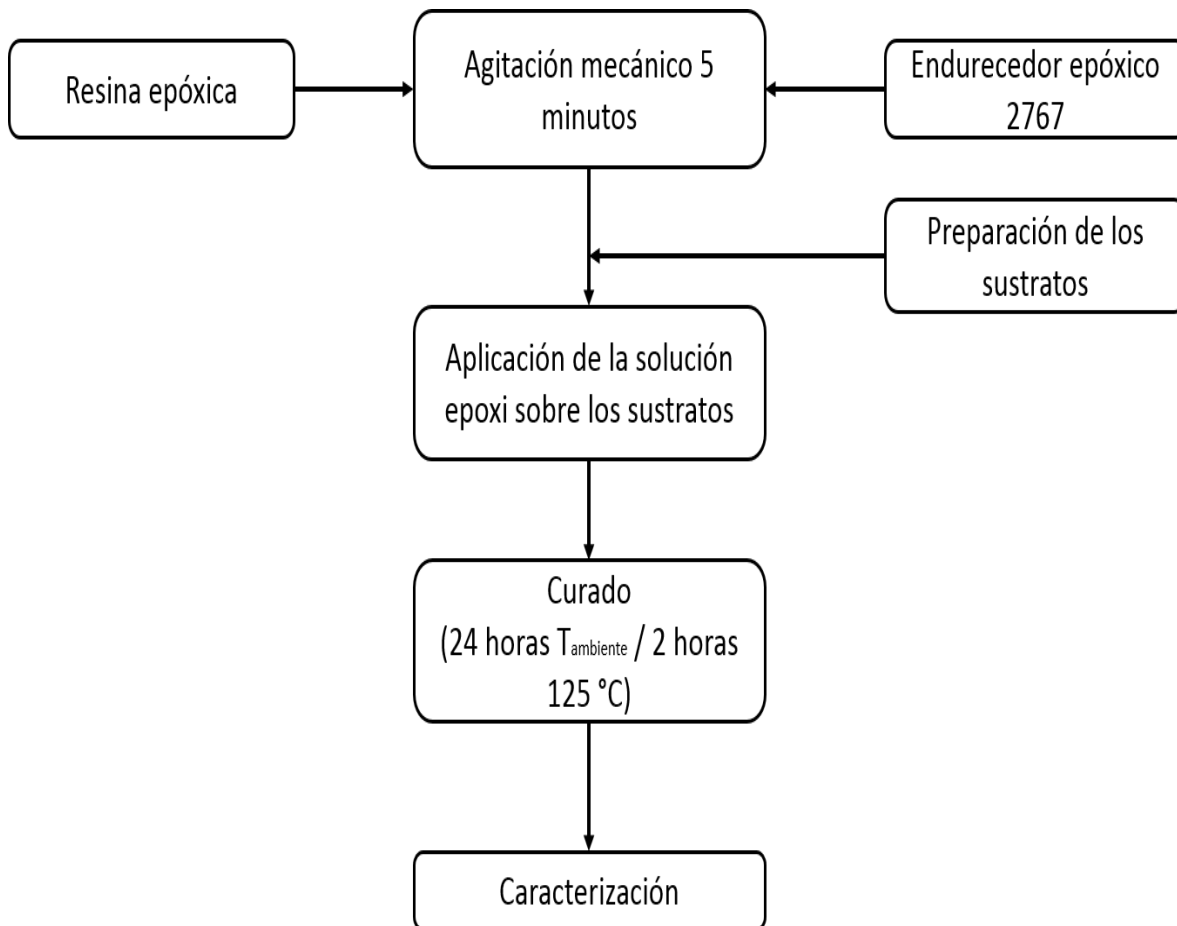


Figura 19.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento epóxico.

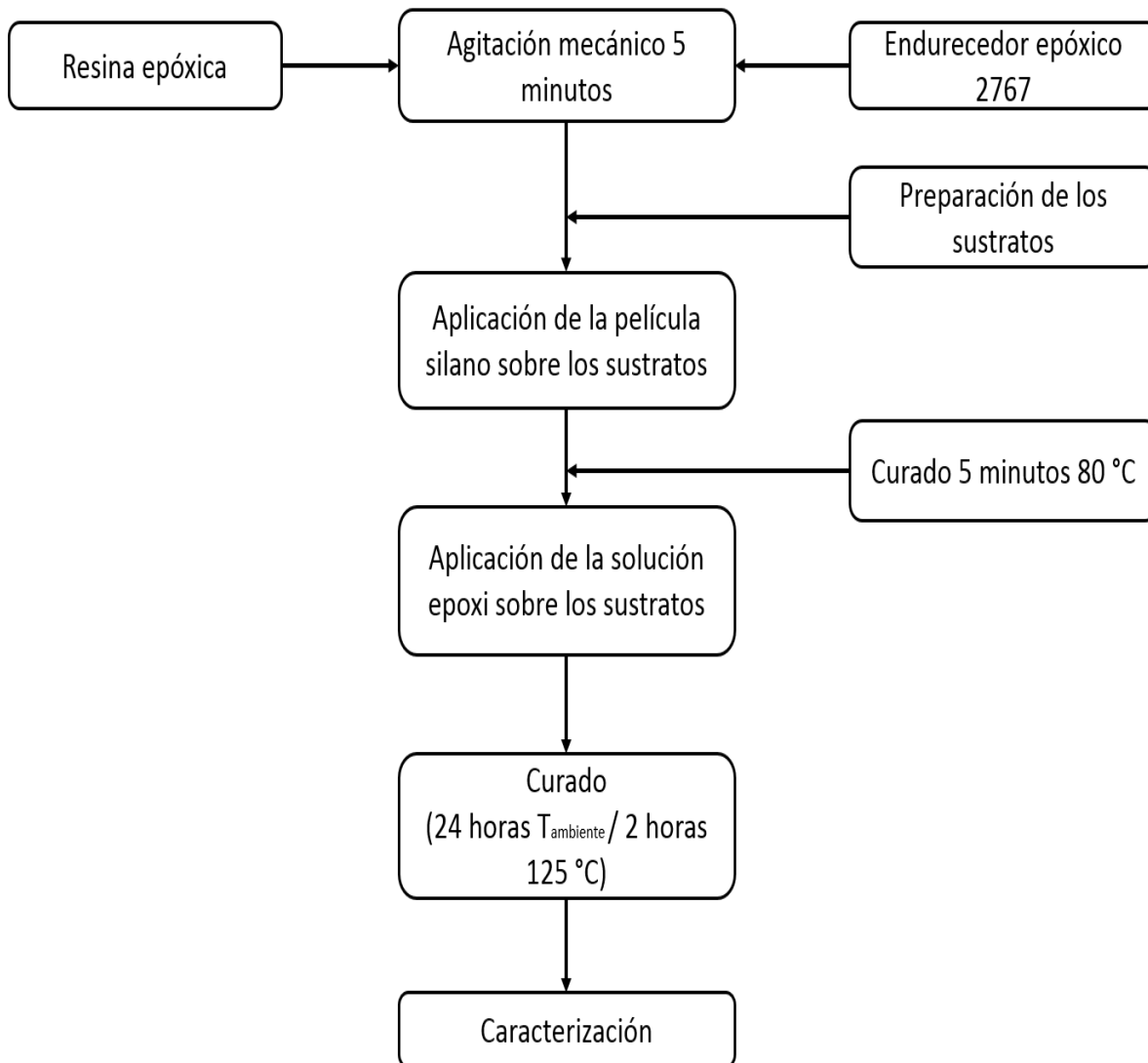


Figura 20.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento epoxi-silano.

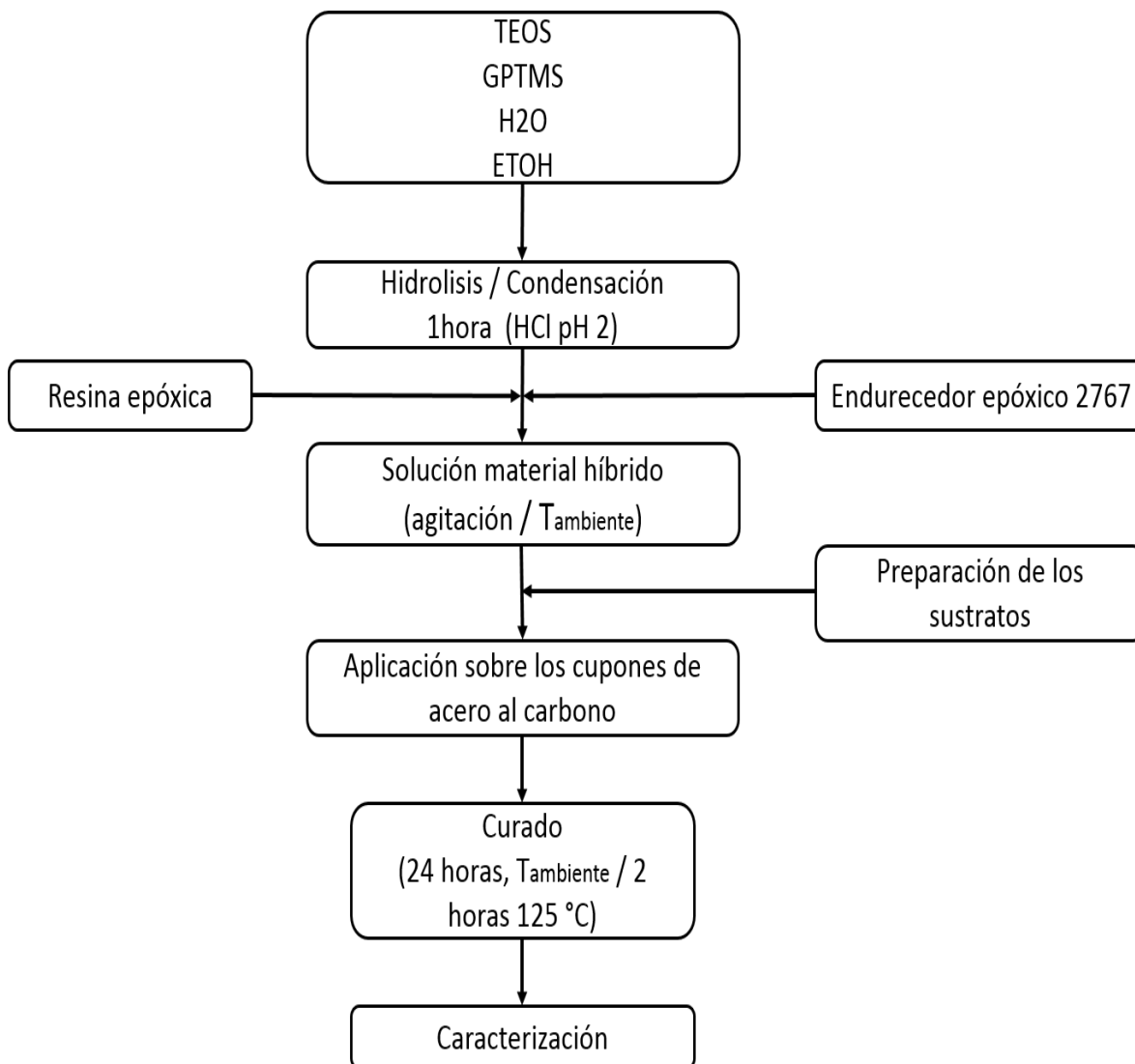


Figura 21.- Diagrama de proceso síntesis del recubrimiento híbrido.

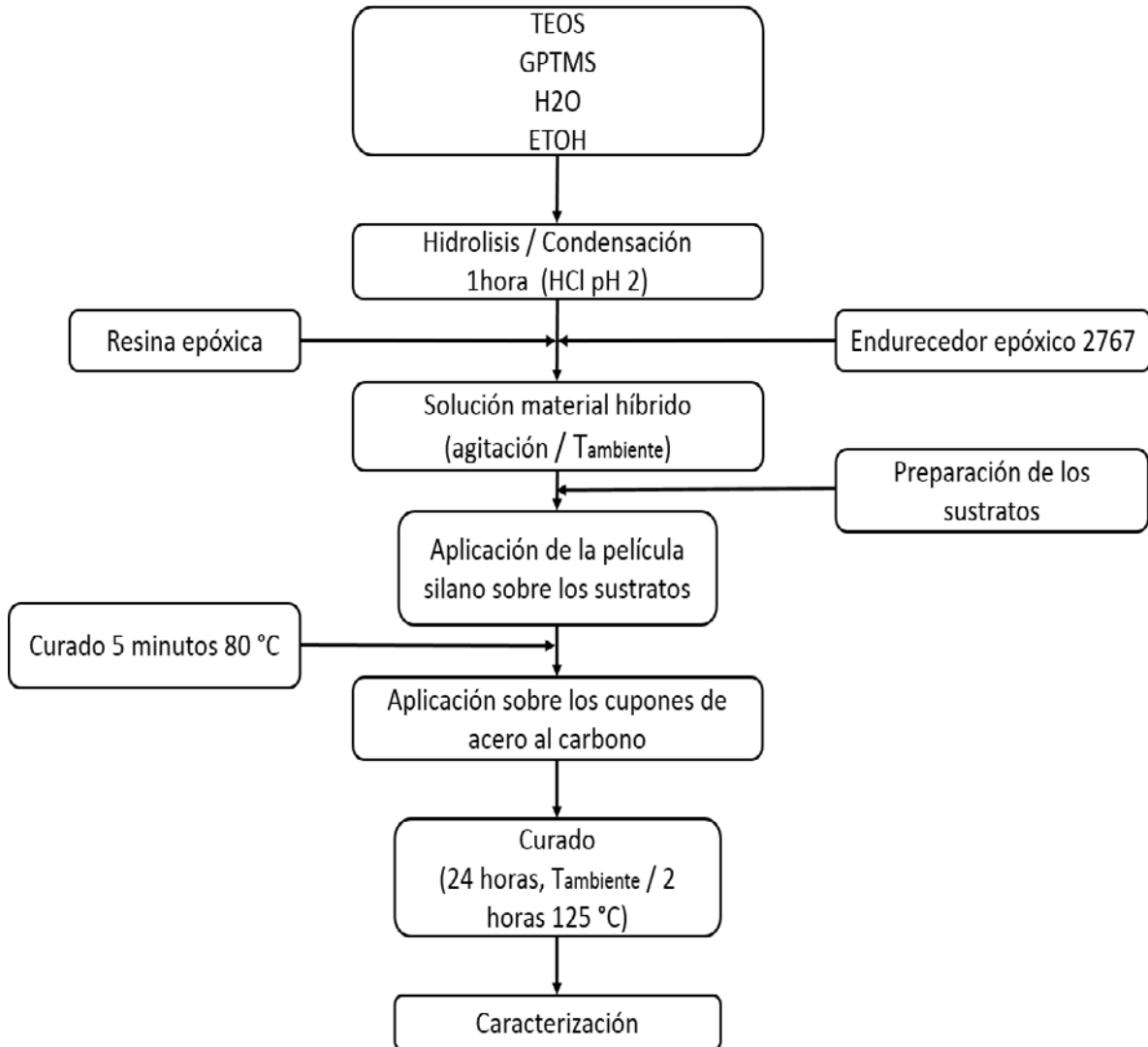


Figura 22.- Diagrama del proceso síntesis del recubrimiento híbrido-silano.

2.3 Materiales y métodos.

1.- En un vaso de precipitado se preparó la solución agente de acoplamiento en agitación magnética durante una hora, se mezcló etanol 5.8 mL, GPTMS 5.6 mL, agua destilada 0.45 mL y para acelerar la reacción se utilizó un catalizador ácido (HCl) al 3M.



Figura 23.- Agitación magnética.

2.- En un vaso de precipitados se pesó la resina epóxica, endurecedor epóxico 2767 de acuerdo a los pesos propuestos en la tabla 3. Los reactivos se mezclaron durante 5 minutos con la ayuda de un agitador.



Figura 24.- Pesos de los reactivos utilizando balanza analítica.

3.- Los cupones de acero al carbono fueron limpiados para eliminar cualquier presencia de óxido y con la ayuda de una barra de acero inoxidable con calibración de 90 μm se empleó para la aplicación de la película de silano sobre los sustratos metálicos un curado a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos manipulando un horno.



Figura 25.- Aplicación de la película de silano.

4.- Se utilizó la barra de acero inoxidable calibrada para aplicar sobre la capa de la película de silano ya curada, el recubrimiento a estudiar como lo muestra la tabla



Figura 26.- Horno.







2.4 Técnicas de caracterización utilizadas para analizar los recubrimientos.

1.- **Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).** Ayuda a determinar de manera cualitativa las especies moleculares presentes en las muestras como la resina epoxi, que depende gran parte de las propiedades por las cuales se emplea en este trabajo y se explicara en el apartado 3.1. El análisis se realizó con un espectrofotómetro y se obtuvieron espectros de infrarrojo, en el rango de infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) con el equipo BRUKER, modelo Vertex 70.

2.- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** Se empleó para analizar la composición química elemental de la superficie y la morfología de los recubrimientos con ayuda del equipo JSM-6610LV de la marca JEOL, la operación del equipo se hizo con un voltaje de aceleración a 20 KV, obteniéndose imágenes con la señal de electrones secundarios y retrodispersados, estando el microscopio en los modos de alto y bajo vacío, en los puntos seleccionados de cada muestra.

3.- **Evaluación de la adhesión mediante la norma ASTM D3359-02:** La fuerza de adhesión mediante la prueba de la cinta se usó para evaluar el desempeño de la adhesión de los recubrimientos epoxi y los recubrimientos híbridos sobre los sustratos metálico de acuerdo a la norma ASTM D3359-02. El procedimiento típico es como sigue: primero, la superficie recubierta de la muestra se corta con una cuchilla a manera de hacer una cuadrícula. El área total es de 1 cm² y cada cuadro de la cuadrícula tiene una dimensión de 1x1 mm. Se utiliza una cinta especial llamada Permacel 99 (con un ancho de 25 mm, fabricada por Peermacel) se aplica firmemente para cubrir el área cuadrículada del recubrimiento a temperatura ambiente. Después de 90 segundos, la cinta Permacel se despegue de un tirón. La fuerza de adhesión del recubrimiento puede estimarse contando el número de cuadros con recubrimiento despegado y comprándolo con el número total de cuadros. En tabla se muestra la clasificación de área removida en el sustrato (ver tabla 4) [33].

Tabla 4.- Prueba de adhesión de acuerdo a la norma ASTM D3359-02.

Classification of Adhesion Test Results		
Classification	Percent Area Removed	Surface of Cross-Cut Area From Which Flaking has Occured for Six Parallel Cuts and Adhesion Range by Percent.
5B	0% None	
4B	Less Than 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	Greater Than 65%	

4.- **Evaluación visual mediante la norma ASTM D610-01.**- Las muestras estuvieron inmersas en una solución de NaCl al 5% en peso a temperatura ambiente y se removieron para evaluación después de diferentes tiempos de exposición. Los paneles fueron visualmente inspeccionados de acuerdo a la norma ASTM D610-01 (grado de oxidación) [34].

Tabla 5.- Escala y descripción de clasificación del óxido de acuerdo a la norma ASTM D610-01.

Rust Grade	Percent of Surface Rusted	Visual Examples		
		Spot(s)	General (G)	Pinpoint (P)
10	Less than or equal to 0.01 percent		None	
9	Greater than 0.01 percent and up to 0.03 percent	9-S	9-G	9-P
8	Greater than 0.03 percent and up to 0.1 percent	8-S	8-G	8-P
7	Greater than 0.1 percent and up to 0.3 percent	7-S	7-G	7-P
6	Greater than 0.3 percent and up to 1.0 percent	6-S	6-G	6-P
5	Greater than 1.0 percent and up to 3.0 percent	5-S	5-G	5-P
4	Greater than 3.0 percent and up to 10.0 percent	4-S	4-G	4-P
3	Greater than 10.0 percent and up to 16.0 percent	3-S	3-G	3-P
2	Greater than 16.0 percent and up to 33.0 percent	2-S	2-G	2-P
1	Greater than 33.0 percent and up to 50.0 percent	1-S	1-G	1-P
0	Greater than 50 percent		None	

5.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. (EIS). Se empleó el equipo Potentiostat/Galvanostat/ZRA de la marca GAMRY instruments, para evaluar el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos. Las mediciones de EIS se realizaron en una celda electroquímica con 3 electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia (calomel) y un contraelectrodo. Las condiciones de operación son: corriente alterna de 10 mV, frecuencia de 10^{-2} a 10^5 Hz, una solución acuosa de NaCl al 5% como electrolito, el área de contacto utilizada para el análisis fue de 7.04 cm².

Capítulo III
Discusión de
resultados

Los recubrimientos obtenidos se pueden observar en la figura 27, los cuales muestran un buen aspecto superficial uniforme, pues, a simple vista no presenta poros o grieta, presentan una ligera tonalidad amarillenta transparente

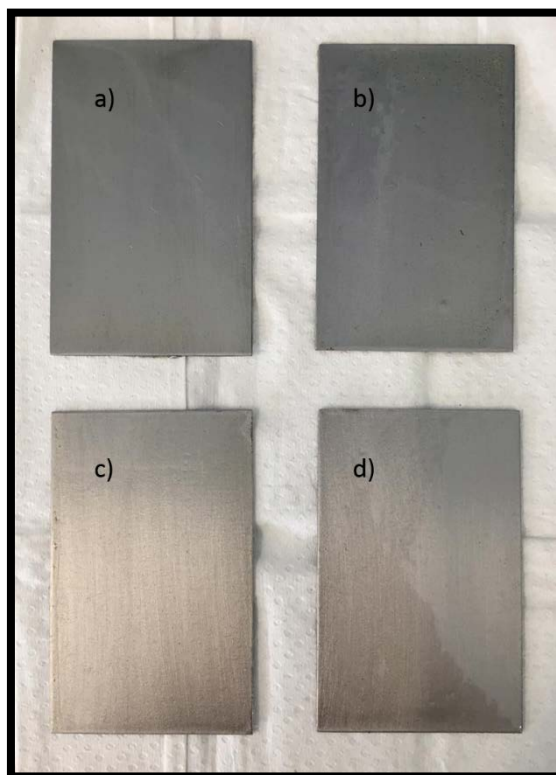


Figura 27.- Recubrimiento obtenido sobre acero al carbono, a) recubrimiento epoxi, b) recubrimiento epoxi-silano, c) recubrimiento híbrido, d) recubrimiento híbrido-silano.

3.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En la figura 28 se muestran los espectros correspondientes a los recubrimientos: epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano, se observan las bandas de adsorción características de los enlaces Si-O 793 cm^{-1} y 1071 cm^{-1} , el enlace Si-O-C a 1081 cm^{-1} indica la formación de enlaces químicos entre los componentes orgánico e inorgánico y enlaces Si-OH a 953 cm^{-1} . Las bandas de absorción con número de onda 912 cm^{-1} y 862 cm^{-1} , corresponden al grupo epoxi las cuales son de interés, pues, la desaparición o atenuación de estas nos indican que el proceso de curado

se ha llevado a cabo, así mismo la formación de las bandas características presentes en la región de 3500 a 3300 cm^{-1} generadas por los grupos hidroxilos formados debido a la apertura de los anillos oxirano y las bandas entre 1070 cm^{-1} que corresponden a los enlaces éter (C-O-C), que se forma al llevarse a cabo la polimerización o curado de las resinas epoxi.

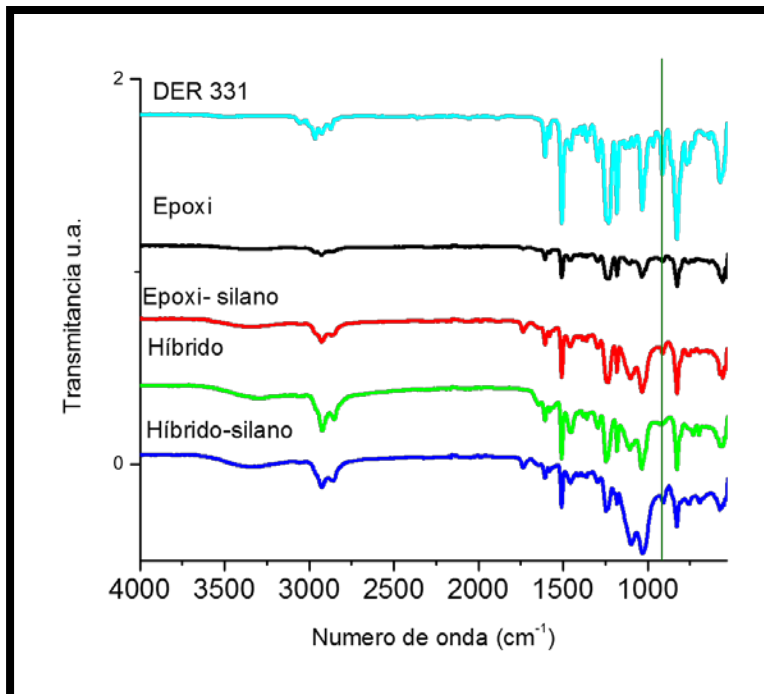


Figura 28.- Espectro de FTIR correspondiente a los recubrimientos.

3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la figura 29 muestra las micrográficas obtenidas por SEM, las cuales fueron tomadas a 100 aumentos en un área de aproximadamente $1.25 \times 10^6 \mu\text{m}^2$ escogido aleatoriamente de la superficie del sustrato metálico, la superficie de los recubrimientos se observa que son uniformes y homogéneos, no se observan defectos tales como fisuras, grietas o poros. Se puede apreciar una leve rugosidad del recubrimiento epoxi-silano lo que indica falta de tiempo de curado.

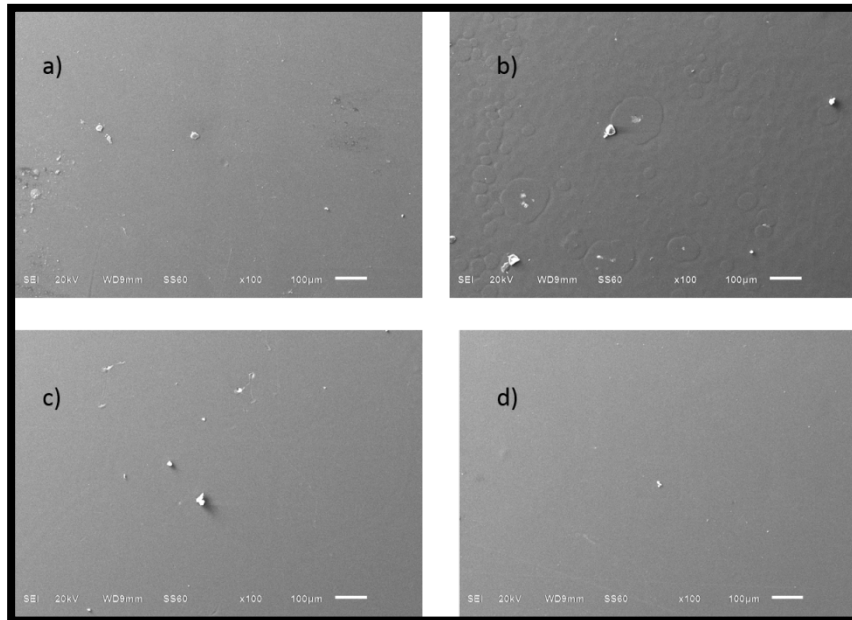


Figura 29.- Micrografías obtenidas por SEM de los recubrimientos a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano a un aumento de x100.

En la figura 30 se muestran las micrografías obtenidas por SEM los espesores de los recubrimientos. Las imágenes muestran cortes transversales de los recubrimientos tomadas a 300 aumentos. Se puede observar desprendimiento del recubrimiento epoxi al sustrato metálico causado por el agua que se difundió, lo que produce una disminución de los grupos hidroxilo sobre el recubrimiento, por lo tanto, baja adhesión al sustrato metálico, sin embargo, el recubrimiento epoxi-silano solo presenta un leve desprendimiento con lo cual se puede especular que la incorporación de una película de silano, proporciona mejor resistencia al agua y adhesión en húmedo con buena estabilidad de almacenamiento, originado por el aumento de los grupos hidroxilo en la superficie del recubrimiento. En los recubrimientos híbrido e híbrido-silano no se presenta desprendimiento durante la prueba, lo que supone que el componente híbrido proporciona mejores propiedades de resistencia y estabilidad.

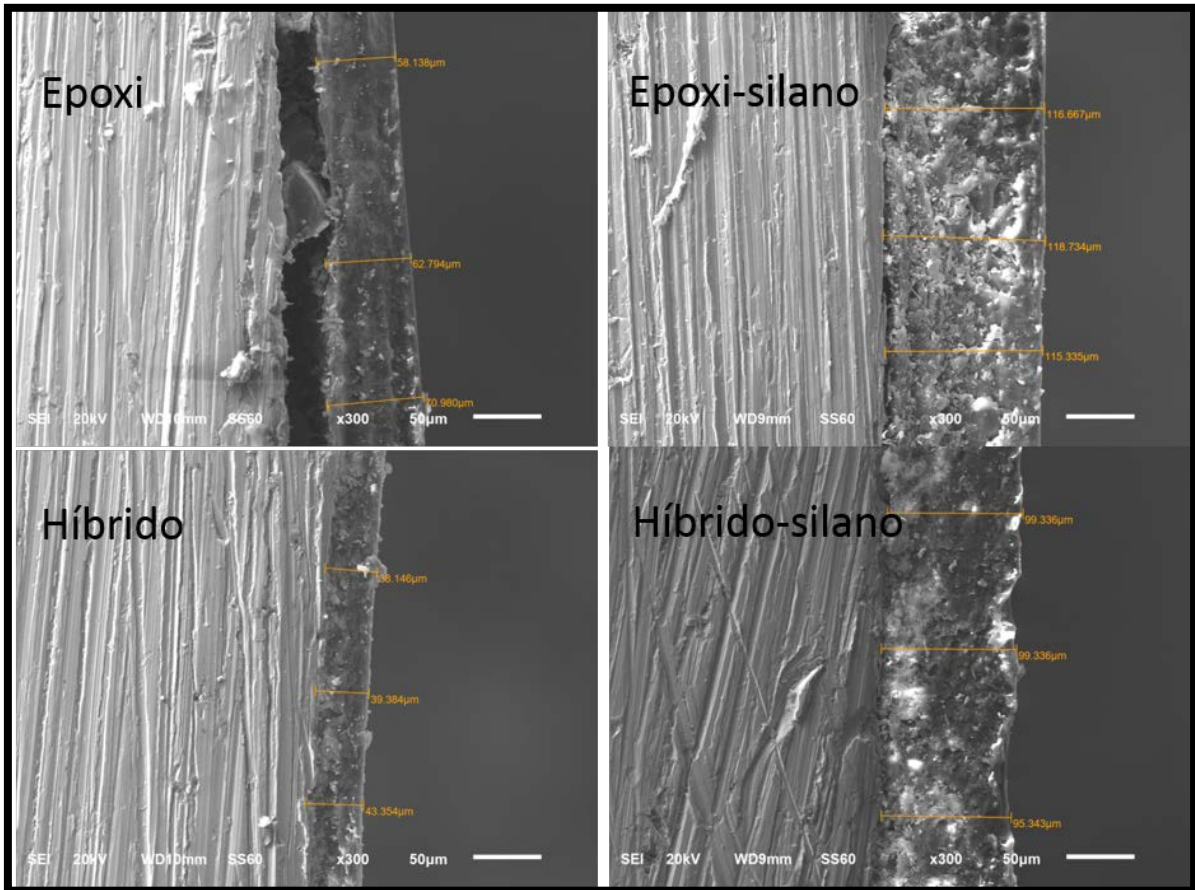


Figura 30.- Micrografías SEM en la sección transversal del recubrimiento.

En la tabla 6, muestra el promedio los espesores de los recubrimientos obtenidas por SEM.

Tabla 6.- Promedio medido de espesores para los recubrimientos.

Recubrimiento	Promedio μm
Epoxi	63.970
Epoxi-silano	116.912
Híbrido	40.294
Híbrido-silano	98.005

3.3 Caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La figura 31 muestra el circuito eléctrico equivalente que modela el comportamiento electroquímico de los paneles de acero al carbono recubiertos con el material sintetizado y expuestos en una solución de NaCl al 5% en peso. El modelo emplea elementos de fase constante en lugar de capacitores, CPE representa la capacitancia del recubrimiento y CPEdI la capacitancia de la doble capa, también emplea resistencias donde R_s es la resistencia del electrolito, R_p representa la resistencia del recubrimiento y R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga.

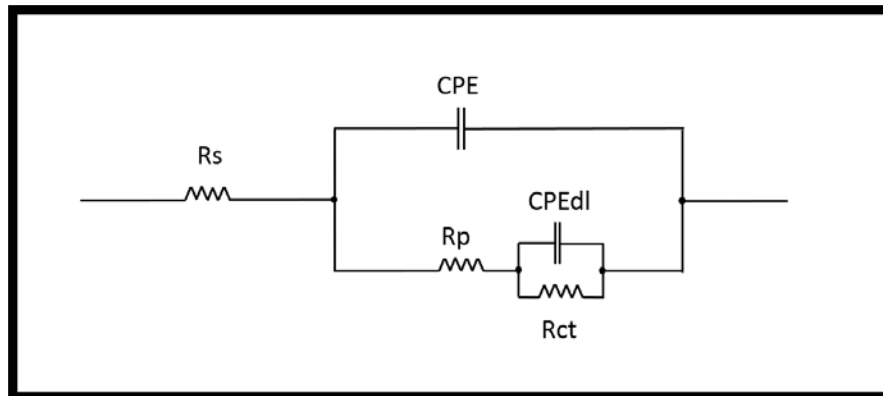


Figura 31.- Circuito equivalente empleado para análisis de datos.

La figura 32 muestra los diagramas de Bode resultantes de las mediciones de EIS al inicio de la prueba de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso con un área de contacto entre el electrolito y la superficie del material de 7.04 cm^2 . En el diagrama de bode se observa que al inicio de la prueba (0 días de inmersión), la impedancia más alta corresponde al recubrimiento híbrido, con una impedancia del orden de 6.12×10^7 ohms, seguido de la impedancia del recubrimiento epoxi del orden de 1.82×10^7 ohms, la impedancia del híbrido-silano del orden 1.14×10^7 ohms y por último la impedancia del recubrimiento epoxi-silano del orden 6.64×10^6 ohms.

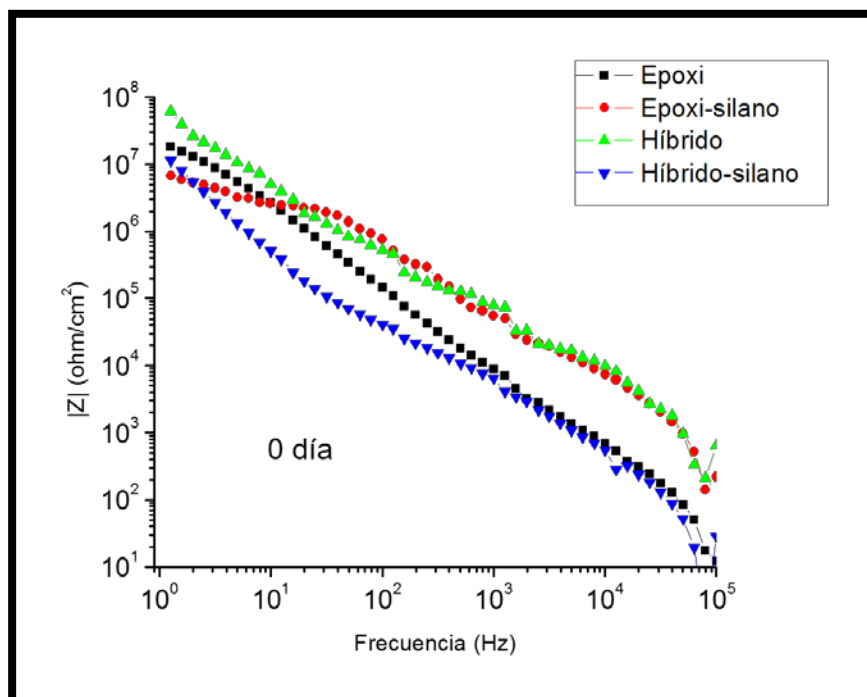


Figura 32.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a cero horas de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

La figura 33 muestra los diagramas de bode obtenidos a los 25 días de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso con un área de contacto entre el electrolito y la superficie del material de 7.04 cm². Se puede observar que los recubrimientos híbrido e híbrido-silano mantienen constante su impedancia, mientras que la impedancia del recubrimiento epoxi-silano disminuyó un orden de magnitud hasta 7.5 X10⁵ ohms, mientras que el recubrimiento epoxi disminuyo 4 órdenes de magnitud hasta 2.44x10⁴ ohms lo cual indica que este recubrimiento ha perdido totalmente sus propiedades de protección ante la corrosión.

La figura 34 muestra los diagramas de Bode de los recubrimientos sintetizados a 43 días de inmersión. En el diagrama de Bode se observa que el comportamiento de la impedancia de los recubrimientos es similar al observado a los 25 días de inmersión (figura34), donde la impedancia más alta corresponde al recubrimiento híbrido (1.9x10⁷) ohms y la impedancia más baja corresponde al recubrimiento epoxi (1.6X10³ ohms).

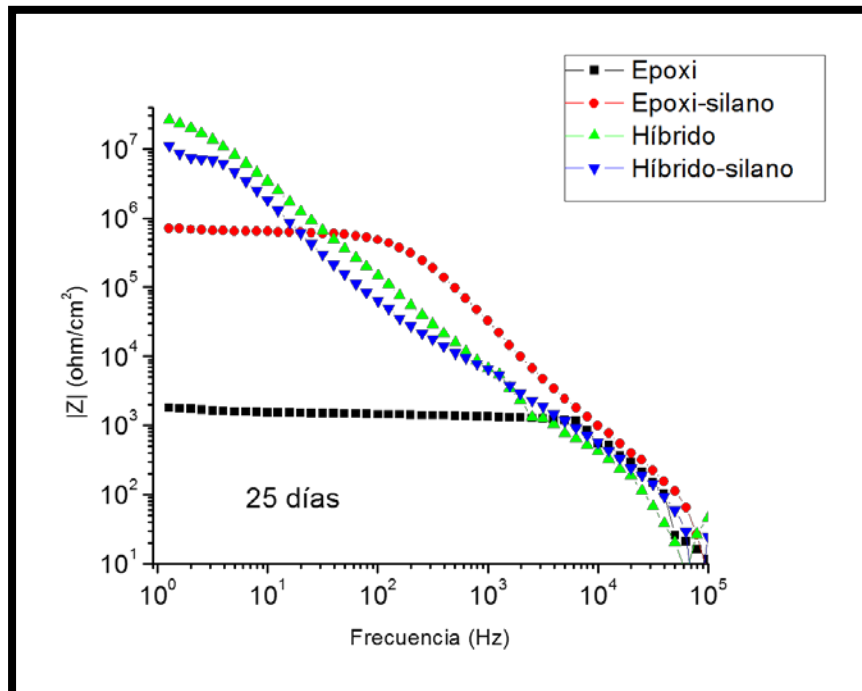


Figura 33.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 25 días de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

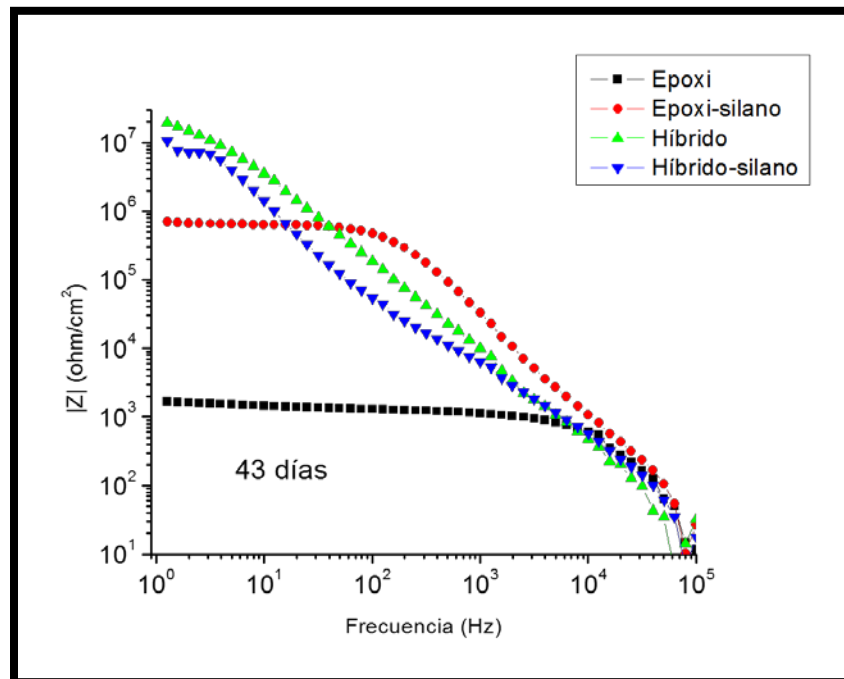


Figura 34.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 43 días de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

Los diagramas de Bode después de 54 días de inmersión se muestran en la figura 35. Se puede observar que la muestra recubierta con el híbrido-silano muestra la mayor impedancia (9.2×10^6 ohms) con respecto a los otros tres recubrimientos, demostrando que la película de silano aplicada como pretratamiento beneficia las propiedades de protección de un material híbrido, el recubrimiento híbrido tiene una impedancia del orden de 2.8×10^6 , seguido del recubrimiento epoxi-silano con 5×10^5 ohms y por último el recubrimiento puramente epóxico con 1.5×10^3 ohms.

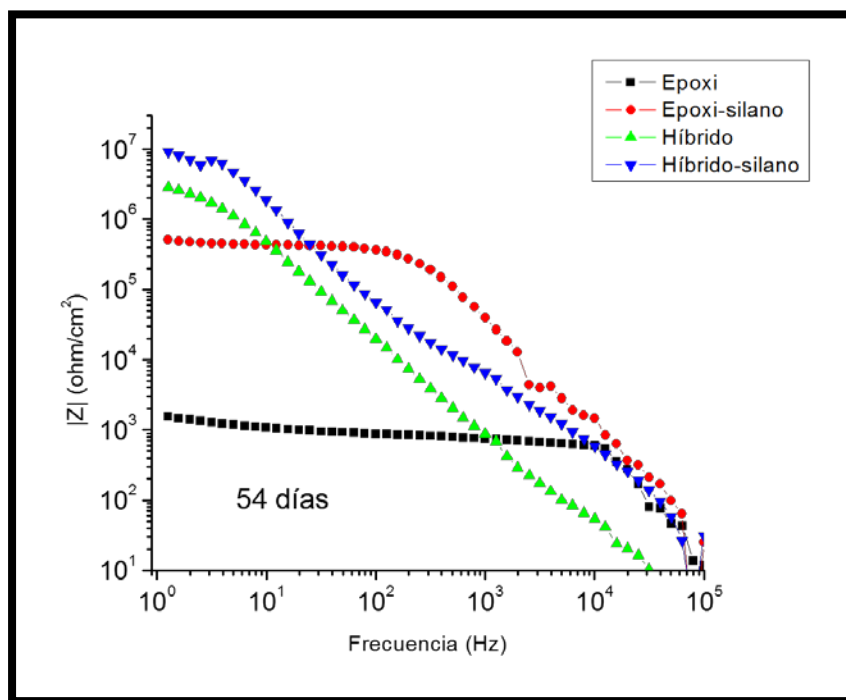


Figura 35.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 54 días de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

Los diagramas de Bode mostrados en la figura 36 corresponden a 90 días de inmersión, estas gráficas tienen valores de impedancia muy similares a los obtenidos para 54 días de inmersión. En esta gráfica se puede mostrar el efecto final de la aplicación de la película de silano como pretratamiento, se puede observar en la figura 36, que los valores de impedancia para el recubrimiento híbrido-silano son los más altos del orden de 4.8×10^6 ohms demostrando que es el recubrimiento que ofrece mayor protección al final de la prueba, seguido del recubrimiento híbrido con una impedancia del orden de 2.8×10^6 ohms, y por último

los recubrimientos epoxi-silano y epoxi con impedancias del orden de 5.5×10^5 y 6.9×10^2 ohms, respectivamente, estos recubrimientos, ya no tienen propiedades de protección.

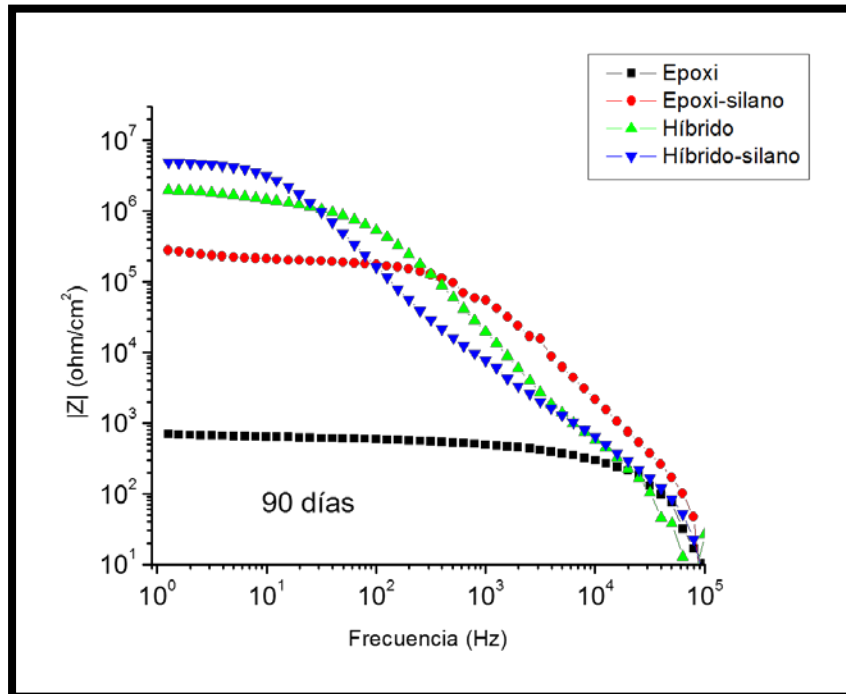


Figura 36.- Diagrama de Bode, de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano a 90 días de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

En la figura 37 se muestran los gráficos de bode obtenidos para cada recubrimiento y su evolución respecto al tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso con un área de contacto entre el electrolito y la superficie del material de 7.04 cm^2 , se observa que la impedancia del recubrimiento puramente epoxi es el que más disminuye durante la prueba, al inicio de la prueba tiene una impedancia el orden de 10^7 ohms, al final de la prueba el módulo de la impedancia tiene 5 órdenes de magnitud más bajo con respecto al inicio, lo que indica un claro deterioro del recubrimiento. Las gráficas 38b) y 39c) muestran la evolución del recubrimiento epoxi-silano e híbrido respectivamente, en ambas figuras se observa que el módulo de impedancia disminuyó aproximadamente un orden de magnitud durante toda la prueba, lo que indica un mejoramiento del desempeño de los recubrimientos. Este comportamiento puede ser atribuido a un incremento

en las propiedades barrera y de adhesión, al aplicar una película de silano como pretratamiento para el caso del recubrimiento epóxi y la adición del componente inorgánico (sílice) para el caso del recubrimiento híbrido. La figura 39d) muestra el comportamiento del módulo de impedancia para el recubrimiento híbrido-silano, es importante resaltar que el módulo de impedancia (Z), prácticamente no cambio durante toda la prueba, conservando un valor de impedancia del orden de 10^7 ohms, casi constante durante toda la prueba de inmersión. Este resultado demuestra que la aplicación de una película de silano como pretratamiento en un recubrimiento híbrido incrementa el tiempo de protección de un recubrimiento híbrido.

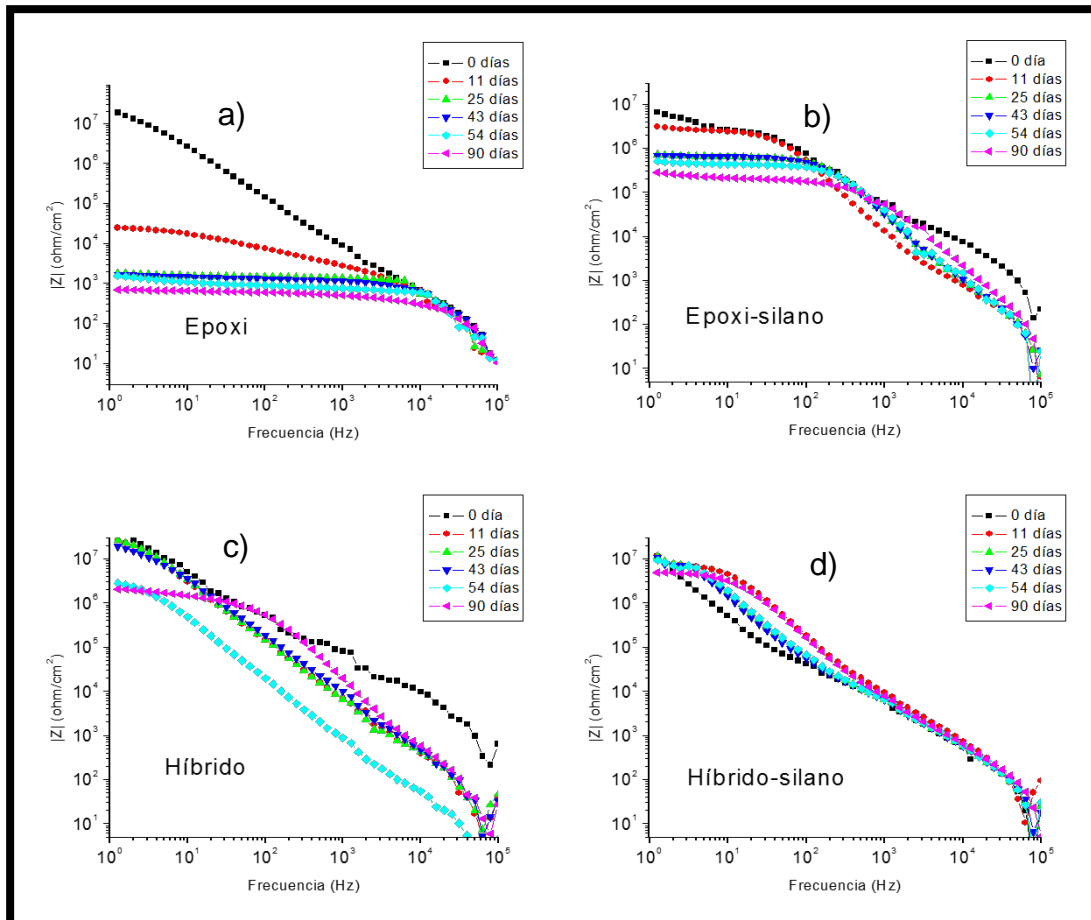


Figura 37.- Diagrama de Bode de recubrimientos a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

En la figura 38 y 39 muestra las gráficas complementarias del circuito equivalente la cual nos proporciona información sobre la protección de los recubrimientos respecto al electrolito y al paso de la corriente evaluando la resistencia-tiempo y capacitancia-tiempo de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido e híbrido-silano. En la figura 38 se observa la gráfica de resistencia-tiempo, se observa que la resistencia de los recubrimientos tiende a disminuir de forma lenta y constante producido por la formación de poros y rutas de difusión del electrolito, así como la generación de productos de corrosión, estos últimos pueden tapar los poros y rutas de difusión ocasionando que la resistencia repentinamente se incremente durante la prueba como se observa en la figura 38. Al terminar la prueba se puede observar el recubrimiento con el mejor desempeño a la resistencia fue para el híbrido-silano con un valor final de 4.4×10^3 ohms, el recubrimiento con menor desempeño a la resistencia fue para el epoxi con un valor final de 1.5×10^3 ohms y los resultados concuerdan con las pruebas de EIS obtenidas al inicio y final de la prueba. En la gráfica de capacitancia-tiempo (figura 39) se puede apreciar al inicio de la prueba el recubrimiento híbrido alcanza la capacitancia más baja con un valor de 1.66×10^{-10} y el recubrimiento híbrido-silano alcanzo la capacitancia más alta con un valor de 1.34×10^{-9} , sin embargo, a medida que avanza la prueba, la capacitancia del recubrimiento híbrido-silano aumenta lentamente mientras que la capacitancia de los recubrimientos epoxi, epoxi-silano y híbrido aumentan rápidamente llegando a obtener al final de la prueba capacitancias altas, mostrando una tendencia semejante con los resultados de EIS al inicio y final de la prueba [35]. El recubrimiento con mayor capacitancia al final de la prueba con 2160 horas (90 días) de inmersión fue el recubrimiento epoxi con un valor de 5.07×10^{-7} y el recubrimiento híbrido-silano obtuvo al final de la prueba la menor capacitancia con un valor de 8.21×10^{-9} .

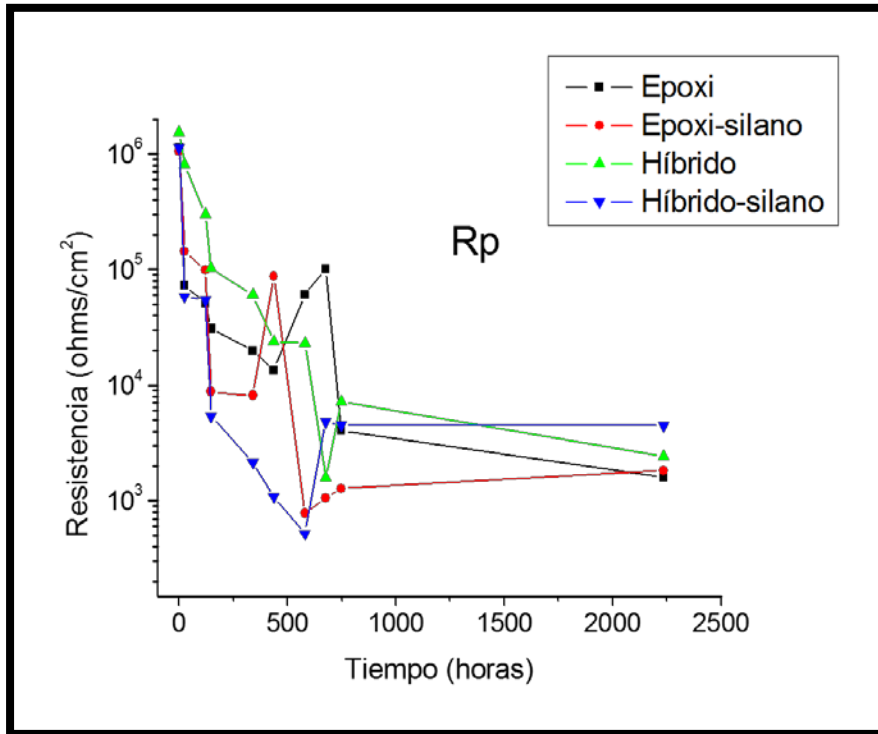


Figura 38.- Evolución de la resistencia de los recubrimientos en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

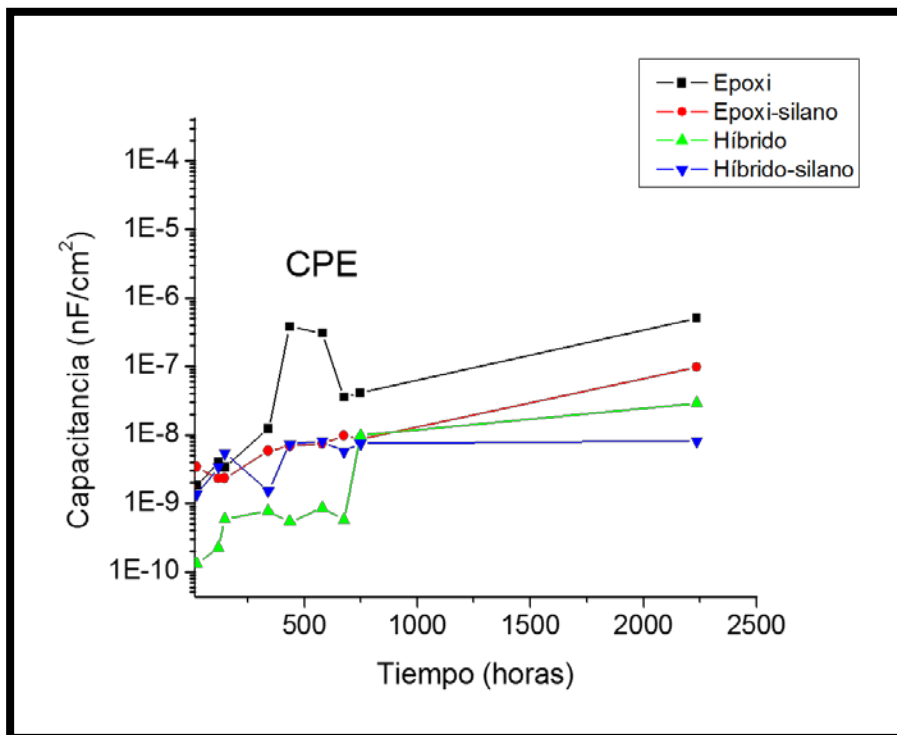


Figura 39.- Evolución de la capacitancia de los recubrimientos en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

3.4 Pruebas de adhesión (ASTM D3359-02).

En la figura. 40, se presenta los diferentes tipos de recubrimiento donde se aprecia en cada una de ellas la superficie de la muestra y los diferentes cortes realizados de acuerdo al procedimiento B especificado en la norma ASTM D3359-02 [33], y una parte de la misma se muestra con un acercamiento de 5x empleando el microscopio óptico para apreciar el número de porciones completas del recubrimiento que quedo adherido al sustrato, tras retirar la cinta.

En las imágenes que corresponden al recubrimiento epoxi, se observó un desprendimiento de la superficie del 96% que es causado por la falta de adhesión del sustrato metálico con el recubrimiento, en las imágenes que corresponden al recubrimiento epoxi-silano se reveló un desprendimiento del 22% indicándonos que la película de silano ofrece una buena adhesión al recubrimiento, en las imágenes que corresponden al recubrimiento híbrido se reveló un desprendimiento del 13%, en las imágenes que corresponden al recubrimiento híbrido-silano se mostró un desprendimiento solo del 6%, se puede deducir que al incorporar una película de silano esta mejora la adhesión del sustrato metálico con el recubrimiento y ofreció una mayor protección por tiempos prolongados.

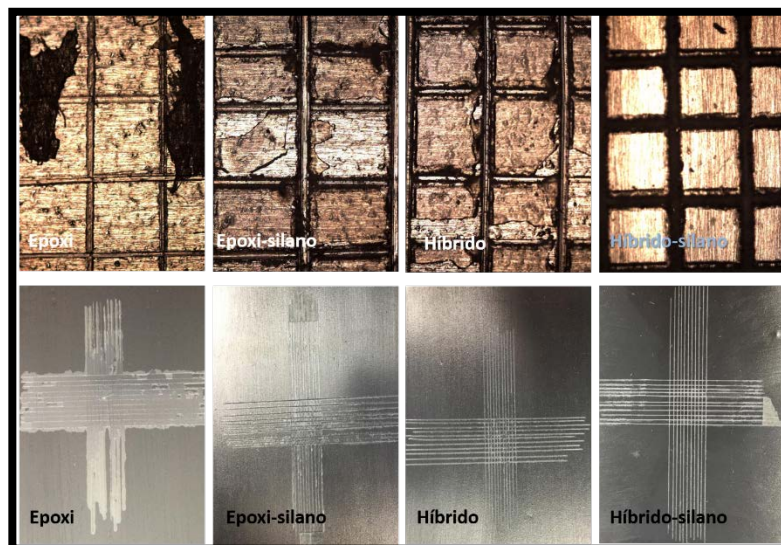


Figura 40.- Recubrimientos epoxi, epoxi-silano, híbrido, híbrido-silano después de ser sometidos a prueba de adhesión.

En la tabla 7 se muestran los resultados de la prueba de adhesión obtenidos después de la prueba.

Tabla 7.- Resultados de prueba de adhesión.

Recubrimientos		
Muestra	% Área removida	Rango de adhesión
Epoxi	96	0B
Epoxi-silano	22	2B
Híbrido	13	3B
Híbrido-silano	6	4B

3.5 Pruebas visuales de corrosión.

En la figura 41, muestra los recubrimientos antes de la prueba de impedancia y en la figura 42 se muestra los recubrimientos después de 2160 horas de inmersión en solución de NaCl al 5%, se observó que los recubrimientos con mayor grado de corrosión son epoxi y epoxi-silano con una tonalidad marrón que puede suponer que es formación de óxido en la superficie, mientras que híbrido e híbrido-silano presentan un grado menos de corrosión, lo que supone que la incorporación de un componente inorgánico a la resina epóxica convencional incrementa las propiedades anticorrosivas del recubrimiento y aún más la aplicación de una película de silano.

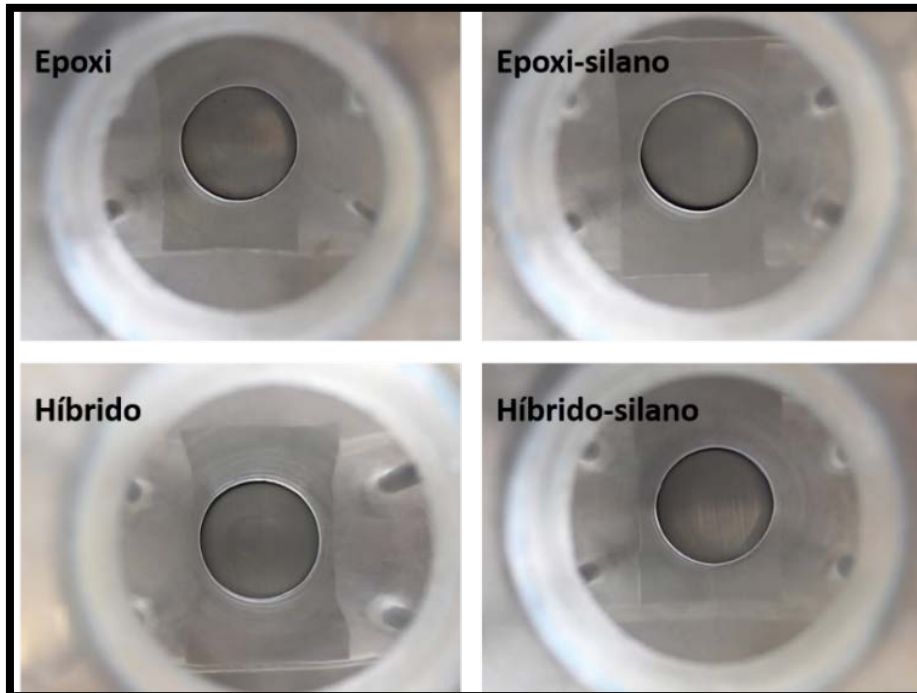


Figura 41.- Recubrimientos antes de comenzar la inmersión a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano.



Figura 42.- Recubrimientos después de 2160 horas de inmersión a) epoxi, b) epoxi-silano, c) híbrido, d) híbrido-silano.

En la tabla 8 se muestran los parámetros con relación al grado y tipo de corrosión para los recubrimientos (ASTM D-610-01) [34].

Tabla 8.- Grado de oxidación (ASTM D-610-01) para cupones de acero al carbón recubiertos.

Recubrimientos				
Horas de inmersión	Epoxi	Epoxi-silano	Híbrido	Híbrido-silano
0	10	10	10	10
600	9P	10	9S	9P
1032	7P	9P	8S	9P
1296	6G	9P	8S	9P
2160	2G	7P	7S	8P

3.6 Caracterización de los recubrimientos.

En la tabla 9 se muestra un resumen de las caracterizaciones más importantes para el estudio y análisis de los recubrimientos, nos proporciona la manera en que trabaja cada recubrimiento. Cada una de las técnicas coincide con los resultados de los análisis llevados a cabo.

Tabla 9.- Caracterizaciones representativas.

Recubrimientos	SEM (sección transversal)	Área removida	Horas de inmersión
Epoxi	Desprendimiento (promedio del recubrimiento: 63.9 micrones)	96%	264 horas 2.4 E4 ohm
Epoxi-silano	Ligero desprendimiento (promedio del recubrimiento: 116.9 micrones)	22%	600 horas 7.1 E5 ohm
Híbrido	No hubo desprendimiento (promedio del recubrimiento: 40.2 micrones)	13%	2160 horas 1 E6 ohm
Híbrido-silano	No hubo desprendimiento (promedio del recubrimiento: 98 micrones)	6%	2160 horas 4.8 E6 ohm

Conclusiones.

1. Se obtuvieron recubrimientos a base de resina epóxica y sílice los cuales se aplicaron sobre sustratos de acero, los recubrimientos mostraron un buen aspecto y homogeneidad superficial.
2. Mediante la caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier se dio seguimiento a la banda de absorción del grupo oxirano y se observa que esta banda disminuye hasta casi desaparecer por lo que deduce que el grupo reaccionó adecuadamente con los hidrógenos activos del endurecedor.
3. Las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de la sección transversal del recubrimiento híbrido-silano muestran una buena adhesión en la interface metal-recubrimiento.
4. Los resultados de la prueba de adhesión del muestran que el recubrimiento con el mejor resultado fue el híbrido-silano con un porcentaje de área removida de 6%.
5. Los resultados del análisis de datos utilizando un circuito eléctrico equivalente mostraron que el recubrimiento híbrido-silano conserva valores más altos de resistencia durante la prueba de inmersión.
6. El recubrimiento con mejor desempeño anticorrosivo fue el híbrido-silano como lo muestran los resultados de las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica el cual conservó sus propiedades anticorrosivas aún después de 2160 horas de inmersión.

Bibliografía

1. B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chapman & Hall, UK, 1998.
2. P. Bruns, Epoxy Resin Technology, Chapter 1: General chemistry of Bisphenol A-Epoxy Resin, John Wiley & Sons, New York, 1968.
3. J.M. West, Basic Corrosion and Oxidation, Halsted Press, New York, 1980.
4. Hankles, B. Commercial Application of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials U.S.A., Bulletin, 2001.
5. Ricardo Orozco Cruz, Enrique A. Martínez, Ricardo Galván Martínez, José L. Ramírez Reyes e Imelda Fernández Gómez. Corrosión: Fenómeno natural, visible y catastrófico. La Ciencia y el Hombre. Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana, Volumen XX número 2, 2007.
6. Revie Winston, R., Henry Uhlig, H. Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion Science and Engineering U.S.A., Wiley-Interscience, 2008.
7. Askelan, Donald R. & Phulé Pradeep P. Ciencia e ingeniería de materiales. Mexico: Ed. Thomson. 2004.
8. Castañeda Valdez, A., Rodríguez, M. Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado Cuba, Revista CENIC, 2014.
9. R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig “Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion Science and Engineering” E.U.A., Wiley-Interscience, 2008.
10. Eckert H. and Ward, M. Nanostructured and Functional Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Mater*, (2001).
11. Ávila, J., Genescá, J. Más allá de la herrume. Fondo de cultura económica México, DF. (1996).
12. Carey, A., Sundberg, J. Advance organic chemistry, Springer Science, Business LLC, New York (2000).

13. Hankles, B. Commercial Application of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials, Bulletin, (2001) 402-407.
14. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press 1990, 2013.
15. Alvarado J. Procesamiento de y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero, Tesis Doctorado, CINVESTAV, (2007).
16. Sumio Sakka Handbook of Sol-Gel science and technology: Processing, Characterization and applications. Japan, Volumen I: Hiromitsu Kozuka, 2005.
17. Da Silva Barros, Sara Maria Development of hybrid coatings for osseointegration of metal dental implants España, Dialnet, 2016.
18. H. Schmidt. Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces. U.S.A, Journal of non-crystalline solids, 1994.
19. Loveday David, Peterson Peter, Rodgers Bob. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 2 U.S.A, Gamry Instruments, 2004.
20. Milos, D., Branko, V., Bajat, J., The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77, 518– 527. Djonlagic J. 2014.
21. Pankil S., Rajeev M., Siddh N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. *Green and Sustainable Chemistry*, 2, 21-25. 2012.
22. Varela, J., Rodríguez, L., y Rubio, E. Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbón. *Superficies y Vacío*, 23, 114-118. México, Superficies y Vacío, 2010.
23. Amirudin A., Thierry D., Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, U.S.A., Progress in Organic Coatings, 1995.
24. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Coatings Tech, page 46, August 2004 JCT.

25. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 2: Application of EIS to Coatings*, Coatings Tech, page 46, August 2004 JCT.
26. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS*, CoatingsTech, page 46, August 2004 JCT.
27. Wei Gan Ji, Ji Ming Hu, Liang Liu, Jia Qing Zhang y Chu Nan Cao, *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*, ScienceDirect, 2007.
28. M. R. Bagherzahed, F. Mahdoui, *Preparation of epoxy-clay Nano composite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating*, ScienceDirect, 2007.
29. M. Nematollahi, M. Heidarian, M. Peikari, S.M.Kassiriha, N.Arianpouya, M.Esmaeilpour, *Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating*, ScienceDirect, 2010.
30. Jenaro Leocadio Varela Caselis, Ventura Rodríguez Lugo y Efraín Rubio Rosas, *Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbón*, Superficie y Vacío, 2010.
31. Jenaro Leocadio Varela Caselis, Ventura Rodríguez Lugo y Efraín Rubio Rosas, *Hybrid epoxy-silica anticorrosive coating for carbon Steel*, ReserchGate, 2011.
32. Milos D. Tomic, Branko Dunjic, Violeta Likic, Jelena Bajat, Jelena Rogan, Jasna Djonlagic, *The use of Nano clay in preparation of epoxy anticorrosive coating*, ScienceDirect, 2013.
33. *Standard Test Methods for Measuring, Adhesion by Tape Test D3359-02*, EDT 2014.
34. *Standard Test Methods for Measuring, Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces D610-01*, EDT 2012.

35. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part 2: Application of EIS to Coatings, Coatings Tech, page 46, August 2004 JCT.
36. Heredia Avalos S. Experiencias sobre corrosión en metales de uso cotidiano España, Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias, 2011.
37. West, J.M. Basic Corrosion and Oxidation U.S.A., Halsted Press, 1980.
38. Gerhardus, H. Koch, Michiel, P.H. Brongers, Neil, G. Thompson Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States U.S.A., NACE Report FHWA-RD-01-156, 2011.
39. Clement, B., Belleville, P., Popall, M. Application of hybrid organic-inorganic nanocomposite U.S.A., Journal of Materials Chemistry, 2005.
40. López Tejeda, R. Evaluación de recubrimientos orgánicos por métodos potencioestáticos México, UNAM, 2010.
41. Carrillo, Amanda, Osuna, Juan G, Valdés, Victoria Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel México, Bol. Soc. Quím. Méx., 2009.
42. Miguel Angel Juárez Estrada, Octavio Olivares Xometl, José Alberto Galicia Aguilar, Efraín Rubio Rosas, Jenaro Leocadio Varela Caselis. Preparación y caracterización de recubrimientos resina epóxica/montmorillonita curados por UV sobre acero al carbón México, Superficies y Vacío, 2016.
43. Sánchez, M. E., Campos, I. E. Tecnología de materiales México, Trillas, 2010.
44. Formulación de sistemas epoxi Argentina, INDUR resinas sintéticas, 2005.
45. Morrison, R., Neilson, R. Química Orgánica U.S.A., Person, 1990.
46. Billmeyer, Fred. W. Ciencia de los polímeros U.S.A, Reverté, 1978.
47. Sandra R. Kunst, José F. Matos, Matias A. Korb y Célia F. Malfatti. Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados Brasil, Scielo, 2011.
48. A. Legat, V. Dolecek. Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise U.S.A, Corrosion Science 51, 1995.

49. Standard Test Methods for Measuring, Adhesion by Tape Test D3359–09, EDT, 2014.
50. Standard Test Methods for Measuring, Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces D610-01, EDT, 2012.
51. Dawson J. L. Electrochemical noise measurements for corrosion applications U.S.A, ASTM STP 1277, 1996.