

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
INGENIERÍA EN MATERIALES



TEMA DE TESIS:

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO A BASE
DE RESINA EPÓXICA REFORZADO CON MONTMORILLONITA CON
PROPIEDADES ANTICORROSIVAS

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO EN MATERIALES**

PRESENTA:

MIGUEL ANGEL JUÁREZ ESTRADA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JENARO VARELA CASELIS

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS

PUEBLA, PUE.

Dedicatoria

*A todas esas personas que mostraron interés en ayudar sin
interés por hacer que mi interés fuese el estudio.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: Por apostar siempre por mí.

A mis hermanos: Por apoyar en todo momento.

A mi esposa e hijo: Por darme fuerza, tranquilidad, apoyo y días de alegría



Oficio No. FIQ/AC/518/2016
Asunto: Modificación de Tema de Tesis

**C. MIGUEL ÁNGEL JUÁREZ ESTRADA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la Modificación de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO A BASE DE RESINA
EPÓXICA, REFORZADO CON MONTMORILLONITA, CON PROPIEDADES
ANTICORROSIVAS”**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

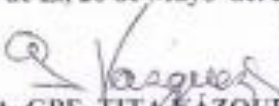
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dr. Jenaro Varela Caselis
Co-Director de Tesis: Dr. Efraín Rubio Rosas

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

ATENTAMENTE
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 26 de Mayo del 2016


M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ B. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: Dr. Jenaro Varela Caselis
Co-Director: Dr. Efraín Rubio Rosas
C.c.p. Minutario Facultad de Ingeniería Química



Facultad
de Ingeniería
Química

A/c. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Resumen

En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos compuestos orgánico-inorgánicos a base de resina epóxica y montmorillonita (MMT), a diferentes proporciones 0%, 0.5%, 1%, 3% y 5%, depositados sobre sustratos de acero al carbón.

Se prepararon cinco muestras de recubrimiento con porcentajes de 0%, 0.5%, 1%, 3% y 5% en peso de montmorillonita, con el objetivo de evaluar el efecto de la incorporación de la MMT en el desempeño anticorrosivo del recubrimiento. Se llevó a cabo la caracterización del recubrimiento utilizando técnicas físicas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Óptica (MO), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetría (TGA), Difracción de Rayos X (DRX), se evaluó 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 y ASTM D1714-02. La técnica SEM reveló la morfología superficial de los recubrimientos los cuales fueron uniformes y libres de defectos, con cierto grado de rugosidad. La MO permitió observar los espesores de los recubrimientos de las 5 formulaciones, los cuales muestran un rango de entre 38-40 μ m. Mediante FTIR se dio seguimiento a la reacción de curado de los recubrimientos identificando los grupos funcionales oxirano de compuesto orgánico. La TG permitió observar el efecto de la incorporación de la MMT en la estabilidad térmica de la resina epóxica. Por medio de DRX se observaron los

picos de difracción característicos de la montmorillonita y se analizó si la dispersión de la MMT en la resina fue la adecuada. La EIS se empleó para evaluar el efecto anticorrosivo del recubrimiento.

Los resultados de la caracterización y de la evaluación electroquímica EIS, (diagrama de Bode) mostraron que los recubrimientos con el 5% en peso de MMT tienen el mejor desempeño anticorrosivo y mejor adhesión con el 15% de área removida. Así mismo los resultados muestran que después de 3216 h de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso, los recubrimientos con 5% de montmorillonita tienen una resistencia de (7.8×10^8 ohms), indicando que proporciona buena protección al sustrato metálico mientras que el recubrimiento con 0.5 % de montmorillonita presentó una resistencia menor a 1×10^7 ohms, proporcionando una pobre protección al sustrato.

ÍNDICE	Pag.
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
OBJETIVOS GENERALES	9
OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
HIPÓTESIS	11
JUSTIFICACIÓN	12
INTRODUCCIÓN	13
Capítulo 1 “ANTECEDENTES”	
1.1 Recubrimientos protectores	16
<i>1.1.1 Recubrimientos orgánicos</i>	<i>17</i>
<i>1.1.2 Recubrimientos inorgánicos</i>	<i>18</i>
<i>1.1.3 Recubrimientos híbridos y nanocompositos</i>	<i>20</i>
1.2 Materiales poliméricos	21
<i>1.2.1 Resinas epóxicas</i>	<i>22</i>
<i>1.2.2 Agente de curado o endurecedor</i>	<i>24</i>
<i>1.2.3 Procesos de curado</i>	<i>25</i>
1.3 Montmorillonita (MNT)	27
<i>1.3.1 Modificación (MNT)-(MNT-ORGANICA)</i>	<i>28</i>
1.4 Materiales compuestos y nanocompuestos	29
<i>1.4.1 Tipos de nanocompuestos</i>	<i>30</i>
<i>1.4.2 Materiales compuestos Epoxi-Montmorillonite</i>	<i>32</i>
1.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	34
<i>1.5.1 Circuitos equivalentes (EIS)</i>	<i>38</i>

Capítulo 2 “METODOLOGÍA”

2.1 Metodología general	42
2.2.1 Descripción de la metodología general	42
2.2 Síntesis y aplicación del recubrimiento	43
<i>Preparación de sustratos</i>	
<i>Obtención de recubrimiento</i>	
<i>Curado de recubrimiento</i>	
<i>Caracterización del recubrimiento</i>	

Capítulo 3 “RESULTADOS Y DISCUSIONES”

3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	52
3.2 Microscopia Óptica	54
3.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	55
3.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	57
3.5 Termogravimetría (TG)	59
3.6 Difracción de rayos x (DRX)	60
3.7 Pruebas de adhesión norma ASTM D-3359-90	62
3.8 Prueba visual de corrosión ASTM D6-10-01	66
3.9 Prueba de ampollamiento ASTM D-1714-02	70
3.10 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)	72
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	89

Fig. 1. Grupo funcional epoxi	25
Fig. 2. Mecanismo para la obtención de una resina epoxi.	26
Fig.3 Mecanismo de reacción de las resinas epoxi	28
Fig. 4 Reticulación de resina epóxica con una diamina.	29
Fig.5. Estructura cristalina de filosilicato.	31
Fig.6. Proceso de intercambio catiónico	32
Fig.7. Estructuras de nanocompuestos (polímero-arcilla).	35
Fig. 8. Comportamiento de voltaje sinusoidal.	39
Fig. 9. Diagrama de Nyquist	40
Fig. 10. Diagramas de Bode a) impedancia, b) ángulo de fase	41
Fig. 11. Circuito equivalente para una celda electroquímica sencilla.	42
Fig. 12. Circuito equivalente para un metal recubierto que sufre corrosión.	42
Fig. 13. Diagrama de la metodología general.	45
Fig. 14. Diagrama del proceso síntesis de recubrimiento	47
Fig. 15. Pesado de (DER-332 y MMT)	48
Fig. 16. Agitación mecánica, resina epoxi y (MMT)	49
Fig. 17. Baño de agitación ultrasónica.	49
Fig. 18 Agregado de DDM a resina con MMT.	50
Fig. 19. Cupones limpios y libres de óxido.	50
Fig. 20. Barra de acero inoxidable.	51
Fig. 21. Estufa para curado de recubrimiento.	51
Fig. 22. Recubrimientos obtenidos sobre acero al carbón.	57
Fig. 23. Micrografía obtenidas por SEM de recubrimientos a)0.5, b)1, c)3 y d)5% con una amplificación de X50058	57
Fig. 24 Imágenes ópticas de espesores de recubrimientos epoxi a)0, b)0.5, c)1 d)3 y e)5% de MMT	59
Fig. 25. Espectro de FTIR correspondientes de los recubrimientos y precursores	61

Fig. 26. Espectros de FTIR correspondientes a) DER-332, b)0, c)0.5, d)1, e)3 y f)5% MMT	62
Fig.27. Termograma de los recubrimientos a)0, b)0.5, c)1, d)3 y e)5% MMT	63
Fig. 28. Difractograma obtenido para la montmorillonita	64
Fig. 29. Difractogramas comparativos para los recubrimientos y MMT.	65
Fig. 30. Prueba de adhesión, recubrimiento 0%y amplificación	66
Fig. 31. Prueba de adhesión, recubrimientos 0.5, 1, 3% y amplificación	67
Fig. 32. Recubrimiento de a) 5%MMT sometido a prueba de adhesión, b) amplificación de la muestra, 30% de área removida.	68
Fig. 33. Prueba de adhesión, recubrimiento 5% y amplificación	68
Fig.34. Grafica de área removida para los recubrimientos.	69
Fig. 35. Recubrimientos después de 3216hrs de inmersión.	70
Fig. 36. Circuito equivalente empleado para análisis de datos.	72
Fig. 37. Diagramas de Bode, recubrimiento 0% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	73
Fig. 38. Diagramas de Bode, recubrimiento 0.5% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	74
Fig. 39. Diagramas de Bode, recubrimiento 1% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	75
Fig. 40. Diagramas de Bode, recubrimiento 3% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	76
Fig. 41. Diagramas de Bode, recubrimiento 0.5% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.	77
Fig. 42. Diagrama de Bode para los recubrimientos en hrs	80
Fig. 43. Resistividad de los recubrimientos en solución de NaCl al 5% en peso	82

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La corrosión en los aceros y metales, es en general un problema que resulta en grandes pérdidas económicas en todo el mundo. Esto ha generado el interés por llevar a cabo investigación respecto a este fenómeno para poder contrarrestar los efectos que provoca.

Los recubrimientos son, un claro ejemplo de protección denominado efecto barrera, el cual se ha empleado durante mucho tiempo para contrarrestar la corrosión, actualmente y gracias a ello se ha logrado prolongar la vida útil de equipo industrial, herramientas, material de construcción, utensilios de uso común, etc. Sin embargo y a pesar de los avances que se han alcanzado en el desarrollo de estos, tales recubrimientos no son completamente eficientes, ya que la presencia de pequeños poros, es suficiente para que penetren las especies corrosivas y con ello comience el proceso de deterioro, por lo tanto es necesario seguir investigando alternativas que mejoren las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos. En este contexto son los recubrimientos híbridos, compuestos y nanocompuestos los que han mostrado tener potencial para ser desarrollados y emplearlos sobre sustratos diversos sustratos, esto debido a ya que se emplean nuevas técnicas de obtención a aplicación, por lo que el aumento en las propiedades anticorrosivas se puede ver beneficiado.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un nanocompuesto en forma de recubrimiento a base de una resina epóxica y una arcilla natural modificada (montmorillonita), para la protección de sustratos de acero al carbón, a fin de evaluar sus propiedades anticorrosivas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un nanocompuesto a base de resina epóxica y montmorillonita modificada.
- Aplicar el nanocompuesto en forma de recubrimientos sobre sustratos de acero al carbón.
- Caracterizar los recubrimientos nanocompuestos por medio de técnicas físicas como: SEM, DRX, FTIR, TGA y AFM.
- Evaluar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento nanocompuesto por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- Evaluar las propiedades de adhesión de acuerdo a las normas ASTM D 3359-02.

HIPÓTESIS

Mediante el uso de una arcilla modificada (montmorillonita) soportada en una matriz polimérica (resina epoxi), se pretende obtener un recubrimiento nanocompuesto, con lo cual se pretende mejorar sus propiedades anticorrosivas.

JUSTIFICACIÓN

Es bien sabido que la corrosión en los materiales es uno de los problemas más generales, el cual produce importantes pérdidas económicas en todo el mundo. Su control es por mucho, uno de los temas de interés en diversos ámbitos como la ciencia e ingeniería, la solución de este problema abarca desde la implementación de recubrimientos orgánicos (polímeros), inorgánicos (cerámicos y metálicos) compuestos, híbridos y actualmente nanocompuestos, (polímero-cerámico, cerámico-metal) hasta inhibidores de corrosión, es por lo anterior, que este trabajo pretende obtener un recubrimiento nanocompuesto y estudiar si este tipo de recubrimientos mejores las propiedades anticorrosivas del mismo.

INTRODUCCIÓN

Cuando la humanidad utilizó el primer objeto de hierro empezó formalmente la corrosión, algo tan usual y tan común que lo damos como un hecho. En realidad la corrosión atmosférica, especialmente la referente al hierro está indiscutiblemente unida a la herrumbre, esta coloración otoñal que toma el acero expuesto a la atmósfera, debida precisamente por la oxidación del metal en contacto con el oxígeno atmosférico.[1].

Los problemas por corrosión están presentes en todas las ramas ya sea en la industria, el transporte, el hogar y la construcción. De no dominarse debidamente, la corrosión puede producir, en el menor de los casos la destrucción del componente metálico con cuantiosas pérdidas económicas, mientras que en el peor de los casos la pérdida adicional de vidas humanas. [2]

Por lo anterior el aplicar la tecnología adecuada para el control de la corrosión conlleva el diseñar y seleccionar los materiales más adecuados, esto es desarrollo nuevos materiales que no solo presenten características adecuadas para el combate de este fenómeno sino que también sea económicamente sustentable. En este sentido los materiales poliméricos empleados como barrera física sobre sustratos de acero principalmente, tiene un costo relativamente bajo en comparación con otras técnicas de protección contra la corrosión, estos han demostrado tener un buen desempeño ante este problema.

Sin embargo en los últimos años se han estado realizando estudios sobre recubrimientos híbridos los cuales presentan características superiores en comparación con los recubrimientos convencionales debido a que combinan

componentes orgánicos e inorgánicos a niveles moleculares y como consecuencia presentan propiedades de los dos materiales resultando en recubrimientos que no solo cumple con la necesidad de proteger al sustrato, sino que ofrece nuevas propiedades como mayor dureza, resistencia a la abrasión, transparencia, reducción de rugosidad, estabilidad térmica etc. [3]

En este trabajo se llevó a cabo la preparación y caracterización de un recubrimiento a base de resina epóxica reforzado con una arcilla modificada (montmorillonita), depositado sobre sustratos de acero al carbón utilizando un proceso de curado térmico. El recubrimiento obtenido se caracterizó por medio de las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (TG), también se evaluó el grado de adhesión y su desempeño anticorrosivo empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los recubrimientos obtenidos mostraron uniformidad de espesor del orden de 35-40 micras, un aumento en la estabilidad térmica, además las pruebas electroquímicas revelaron que la incorporación de la arcilla montmorillonita mejora el desempeño anticorrosivo del recubrimiento.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Recubrimientos protectores

Existe una gran variedad de situaciones y zonas en las que puede aparecer la corrosión y la degradación de materiales, y por los efectos dañinos que se producen en equipos y componentes, es necesario implementar medidas que impidan o dificulten la presencia y el progreso de este fenómeno. Existen diversos métodos de protección a la corrosión, entre los que se encuentra la alteración química directa de los materiales a proteger para aumentar su resistencia química y física, así como el diseño de tratamientos térmicos con igual propósito. Este es el caso de materiales como los aceros, cuya composición se diseña para su aplicación según las condiciones de trabajo. Sin embargo esto puede ser mejorado usando otros métodos conocidos como de protección pasiva que son aquellos procesos en los que el material a proteger no tienen interacción con el medio que los rodea. Consisten en la utilización de 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. Los recubrimientos se pueden clasificar como inorgánicos y orgánicos, pero en los últimos años han surgido nuevos recubrimientos que proporcionan mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas los recubrimientos híbridos, compuestos y nanocompuestos, los cuales están siendo ampliamente utilizados en diferentes sectores, ofreciendo nuevas alternativas en el ramo de recubrimientos protectores[4]

1.1.1 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. [5]

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, aspersión e inmersión[6].

1.1.2 Recubrimientos inorgánicos

Los recubrimientos inorgánicos se pueden clasificar como recubrimientos metálicos y recubrimientos cerámicos. [7]

Recubrimientos metálicos: Pueden lograrse recubrimientos metálicos 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.

Proyección de metal fundido mediante una pistola atomizadora, metalizaciones al cinc, aluminio, estaño, plomo, etc.

Reducción química (sin paso de corriente): electroles. Por ese 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.[8]

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 al igual que los recubrimientos metálicos su obtención conlleva la implementación de temperaturas elevadas o equipos sofisticados los cuales incrementan su costo. [9]

1.1.3 Recubrimientos híbridos, compuestos y nanocompuestos

Es evidente que el avance en la generación de nuevos recubrimientos se ha vuelto importante en los últimos años, esto debido a que hoy en día se requieren materiales con una combinación de propiedades inusuales, es por ello que han buscado nuevas alternativas para mejorar estas propiedades en este sentido los recubrimientos híbridos, compuestos y nanocompuestos han servido como base para la generación de nuevos recubrimientos.

Los materiales compuestos y nanocompuestos son en el primer caso combinaciones macro o microscópicas, para el segundo caso al menos uno de los componentes debe presentar una escala nanométrica, de dos o más materiales que al ser combinados no generan reacción química o algún enlace químico alguno entre los componentes, estos poseen una interfase discreta y reconocible que los separa. Este tipo de materiales se compone principalmente por una matriz y un refuerzo.

La primera es la fase continua en la que el refuerzo queda “embebido”. es posible emplear materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas los cuales cumplen de buena forma con este papel.

La segunda es una fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas pero, también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión.[10]

Por otro lado los materiales híbridos al igual que los materiales compuestos y nanocompuestos están formados por una matriz y un refuerzo sin embargo a diferencia de los materiales compuestos en la obtención de estos existen reacciones químicas lo cual mejora las propiedades de compatibilidad a fin de hacer más eficiente la aplicación de los mismos [11].

1.2 Materiales poliméricos

Un polímero es un compuesto de elevado peso molecular formado por combinación de un gran número de moléculas, o varios compuestos de bajo peso molecular, a estas pequeñas unidades que conforman al polímero se les conocen como monómeros. Una característica a resaltar de este tipo de materiales es que, muchas de sus propiedades se deben principalmente al grado de polimerización y complejidad de la estructura molecular final.[12]

Los polímeros se clasifican por lo común de una manera un tanto subjetiva como polímeros commodities, de ingeniería y de especialidad, dependiendo de qué tan resistentes sean sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, etc., y del tipo de aplicación que generalmente se les da. El método más usado para la clasificación se basa en su estructura y comportamiento, a partir de éste es posible clasificarlos a gran escala en polímeros termofijos y polímeros termoplásticos.

Los polímeros termofijos: se producen mediante reacciones químicas de dos etapas. La primera etapa produce moléculas de cadenas largas como sucede con los termoplásticos, pero estas aún pueden seguir reaccionando. La segunda etapa ocurre durante el proceso de moldeo, normalmente mediante la aplicación

de calor o presión. Cuando la parte moldeada se enfría, se vuelve rígida y forma en términos moleculares una estructura (una red) con uniones permanentes muy fuertes entre sus cadenas moleculares que no pueden ser destruidas mediante la aplicación de calor, a menos que se degrade el polímero. Algunos ejemplos de polímeros termofijos son los fenoles, los epóxicos, la melamina y algunos poliésteres.

Los polímeros termoplásticos: están formados por cadenas moleculares muy largas que se mantienen unidas por fuerzas del tipo de Van der Waals. Un polímero termoplástico puede fundirse y solidificarse varias ocasiones; durante su proceso de moldeo no sucede ninguna reacción, sino que se llevan a cabo cambios de fase, por lo que este tipo de polímeros pueden reciclarse. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son el polietileno, el poliestireno, el PVC, el nylon, el acetal y el policarbonato. [13]

1.2.1 Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son fundamentalmente poliésteres, y reciben su nombre basado en el material de partida y en la presencia del grupo epóxido, también conocido como anillo oxirano, (fig. 1) presente en el polímero antes del entrecruzamiento.

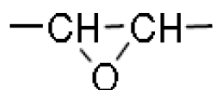


Fig. 1. Grupo funcional epoxi

Las resinas epoxi de mayor uso más son las obtenidas por la condensación de epiclorohidrina con bisfenol A, difenilol propano. Para su obtención se usa un exceso de epiclorohidrina lo genera grupos epoxi en cada extremo del polímero de bajo peso molecular, tal como se muestra en la fig.2.

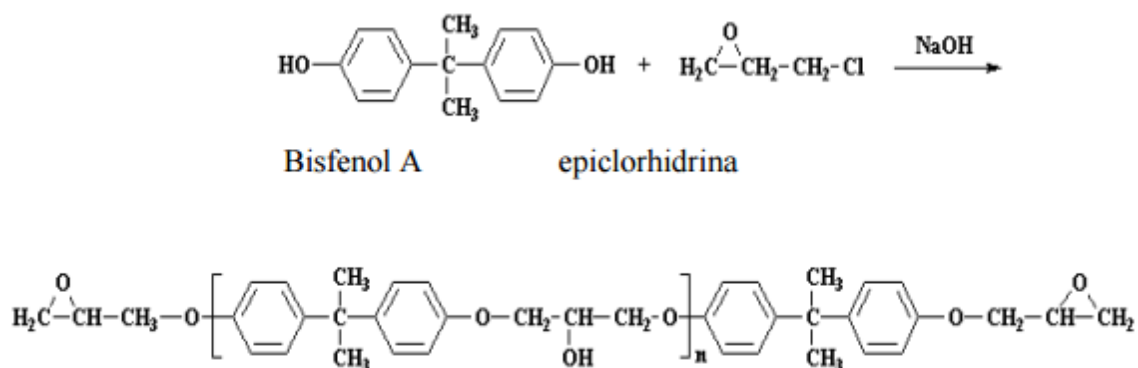


Fig. 2. Mecanismo para la obtención de una resina epoxi.

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 desde n-1 hasta n-12. Según la proporción de reaccionantes, se forman mezclas variables de resinas de alto y bajo peso molecular lo cual se ve reflejado en el estado en el que esta se encuentra, ya que 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 de 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[14].

1.2.2 Agente de curado o endurecedor

Las resinas por sí mismas, no presentan ninguna propiedad útil hasta que son endurecidas mediante reacciones químicas de doble enlace; esto se logra utilizando un endurecedor o agente de curado.

Los endurecedores son el complemento necesario para la formación de una resina termoestable a partir de una resina primaria. En general, los agentes reticulantes suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. Las reacciones de curado utilizando endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, estas se suelen utilizar con mayor frecuencia porque curan más rápidamente y proporcionan mayor resistencia química, y pueden reaccionar a temperatura ambiente o por calentamiento.[15]

1.2.3 Proceso de curado

La reacción con las diaminas implica un ataque de nucleófilos lo cual hace posible la apertura del anillo oxirano, esto debido a que el anillo oxirano tiende a reaccionar fácilmente con hidrógenos activos los cuales están presentes en los grupos amino [16]. El mecanismo de la apertura es de tipo S_N2 y ocurre cuando el oxígeno del grupo epoxi atrae los electrones de los átomos de carbono vecinos, y a su vez los grupos amino le ceden electrones al átomo de carbono que está en el extremo de la molécula lo cual supone el ataque del nucleófilo (NH), por el lado opuesto al oxígeno se comporta como grupo saliente para dar un enlace β -hidroxiamino, [17], como se muestra en la fig. 3 [a, b)].

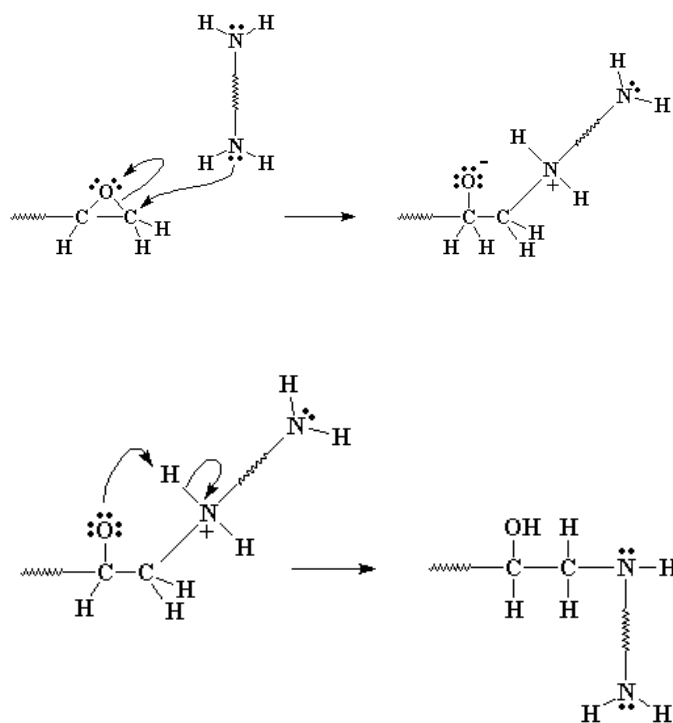


Fig.3 Mecanismo de reacción de las resinas epoxi.

Así como los extremos de los polímeros epóxicos están unidos a otras moléculas de la diamina y todas las moléculas del polímero se unen y forman una sola molécula gigante en una red entrecruzada como se muestra en la fig. 4.

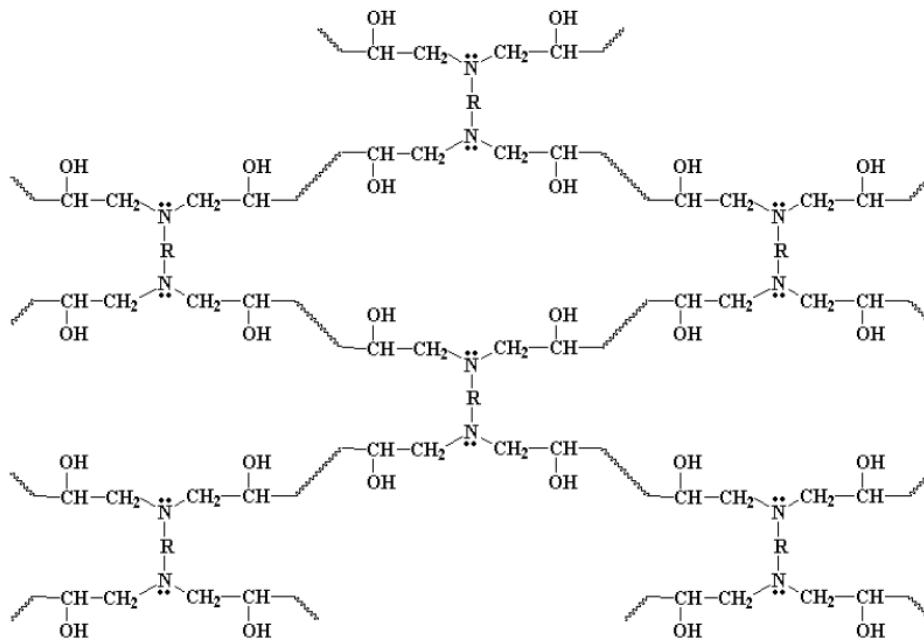


Fig. 4 Reticulación de resina epóxica con una diamina.

El nivel de curado final de una resina epóxica depende fuertemente de diversos factores que incluyen: el tiempo y la temperatura de proceso, el tipo de agente de curado y la utilización o no de operaciones de poscurado, por ello se debe tener en presente cada uno de estos factores para que se lleve a cabo de la mejor manera el curado de la resina.

1.3 Montmorillonita (MMT)

La montmorillonita es una arcilla perteneciente a la familia de los silicatos lamelares, denominados también filosilicatos. Su estructura cristalina consiste en dos capas bidimensionales de alrededor de 1nm, y las dimensiones laterales de estas capas puede variar de 100 a 1000nm, obtenidas fundiendo dos capas tetraédricas de sílice con átomos de un metal, por ejemplo Mg para el talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), (ver fig.5) [18], de tal manera que se forme una capa intermedia octaédrica de óxido de este metal. Cada lamela se separa de la adyacente por un gap de Van Der Waals denominado galería o intercapa. Estas galerías son ocupadas por cationes para balancear la carga negativa originada por la sustitución isomorfa de los átomos que constituyen el cristal (Mg^{+2} en lugar de Al^{+3} en la montmorillonita $(Na, Ca)_x(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$). Los cationes son normalmente cationes de metales alcalinos o alcalino-terrosos hidratados. La carga parcial que se forma para cada catión en la galería la transforma en altamente hidrófila [19].

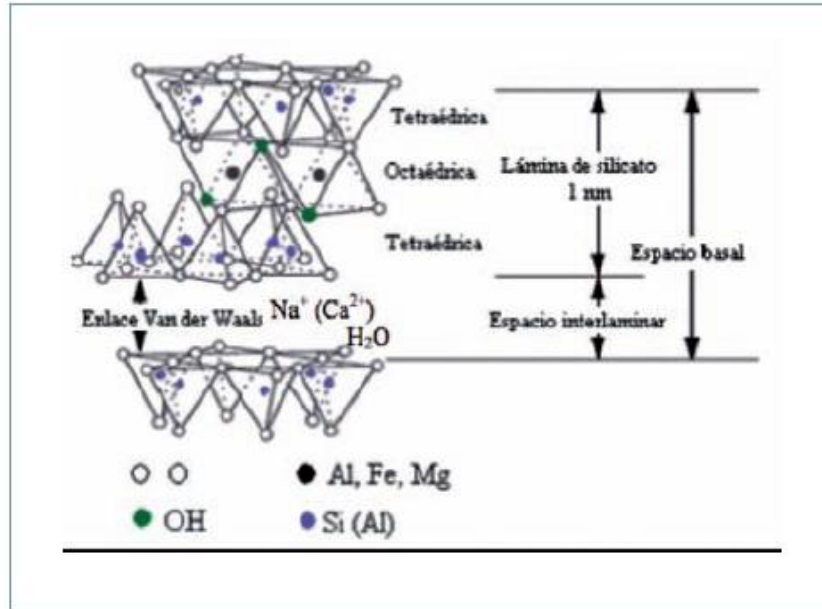


Fig.5. Estructura cristalina de filosilicato.

1.3.1 Modificación de la montmorillonita a montmorillonita-orgánica.

El alto grado de dispersión de una arcilla en capas a escala nanométrica (exfoliación) dentro de una matriz polimérica, que es muy difícil de lograr debido a la incompatibilidad de los polímeros hidrófobos con arcillas hidrófilas, el lograr una adecuada dispersión de una arcilla dentro de la matriz polimérica juega un papel clave para el mejoramiento de las propiedades de este tipo de nanocompuestos. Con el fin de lograr una dispersión uniformemente una arcillas dentro de una matriz polimérica, está se puede modificar con algunos tensoactivos hidrófobos para formar (arcillas organofílicas)esto por el intercambio de iones metálicos en las regiones inter-galería con alquilamonio o iones alquifosfonio(ver fig.6) [20]. La modificación de la arcilla reduce la energía superficial de las capas de arcilla y aumenta las interacciones polímero-arcilla interfaciales que conducen a un

aumento en la distancia entre nanocapas de arcilla (estructura intercalada) y la para posteriormente llevar a cabo la separación completa de las capas de arcilla apiladas (estructura exfoliada) [21].

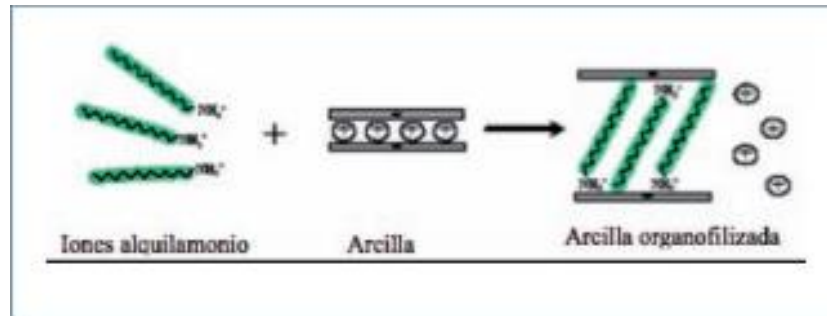


Fig.6.Proceso de intercambio catiónico

1.4 Materiales compuestos y nanocompuestos.

Los primeros materiales compuestos aparecieron después de la segunda guerra mundial. Se trataba de materiales heterogéneos, constituidos por una matriz plástica asociada con un refuerzo fibroso, por lo general era fibra de vidrio o de carbono. Estos materiales eran termoestables y su historia se remonta, según los casos, a menos de 50 años o apenas una década.

Aunque el tiempo de desarrollo es relativamente corto, se han desarrollado más de una docena de procedimientos de aplicación, lo cual es muy alto si consideramos que las grandes técnicas de transformación de metales, como la fundición, la forja o la soldadura, tienen una antigüedad de más de 200 años.

Los materiales compuestos son combinaciones macroscópicas de dos o más materiales diferentes que poseen una interfase discreta y reconocible que los

separa. Este tipo de materiales se compone principalmente por una matriz y un refuerzo.

La primera es la fase continua en la que el refuerzo queda “embebido”.es posible emplear materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas los cuales cumplen de buena forma con este papel.

La segunda es una fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas pero, también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión.

Actualmente no solo se obtienen materiales compuestos macroscópicos ya que el empleo de materiales de refuerzo a escala nanométrica ha permitido formar materiales nanocompuestos aumentando aún más las propiedades de este tipo de materiales, la obtención de este tipo de materiales y sus propiedades puede estar restringida debido a la forma en cómo se distribuya el nanomaterial en la matriz, las fases en las que se puede encontrar un nanocompuesto son: microcompuestos, intercalados y exfoliados.

1.4.1 Tipos de nanocompuestos:

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica [22]. Entre los diferentes materiales empleados para la generación de

nanocompositos se encuentran las nanofibras, nanotubos, sílices y arcillas. Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes por su alta área superficial específica y su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas que son solubles en agua, polares o de actividad catiónica baja, definiendo así su naturaleza hidrofílica. Los sistemas arcilla-polímero consisten en capas de silicatos, tales como montmorillonita, precisamente son estos últimos, nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados, conocidos como clay-nanocomposites [23], los cuales han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional. Éstos se encuentran en función de la organización de las láminas en la matriz polimérica, formando así diferentes tipos de estructuras como: la separación de fases, los intercalados y los exfoliados (ver fig.7) [24].

- a) Separación de fases: Microcomposito con el silicato actuando como reforzante a tamaño de microescala.
- b) Intercalado: Inserción del polímero entre capas de silicato que permanecen guardando el orden a largo alcance.
- c) Exfoliado: Capas individuales dispersas en la matriz. Estos materiales presentan muy buenas propiedades con muy bajas proporciones de silicatos (aprox. 1- 2% en volumen).

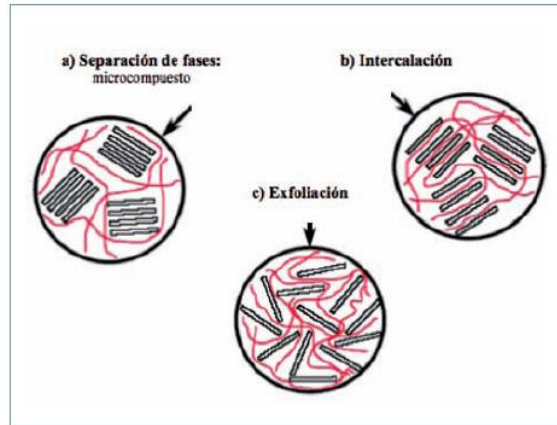


Fig.7. Estructuras de nanocompuestos (polímero-arcilla).

1.4.2 Nanocompósitos epoxi-montmorillonita.

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:

4. Los obtenidos por Milos, D [25] y colaboradores 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 (ECETMS) como agente de acoplamiento. El precursor fase inorgánica del híbrido fue tetraetoxisilano, con etanol como disolvente y ácido clorhídrico como catalizador. Como sustratos, se usaron cupones de acero al carbono laminado en frío (CRCS). 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.

2. Dónde el híbrido fue preparado por el proceso sol-gel empleando TEOS pre-hidrolizado por catálisis ácida de la mezcla TEOS: ECETMS: H₂O: ETOH a una razón molar de 0.8:0.2:1:2, durante 1 h a temperatura ambiente. El sol pre-hidrolizado se mezcló con el componente orgánico DER 332-DDM para comenzar la formación simultánea de las fases poliméricas orgánica e inorgánica y al mismo tiempo se agregó la PANI al 0.25% en peso, previamente disuelta en cloroformo. Se usó el método de inmersión para la deposición de los recubrimientos. Los cupones recubiertos se pre-secaron a temperatura ambiente por 24 h y después se curaron a 125°C por 2 h. Los resultados obtenidos mostraron que la relación 75: 25 PMMA / sílice, tiene el mejor desempeño como se demuestra por la evaluación visual ya que las propiedades anticorrosivas se ven mejoradas respecto a recubrimientos de PMMA convencionales [26].

Algunos otros trabajos que se han estudiado son los que la incorporación de nanoarcillas como la MMT y la Holloysita soportadas en una matriz poliméricas epoxi empleados como recubrimientos algunos ejemplos son los siguientes:

3. La obtención de un, nanocompuesto empleando una cantidad de resina epoxi (5 g) con cierta cantidad de montmorillonita modificada (5 wt%) la resina epoxi se añadió y la mezcla se sometió a ultrasonidos usando un dispositivo de ultrasonido por 3hrs. Después, la mezcla se

desgasificó durante unos minutos usando un baño de ultrasonidos y posteriormente se añadió una cantidad estequiometría de agente de curado (D230). La mezcla final se desgasificó durante 5 min y después se vertió en un molde de teflón, el cual se curó durante 24 h a temperatura ambiente y post-curado durante 1 h a 100°C. Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que el uso de epoxi-amina que contienen una fracción oligomérica con grupos hidroxilo (DGEBF y TGETPM) conduce a una disminución significativa de los enlaces de hidrógeno y por lo tanto los nanocompuestos exfoliados son más propensos a ser obtenidos [27].

4. Preparación de muestras usando el diglicidil éter de bisfenol como agente de curado se empleó una poliamidoamina y como nanoarcilla se utilizó Cloisite 30B y Montmorillonita el recubrimiento se aplicó con aplicador espiral (modelo 358) sobre sustratos de acero (25 mm × 50 mm), los recubrimientos aplicados se curaron durante 24 h a temperatura ambiente y post-curado durante 1 h a 100 °C. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la estructura de epoxi-nanoarcilla con 1% en peso de nanoarcilla tiene una mayor exfoliación y en presencia de mayores cargas de nanoarcilla se presenta un sistema de intercalación debido principalmente a la aglomeración de la nanoarcilla, así como cargas de nanoarcilla (<5% en peso), especialmente de 1% en peso, han afectado positivamente la propiedades térmicas, mecánicas y de corrosión de resina epoxi debido al alargue de nanocapas individuales en el sistema [28].

1.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una de las técnicas electroquímicas más confiables para evaluar el desempeño anticorrosivo, esta técnica no destructiva, permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interface electrodo-electrolito para recubrimientos orgánicos. La (EIS) aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se va midiendo 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 [29].

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:

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

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, capacitativa e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito AC [30].

En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento, o una reacción electroquímica precedente lenta, o la difusión de la sustancia al electrodo,

también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse análogos a resistencias y condensadores.

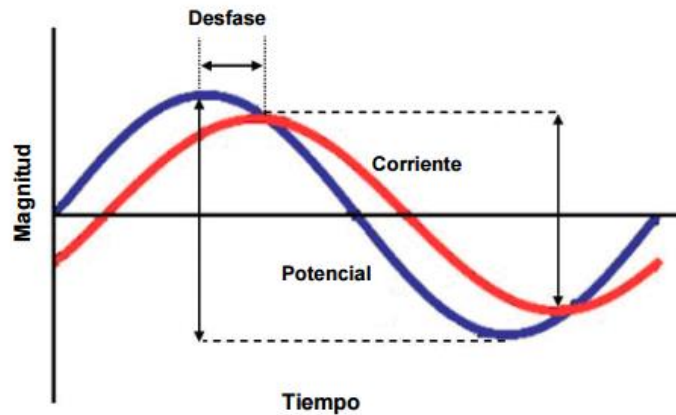


Fig. 8. Comportamiento de voltaje sinusoidal.

La fig. 8, muestra una representación típica de un voltaje sinusoidal 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 [31].

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 rata de

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 fig. 9. 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 fig. 10a. Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase fig. 10b. [32]

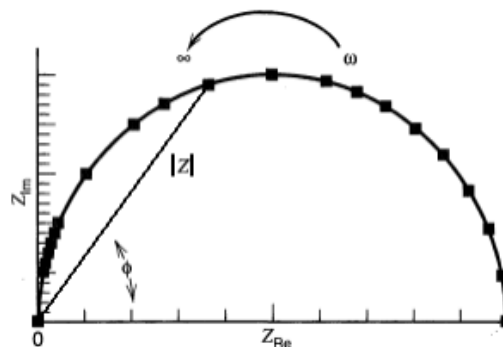


Fig. 9. Diagrama de Nyquist

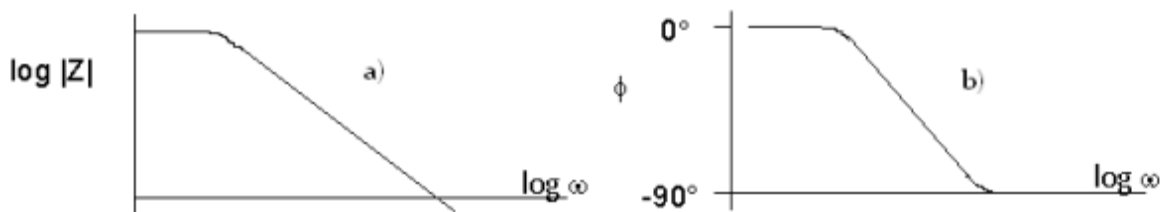


Fig. 10.Diagramas de Bode a) impedancia, b) ángulo de fase

1.5.1 Diagramas de circuitos equivalentes (EIS) revisar

Una reacción electroquímica sencilla se puede representar por medio del circuito equivalente propuesto por Randles, el cual está representado en la fig. 11. El circuito de Randles consiste en una resistencia no compensada u óhmica, R_s , una capacidad interfacial, C_{dl} , la capacidad 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 así como de la absorción de agua en el caso de una pintura aplicada sobre un metal [33].

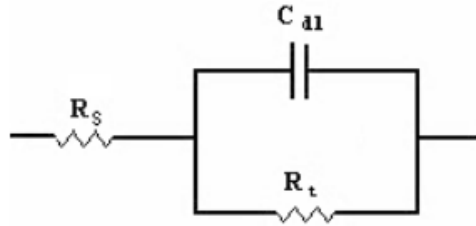


Fig. 11. Circuito Randles, equivalente para una celda electroquímica sencilla.

La fig.12, muestra un circuito equivalente propuesto para un metal que se corroe y que está recubierto con una película polimérica no conductora que presenta discontinuidades [34]. Los elementos adicionales de este circuito son: la capacitancia del recubrimiento, C_{pf} , y la resistencia del poro, R_{pf}

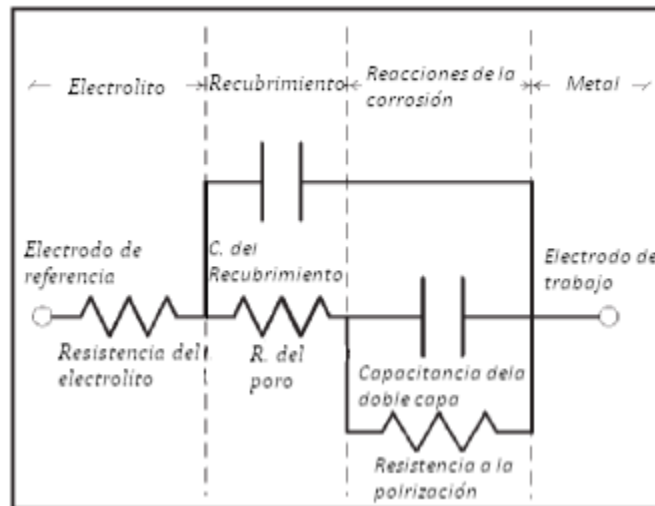


Fig. 12. Circuito equivalente para un metal recubierto que sufre corrosión.

La técnica estándar consiste en aplicar un voltaje, o corriente AC, a las diferentes frecuencias elegidas y medir la respuesta de corriente, o voltaje AC, del sistema

electroquímico. Analizandola respuesta a cada frecuencia, se determina la impedancia del sistema a esa frecuencia [35].

David Loveday y colaboradores [36] 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 ofrecer 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.

Capitulo II

Metodología

2.1 Metodología general

La metodología que se utilizó para realizar este trabajo de tesis se muestra en la fig.13.

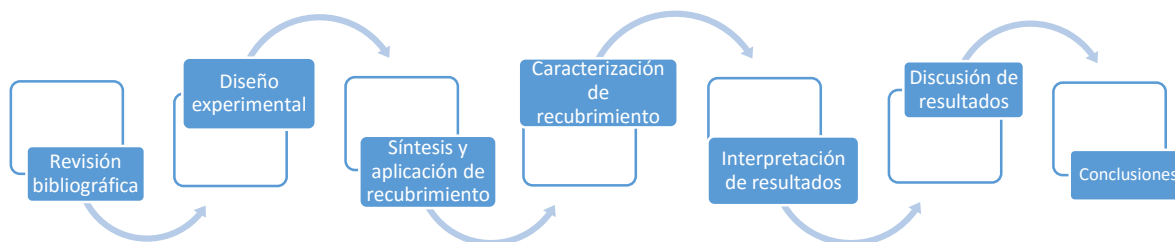


Fig. 13. Diagrama de la metodología general.

2.2.1 Descripción metodológica

Revisión bibliográfica

Se realizó la búsqueda bibliográfica necesaria a fin de conocer trabajos que mostraran información de interés para este trabajo, la cual se consultó, en revistas científicas, tesis, libros, internet, bibliotecas, etc.

Diseño experimental para síntesis de recubrimiento.

Se llevarán a cabo tres experimentos para cada una de las formulaciones propuestas en la síntesis del recubrimiento. La variable más importante involucrada en las pruebas experimentales será únicamente la concentración de la arcilla. Todas las demás variables restantes (temperatura de agitación y curado, tiempo de agitación y curado, velocidad y potencia de agitación) permanecerán

constantes. Las pruebas de caracterización de cada formulación del recubrimiento se hará por triplicado, y se tomará el promedio de las tres mediciones. Si los tres resultados son diferentes se repetirá la prueba de caracterización. Las formulaciones que se proponen se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje en peso de MMT para los recubrimientos.

Formulación	Porcentaje de Montmorillonita a incorporar	Cantidad en (gr) de DER-332	Cantidad en (gr) de Montmorillonita	Agente de curado
1	0%	1	0	0.27~0.2780
2	0.5%	0.995	0.005	0.27~0.2766
3	1%	0.99	0.01	0.27~0.2753
4	3%	0.97	0.03	0.27~0.2697
5	5%	0.95	0.05	0.27~0.2641

2.2 Síntesis y aplicación del recubrimiento

La síntesis y aplicación de los recubrimientos se puede resumir en la fig.14.

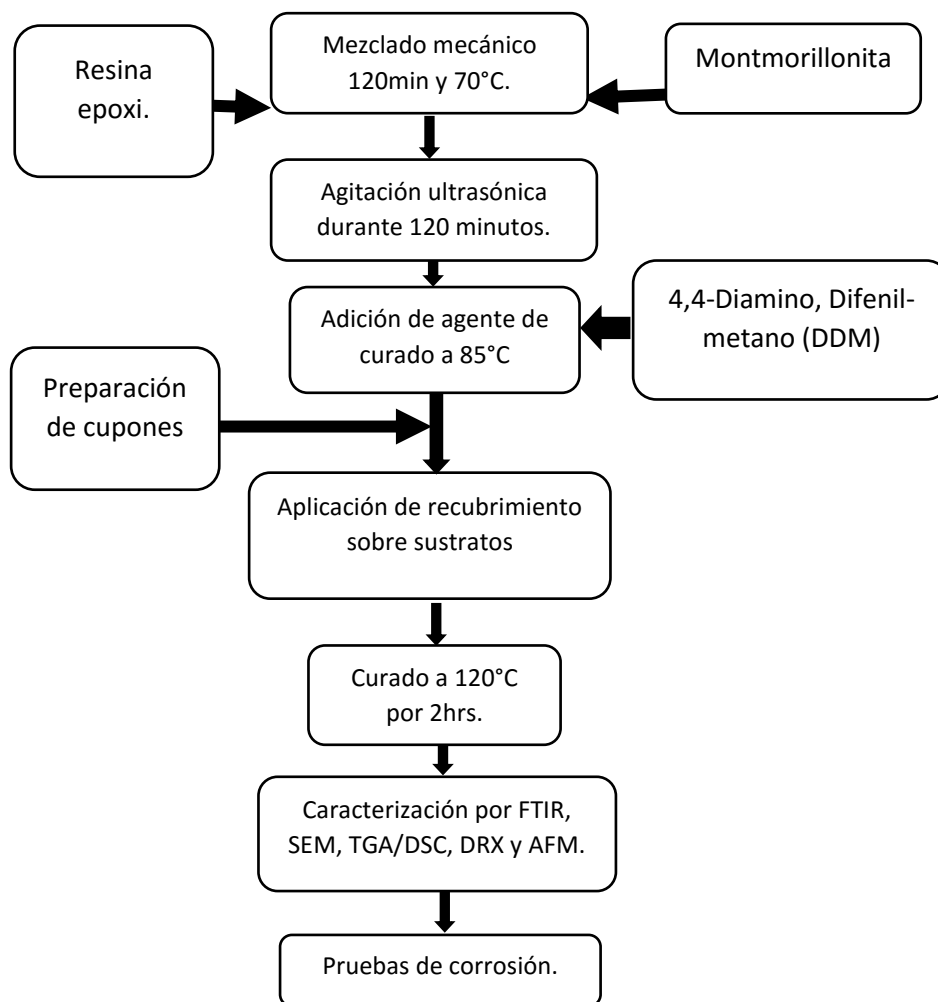


Fig. 14. Diagrama del proceso síntesis de recubrimiento

Para la síntesis de los recubrimientos se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla 2)

Tabla. 2. Reactivos empleados para síntesis de recubrimiento nanocompuesto.

Reactivo	Pureza	Proveedor
<i>4,4'-Isopropildifenildifenil diglicidilether (DER-332)</i>	98%	Sigma-Aldrich
<i>4,4'-Diamonodifenilmetano</i>	98%	Sigma-Aldrich
<i>Montmorillonita modificada</i>	99%	Sigma-Aldrich
<i>Agua destilada</i>	99%	Sigma-Aldrich
<i>Alcohol isopropilico</i>	99%	Sigma-Aldrich

- 1 En un vaso de precipitados se pesó la montmorillonita y la resina epóxica de acuerdo a lo propuesto en el diseño experimental, fig. 15.



Fig. 15. Pesado de (DER-332 y MMT)

- 3 Una vez pesados los reactivos (MMT y DER-332) en el vaso de precipitados se mezclaron mecánicamente con ayuda de un agitador magnético y una parrilla eléctrica, con agitación vigorosa a 70 °C durante 120min como se muestra en la fig.16.

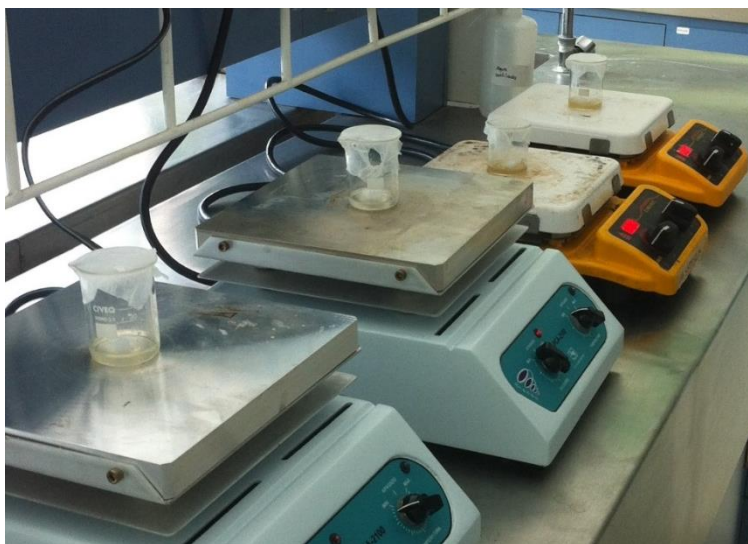


Fig. 16. Agitación mecánica, resina epoxi y (MMT)

- 4 Posteriormente la mezcla de (DER-332 y MMT) se sometió a agitación en baño ultrasónico durante 120min, ver fig. 17.



Fig. 17. Baño de agitación ultrasónica.

- 5 Concluida la agitación sónica se agregó el agente de curado (DDM), a una temperatura de 85°C en baño maría ver fig. 18.

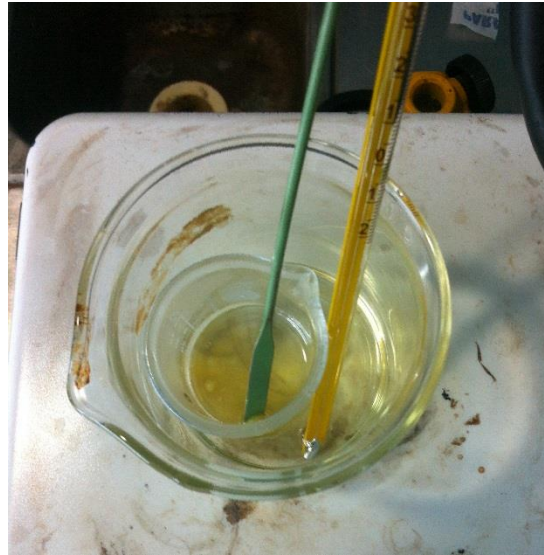


Fig. 18. Agregado de DDM a resina con MMT.

- 6 Los cupones de acero al carbón fueron limpiados mediante un lijado, para eliminar cualquier presencia de óxido, después se lavaron con jabón y agua abundantemente, posteriormente se guardaron hasta la aplicación del recubrimiento. La fig. 19. muestra los cupones después del proceso de limpieza.

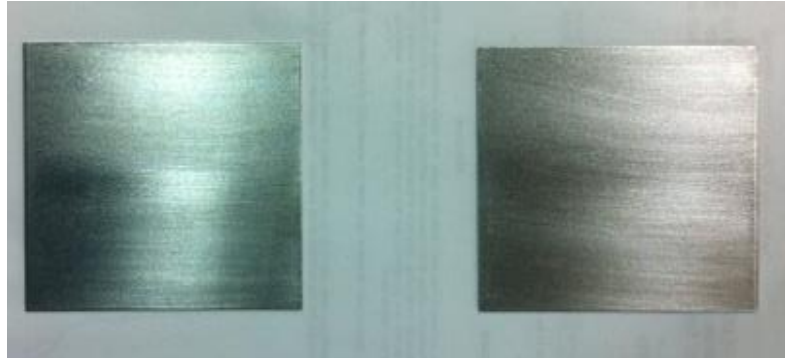


Fig. 19. Cupones limpios y libres de óxido.

- 7 La fig. 20.muestra la barra de acero inoxidable con una calibración de $60\mu\text{m}$, empleada para la aplicación del recubrimiento sobre los cupones de acero.



Fig. 20. Barra de acero inoxidable.

- 8 El curado del recubrimiento se lleva a cabo térmicamente, en una estufa a de temperatura controlada, a 120°C durante 120minfig. 21.



Fig. 21. Estufa para curado de recubrimiento.

2.3 Caracterización de recubrimientos.

1.- **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** El SEM, se empleó el equipo JSM-6610LV de la marca JEOL, para la caracterización morfológica de la superficie de los recubrimientos.

2.- **Microscopía óptica (MO).** Para llevar a cabo la microscopía óptica se empleó el equipo microscopía óptica ZEISS modelo Scope A1 para observar la morfológica de la superficie de los recubrimientos así como para determinar el espesor de los recubrimientos.

3.- **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).** Para el análisis de la topografía de los recubrimientos se empleó el equipo JEOL modelo JSPM-5200 en el modo

de “no contacto” o de “frecuencia modulada” (FM-AFM), en la que se mantiene constante la frecuencia de resonancia, lo que permite obtener topografías de superficies duras a escala atómica.

4.- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectrofotómetros se obtuvieron en el rango de infrarrojo medio (2.5 μm a 50 μm) con el equipo BRUKER, modelo Vertex 70. Para dar seguimiento al curado de la resina epoxi ya que de ello depende gran parte de las propiedades por las cuales se emplea en este trabajo.





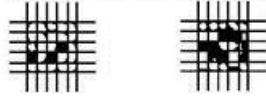

5.-Análisis termogravimétrico (TG). Los recubrimientos se caracterizaron también por termogravimetría con el equipo Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter empleando una rampa de calentamiento de 23°C a 700°C con una velocidad de calentamiento de 10°/min, en una atmosfera controlada de nitrógeno. El (TG) se empleó para conocer si la estabilidad térmica de los recubrimientos se ve afectada o beneficiadas con la incorporación de la montmorillonita.

6.-Difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas fueron obtenidos con un equipo de difracción marca Bruker modelo D8 Discover, con una radiación $\text{QK}\alpha_1$ con una $\lambda=1.54\text{\AA}$ y un barrido de 3 a 70°. El (DRX) se utilizó para conocer si la dispersión de la arcilla se llevó a cabo o no.

Evaluación anticorrosiva

7.- **ASTM D 3359-09**. Se empleó para conocer el grado de adhesión del recubrimiento sobre los sustratos de acero La tabla 6. Muestra la clasificación de área removida en el sustrato [39].

Tabla 3. Muestra la clasificación de película removida mediante comparación visual, de acuerdo a la norma ASTM D 3359

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%	

8.-**ASTM D610-01 y ASTM D714-02.** La evaluación visual sobre la corrosión se hizo de acuerdo a la norma ASTM D-610-01 [37], está se realizó mediante la exposición de los cupones recubiertos a una solución de NaCl al 5% en peso una vez terminadas las pruebas se, utilizó como referencia la tabla 6 para determinar el grado de corrosión sobre los sustratos.

Por otro lado las pruebas de ampollamiento se realizaron, bajo la norma ASTM-D-1714-02 [38]. Esta prueba toma patrones fotográficos, escalas de tamaño y frecuencia del ampollamiento.

I.- Imágenes proporcionadas en la norma.

II.- El tamaño, de las ampollas tomando 4 escalas numérica del 10 al 0, en la cual el 10 representa no ampollamiento, el 8 representa un pequeño ampollamiento, mientras que 6,4 y 2 representan un tamaño mayo.

III.- La frecuencia la cual se toma D=denso, MD=densidad media, M=medio y F=poco.

9.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. (EIS). Se empleó para evaluar cualitativamenteel comportamiento de los recubrimientos.

Capítulo 3

Discusión de resultados y conclusiones

Los recubrimientos obtenidos se muestran en la fig. 22, los cuales muestran buen terminado superficial, pues a la vista no presentan poros o grietas, los recubrimientos presentan ligera tonalidad amarillenta.



Fig. 22. Recubrimientos obtenidos sobre acero al carbón.

3.1 Microscopia Electrónica de barrido

La fig. 23, muestra las micrografías obtenidas por SEM, las cuales fueron tomadas a 500 aumentos, en las cuales se puede apreciar que la superficie de los recubrimientos son uniformes y homogéneos, libres de poros y grietas, con lo cual se puede pensar que la MMT fue embebida correctamente dentro de la matriz polimérica. También se observa a simple vista que a medida que se aumenta la concentración de MMT, la rugosidad de la superficie de los recubrimientos se incrementa.

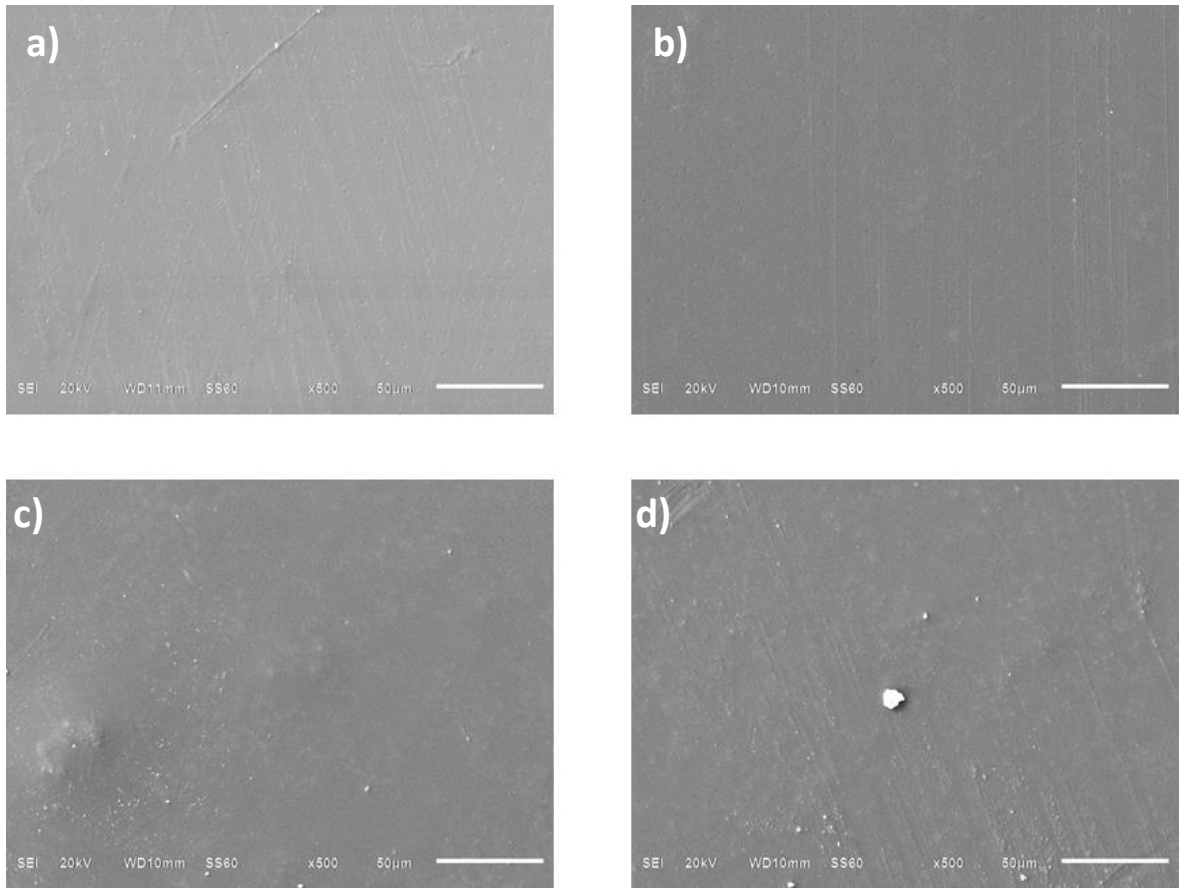


Fig. 23. Micrografías obtenidas por SEM de los recubrimientos, a) 0.5%, b) 1%, c) 3% y d) 5% MMT, con una ampliación de X500.

3.2 Microscopia Óptica

La fig. 24, muestra los espesores de los recubrimientos. Cabe mencionar que para llevar a cabo la medición de espesores existen diversas técnicas como perfilometría, SEM, así como la microscopia óptica, etc. Esta última, fue la técnica empleada para realizar la medición de los espesores de los recubrimientos. Las imágenes muestran cortes transversales de los recubrimientos a 50 aumentos.

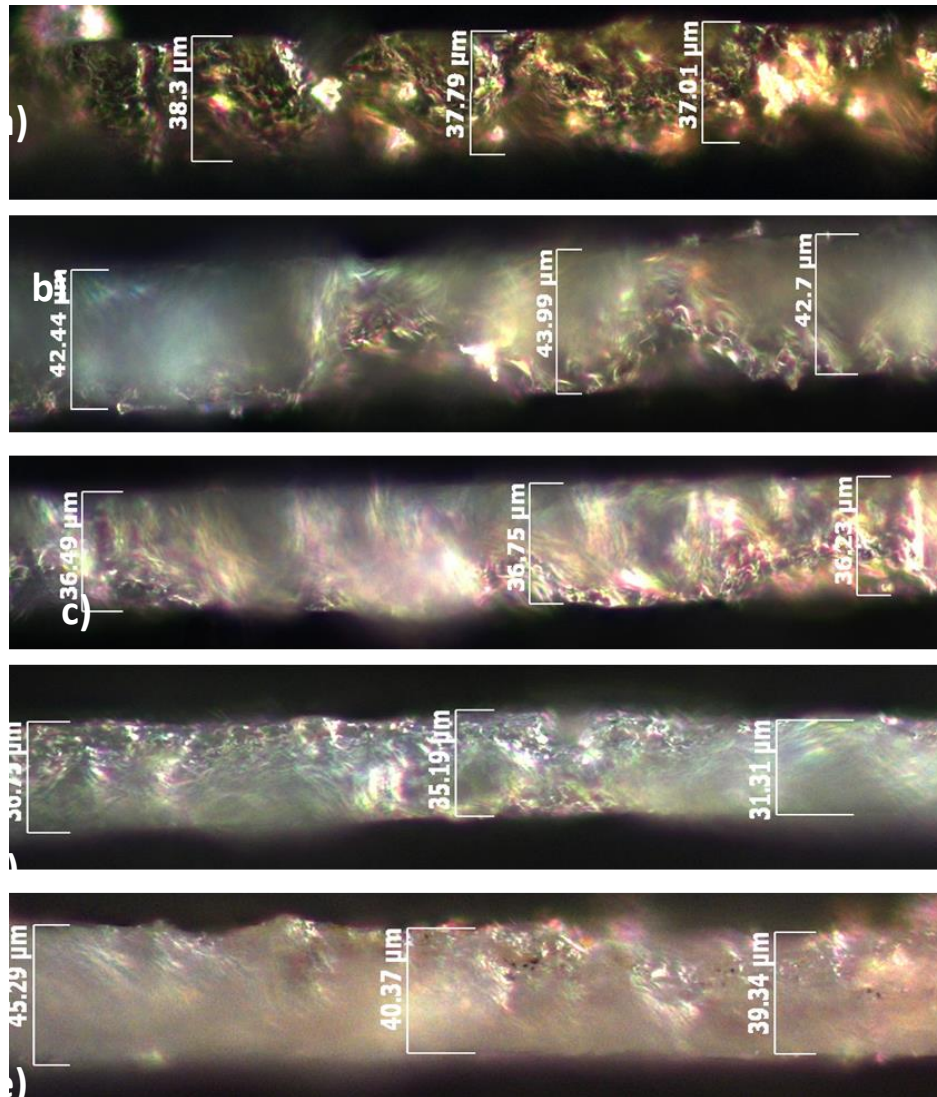


Fig. 24. Imágenes ópticas de los espesores de los recubrimientos epoxi a)0%, b)0.5%, c)1%, d)3% y e)5% de MMT.

La tabla 3 muestra el promedio de los espesores de los recubrimientos.

Tabla 4. Promedio medido de espesores para los recubrimientos.

Sistema epoxi	1ra medición μm	2da medicón μm	3ra medición μm	Promedio μm
0%MMT	38.3	37.7	37	37.67
0.5%MMT	42.4	43.9	42.7	43.00
1%MMT	36.4	36.7	36.2	36.43
3%MMT	36.7	35.1	31.3	34.37
5%MMT	45.2	40.3	39.3	41.60

3.3 FTIR.

En la fig. 25 se muestran los espectros correspondientes a la MMT, la resina epóxica líquida (DER-332), y los recubrimientos MMT0%, MMT0.5%, MMT1%, MMT3% y MMT5% se observa las bandas de absorción características de los enlaces Si-O 795 y 1011, así como el que se presenta a 3630 correspondiente a los enlaces Si-O-C respecto a la MMT. Por otro lado las bandas de absorción con número de onda 912, 862, corresponden al grupo epoxi. Las cuales son de interés ya que 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.

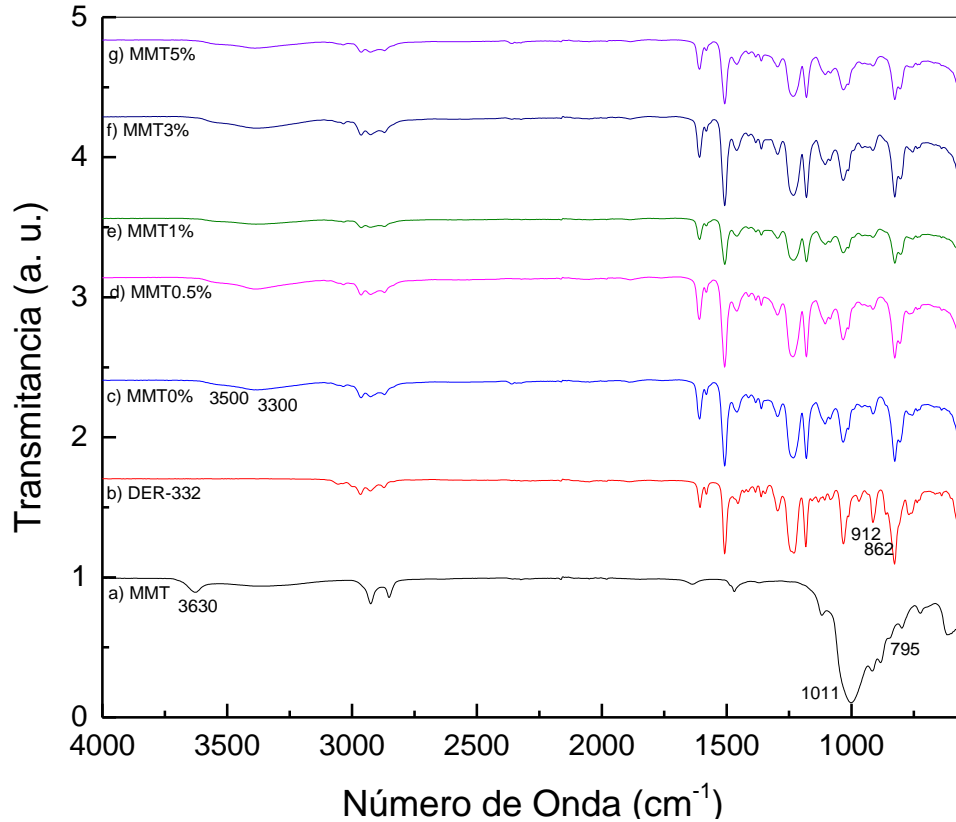


Fig. 25. Espectro de FTIR correspondientes a los recubrimientos y precursores.

La fig. 26. Los espectros de FTIR demuestra a) DER-332 la resina epóxica sin curar y los recubrimientos, b) MMT0%, c) MMT0.5%, d) MMT1%, e) MMT3% y f) MMT5%, en los cuales se indica mediante una línea roja el grupo epoxi (912cm^{-1}), el cual reacciona durante el proceso de curado. También se observa un ligero ensanchamiento de la banda (1010) que puede deberse a la incorporación de la MMT.

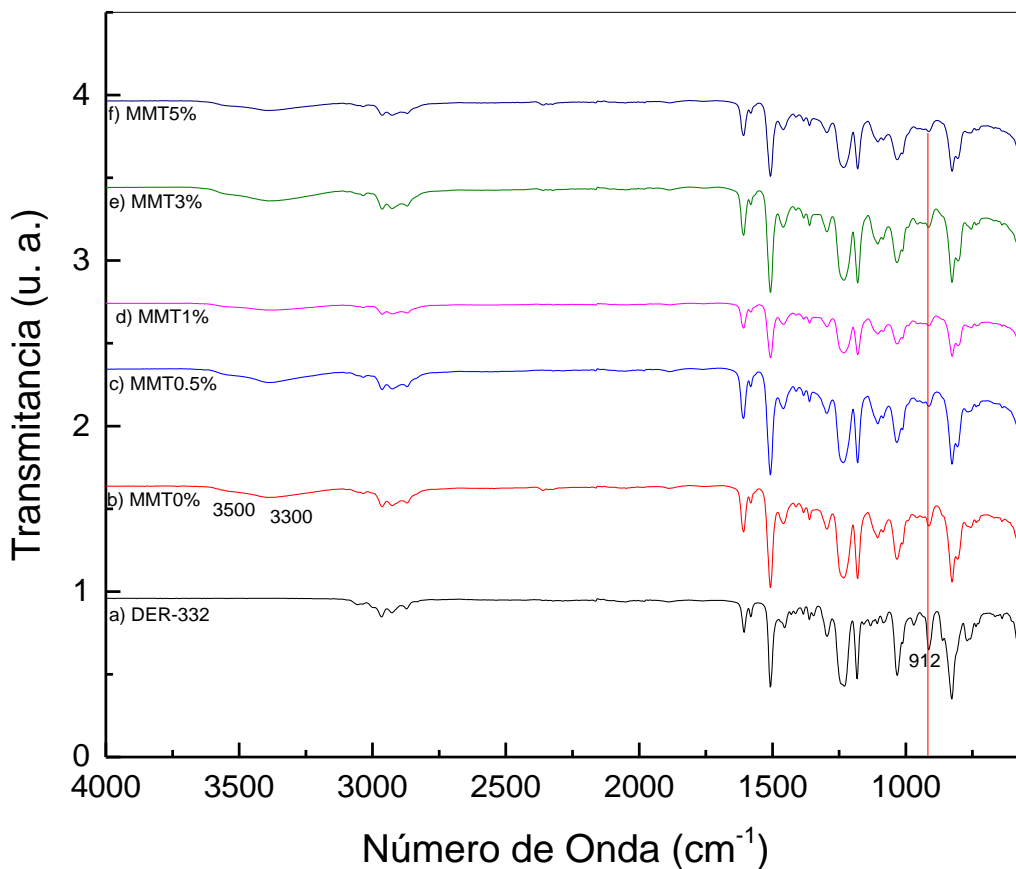


Fig.26. Espectros de FTIR correspondientes a) DER-332 y los recubrimientos b) 0%, c)0.5%, d)1% y e)3 y f)5% MMT.

3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En el termograma de la fig. 27, se muestra el comportamiento de los recubrimientos, se observa que el comienzo de pérdida de masa se presenta de 300 a 350°, posteriormente la mayor pérdida de masa se presenta de los 350 a los 650 °C, se muestra también que la presencia de la arcilla influye en este efecto ya que el recubrimiento con mayor porcentaje de MMT presenta un nivel de degradación casi en los 700°C.

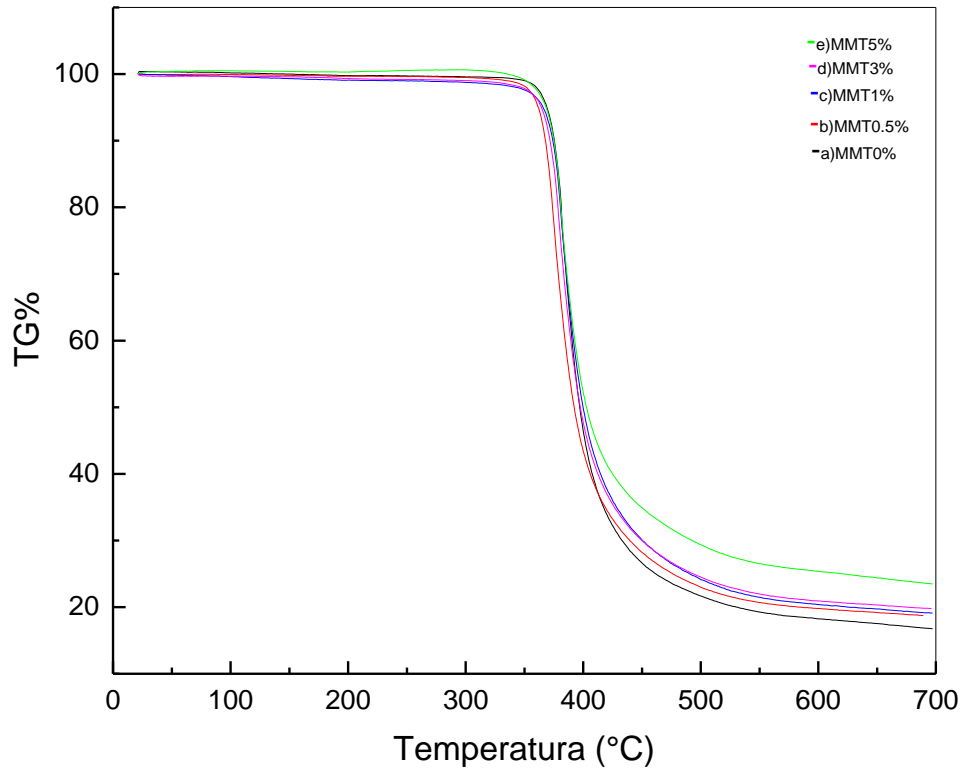


Fig. 27. Termograma de los recubrimientos a) 0, b) 0.5, c) 1, d) 3 y e) 5% MMT.

3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La fig. 28. Muestra el patrón de difracción de rayos-X para la montmorillonita el cual fue comparado con la ficha PDF 00-012-0219 en el cual se muestran los picos característicos de una montmorillonita, sin embargo el pico de interés es aquel que presenta la mayor intensidad [(001)], ya que el corrimiento de este pico nos da indicios de haber llevado a cabo una buena exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

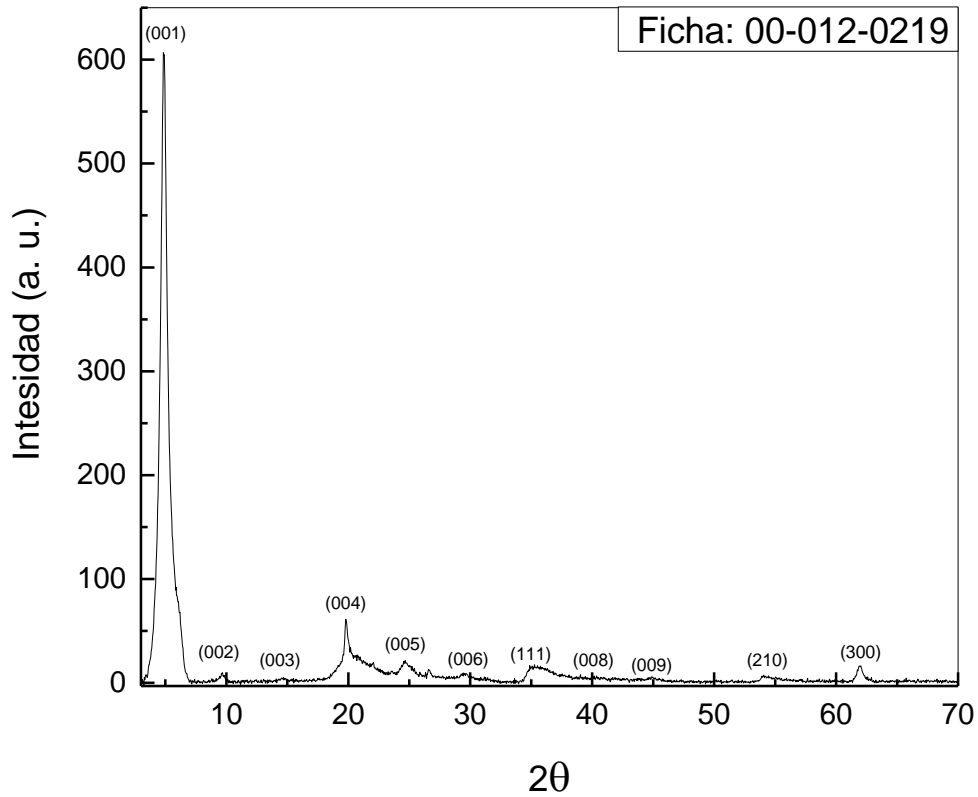


Fig. 28. Difractograma obtenido para la montmorillonita.

La fig. 29. Muestra los patrones de difracción para las muestras (MMT, 0.5, 1, 3, 5%), la línea roja muestra el pico y el ángulo de mayor intensidad característico de la MMT [(001), a 5° en 2θ], en el difractograma se puede apreciar que para los recubrimientos 3 y 5% de MMT el porcentaje de MMT permite la generación del pico.

Sin embargo, el hecho de no haber corrimiento a la izquierda de 2θ (ángulos menores), indica que no existe exfoliación de la MMT en la resina epoxi, por otro lado los recubrimientos 0.5 y 1% no muestran la generación de este pico, lo que sugiere la dispersión de las láminas interplanares de la arcilla lo cual generaría un nanocompuesto exfoliado.

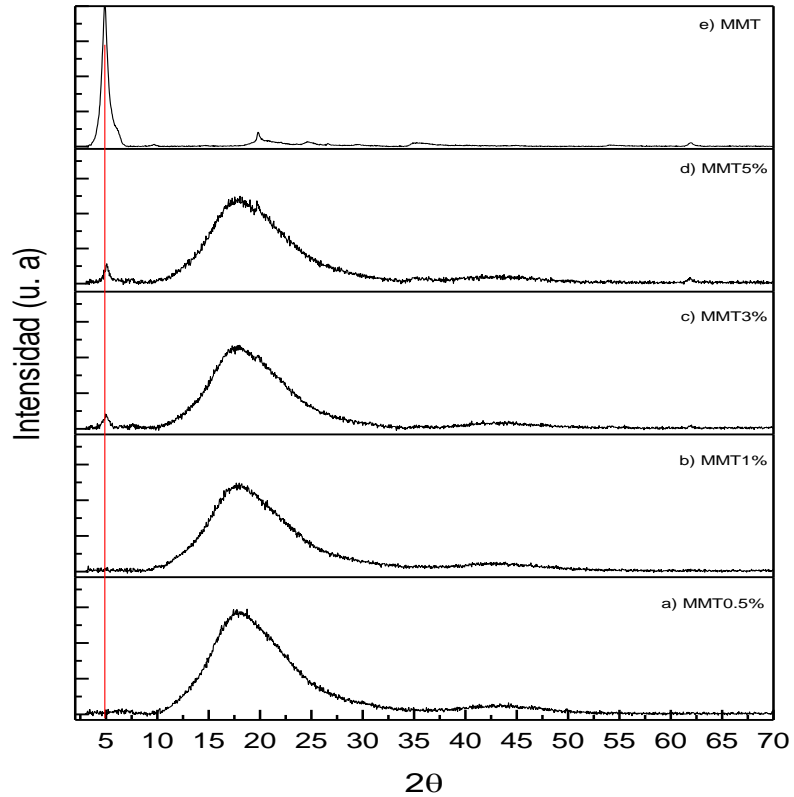


Fig. 29. Difractogramas comparativo para los recubrimientos y la MMT.

3.7 Pruebas de Adhesión

En la fig. 30, se presenta a) el recubrimiento 0%MMT donde se aprecia la superficie de la muestra y los diferentes cortes realizados de acuerdo al procedimiento B especificado en la norma ASTM D-3359-02 [36], b) una parte de la misma muestra con un acercamiento de 50X empleando el microscopio óptico para poder apreciar el número de porciones completas del recubrimiento que quedo adherido al sustrato, tras retirar la cinta.

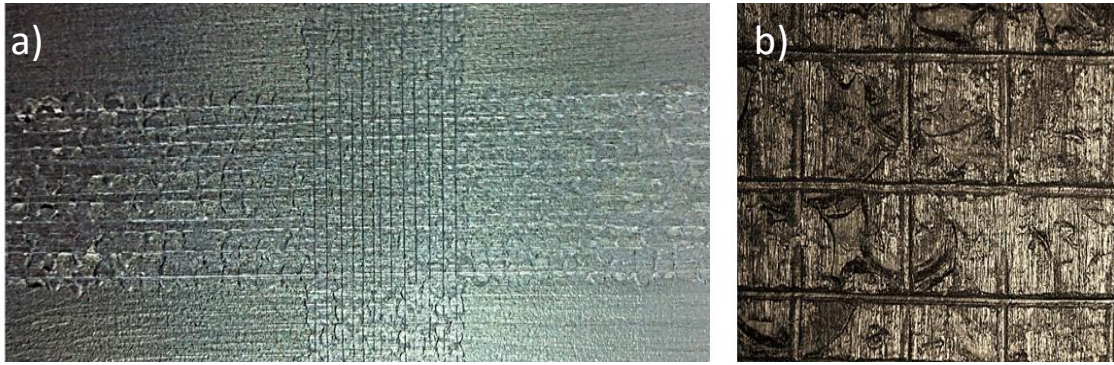


Fig. 30. Prueba de adhesión, recubrimiento 0% y ampliación.

La fig. 31, muestra los recubrimientos 0.5%, 1% y 3%MMT sometidos a prueba de adhesión, las imágenes muestran que la superficie removida es del 100%, por otro lado los recubrimientos del 0% y 5%MMT, presentan desprendimiento, de la película aunque esta no sea total ya que para el 0% el área removida es de 35% mientras que para el recubrimiento con el 5% el área fue del 15%.

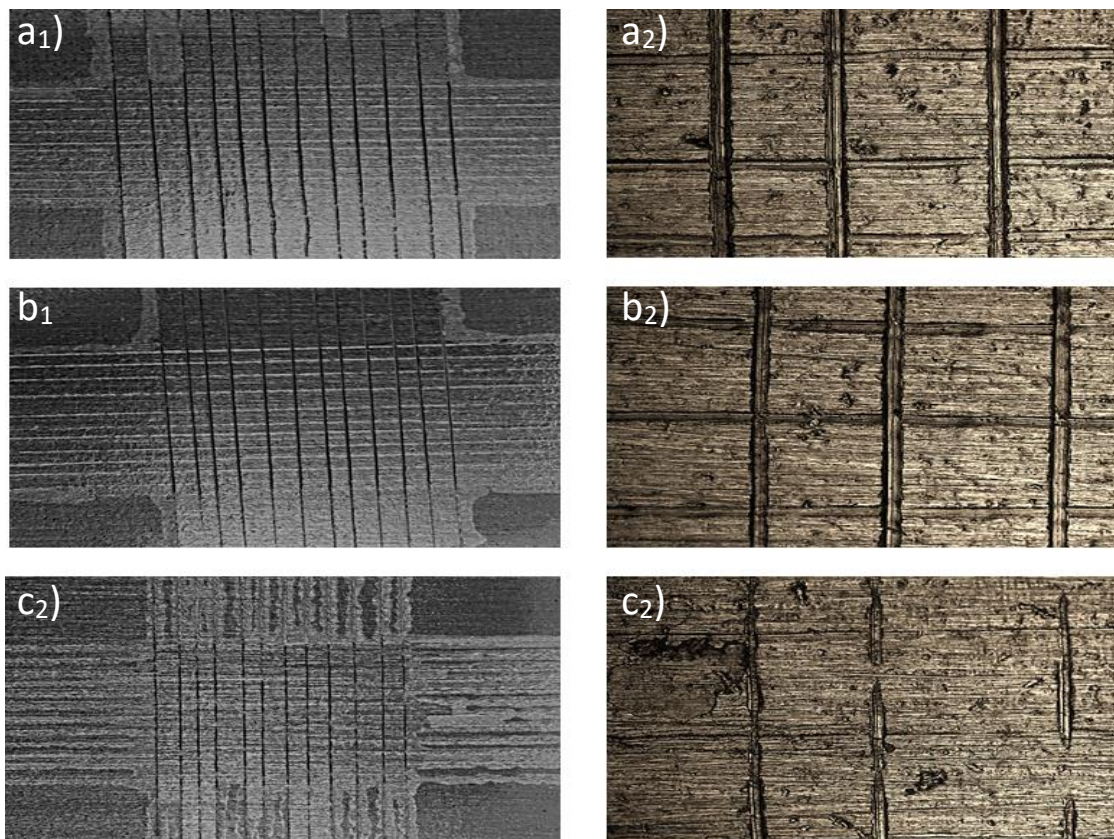


Fig. 31. Prueba de adhesión, recubrimientos 0.5, 1, 3% y ampliación

Por otro lado la fig. 32, muestra el recubrimiento con el 5%MMT, con un área removida del 15% en este caso el desprendimiento mostrado por la película es menor lo cual hace pensar que la incorporación de la nano arcilla a la matriz polimérica puede ayudar a tener una mejor compatibilidad y una mejor adherencia del recubrimiento con el cupón.

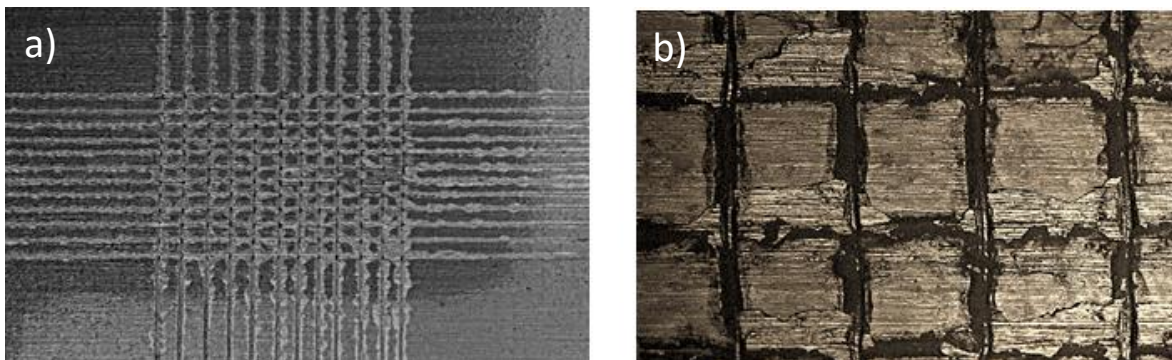


Fig. 32. Recubrimiento de a) 5%MMT sometido a pruebas de adhesión, b) ampliación de la muestra, 30% de área removida.

En la tabla 5 y la fig. 33, muestran los resultados de la prueba de adhesión obtenidos después de la prueba.

Tabla 5. Resultados de prueba de adhesión.

Recubrimientos		
Muestra	% Área removida	Rango de adhesión
MMT0%	35%	1B
MMT0.5%	100%	0B
MMT1%	100%	0B
MMT3%	100%	0B
MMT5%	15%	3B

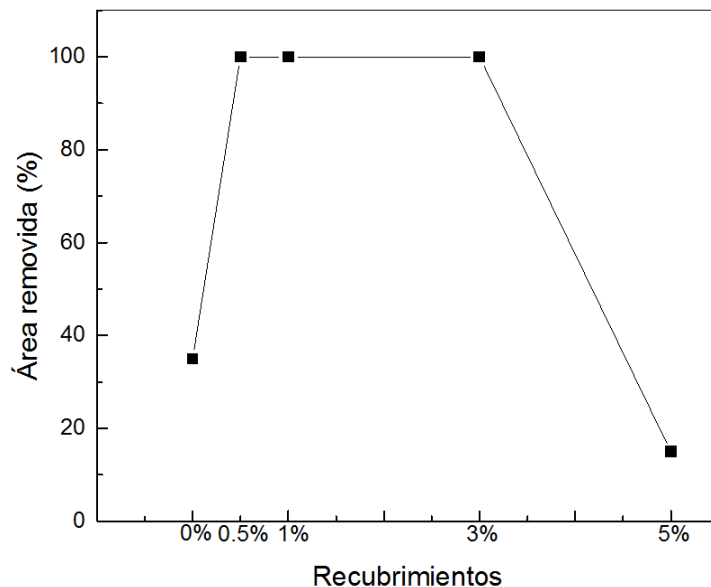


Fig.34. Grafica de área removida para los recubrimientos.

3.8 Pruebas visuales de corrosión.

La fig. 35, muestra los recubrimientos después de 3216hrs de inmersión en solución de NaCl al 5%, en donde se aprecia que los recubrimientos con mayor grado de corrosión son los correspondientes al a) 0%, b) 0.5% y c)1%, mientras los de d) 3% y e) 5% respectivamente presentan un grado menos de corrosión, lo que supone que la incorporación de la MMT en mayor proporción incrementa las propiedades anticorrosivas del recubrimiento.

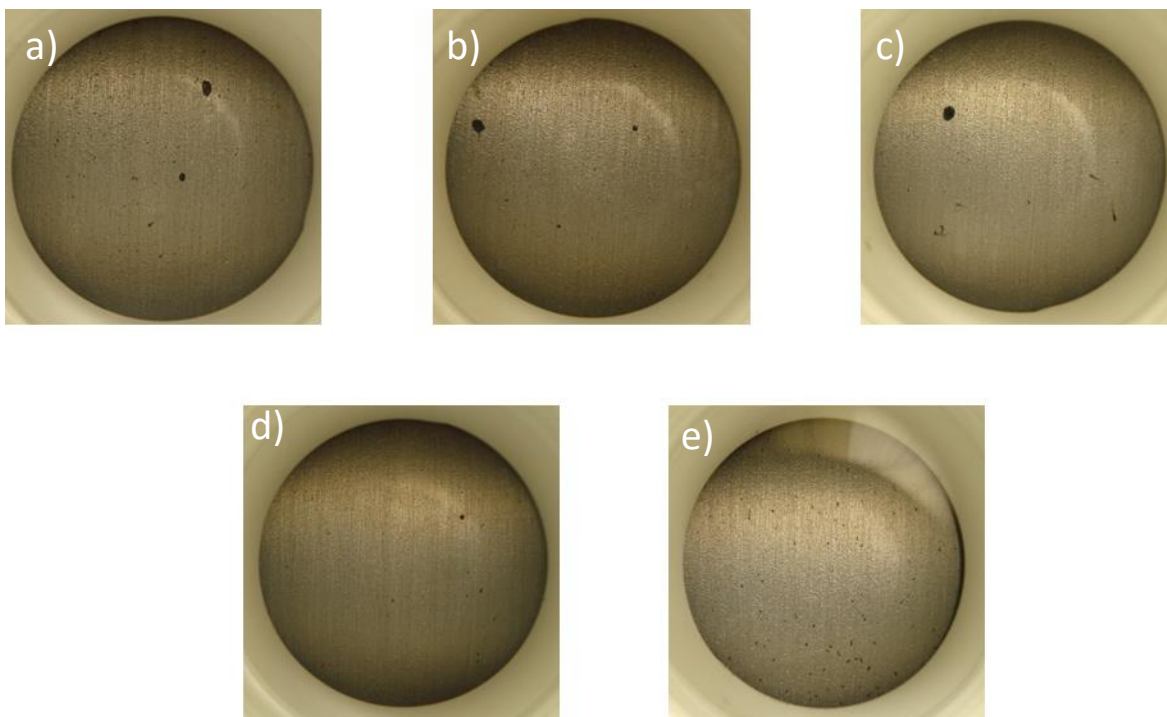


Fig. 35. Recubrimientos después de 3216hrs de inmersión a)0%, b)0.5%, c)1%, d)3% y e)5% de MMT.

En la tabla 6. Se muestran los parámetros con relación al grado y tipo de corrosión para los recubrimientos.

Tabla 6. Grado de oxidación (ASTM D-610) para cupones de acero al carbón recubiertos.

Tiempo de inmersión (hrs.)	Recubrimientos				
	MMT0%	MMT0.5%	MMT1%	MMT3%	MMT5%
0	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10
552	9-S	9-S	9-S	10-S	10-
1008	8-S	9-S	9-S	9-S	9-P
1968	8-S	8-S	8-S	9-S	8-P
3216	8-S	8-S	8-S	8-S	7-P

3.9 Pruebas visuales de ampollamiento.

Para esta prueba se tomó como referencia las imágenes empleadas para la prueba de visual de corrosión, debido a que el tiempo de inmersión fue el mismo y la prueba se realizó con los mismos recubrimientos. Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 7. Donde se ve que a pesar del tiempo transcurrido no existe ampollamiento en los recubrimientos.

Tabla 7. Grado de ampollamiento (ASTM D-714) para cupones de acero al carbón recubiertos.

Recubrimientos					
Tiempo de inmersión (hrs.)	MMT0%	MMT0.5%	MMT1%	MMT3%	MMT5%
0	10	10	10	10	10
48	10	10	10	10	10
552	10	10	10	10	10
1008	10	10	10	10	10
1968	10	10	10	10	10
3216	10	10	10	10	10

3.10 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La fig. 36, muestra el circuito equivalente utilizado para el estudio de los recubrimientos analizados.

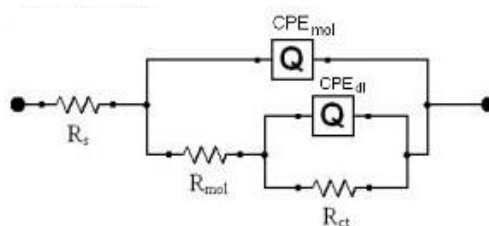


Fig. 36. Circuito equivalente empleado para análisis de datos.

La fig. 37, muestra los gráficos de bode obtenidos para el recubrimiento con 0% de MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso. En el diagrama de bode se observa que al inicio de la prueba (0hrs. de inmersión), la resistencia del recubrimiento es del orden de 9.8×10^9 ohms, pero después de 48hrs, de inmersión la resistencia del recubrimiento disminuye hasta aproximadamente 2.9×10^9 ohms, sin embargo después de 552hrs, de inmersión la resistencia disminuye aproximadamente 2 órdenes de magnitud, hasta un valor de aproximadamente 1×10^7 ohms. Después de cumplir 1008hrs de inmersión la resistencia se incrementa hasta 2.5×10^7 ohms, este comportamiento puede ser debido a la obstrucción de los poros del recubrimiento producido por productos de corrosión generando obstrucción del paso del electrolito. A las 1968hrs, de inmersión se observa que la resistencia baja aproximadamente a 1.7×10^6 ohms y para las 3126hrs, el recubrimiento llega a obtener un valor de 8.1×10^6 ohms.

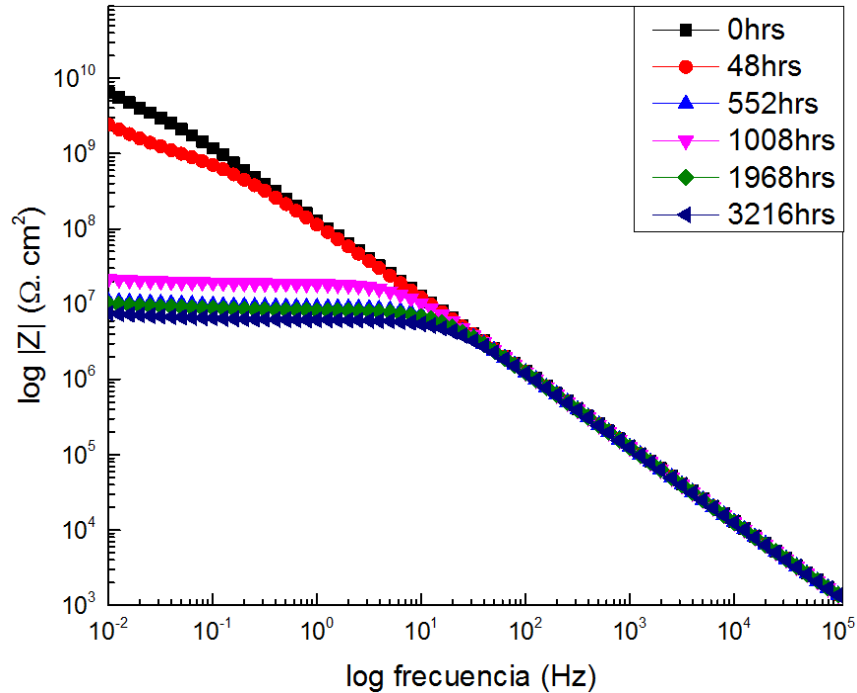


Fig. 37. Diagramas de Bode, recubrimiento 0% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

La fig. 38, muestra el comportamiento en hrs del recubrimiento correspondiente al 0.5% MMT, los gráficos a) diagrama de Bode obtenido para el 0.5% MMT, en el que se observa que al inicio de la prueba la resistencia tiene un valor de 1.2×10^9 ohms, posteriormente después de 48hrs de inmersión la resistencia del recubrimiento decae 2 órdenes de magnitud llegando a un valor de 4.5×10^7 ohms, sin embargo de 552 a las 3216hrs de inmersión la resistencia del recubrimiento sigue disminuyendo paulatinamente en un intervalo de 2×10^7 a 7.8×10^6 ohms, este comportamiento puede deberse a la presencia de la arcilla que podría estar retardando el proceso de corrosión.

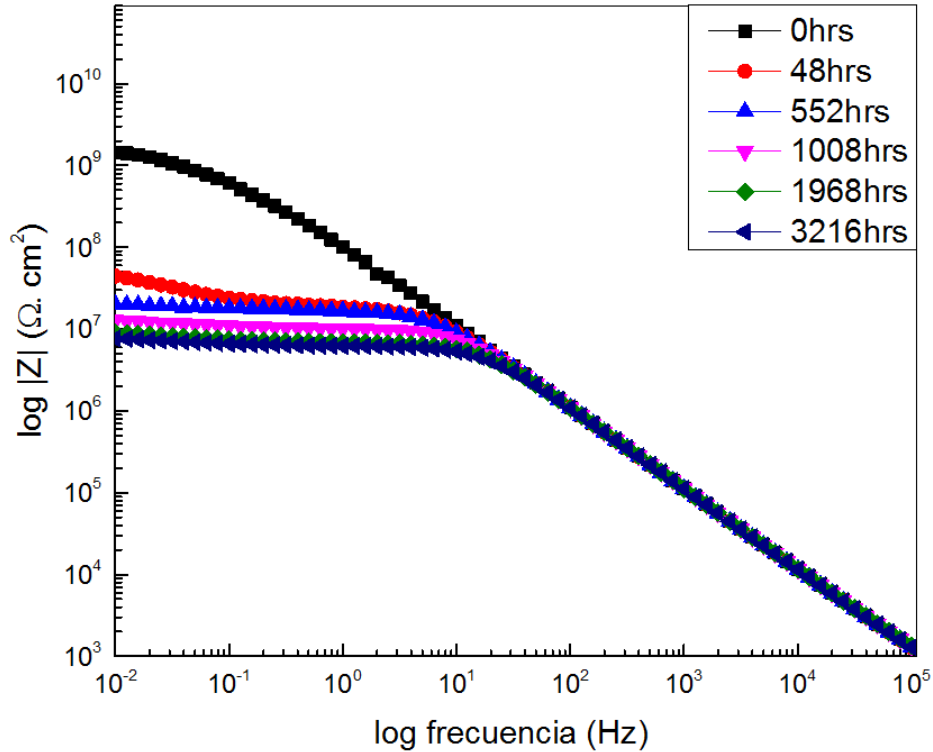


Fig. 38. Diagramas de Bode, recubrimiento 0.5% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

La fig. 39, muestra el comportamiento en hrs del recubrimiento correspondiente al 1% MMT, el diagrama a) Bode en el cual se ve que al inicio de la prueba la resistencia del recubrimiento comienza con un valor aproximado de 2.2×10^9 ohms. Sin embargo después de 48hrs la resistencia del recubrimiento decae casi 2 órdenes de magnitud teniendo un valor de 2.7×10^7 , posteriormente para las 552hrs la disminución de la resistencia continua pero en muy pequeña pues llega a 1.7×10^7 ohms, para las 1008 a las 3216hrs la resistencia ya no disminuye manteniéndose con un valor de 2.6×10^7 ohms. Lo que sugiere que el incremento de la concentración de la montmorillonita ayuda a incrementar la propiedad anticorrosiva del recubrimiento.

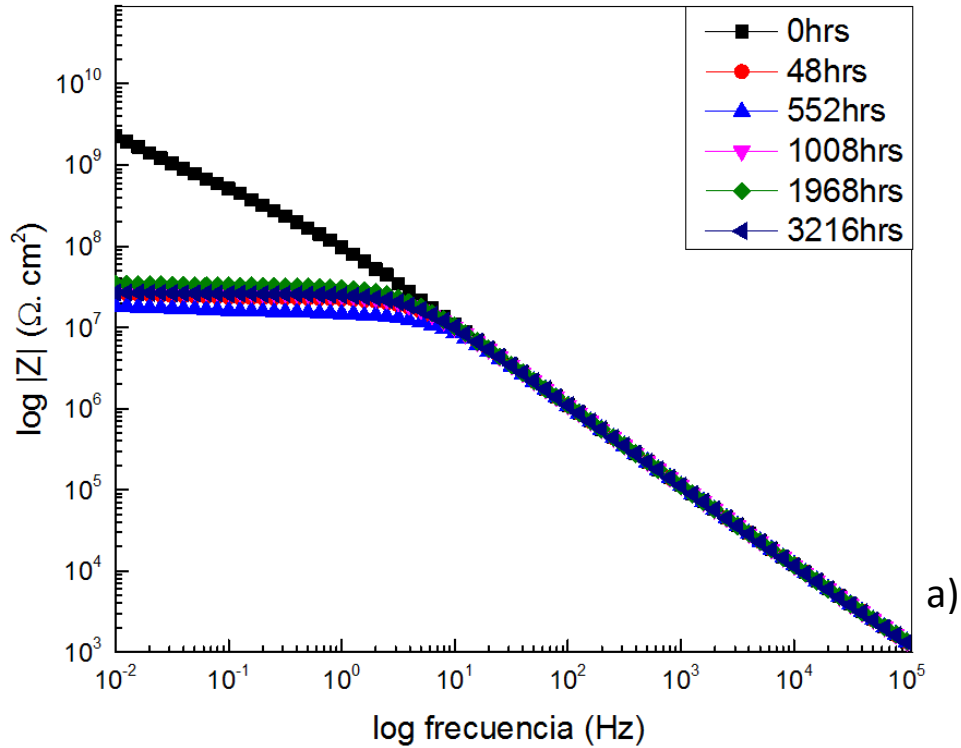


Fig. 39. Diagramas de Bode, recubrimiento 1% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

Para el recubrimiento con 3% MMT, fig. 40 muestra el comportamiento en hrs del recubrimiento correspondiente, el diagrama de Bode, se observa que iniciada la prueba el valor de la resistencia está en 7.1×10^9 ohms, posteriormente después de 48hrs la resistencia del recubrimiento decrece muy poco 5×10^9 ohms. Sin embargo para las 552hrs la resistencia del recubrimiento decae aproximadamente 2 órdenes de magnitud teniendo un valor de 5.2×10^7 ohms, para las 1008hrs la resistencia disminuye a 4.5×10^7 ohms, al final de la prueba 3216hrs el recubrimiento tiene una resistencia de 2×10^7 ohm, aun considerado como óptimo.

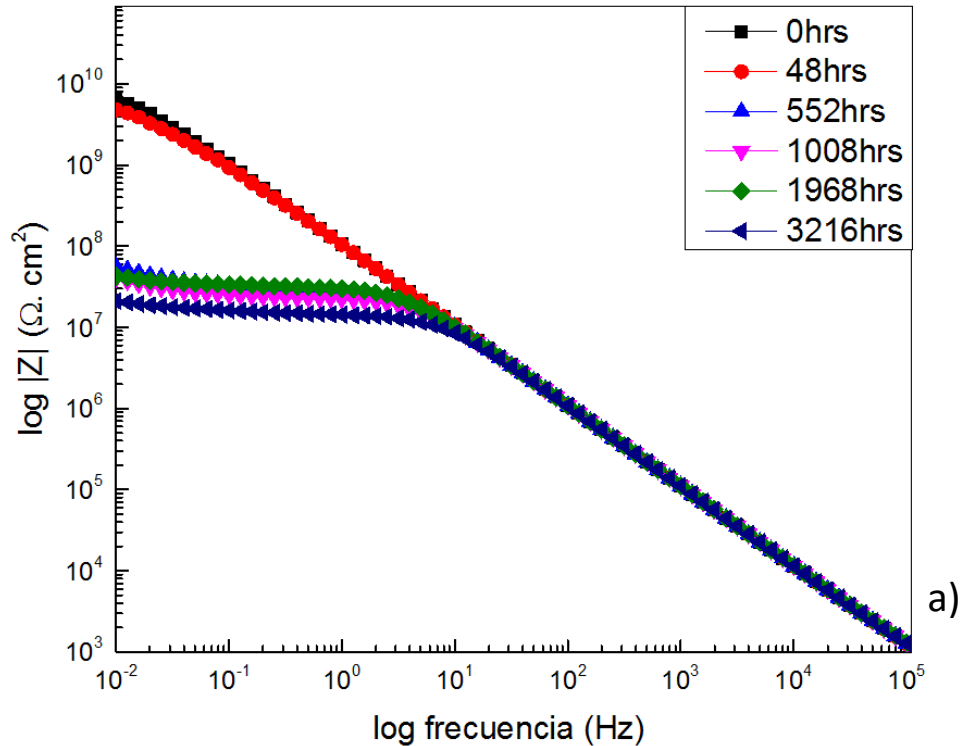


Fig. 40. Diagramas de Bode, recubrimiento 3% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

En la fig. 41, muestra el comportamiento en hrs del recubrimiento correspondiente al 5% MMT a) el diagrama de Bode para 5% MMT, el cual muestra que al inicio de la prueba el recubrimiento tiene una buena resistencia con un valor de 6.8×10^9 ohms el valor más alto para los cuatro recubrimientos, después de 48 a 1968hrs la resistencia oscila entre 3.8×10^9 y 2.6×10^9 ohms, para este recubrimiento el valor más bajo de resistencia obtenido fue 7.5×10^8 ohms lo que muestra que el incremento de la concentración de MMT ayuda a incrementar la capacidad anticorrosiva del recubrimiento.

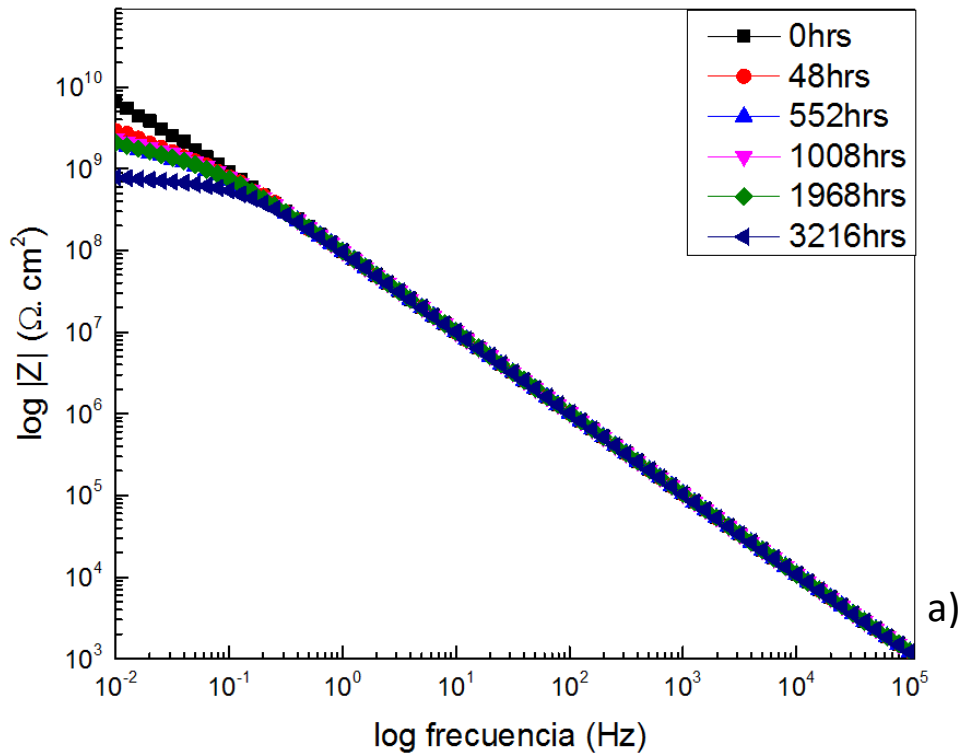


Fig. 41. Diagramas de Bode, recubrimiento 5% MMT a diferentes tiempos de inmersión en una solución de NaCl al 5% en peso.

En la fig. 42a, se muestra de forma comparativa el comportamiento de los 5 recubrimientos 0% MMT, 0.5% MMT, 1% MMT, 3% MMT y 5% MMT, al inicio de la prueba (0 horas de inmersión) donde se observa que la resistencia de los 5 recubrimientos es alta, la gráfica de bode muestra una línea recta para los recubrimientos 0, 3 y 5% MMT con resistencia del orden de 9.7×10^9 ohms y una pendiente de -1 lo que indica un comportamiento capacitivo, mientras que para los recubrimientos 0 y 1% MMT se observa una menor resistencia del orden de 1.5×10^9 ohms pero también con un comportamiento capacitivo, este comportamiento se debe a las excelentes propiedades barrera que tienen los recubrimientos al inicio de la prueba.

La grafica 42b, muestra los diagramas de bode para los 5 recubrimientos después de 48 horas de inmersión donde se observa que los recubrimientos 0, 3 y 5% MMT siguen mostrando excelentes propiedades barrera, y por lo tanto una excelente resistencia del orden de 2.9×10^9 ohmsy un comportamiento capacitivo indicado por la línea casi recta, mientras los recubrimientos 0.5 y 1%MMT han disminuido su impedancia en el orden de 4.5×10^7 ohms, indicando que estos recubrimientos han empezado a absorber agua.

La gráfica 42c, corresponde a tiempo de inmersión de 552 horas de los recubrimientos compuestos epoxy-montmorillonita, en esta gráfica se puede observar que los recubrimientos 0 y 3% MMT ha disminuido su impedancia desde 2.9×10^9 , hasta un valor del orden de 1.6×10^7 ohms, inclusive el recubrimiento 0% tiene un valor de 1×10^7 ohms proporcionando una pobre protección al sustrato metálico [33], este valor el cual está por debajo de los recubrimientos 0.5 y 1% MMT como se puede observar en la figura 42c, esto indica que en los recubrimientos 0 y 3% MMT también ha penetrado el electrolito, mientras que el recubrimiento 5% MMT sigue conservando excelentes propiedades barrera.

Los diagramas de bode de los recubrimientos para un tiempo de inmersión de 1008 horas se muestran en la figura 42d, se observa que los recubrimientos 0, 0.5, 1, y 3% MMT han disminuido su impedancia hasta valores de (2.1×10^7 , 2.8×10^7 y 4.2×10^7 ohms), donde el recubrimiento con la impedancia más baja corresponde al recubrimiento 0.5 % MMT, con este comportamiento se puede asumir que el electrolito ha penetrado en estos 4 recubrimientos. Se observa que el

recubrimiento 5% MMT continua teniendo la impedancia más alta con un valor de 2.3×10^9 ohms.

Las gráficas de bode después de un tiempo de inmersión de 1968 horas de inmersión para los 5 recubrimientos epoxy-montmorillonita se muestran en la figura 42e, se observa que los recubrimiento 0 y 0.5% MMT tienen la impedancia más baja por debajo del orden de 1×10^7 ohms, este valor de impedancia es demasiado bajo y proporciona una pobre protección al sustrato metálico [33] por lo tanto se puede asumir que después de 1968 horas de inmersión el recubrimiento 0.5% MMT pierde sus propiedades protectoras. Los recubrimientos 1 y 3% MMT tiene valores de impedancia del orden de 4×10^7 ohms y el recubrimiento 5% MMT con una impedancia del orden de 2×10^9 ohms, el comportamiento en los valores de impedancia (incrementar y disminuir), es debido a la formación de poros y rutas de difusión del electrolito así como la generación de productos de corrosión, estos últimos puede tapar los poros y rutas de difusión ocasionando que la impedancia repentinamente se incremente pero después de algún tiempo vuelve a bajar.

El comportamiento de la impedancia para un tiempo de inmersión de 3216 horas se muestra en la figura 42f, donde se aprecia que el recubrimiento 5% MMT sigue conservando la impedancia más alta del orden de 8.2×10^8 ohms sin embargo también se observa que en este recubrimiento ha empezado a penetrar el electrolito, la impedancia más baja corresponde para los recubrimientos 0 y 0.5% MMT con 7.5×10^6 ohms, seguido de los recubrimientos 3 y 1% MMT con valore de impedancia de 2.3×10^7 ohms.

Por lo tanto de acuerdo a estos resultados se puede concluir que el recubrimiento con mejor desempeño anticorrosivo corresponde al recubrimiento 5%MMT. Mientras que el recubrimiento 0% MMT perdió sus propiedades protectoras después de 552 horas de inmersión seguido del recubrimiento 0.5% MMT el cual perdió sus propiedades protectoras después de 1968 horas de inmersión. Como se puede observar en las gráficas de bode de la figura 42.

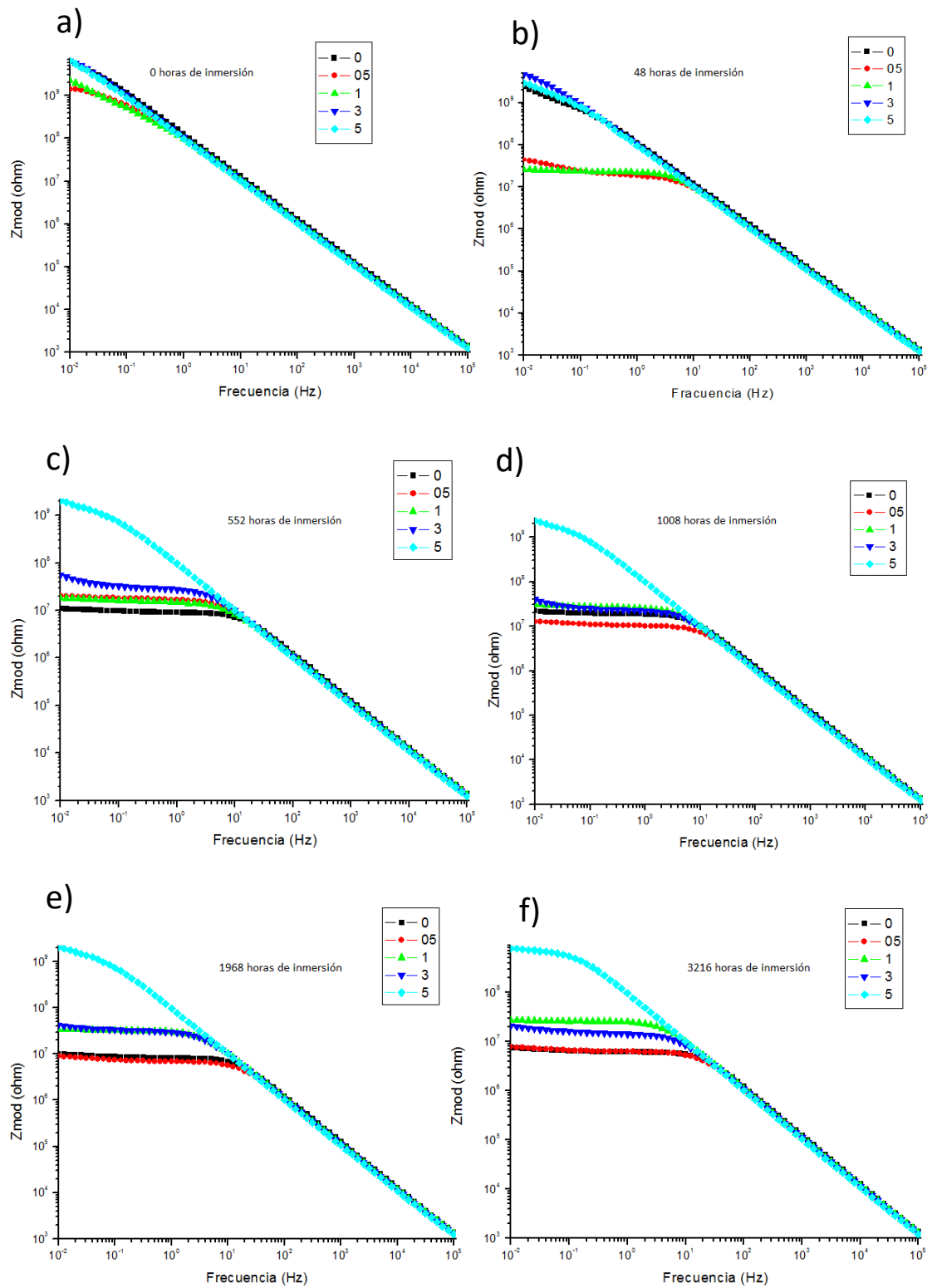


Fig. 42. Diagramas de Bode para los recubrimientos en hrs.

La fig. 43 muestra la evolución de la resistencia de los recubrimientos 0, 0.5, 1, 3 y 5% MMT con respecto al tiempo. Se observa que después de aproximadamente 750 horas de inmersión, la resistencia de los recubrimientos tiende a ser constante, se puede observar que los recubrimientos 0 y 0.5 % MMT tiene la resistencia más baja 7.5×10^6 ohms, seguido de los recubrimientos 1 y 3% MMT con valores del orden de 2.3×10^7 ohms y del recubrimiento 5% MMT con valores de resistencia del orden de 8.2×10^8 ohms), confirmando la concordancia de los resultados obtenidos en las gráficas de bode, en esta gráfica también se muestra que el recubrimiento con mejor desempeño es el de 5% de MMT, como se mencionó anteriormente, si el comportamiento exhibido por un recubrimiento está en el rango de 1×10^9 (ohms), el recubrimiento se considera adecuado. Por otro lado los recubrimientos con menor desempeño son los de 0% y 0.5% MMT ya que gráficamente están por debajo del rango considerado como óptimo para un recubrimiento (1×10^7 ohms).

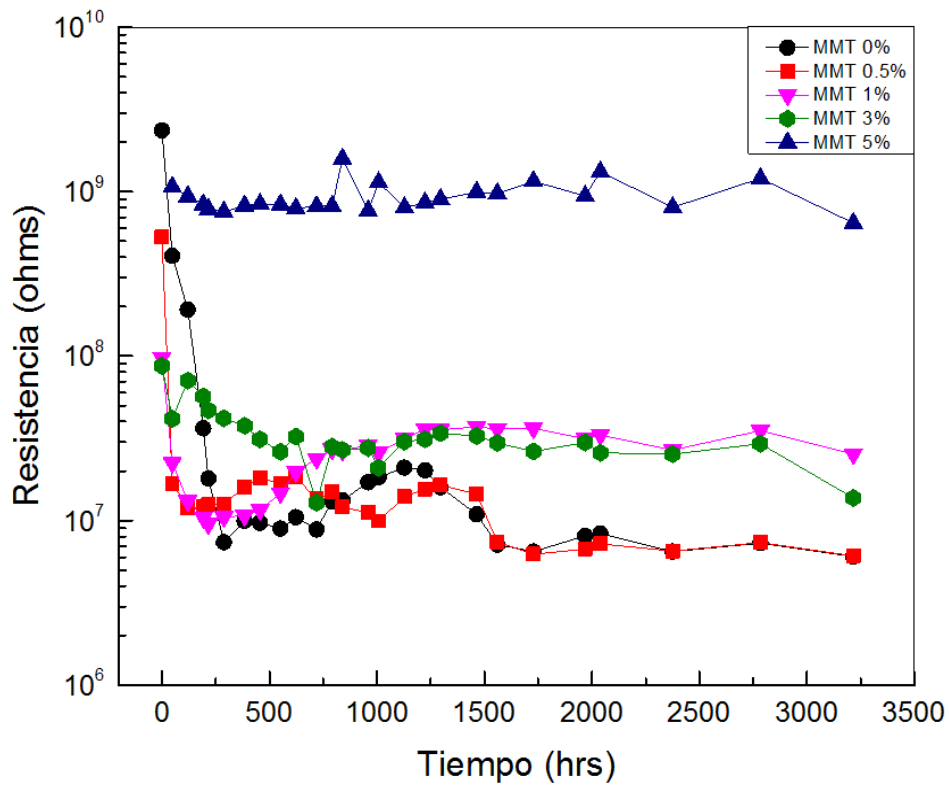


Fig. 43. Resistividad de los recubrimientos en solución de NaCl al 5% en peso.

Conclusiones

- Se logró obtener compuestos (epoxi-MMT) y aplicar en forma de recubrimientos sobre sustratos de acero, los cuales mostraron buen aspecto y homogeneidad superficial.
- La estabilidad térmica de los recubrimientos no se ve afectada debido a la incorporación de la MMT, por otro lado el recubrimiento con 5%MMT, aumenta muestra que, a mayor porcentaje de MMT la degradación de los recubrimientos se extiende a mayores tiempos de temperatura.
- Los recubrimientos con menor porcentaje de MMT como lo es 0.5 y 1% logran una mejor dispersión (exfoliación) dentro de la matriz, generando un nanocompuestos. Mientras que, a mayores concentraciones como 3 y 5%, la dispersión de la MMT genera un compuesto intercalado.
- Los recubrimientos con menor desempeño anticorrosivo fueron 0, 0.5%MMT, debido a que a 1968 horas los valores de impedancia obtenidos por EIS son de 1×10^7 ohms, con lo cual pierden sus propiedades protectoras.
- Los recubrimientos de 1 y 3%MMT muestran un buen desempeño debido a que después de 3216 horas los recubrimientos tienen valores de impedancia de 2.3×10^7 con lo cual aún tiene propiedades protectoras.
- El recubrimiento con mejor desempeño anticorrosivo fue el de 5%MMT ya que a 3216 horas los valores de impedancia se encuentran en el orden de

8.2×10^8 ohms lo que indica que el desempeño está en el rango de desempeño de un recubrimiento convencional a las 0 horas de exposición a un electrolito

BIBLIOGRAFIA

1. Rodríguez, M.L., Llongueras J. (1999). *Corrosividad atmosférica MICAT-MEXICO*. México: Ed.Plaza y Valdés S. A. de C. V.
2. González J.A. (1984). *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Madrid: Ed.Consejo superior de investigaciones científicas.
3. Askelan, Donald R. & PhuléPradeep P. (2004). *Ciencia e ingeniería de materiales.*, México: Ed. Thomson
4. Clement, B.; Belleville, P. and Popall, M. (2005). Application of hybrid organic-inorganic nanocomposite, *Journal of Materials Chemistry*, 3559-3592.
5. Carey, A., Sundberg, J. (2000). *Advance organic chemistry*, Springer Science, Business LLC, New York.
6. Hankles, B. (2001). Commercial Application of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials, *Bulletin*, 402-407.
7. Bishop, A. (2010). *Roll-to-Roll Vacuum Deposition of BarrerCoatings; USA:* Ed.John Wiley and Sons
8. Ávila, J., Genescá, J. (1996). Más allá de la herrume. *Fondo de cultura económica* México DF.
9. Eckert H. and Ward, M. (2001). Nanostructured and Functional Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Mater*, 3.
10. Wenceslao Gonzáales, Héctor L. Manchini. 2003. "*Ciencia de los materiales*". España Ed. Ariel 8.
11. William D. Callister 2007. "*Ciencia e ingeniería de materiales*". España Ed. Reverté. 552.

12. Shackelford, J. F. (1989). *"Ciencia de Materiales para Ingenieros"*. México: Ed. Pearson. 43.
13. Sánchez, M. E., Campos, I. E. (2010). *"Tecnología de materiales"*. México: Ed. Trillas, 339.
14. Billmeyer, F. W. (1978). *Ciencia de los polímeros*, Reverté, 481
15. Zhong Z. S., Zheng, J., Huang, X., Cheng, Q. and Jun W. (1998). Phase behavior and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer*, 39, 1075-1080.
16. Seyhan, E. (1980). *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*. NY, USA: Ed Reverté
17. Morrison, R., Neilson R. (1990) . *Química Orgánica.*, NY, USA: Ed. Person.
18. Sánchez, M. E., Campos, I. E. (2010). *Tecnología de materiales*. México: Ed. Trillas, 363-364.
19. Stupenego, F. (2011). *Materiales y materias primas*. Ministerio de Educación Buenos Aires Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 7-10.
20. Manasreh, O. (2012) *Introduction to nanomaterials and devices*. USA, Ed: John Wiley & Sons.
21. Wei-I Hung, Kung-Chin Chang, Ya-Han Chang and Jui-Ming Yeh. (2002). Advanced Anticorrosive Coatings Prepared from Polymer-Clay. *Nanocomposite Materials*, 311-315.
22. Varela, J., Rodríguez-Lugo, V., Rubio, E., Castano, V.M. (2011). Hybrid Epoxy-silica Anticorrosive Coatings for Carbon Steel. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 14, 059-066.
23. Carretero, M.I., Pozo, M. (2007). *Mineralogía aplicada*. México; Ed. Paraninfo,

24. Theng, B. K. G. (1974). *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. New York, Ed: John Wiley and Sons.
25. Milos, D., Branko, V., Bajat, J., Djonlagic J. (2014). The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77, 518– 527.
26. Pankil S., Rajeev M., Siddh N. (2012). Clay Modification by the Use of Organic Cations. *Green and Sustainable Chemistry*, 2, 21-25.
27. Varela, J., Rodríguez, L., y Rubio, E. (2010). Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbón. *Superficies y Vacío*, 23, 114-118.
28. M. T. Ramírez-Palma. (2010). Evaluación anticorrosiva de una resina epóxica funcionalizada y depositada sobre placas de cobre. *Superficies y Vacío* 23(S) 176-182
29. Bard, A.J., Faulkner L. (1980). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Singapore, Ed: John Wiley and Sons.
30. F. Mansfeld, *Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys*, Referencia Monográfica 26. Solartron Instruments Group, Farnborough, 1993.
31. 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*, Gamry Instruments, August 2004 JCTCoatingsTech, page 46.

32. A. Camargo, W. Aperador, A. Rios, C. Ortiz, E. Vera, *Caracterización Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Películas Anódicas Crecidas Sobre Al 2024-T3*, RCF vol. 41, No. 2, Abril 2009.
33. 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*, Gamry Instruments, August 2004 JCTCoatingsTech, page 46.
34. J.E.B. Randles, *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947) 11.
35. F. Mansfeld, M.W. Kendig y S. Tsai, *Corrosion* 38 (1982) 478.
36. 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*, Gamry Instruments, August 2004 JCTCoatingsTech, page 46.
37. Standard Test Methods for Measuring, *Adhesion by Tape Test D3359-09*, EDT (2014).
38. Standard Test Methods for Measuring, *Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces D610-01*, EDT (2012).
39. Standard Test Methods for Measuring, *Evaluating Degree of Blistering of Paints D714-02*, EDT (2009).