

Resumen

El objetivo de este proyecto es la protección de la aleación de aluminio AA2024-T3 frente a la corrosión mediante la aplicación superficial de sistemas basados en silanos en combinación con una pintura epoxi. El trabajo consta de cuatro partes bien diferenciadas.

En primer lugar, se deberá realizar un pre-tratamiento de la superficie metálica a proteger, consistente en un decapado mecánico o químico. El decapado mecánico consiste en un tratamiento con grano abrasivo de *Corindón 800* y el decapado químico en un tratamiento con un desengrasante ácido utilizado industrialmente en los procesos de anodizado y pintado. En ambos casos se llevará a cabo un control de la rugosidad superficial.

En una segunda fase, se procederá a la síntesis de la capa protectora de silano, que se deberá aplicar que se deberá aplicar sobre las probetas de la aleación. La síntesis de la capa de película protectora implica la aplicación de la tecnología sol-gel de deposición de *vinyltrimethoxysilane* (VTMS) y *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) y una concentración muy baja de un ácido fosfónico orgánico (DETAPO, *Diethylenetriaminepentakis-(methylphosphonic acid) solution*) en un sistema agua desionizada-etanol. Dicha tecnología es bien conocida en la protección del aluminio.

La tercera parte incluye la caracterización fisicoquímica, térmica y morfológica de los recubrimientos de silano sintetizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS).

Por último, se aplicará una capa de pintura epoxi sobre la aleación de aluminio con la finalidad de evaluar su capacidad protectora con y sin el tratamiento de protección de silano, utilizando ensayos acelerados de corrosión en un robot automatizado en condiciones que reproducen una atmósfera marina.

De este estudio se puede concluir que la capa de silano modificado, compuesta por VTMS-TEOS-DETAPO, fomenta la adherencia del film con el sustrato metálico favoreciendo la protección contra la corrosión. Además, el silano posee buena integridad mecánica y de adherencia con la capa externa de pintura epoxi empleada como imprimación anticorrosiva.

La caracterización fisicoquímica mediante espectroscopia infrarroja y los resultados de análisis térmico han permitido identificar si el material híbrido poseía un grado de curado correcto. El estudio morfológico mediante microscopía ha posibilitado la observación de los efectos causados por la incorporación de la capa de silano a la superficie metálica y la aparición o no de defectos en el film.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	5
2. PREFACIO	9
2.1. Origen y motivación del proyecto	10
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO	13
4. INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN	15
4.1. La corrosión: características y tipos	15
4.1.1. Introducción	15
4.1.2. Corrosión electroquímica	15
4.1.3. Tipos de corrosión	22
4.1.4. Protección contra la corrosión	24
4.2. Aluminio	25
4.2.1. Corrosión del aluminio	25
4.2.2. Tipos de corrosión en el aluminio	29
4.2.3. Tratamiento superficial del aluminio.	30
4.2.4. Composición de la aleación AA2024-T3	31
4.2.5. Corrosión de la aleación AA2024-T3	32
4.3. Protección contra la corrosión en el aluminio	33
5. MATERIALES Y MÉTODOS	37
5.1. Materias primas	37
5.2. Pre-tratamiento superficial del AA2024-T3	39
5.3. Medición de rugosidades	40
5.4. Síntesis, aplicación y curado de la capa fina de silanos modificados	45
5.5. Preparación y aplicación de la pintura epoxi comercial	52
5.6. Medición de espesores	53
5.7. Caracterización fisicoquímica	54
5.8. Ensayos de corrosión	61
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
6.1 PARTE A: Estudio de la aplicación de una capa de silano compuesta por MEMO-BEGMP	69

6.2. PARTE B: Estudio de la aplicación de una capa de silano compuesta por VTMS-TEOS-DETAPO	87
CONCLUSIONES _____	111
IMPACTO AMBIENTAL _____	112
PRESUPUESTO _____	115
AGRADECIMIENTOS _____	118
BIBLIOGRAFÍA _____	119

1. Glosario

ABREVIATURAS

ASTM	Normas que marcan el desarrollo de los ensayos empleadas (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATR	Accesorio acoplado a la espectroscòpia de infrarrojo, el cual permite el anàlisis de muestras en estado solido y líquido (Reflectancia Total Atenuada) (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
BEGMP	<i>Bis [2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate</i>
DETA	Relajación Dieléctrica
DETAPO	<i>Diethylenetriaminepentakis-(methylphosphonic acid) solution</i>
DMTA	Análisis Termomecánico Dinámico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTA	Análisis Térmico Diferencial
EDS	Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
IMEM	Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular
IR	Infrarrojo
MEMO	<i>[3-(Methacryloyloxy)propyl] trimethoxysilane</i>
MO	Microscopia Óptica
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TEOS	<i>Tetraethyl orthosilicate</i>
TGA	Análisis Termogravimétrico
TMA	Análisis Termomecánico

VTMS *Vinyltrimethoxysilane*

SÍMBOLOS

dH/dT	Potencia calorífica por unidad de masa [W/g]
E	Potencial eléctrico [V]
E^0	Potencial normal o estándar [V]
E_A	Potencial del ánodo en el equilibrio [V]
E_c	Potencial del cátodo en el equilibrio [V]
E_{corr}	Potencial de corrosión [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
I	Intensidad de corriente [A]
I_{corr}	Intensidad de corriente de corrosión [A]
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión [$A \cdot m^{-2}$]
i	Densidad de corriente [$A \cdot m^{-2}$]
i_L	Densidad de corriente límite [$A \cdot m^{-2}$]
i_0	Densidad de corriente de intercambio [$A \cdot m^{-2}$]
n	Número de electrones
Q	Cociente de reacción
R	Constante de los gases ideales [J/mol·K]
R	Resistencia eléctrica [Ω]
T	Temperatura [°C]
T_g	Temperatura de transición vítrea [°C]
T_m	Temperatura de fusión [°C]

ΔG	Incremento de energía libre de Gibbs [J]
ΔG^0	Incremento de energía libre de Gibbs en condiciones estándar [J]
β	Pendiente de la recta de Tafel
η_a	Polarización por activación [V]
η_c	Polarización por concentración [V]
η_R	Polarización por resistencia [V]

2. Prefacio

Hoy en día el fenómeno de la corrosión está presente en todos los ámbitos, y en particular, en el sector químico es un problema que origina múltiples costes de mantenimiento, reparación, y reposición de equipos e instalaciones industriales, con las consiguientes repercusiones sobre los procesos de producción.

Entre los materiales más utilizados en la industria química se encuentran los aceros al carbono y los aceros inoxidable. Sin embargo, el aluminio representa una alternativa interesante, dada su baja densidad, sus buenas propiedades mecánicas y una muy aceptable resistencia a la corrosión en determinados ambientes.

Sin embargo, este metal presenta una adherencia limitada, por lo que los tratamientos superficiales y la aplicación de recubrimientos constituyen en la actualidad líneas de investigación potencialmente interesantes.

En la realización de este proyecto se ha utilizado la aleación AA2024-T3, que puede contener hasta un 5% en peso de cobre, con los consiguientes problemas que ello puede ocasionar en la resistencia a la corrosión de este material.

Al igual que en otros materiales metálicos, cada sistema a proteger requiere un estudio particular y exhaustivo, ya que no existe un recubrimiento anticorrosivo universal, sino que su formulación y composición vendrán determinadas por el ambiente corrosivo en el que se encuentra el sustrato y también por su propia naturaleza. Otros aspectos a tener en cuenta a la hora de formular un recubrimiento, tienen que ver con la legislación ambiental, la cual obliga a considerar las limitaciones en cuanto a contenido de sólidos a fin de evitar las emisiones de disolventes orgánicos, así como a sustituir los pigmentos activos por otros químicamente inertes que no resulten tóxicos.

Ante estas premisas, los esfuerzos de este proyecto se han centrado en evitar la corrosión de la aleación AA2024-T3 en un ambiente marino, aplicando una formulación de pintura que incluye una capa fina de silano modificado para su protección, previos tratamientos superficiales aplicados.

2.1. Origen y motivación del proyecto

El esfuerzo por evitar la corrosión y mejorar la protección contra la misma, lleva a la búsqueda de sustancias que impidan la degradación o bien sean capaces de ralentizarla de manera considerable. Sin embargo, muchos de los tratamientos disponibles en la actualidad en el mercado son excesivamente caros e implican productos nocivos para el medio ambiente y otros tienen una efectividad claramente mejorable.

El aluminio es un material que por su ligereza, propiedades mecánicas, posibilidad de mecanización y acabados es ideal para aplicación en el sector industrial. Entre los sectores de aplicación del aluminio se pueden citar: aeroespacial, automoción, electricidad y sistemas de comunicación, edificación y construcción, envases, etc. Además, cabe destacar que su uso está en creciente aumento, ya que se trata de un metal totalmente reciclable, sin que por ello exista una pérdida considerable de sus propiedades mecánicas.

En general, sin embargo, las aleaciones de aluminio son menos resistentes a la corrosión que el metal de pureza comercial. El aluminio puro, en cambio, tiene peores propiedades mecánicas que sus aleaciones. Es por esta razón que el uso de las mismas está muy extendido en los sectores industriales.

Existe, por tanto, una necesidad comercial de encontrar un tratamiento que sea compatible con diferentes tipos de aleaciones de aluminio y que utilice materiales respetuosos con el medio ambiente.

Una de las líneas de investigación, dentro del Departamento de Ingeniería Química (DEQ) de la UPC, de mayor proyección en términos de transferencia de tecnología Universidad-Empresa es la de diseño y aplicación de recubrimientos orgánicos anticorrosivos para estructuras metálicas.

En este proyecto se trabajará con una aleación de aluminio AA2024-T3, con especial énfasis en el estudio de su protección mediante la aplicación de sistemas de películas nanométricas silanizadas y pintura epoxi. Esta protección no será una tarea fácil, ya que el aluminio tiene predisposición a presentar fenómenos de corrosión localizada. Además, el proceso de pintado del aluminio requiere de un tratamiento previo con materiales que aumenten su adherencia, con el objetivo de mejorar la deposición de la capa de pintura orgánica sobre la superficie metálica.

Por esta razón, la síntesis de las películas nanométricas silanizadas preparadas en medio acuoso y etanol es de vital importancia para poder desarrollar esta función.

Relacionado con este estudio, el *Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM)* de la *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB)*,



José Ignacio Iribarren Mateos

perteneciente a la *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)*, ha iniciado una línea de investigación en la protección del aluminio, en colaboración con la Prof. Denise Azambuja, del *Instituto de Química de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Brasil)*. El presente proyecto trata de dar continuidad a los trabajos de protección contra la corrosión llevados a cabo en el Grupo IMEM en dicha colaboración existente con la universidad citada.

Este proyecto es de relevante importancia para avanzar en esta área, ya que en primer lugar abre la posibilidad de extender el método a otras aleaciones de aluminio en proyectos futuros y, en segundo lugar, porque contribuye a una adecuada sostenibilidad industrial en el sector de la Industria Química transformadora o de formulación.

Por todas estas consideraciones, el objetivo de este proyecto es continuar la investigación en este campo y observar la eficacia de las nanocapas de silanos y pintura epoxi aplicadas, con el fin de proteger la aleación de aluminio analizada frente a la corrosión, así como conseguir desarrollar unos recubrimientos precisos, económicos y amigables con el medio ambiente.

3. Objetivos del proyecto

Los objetivos principales de este proyecto son:

- Preparar un sistema promotor de adherencia basado en la deposición de una capa fina de silanos modificados sobre la superficie de la aleación de aluminio AA2024-T3, mediante síntesis sol-gel.
- Llevar a cabo una caracterización fisicoquímica, térmica y morfológica de la capa de silanos sintetizada mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia óptica (MO), y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Evaluar la capacidad protectora, mediante ensayos acelerados de corrosión, de un sistema anticorrosivo compuesto por la capa de silanos modificada y una capa de pintura epoxi comercial; comparar los resultados obtenidos con el sistema monocapa compuesto solamente por una capa de pintura epoxi comercial y en ausencia de silano.
- Comparar, así mismo, la capacidad protectora, mediante ensayos acelerados de corrosión, del doble recubrimiento de la capa de silano y la pintura epoxi en función del tratamiento superficial previo aplicado, basado en un decapado mecánico o en un decapado químico.

4. Introducción a la corrosión

4.1. La corrosión: características y tipos

4.1.1. Introducción

La corrosión se define como *“el ataque de un material metálico por su reacción con el medio que le rodea con la consiguiente degradación de sus propiedades”* (Federación Europea de Corrosión, 1974).

El fenómeno de la corrosión acarrea importantes consecuencias que se pueden desglosar en dos grandes campos:

- a) Costes económicos: se estiman en un 3,5 % del PIB los costes directos, además de las paradas de producción, fugas, contaminación de productos y aplicación de coeficientes de seguridad como gastos indirectos.
- b) Costes sociales: relacionados con la pérdida de vidas humanas, problemas medioambientales y deterioro del patrimonio histórico-artístico.

Se considera que se puede obtener un ahorro de entre un 20% y un 30% si se aplica adecuadamente la tecnología existente para el control de la corrosión y los métodos de protección.

Desde un punto de vista mecanístico, se puede dividir la corrosión en dos tipos diferentes: corrosión seca (oxidación directa a alta temperatura) y corrosión electroquímica. Ésta última tiene lugar cuando los metales se encuentran en disolución acuosa o en contacto con cualquier ambiente o medio que les pueda proporcionar la presencia de un electrólito conductor de la electricidad [1,2].

4.1.2. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica ocurre cuando dos materiales metálicos de potencial muy diferente (o dos zonas en una misma superficie de un mismo metal) se ponen en contacto en presencia de un medio electrolítico, tal como el agua, las disoluciones salinas, disoluciones inorgánicas de otra naturaleza, humedad atmosférica y de los suelos.

Como consecuencia de esta unión, se forma una pila o celda electroquímica, con dos electrodos metálicos, el ánodo y el cátodo, que se encuentran en un medio que contiene las especies oxidadas de ambos metales. La pila funciona espontáneamente cuando los

electrones circulan del ánodo al cátodo porque el potencial del compartimento catódico es mayor que el del compartimento anódico [3,4].

En el ánodo el metal que se corroe pasa a su forma oxidada y en el cátodo la forma oxidada del metal del compartimento catódico se reduce. Por ejemplo, en la pila Daniell las reacciones son:



Cuando un metal se corroe en medio acuoso, las reacciones catódica y anódica más habituales son:

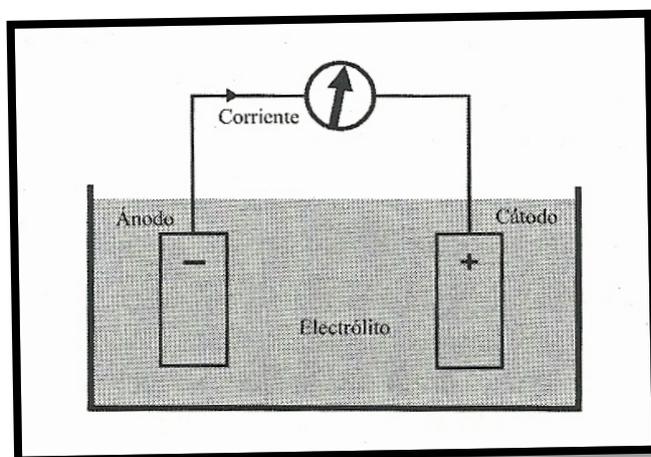
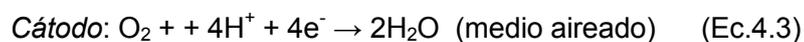


Figura 4.1 Celda electroquímica de corrosión

Aspectos termodinámicos

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen como ánodos y otras como cátodos, por lo que su conocimiento es muy importante para determinar el mecanismo de corrosión electroquímica. Este potencial electródico se define como la diferencia de potencial entre un metal y sus iones presentes en una disolución en el momento del equilibrio.

El cambio de energía libre de Gibbs para una reacción química de tipo:



se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (\text{Ec.4.7})$$

Siendo

$$Q = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{Ec.4.8})$$

el cociente de reacción.

Por otra parte, la energía libre se relaciona con la fuerza electromotriz de la pila o el potencial electródico de acuerdo con:

$$\Delta G = - n F E \quad (\text{Ec.4.9})$$

Siendo n el número de electrones que se intercambian en el proceso de pila o en el proceso electródico, E la fuerza electromotriz o el potencial electródico y F el Faraday, una constante universal a los colulombios (C) de carga relacionados con la circulación de 1 mol de electrones, y que equivale a $96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Combinando las ecuaciones (Ec.4.7) y (Ec.4.9), se obtiene:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ec.4.10})$$

O bien:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (\text{Ec.4.11})$$

si se sustituye en la primera ecuación $T=298 \text{ K}$, $F= 96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\ln = 2,3 \log$.

Para la reacción $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$,

$$Q = \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (\text{Ec.4.12})$$

Como la forma oxidada es M^{n+} y la forma reducida M , se puede reescribir la ecuación anterior como:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} =$$

$$E^0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (\text{Ec.4.13})$$

que es la ecuación de Nernst.

E^0 es el *potencial de reducción estándar* de para cada semielemento M^{n+}/M . Los potenciales de reducción estándar se encuentran tabulados para los distintos metales y otros semielementos no metálicos, en la *serie electroquímica de potenciales estándar de reducción*.

Los metales o semielementos con potenciales estándar de reducción positivos poseen poca tendencia a la corrosión y presentan un comportamiento noble o seminoble, con una gran tendencia a la reducción. Por el contrario, los metales activos como los alcalinos, alcalinotérreos y numerosos metales de transición (Fe, Ni, Al, etc.) poseen una gran tendencia a la oxidación, por lo que sus potenciales estándar de reducción son negativos. En cualquier caso, dichos potenciales estándar constituyen solamente una tendencia preliminar de cada semielemento, ya que sus potenciales, como se ha visto anteriormente, dependen de la concentración de las especies oxidadas a través de la ecuación de Nernst.

Puesto que la corrosión también tiene lugar en aleaciones metálicas, es frecuente utilizar como complemento a la serie electroquímica la *serie galvánica*, que indica la resistencia a la

corrosión de las distintas aleaciones en un determinado medio agresivo, como por ejemplo el agua de mar [5,6].

Cinética de la corrosión. Polarización. Diagramas de Evans. Factores que afectan a la velocidad de corrosión

Un aspecto muy importante de la corrosión electroquímica es la velocidad con la que ocurren los procesos de corrosión, ya que normalmente tiene lugar fuera del equilibrio. En particular, durante una reacción de corrosión circula de manera continua la corriente eléctrica, por lo que las consideraciones termodinámicas anteriormente realizadas, solamente constituyen una primera aproximación de las reacciones de oxidación-reducción.

Durante la reacción electroquímica de corrosión, los potenciales electródicos anódico y catódico se modifican como consecuencia de la circulación de corriente, dando lugar al fenómeno conocido como *polarización*.

La polarización es el cambio que tiene lugar en el potencial de un electrodo al cerrarse el circuito eléctrico del que forma parte. En general se debe a la variación de condiciones en la interfase metal-líquido y provoca adicionalmente una variación en las velocidades de las reacciones anódica y catódica.

Los mecanismos que originan la polarización pueden ser de tres tipos:

- Polarización de concentración o difusión: se debe a los cambios de concentración en las proximidades del electrodo durante el proceso de difusión de los iones hacia el electrodo, creándose una zona de agotamiento. Se calcula en función de la densidad de corriente límite i_L , del siguiente modo:

$$\eta_c = \frac{RT}{inF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (\text{Ec.4.14})$$

- Polarización de resistencia: tiene lugar por la modificación del equilibrio en presencia de una resistencia de valor elevado en el electrolito o electrodo. Su valor se calcula en función de dicha resistencia, R, y de la intensidad de corriente, I:

$$\eta_R = IR \quad (\text{Ec.4.15})$$

- Polarización de activación: está relacionada con la energía de activación que se necesita para que la reacción tenga lugar en un electrodo. En la mayoría de los procesos de corrosión la contribución mayor corresponde a este tipo. Según Tafel se relaciona con la densidad de corriente de intercambio, i_0 , según:

$$\eta_a = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{Ec.4.16})$$

siendo $\beta > 0$ para polarización anódica, y $\beta < 0$ para polarización catódica.

Dado que en el proceso de corrosión intervienen una reacción catódica y otra anódica, y como consecuencia de los cambios de potenciales electródicos debidos a la polarización, dichos potenciales dependen de la densidad de corriente.

El potencial catódico disminuye, ya que el cátodo se polariza catódicamente y el del ánodo aumenta por la polarización anódica, de modo que al trazar las curvas de polarización anódica y catódica se cortan en un punto, que es el correspondiente al *potencial mixto o potencial de corrosión* y a la *densidad de corriente corrosión*, que será proporcional a la *velocidad de corrosión*.

Cuando la polarización está controlada enteramente por activación, como suele ocurrir con la corrosión ácida de los metales activos, se pueden utilizar los *diagramas de Evans*, a partir de los cuales se obtienen E_{corr} (potencial de corrosión) e i_{corr} (densidad de corriente de corrosión) (Figura 4.2).

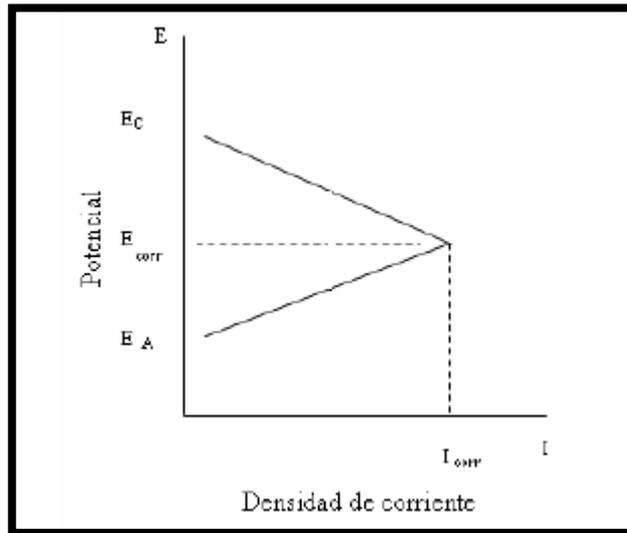


Figura 4.2 Diagrama de Evans

Los factores que afectan a la velocidad de corrosión son los siguientes:

A) Presencia de oxidantes más fuertes que el oxígeno

Cuando aparece disuelto un captador de electrones más fuerte que el oxígeno será el que fije los electrones procedentes de la reacción anódica, provocando que el potencial catódico sea mayor que para el oxígeno y por tanto, aumentando la velocidad de corrosión.

B) Influencia de la velocidad de desplazamiento del electrolito sobre la superficie metálica

Cuanto mayor sea la cantidad de oxígeno que llegue a las regiones fuente de electrones, mayor será la intensidad de corrosión y por tanto mayor será la velocidad de corrosión. De este modo, cualquier cambio en la solubilidad del oxígeno en el electrolito modificará la cantidad de oxígeno disuelto y la velocidad con que se llevan a cabo los fenómenos de su transporte. Dos de los factores más influyentes en la solubilidad del oxígeno son la temperatura y el contenido en sales del electrolito.

C) Acidez del medio

Al disminuir el pH del electrolito, la intensidad de corrosión, y en consecuencia la velocidad de corrosión, aumentan.

D) Presencia de aniones complejantes del catión

Cuando el ión metálico se compleja, la disminución de su concentración provoca una disminución del potencial anódico que aumenta la velocidad de corrosión.

E) Sobretensión para la descarga de hidrógeno

La descarga del hidrógeno sobre un metal requiere un sobrepotencial catódico, de modo que la presencia de metales que presentan menor sobretensión para la descarga del mismo, aumenta la velocidad de corrosión al elevar del potencial catódico.

F) Formación de pares galvánicos

Algunas aleaciones como el latón, bronce y otras de aluminio, contienen metales más nobles en su composición. La presencia de un metal más noble provoca la aparición de una pila galvánica en la que el metal menos noble se corroe a una velocidad mayor que la habitual, dada la presencia de un medio corrosivo. Dicha circunstancia da lugar a fenómenos como la desaleación selectiva (descincificación de latones, corrosión microestructural de aceros al carbono, aceros inoxidable y aluminio, etc.).

G) Pasivación

La pasividad es la propiedad que presentan algunos metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los que de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y disolverse con cierta velocidad a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Este fenómeno suele ser consecuencia de la formación de una capa fina y compacta de productos oxidados, adherente y muy poco porosa que prácticamente aísla el metal del medio [1,2,6,7,8].

4.1.3. Tipos de corrosión

La corrosión se puede clasificar atendiendo al medio que la produce (por ácidos, atmosférica, por suelos, etc.), al mecanismo o la morfología del ataque (uniforme, localizado, etc.) o a las condiciones físicas que la motivan (cavitación, corrientes vagabundas, etc.) [2,5,8].

Según el medio agresivo

- Corrosión ambiental: es la que produce mayor cantidad de daños en un material y en mayor intensidad. Está influenciada por la humedad, temperatura, impurezas y la naturaleza del metal.
- Corrosión por suelos: se trata de procesos de degradación observados en estructuras enterradas, y cuya intensidad depende de factores como la humedad, composición o pH.
- Corrosión por aguas: es de tipo electroquímica, por reacción entre el acero y cantidades elevadas de electrolito, que forma un óxido rojizo sobre la superficie.
- Corrosión microbiológica: es causada por los procesos biológicos y químicos que provocan los microorganismos adheridos a la superficie de los metales a través de biofilms.
- Corrosión por corrientes vagabundas: aparece por el efecto combinado de las condiciones naturales y la actuación humana, proveniente de vías férreas electrificadas, estaciones de alta y baja tensión, equipos de soldadura, etc.

Según la morfología del ataque

- Corrosión uniforme, homogénea o generalizada: se manifiesta en forma de agresión progresiva y a velocidad constante en el tiempo sobre toda la superficie expuesta, de manera que la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos.
- Corrosión galvánica o por contacto: aparece cuando dos elementos metálicos están unidos entre sí con continuidad eléctrica, en presencia de un electrolito, formando una pila.
- Corrosión por picadura: se localiza en zonas aisladas de la superficie. Es agresiva y peligrosa pues actúa en profundidad en pequeñas áreas, que no suelen superar los dos milímetros cuadrados, y se propagan hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan rápidamente.
- Corrosión selectiva o en placas: es un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, puesto que se produce un ataque localizado en determinadas zonas de la superficie metálica.

- Corrosión intergranular: el ataque se localiza en los límites de grano del metal, provocando una pérdida de coherencia entre los mismos y alterando las propiedades mecánicas del material.
- Corrosión en resquicio: se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general, en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión.

Según las condiciones físicas

- Corrosión bajo tensión: se da cuando una aleación está sometida a tensión mecánica de tracción y se encuentra en un medio agresivo. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión.
- Corrosión por fatiga: se debe a la acción conjunta de un medio corrosivo y una tensión cíclica, que pueden producir la fractura del material.
- Corrosión por erosión: se origina por el ataque de un fluido que contiene partículas sólidas capaces de causar un desgaste mecánico sobre la capa pasiva superficial de un metal.
- Corrosión por cavitación: tiene lugar por el paso a gran velocidad de un fluido sobre la superficie metálica por causas puramente fluido-dinámicas. Se crean áreas de baja presión generando burbujas en el fluido que explotan con rapidez dando ondas de choque, que destruyen la capa pasiva. Puede aparecer en bombas, turbinas, hélices y órganos en rotación o sometidos a vibración en un fluido.

4.1.4. Protección contra la corrosión

Un control eficaz de la corrosión radica en un buen diseño tanto de la forma de una pieza, como de su colocación o del material de construcción, teniendo en cuenta las condiciones que debe soportar y los ataques que puede sufrir con más probabilidad.

Sin embargo, el diseño está a veces limitado por factores económicos, de disponibilidad u otros, que hacen imprescindible proteger el material por algún medio [9].

Los distintos procedimientos para la protección contra la corrosión se clasifican en:

- Protección con revestimientos:
 - Revestimientos metálicos (electrolíticos e inmersión)
 - Revestimientos orgánicos
 - Revestimientos en forma de plancha
 - Pinturas
- Protección catódica
- Inhibidores de la corrosión

4.2. Aluminio

4.2.1. Corrosión del aluminio

El aluminio es un metal que presenta un comportamiento peculiar desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión.

El aluminio, de acuerdo con su diagrama de Pourbaix (Figura 4.3) posee una baja resistencia a la corrosión tanto en medios ácidos como alcalinos, encontrándose en el intervalo de pH neutro en estado de pasivación [10].

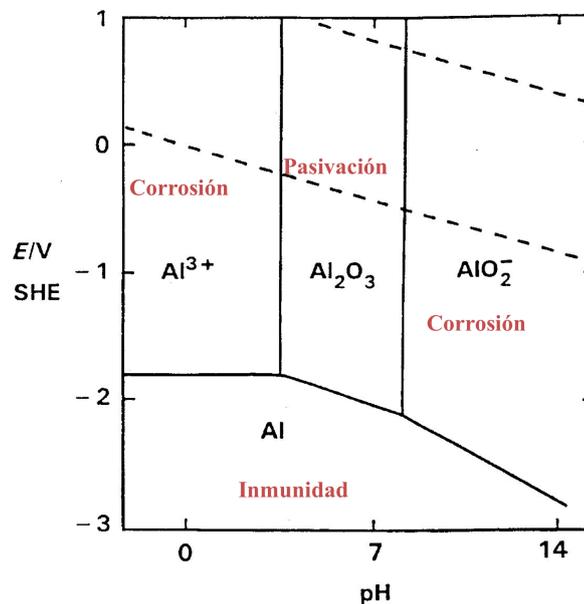


Figura 4.3 Diagrama de Pourbaix del Aluminio

Dada su gran afinidad por el oxígeno, se forman en contacto con el aire y de modo natural, densas capas de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) que protege ampliamente de la corrosión al metal subyacente. Esta protección contra la corrosión se pierde en contacto con ácidos y bases, ya que tanto unos como otros disuelven la capa de óxido. La capa pasiva que se forma espontáneamente suele tener un espesor comprendido entre 2-10 μm y no suele ser muy adherente, por lo que cualquier método que mejore la adherencia e integridad de esta capa mejora su protección frente a la corrosión. En la figura 4.4 se muestra un gráfico con la influencia del pH sobre la solubilidad de la película de óxido (según Shatalov) [11].

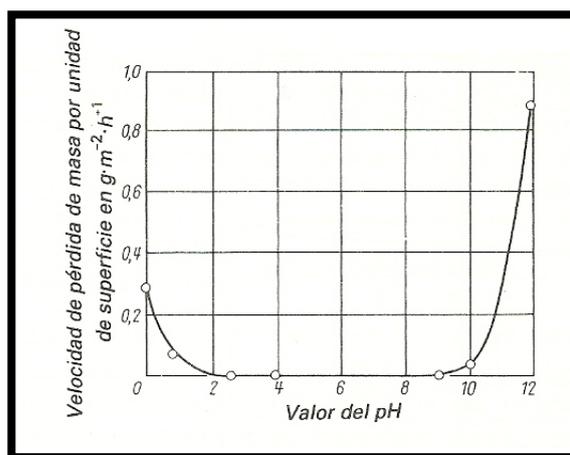


Figura 4.4 Influencia del pH sobre la solubilidad de la película de óxido de aluminio

Tal y como se observa en la Figura 4.4, la película de óxido que protege al aluminio es ampliamente insoluble para valores de pH situados entre 4,5 y 8,5. Es por esta razón que el ataque al metal se produce, preferentemente, fuera de estos valores de pH. Excepciones de esta regla general, son por ejemplo, el ácido nítrico concentrado ($\text{pH}=1$), el ácido acético concentrado y el hidróxido amónico ($\text{pH}=13$), los cuales atacan muy poco al aluminio.

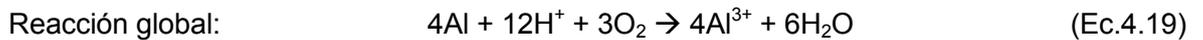
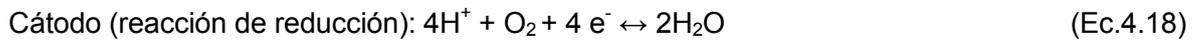
En general, el aluminio resiste bien la corrosión, aparte de en los tres ácidos mencionados, en los siguientes ácidos y medios: ácidos orgánicos, ácidos grasos, atmósferas no marinas, azufre y atmósferas sulfurosas. Sin embargo, la resistencia a la corrosión del aluminio en general, es baja en: atmósferas marinas, agua de mar, álcalis, mercurio y sus sales, aguas con iones de metales pesados, disolventes clorados, alcoholes a temperaturas elevadas, y ácidos fuertes como: ácido clorhídrico, bromhídrico, fluorhídrico y sulfúrico [12,13].

Cabe destacar que el comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a las pequeñas cantidades de impurezas en el metal. La capa de óxido que se forma en condiciones naturales en las aleaciones tiene una naturaleza heterogénea e irregular que

condiciona sus propiedades protectoras. La resistencia a la corrosión de los materiales de aluminio es, en general, tanto mejor cuanto más alto es su grado de pureza, es decir, cuanto menor sean los elementos de adición utilizados en los procesos de fabricación habituales.

En presencia de cloruros y elementos polivalentes esa capa pasiva no se puede reactivar, por lo que aparece un proceso autocatalítico que va penetrando en la capa pasiva cada vez más, y se corroe. Aunque la capa de óxido puede formarse en distintos tipos de ambientes, es posible controlar y mejorar la respuesta de estas capas superficiales haciéndolas crecer artificialmente por anodizado [11].

Las reacciones implicadas en el proceso de corrosión son:



Aleaciones del aluminio

Existen más de trescientas aleaciones de aluminio registradas y otras que están siendo desarrolladas, destinadas a nuevas aplicaciones o a sustituir a las existentes. Las aleaciones se agrupan en series diferentes designadas mediante un sistema de cuatro dígitos.

En la siguiente Tabla 4.1 se observa la designación de las distintas series en que se agrupan las diferentes aleaciones de aluminio según el aleante mayoritario de su composición.

Tabla 4.1 Aleaciones del aluminio

Designación	Elemento mayoritario aleación
1XXX	Aluminio 99%
2XXX	Cobre
3XXX	Manganeso
4XXX	Silicio
5XXX	Magnesio
6XXX	Magnesio y Silicio
7XXX	Zinc
8XXX	Otros elementos
9XXX	Serie poco usual

Por tanto, según la Tabla 4.1, el primer dígito de cada serie corresponde al elemento químico mayoritario presente en la aleación.

Los segundos dígitos que aparecen en cada aleación da una indicación del control de cada elemento químico presente en la aleación, conforme se indica a continuación.

En las series 1XXX, el dígito 0 (10XX) indica que no hay control, en cambio, el resto de numeración indica un control especial para cada elemento químico.

En las series 2XXX a 9XXX, cuando el segundo dígito es un 0, indica una aleación original. Si aparece una numeración de 1-9 (X1XX hasta X9XX), los números sugieren modificaciones controladas para cada elemento químico presente en la aleación.

Por último, el tercer y cuarto dígitos se tratan de anotaciones especiales. En el caso de la serie 1XXX, indica el porcentaje mínimo de aluminio sobre 99%, mientras que en el resto de series tan sólo son usados para identificar aleaciones diferentes (por ejemplo la aleación AA 1445 indica una aleación con el 99,45% de aluminio, con control especial de un elemento químico presente en la aleación) [14].

En este proyecto se trabajó con la aleación AA2024-T3, en la cual el segundo elemento en proporción es el cobre, que puede tener un porcentaje de hasta el 5%. La letra T seguida del correspondiente dígito especifica los diferentes tratamientos térmicos a los que se puede someter la aleación.

El aluminio puro y las aleaciones de aluminio no tratables térmicamente poseen una alta resistencia a la corrosión generalizada. En cambio, en las aleaciones tratables térmicamente, como son las series 6000, consideradas de media resistencia, y las series 2000 y 7000 de alta resistencia mecánica, la respuesta frente al fenómeno de la corrosión es menor. Por este motivo estas aleaciones se utilizan en aplicaciones aeronáuticas donde la resistencia a la corrosión es un aspecto secundario frente a la resistencia mecánica [11].

4.2.2. Tipos de corrosión en el aluminio

El aluminio, como se ha comentado anteriormente, forma de manera espontánea una capa de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3). Los principales agentes corrosivos destruyen esta capa protectora provocando la corrosión del metal subyacente.

Los tipos de corrosión más importantes que se dan en el aluminio son [11]:

- Corrosión uniforme: la superficie del aluminio se desgasta de manera homogénea por la acción de ácidos y de álcalis como el ácido clorhídrico, sosa cáustica, ácido fluorhídrico, etc.
- Corrosión por picaduras: la capa de pasivación se destruye de forma irregular por la acción de algunos agentes como los iones cloruro del agua de mar o de ambientes salinos. El resultado es la aparición de picaduras en la superficie del metal.
- Corrosión galvánica: tiene lugar cuando el aluminio se conecta a un metal o a una aleación más noble que él, como el cobre, aceros inoxidable, etc.
- Corrosión intergranular: en este tipo de corrosión se forman pilas galvánicas a nivel microestructural en los límites de grano de la estructura de la aleación. Este tipo de corrosión es, por tanto, una corrosión galvánica microestructural. La composición de la aleación con presencia de metales como el cobre, magnesio, hierro, etc., favorece este tipo de ataque.
- Corrosión filiforme y exfoliación: como consecuencia de la corrosión intergranular se puede producir la aparición de microestructuras filiformes visibles al microscopio, así como exfoliación del metal en las proximidades de las picaduras que se originan a nivel microscópico.

4.2.3. Tratamiento superficial del aluminio.

El aluminio, gracias a la formación de la capa de óxido, presenta una extraordinaria autoprotección en un dominio químicamente neutro, lo cual es suficiente para un gran número de aplicaciones. Sin embargo, son necesarias medidas adicionales para cumplir las múltiples exigencias que se imponen en la práctica a la superficies de aluminio. Entre ellas cabe destacar: aspecto decorativo (metálico, coloración), estable ante la corrosión (la primordial en este estudio) y resistencia al desgaste. Las superficies que cumplen estas propiedades, incluso en distintas combinaciones, se pueden conseguir mediante toda una serie de procedimientos de tratamientos superficiales.

Para la preparación superficial del aluminio se utilizan tratamientos de tipo mecánico y químico.

Tratamiento superficial mecánico

Existen diferentes sistemas para el decapado mecánico de superficies de metales. El tratamiento superficial mecánico, o sencillamente decapado mecánico, se utiliza para eliminar las discontinuidades superficiales, defectos locales y otras irregularidades de la superficie en el producto semielaborado y en las piezas coladas, así como también para dar mayor lisura y homogeneidad a la superficie. Representa con frecuencia una primera etapa para el tratamiento superficial químico que sigue a continuación, pero, en algunos casos, constituye también el tratamiento final. En el tratamiento superficial se deben tener en cuenta las características específicas del aluminio. El decapado mecánico del aluminio se realiza de manera semejante a otros metales.

El número de operaciones de trabajo que se requieren para un tratamiento superficial mecánico dependen del estado inicial de la superficie y del estado final que se desee. Los tratamientos superficiales mecánicos más destacados utilizan diferentes tipos de herramientas como discos (esmerilado y pulido), cepillos (esmerilado, cepillado) y chorreado abrasivo (con arena, partículas de aluminio o vidrio).

Tratamiento superficial químico

Los procedimientos para el tratamiento superficial químico, se diferencian de acuerdo con el fin que se persigue:

- Desengrasado ácido o básico.
- Tratamiento de ataque superficial (decapado químico, erosionado, abrillantado, etc.).

- Protección contra la corrosión y obtención de una base apta para adherencia (cromado, fosfatado) [11].

4.2.4. Composición de la aleación AA2024-T3

En este apartado se pasa a describir la composición de la aleación de la cual se estudiará su protección en este proyecto, la aleación AA2024-T3.

La aleación AA2024-T3 contiene como elemento secundario principal el cobre.

Las aleaciones de aluminio del tipo AA2024-T3 se utilizan en aplicaciones que requieren propiedades mecánicas mejoradas, como la dureza y una relación fuerza/peso elevada. Presentan una amplia aplicación en la industria aeronáutica, remaches, productos de ferretería y aplicaciones estructurales.

La aleación del estudio realizado presenta la composición indicada en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Composición química en porcentaje de la aleación AA2024-T3

%	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Zn	Ti	Zr + Bi	Otros	Al
Mínimo	3,80	1,20	0,30								
Máximo	4,90	1,80	0,90	0,50	0,50	0,10	0,25	0,15	0,20	0,15	Resto

Las aleaciones de la familia 2000 no tienen tan buena resistencia a la corrosión como otras y, en ciertas condiciones, pueden ser propensas a sufrir corrosión intergranular.

La letra T que acompaña a la denominación de la aleación de aluminio se emplea para las aleaciones que son tratables térmicamente, y se aplica a los productos que hayan sido sometidos a tratamientos térmicos de solubilización seguidos de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente y un envejecimiento, ya sea natural o artificial. Siempre se acompaña de dígitos para indicar, en términos generales, los tratamientos a los que ha sido sometido.

En el caso concreto de la denominación T3 se trata de los siguientes tratamientos: hipertemple, deformación en frío y envejecimiento natural.

Estos tratamientos térmicos se conocen también como de maduración, o de endurecimiento por precipitación.

El propósito del endurecimiento por precipitación es el de crear en la aleación una microestructura formada por una dispersión densa y fina de partículas en una matriz de metal deformable. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos que se oponen al movimiento de las dislocaciones durante la deformación. Al restringir el movimiento de las dislocaciones la aleación se fortalece, aumentando el límite elástico y la resistencia a la tracción. El Cu en particular mejora la respuesta frente a los esfuerzos de corrosión bajo tensión.

Las aleaciones de aluminio, tal y como se ha comentado anteriormente, son menos resistentes a la corrosión que el metal de pureza comercial. Es decir, la presencia de impurezas en las aleaciones de aluminio que dan lugar a la formación de precipitados y que aumentan la resistencia mecánica, alteran la pasividad de la aleación, disminuyendo la resistencia a la corrosión [15,16].

4.2.5. Corrosión de la aleación AA2024-T3

Tal y como se ha comentado, la microestructura heterogénea de las aleaciones favorece la corrosión. Los microconstituyentes suelen ser muy diferentes de la matriz atendiendo a la serie galvánica, y pueden actuar como ánodos o cátodos en una celda galvánica de dimensiones reducidas. En particular, las aleaciones Al-Cu y Al-Zn-Mg son las que presentan más tendencia para que los precipitados formen zonas catódicas locales que favorezcan el proceso anódico de pérdida de aluminio en la matriz.

En particular, las aleaciones de aluminio utilizadas como componentes estructurales en aeronaves, las aleaciones 2024 y 7075, son las que presentan más tendencia para que los precipitados formen zonas catódicas locales que favorezcan el proceso anódico de pérdida de aluminio en la matriz, es decir, son muy susceptibles de sufrir picaduras por corrosión en la superficie y en consecuencia presentar una elevada densidad de defectos superficiales propicios para el inicio de las grietas de fatiga. Las picaduras se producen por corrosión intergranular y pueden llegar a alcanzar distinta longitud dependiendo de las condiciones ambientales y del tiempo de exposición.

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión en disoluciones que contienen iones cloruro. Tal como se ha comentado anteriormente, las aleaciones más susceptibles son las de la familia 2000 debido a la presencia del cobre, por la formación de una aleación CuAl_2 .

En estos casos, aunque la extensión de la corrosión por pérdida del material puede no ser muy extensa, la presencia de las picaduras puede provocar un rápido aumento de pérdida de producto o bien, disminuir la integridad estructural de la aleación, favoreciendo la propagación de grietas.

En estas aleaciones con cobre se produce la corrosión intergranular por precipitación o formación en el límite de grano de fases más anódicas o catódicas que la matriz. De este modo se puede producir una corrosión selectiva en el borde de grano o bien en zonas adyacentes, mientras que el resto de la matriz permanece inalterado. Esta es una situación típica de las aleaciones con cobre.

Como resultado, la capa de alúmina natural crecida instantáneamente en las aleaciones de aluminio AA2024-T3 (Al-Cu) y AA7075-T6 (Al-Zn-Mg) no proporciona la adecuada protección frente a la corrosión debido a las impurezas que contienen en forma de precipitados.

Otro de los motivos que debilitan la capa anódica es la existencia de poros en la interfase, cuyo origen se encuentra en los precipitados intermetálicos de la matriz de aluminio. En el caso de que los precipitados sean catódicos es posible la disolución del material circundante, que puede terminar con el desprendimiento del precipitado. En el caso de que el intermetálico sea anódico, como ocurre con el compuesto CuAl_2 en las aleaciones Al-Cu, se producirá su disolución. El resultado en ambos casos será la existencia de cavidades con origen en la interfase, que penetran hacia la aleación y que facilitarán la entrada del óxido hacia el interior del material.

El ataque por picaduras de boca circular y sección semiesférica se puede justificar por la rotura de la capa pasiva en presencia de determinados iones (como por ejemplo, los iones cloruro) y un posterior desarrollo del ataque por aireación diferencial. El hecho de que estas picaduras sean poco profundas y con una distribución generalizada parece indicar una evolución de las superficies anódicas a catódicas durante el desarrollo del ataque.

En la actualidad, el tratamiento superficial más utilizado para prevenir la corrosión atmosférica en estructuras aeronáuticas es el anodizado, porque además de ser inhibidor de la corrosión, es de fácil aplicación, durabilidad y adherencia [15,16].

4.3. Protección contra la corrosión en el aluminio

En este último apartado referente al bloque de *Introducción a la corrosión*, se desarrollan las diferentes alternativas usadas para combatir la corrosión en el aluminio de un modo general y las alternativas utilizadas en la realización de este proyecto.

Capa de recubrimiento

Como capa protectora se entiende la capa formada a partir de los productos de reacción durante el proceso de corrosión, la cual recubre, más o menos de una manera regular, la superficie. De esta manera puede aminorarse la velocidad de corrosión. La capa protectora

solamente actúa como tal cuando se halla distribuida uniformemente y aminora de forma esencialmente la corrosión. Cuando la distribución de esta capa es irregular, pueden formarse nuevos elementos de corrosión.

Un ejemplo claro de capa de recubrimiento es la capa de óxido que se forma sobre la superficie del metal, que se origina a partir de los productos de reacción y cubre uniformemente la superficie.

Protección superficial

Con el fin de mejorar el comportamiento frente a la corrosión del aluminio se pueden utilizar las siguientes medidas de protección superficial: películas protectoras químicas por cromado y fosfatado, oxidación anódica, esmaltado, cauchutado o pintado.

Inhibidores

Otra vía para eliminar o disminuir la acción agresiva de diversas sustancias es la adición de inhibidores (retardadores del ataque o sustancias protectoras). La condición previa para su empleo es su compatibilidad con el medio agresivo. Los inhibidores pueden tomar parte tanto en la formación de películas protectoras como actuar de modo que retrasen o impidan reacciones de descomposición cuyos productos reactivos sean corrosivos.

Así, es conocida la acción anticorrosiva del silicato de potasa en disoluciones alcalinas, el uso del cual permite aminorar, por ejemplo, la acción de la disolución de sosa. Del mismo modo actúan los coloides (como cola vegetal o de huesos), goma arábica y agar-agar [11].

Anodizado

El anodizado es un procedimiento electrolítico en el que el metal actúa de ánodo en un circuito eléctrico adecuado, de manera que se oxida y el óxido resultante es protector.

El electrolito suministra O^{2-} , que reacciona con el metal dando lugar al óxido correspondiente, y en el cátodo se desprende H_2 .

El mecanismo de este procedimiento es complejo y sólo algunos aspectos son conocidos.



Cuando circulan 96490 Coulombs por el ánodo reacciona un equivalente del aluminio (8,99 g), pero no todo el aluminio pasa a óxido, la relación $Al_2O_3/2 Al$ tendría que ser 1,89 y sólo es 1,6.

Depende del electrolito: en presencia de ácido sulfúrico y al aumentar la temperatura, esta relación disminuye.

La relación disminuye en aleaciones de aluminio. Cuanto más baja sea la relación la capa tendrá más porosidad y menos resistencia a la abrasión. La capa no es sólo de óxido, sino que contiene, enlazado químicamente y absorbido, SO_4^{2-} y H_2O .

Se acostumbra a utilizar como electrolito H_2SO_4 12-25%, llegando a espesores de 2,5-3,0 μm .

Se pueden utilizar otros electrolitos: ácido crómico 3-10%, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácidos orgánicos sulfonatos, ácido bórico, citratos, tartratos, etc.

Algunas veces se realizan tratamientos posteriores, para convertir la capa en no absorbente o introducir materiales que cambien algunas de las propiedades.

Una de estas operaciones es el *sealing*:



Este proceso comporta una disolución del óxido y una precipitación en forma de hidróxido voluminoso que tapa los poros [1].

Recubrimientos orgánicos

Como recubrimientos orgánicos, destacan las pinturas anticorrosivas (imprimaciones) de tipo epoxi. Este tipo de pinturas están compuestas principalmente por una resina epoxi. Pueden ser monocomponentes (ausencia de un agente endurecedor) o bicomponentes (presencia de un agente endurecedor). En este proyecto se ha empleado una pintura epoxi comercial bicomponente.

Las resinas epoxi son compuestos sintéticos con diferentes grados de polimerización y peso molecular (en función de la variación del peso molecular el estado de la resina variará). Además del peso molecular, las propiedades que se obtendrán de una pintura compuesta por una resina epoxi dependerán también de su grado de reactividad y de la naturaleza del agente de curado o endurecedor que permitirá su polimerización. El proceso global de polimerización de una resina se conoce como curado de la pintura. Por último, destacar las ventajas de la utilización de las resinas epoxi: fácil aplicación, buena adhesión, elevada resistencia al agua, productos químicos e impacto, así como una elevada dureza superficial y tenacidad [9,17,18].

5. Materiales y métodos

En este apartado se detalla la información necesaria para la síntesis de las película silanizada modificadas y la preparación de la pintura epoxi empleadas, así como los aspectos de formulación con el conjunto de reactivos y disolventes necesarios. También se explican los procedimientos que aparecen en el desarrollo del proyecto, tales como los diferentes pre-tratamientos aplicados a las probetas antes de la aplicación de la película de silano y los métodos de aplicación (pintado) de las películas silanizadas y de la pintura epoxi. Por último, se especifican las diferentes técnicas empleadas para la caracterización fisicoquímica del silano empleado y el ensayo de corrosión al que se verán sometidas las probetas.

5.1. Materias primas

En la síntesis de la capa de silano modificado utilizado en el presente proyecto, en la preparación de la pintura epoxi y en la realización del decapado químico de las probetas de aluminio que se detallará más adelante, se utilizan una serie de disolventes y reactivos que se detallan a continuación.

Reactivos empleados en la síntesis de la capa de silano modificado

Se emplea: MEMO [$C_{10}H_{20}O_5Si$] (Referencia: 440159), BEGMP [$C_{12}H_{19}O_8P$] (Referencia: 496758), VTMS [$C_5H_{12}O_3Si$] (Referencia: 235768), TEOS [$C_8H_{20}O_4Si$] (Referencia: 759414) y DETAPO [$C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$] (Referencia: 36818-100ML-F). Todos ellos de la marca Sigma-Aldrich [19].

MEMO: *[3-(Methacryloyloxy)propyl] trimethoxysilane*

BEGMP: *Bis [2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate*

VTMS: *Vinyltrimethoxysilane*

TEOS: *Tetraethyl orthosilicate*

DETAPO: *Diethylenetriamine pentakis(methylphosphonic acid) solution*

En las siguientes figuras se aprecian las estructuras químicas de las diferentes moléculas detalladas anteriormente:

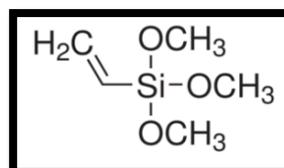
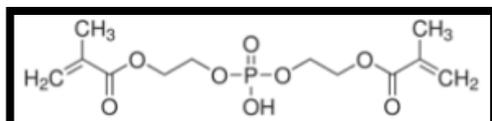
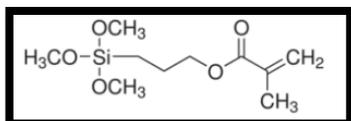


Figura 5.1 Molécula MEMO

Figura 5.2 Molécula BEGMP

Figura 5.3 Molécula VTMS

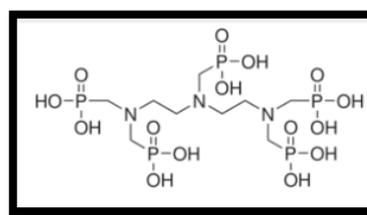
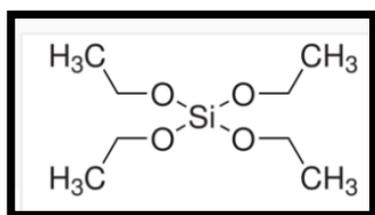


Figura 5.4 Molécula TEOS

Figura 5.5 Molécula DETAPO

Por último, en la síntesis de la capa de silano modificado también se utiliza etanol absoluto (PS, Panreac Química S.A.).

Preparación pintura epoxi

Para pintar las probetas de AA2024-T3 (con y sin recubrimiento de silano modificado) se ha empleado una pintura epoxi bicomponente comercial denominada Imprimación epoxi antioxidante 831 (Industrias Titán S.A.) y para reforzar los bordes de las probetas se ha empleado otra pintura epoxi bicomponente denominada Hempadur primer 15300/15302 (Pinturas Hempel S.A.).

Decapado químico

El producto utilizado para realizar el decapado químico de las probetas de aluminio ha sido un desengrasante ácido denominado Novaclean AL 86 LF (Referencia: UN 1805, Henkel Ibérica S.A.).

5.2. Pre-tratamiento superficial del AA2024-T3

Antes de la aplicación de la capa de silano modificado sintetizada y de la pintura epoxi sobre las probetas de la aleación, la superficie de las mismas debe ser sometida a un pre-tratamiento. Con este pre-tratamiento se pretende eliminar la grasa y otras sustancias que pueda presentar la aleación para, de esta manera, conseguir una mejor adherencia de la capa de silano o de la pintura epoxi con la superficie metálica.

En este estudio, se llevan a cabo dos tipos de pre-tratamiento: decapado mecánico y decapado químico. En total se trataron 29 probetas.

A continuación se detallan los procedimientos asociados al decapado mecánico y al decapado químico.

Decapado mecánico

Las probetas de AA2024-T3 son sometidas a un proceso de decapado mecánico o pulido para eliminar la grasa y cualquier otra sustancia que puedan presentar con el objetivo de mejorar la futura adherencia de la capa fina de silano modificado y de la pintura epoxi, así como reducir la rugosidad superficial de las mismas con respecto a la obtenida previamente mediante torneado. Este decapado mecánico se realiza en el Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB mediante una pulidora metalográfica *Presi Mecapol P 230* con grano abrasivo de Corindón de 800 (número adimensional, correspondiente a la escala Norton). El número de probetas de AA2024-T3 sometidas al decapado mecánico fue 12.

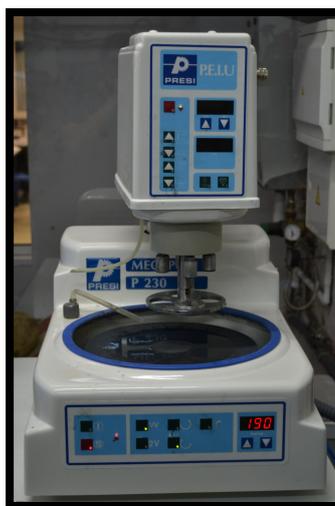


Figura 5.6 Pulidora metalográfica Presi Mecapol P 230

Decapado químico

El decapado químico se realiza con Novaclean, tal y como se ha comentado anteriormente. Las diferentes probetas serán lijadas con lijas de carburo de silicio de grano 320, 600 y 1200 (escala Norton) consecutivamente y limpiando con agua entre cada cambio de lija. Una vez finalizada la secuencia de lijado y antes de ser sumergidas en la disolución de Novaclean serán limpiadas con agua (una vez más) y con acetona. La secuencia a seguir será la siguiente:

Lija 320 + H₂O + Lija 600 + H₂O + Lija 1200 + H₂O + Acetona + Inmersión Novaclean AL
86 LF (1 minuto) + H₂O + secado

El número de probetas de AA2024-T3 sometidas al decapado químico será de un total de 17.

5.3. Medición de rugosidades

Se denomina rugosidad superficial al conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección donde los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminados.

Parámetros de rugosidad

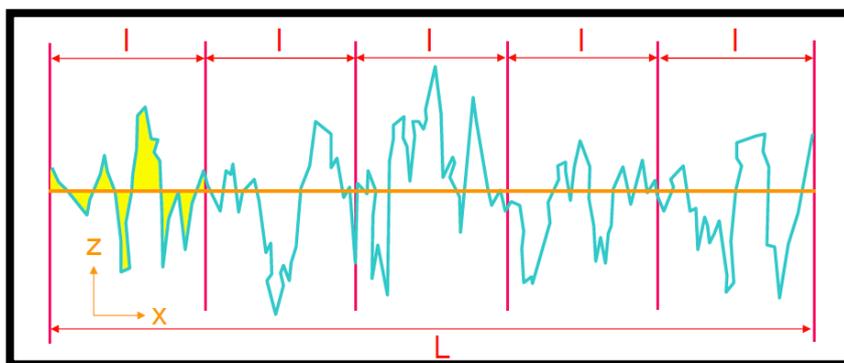


Figura 5.7 Perfil de rugosidad

R_a : es la rugosidad promedio. Es el parámetro más utilizado internacionalmente y sus unidades son micrómetros (μm).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (\text{Ec.5.1})$$

Donde $z(x)$ es la función que define el perfil de rugosidad y L es la longitud de evaluación.

R_q : es el parámetro media cuadrática y sus unidades son micrómetros (μm).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |z^2(x)| dx} \quad (\text{Ec.5.2})$$

R_t : distancia máxima entre pico y valle. Sus unidades son micrómetros (μm).

R_{sk} (skewness): es la medida de la simetría del perfil en torno a la línea media. Es un parámetro adimensional.

$$R_{sk} = \frac{1}{(R_q)^3} \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z^3(x) dx \right] \quad (\text{Ec.5.3})$$

R_{ku} (kurtosis): es la medida de lo afilado del perfil de la superficie. Es un parámetro adimensional.

$$R_{ku} = \frac{1}{(R_q)^4} \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z^4(x) dx \right] \quad (\text{Ec.5.4})$$

Curva de Abbott-Firestone. Norma UNE-EN ISO 13565-2:1996

La curva de porcentaje de material o de Abbott-Firestone representa la tasa de material del perfil en función de la altura de dicho perfil.

Puede interpretarse como la función de distribución acumulada de las ordenadas $Z(x)$ dentro de la longitud de evaluación.

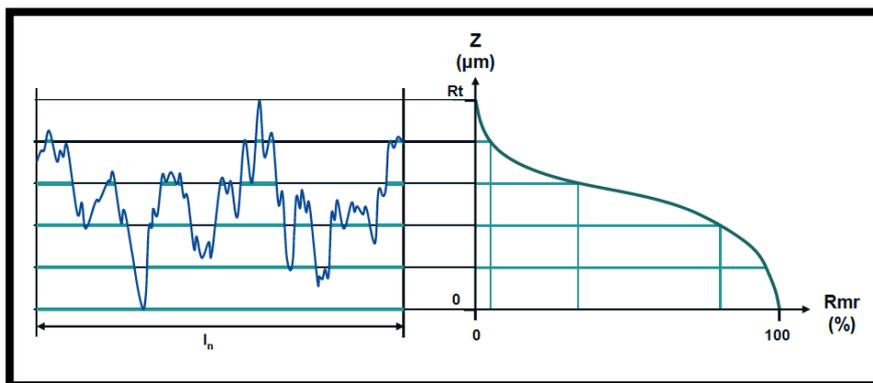


Figura 5.8 Curva de Abbott-Firestone

En la curva de Abbott-Firestone se definen tres parámetros de rugosidad: R_{pk} , R_k y R_{vk} . Los tres se miden en micrómetros.

R_{pk} (μm): altura de picos reducidos. Parte alta de la superficie que se desgasta cuando el motor comienza a funcionar.

R_k (μm): profundidad de rugosidad de núcleo. Superficie de larga vida de trabajo que influirá en el rendimiento y vida del cilindro.

R_{vk} (μm): profundidad de valles reducidos. Capacidad de retención de aceite en los valles [20].

Relación entre rugosidad y adhesión. Modelo mecánico de adhesión

Es la primera y la más antigua de las teorías de adhesión. Considera que la adhesión se debe al anclaje del adhesivo en los poros y rugosidades superficiales del sustrato (Figura 5.9). Los aspectos que favorecen la adhesión son:

- a) Aumento de la superficie del sustrato debido a la creación de rugosidades.
- b) Penetración del adhesivo en las rugosidades del sustrato.

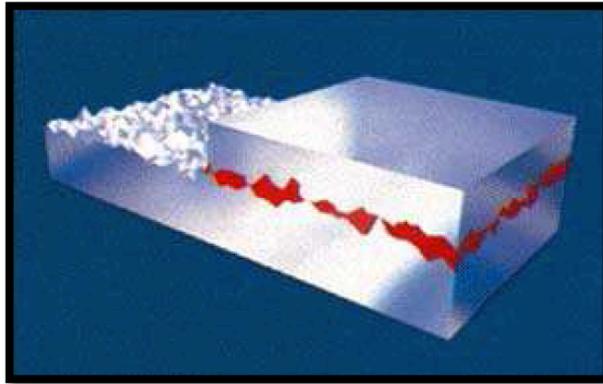


Figura 5.9 Modelo de adhesión mecánica

Este modelo explica la adhesión de materiales porosos como la madera, tejidos, fibras textiles o papel. Algunas de las uniones adhesivas que se justifican mediante el modelo mecánico son las siguientes:

- a) Metalizado de plásticos. Los plásticos no tienen afinidad por los metales. La creación de heterogeneidades en la superficie del plástico favorece el anclaje del recubrimiento metálico.
- b) Tratamiento de metales por abrasión mecánica (uniones estructurales de metales y aleaciones metálicas). Se realiza antes de aplicar tratamientos químicos, produciendo los siguientes efectos:
 - Creación de una topografía superficial adecuada.
 - Eliminación de sustancias antiadherentes de la superficie como contaminantes o grasas.
 - Incremento de la superficie de unión del adhesivo con el metal.

El modelo de adhesión mecánica es de gran importancia. En algunas uniones adhesivas, la adhesión que se obtiene mediante tratamientos químicos es similar a la que producen los tratamientos mecánicos.

Se deben distinguir dos topografías diferentes en la superficie:

- a) Los poros. Se crean fundamentalmente mediante un tratamiento con chorro de arena. El efecto que se produce es un incremento de la superficie de contacto con el adhesivo (Figura 5.10).
- b) Las hendiduras. Generan una adhesión inferior que los poros, pero mejoran en mayor medida el mojado de la superficie (Figura 5.10) [21,22,23,24,25].

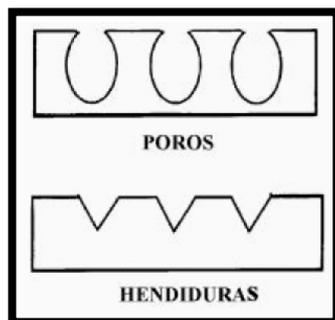


Figura 5.10 Diferentes topografías creadas en las superficies de sustratos mediante abrasión mecánica

Para obtener los parámetros necesarios para el estudio de rugosidad de las superficies de las probetas tratadas con decapado químico y decapado mecánico (sin adición de capa de silano de la PARTE B) se utiliza el rugosímetro Taylor-Hobson Talysurf series 2 (Figura 5.11) del Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB. Gracias a este equipo se obtuvieron diversos parámetros que permiten estudiar la rugosidad de las superficies de las probetas discoidales de AA2024-T3 una vez aplicado el decapado mecánico o químico.



Figura 5.11 Rugosímetro Taylor-Hobson Talysurf series 2

Se estudiaron dos probetas discoidales decapadas mecánicamente con Corindón 800 y una decapada químicamente con Novaclean AL 86 LF. La nomenclatura de estas probetas es la siguiente: 800-1, 800-2 y Novaclean.

5.4. Síntesis, aplicación y curado de la capa fina de silanos modificados

La utilización de silanos como recubrimientos para aplicaciones en forma de película delgada tiene su origen en diferentes publicaciones científicas. En algunas de ellas se describe el procedimiento de síntesis, caracterización fisicoquímica, aplicación en forma de película sobre superficies de aluminio y su posterior evaluación de la protección contra la corrosión [26-31].

En otros trabajos se detallan otros procedimientos de protección en el aluminio basados en tratamientos superficiales, inhibidores, etc [32-38].

En la realización de este proyecto se han sintetizado dos tipos de capas de silanos modificados, que se corresponden con la Parte A y Parte B del presente trabajo.

La **PARTE A** consiste en la síntesis de una capa de silano a partir de una mezcla etanol-agua, MEMO y BEGMP.

La **PARTE B** consiste en la síntesis de una capa de silano a partir de etanol, agua, VTMS, TEOS y DETAPO.

A continuación se describen los procedimientos de síntesis, aplicación y curado de los dos tipos de capas de silanos modificados obtenidas en este proyecto.

PARTE A

1r Ensayo preliminar

Como fase previa al establecimiento de las condiciones óptimas de preparación y aplicación de la capa de silano, se llevaron a cabo una serie de ensayos preliminares sobre la base de la experiencia previa existente en este tipo de recubrimientos [26].

Se sintetizó por primera vez la capa de silano a partir de la mezcla agua desionizada-etanol, MEMO y BEGMP:

1. Se preparó una mezcla agua desionizada-etanol con una razón molar de 15 mmol-10 mmol en un vaso de precipitados. Se calcularon los gramos correspondientes a cada componente de la mezcla y se añadieron con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose posteriormente en una balanza electrónica.

$$15\text{mmolH}_2\text{O} \cdot \frac{1\text{molH}_2\text{O}}{1000\text{mmolH}_2\text{O}} \cdot \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} = 0,27\text{gH}_2\text{O}$$

$$10\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1000\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{46\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,46\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}$$

2. Se añadieron los gramos correspondientes a 5 mmol de MEMO a la mezcla agua desionizada-etanol preparada, con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica para de esta manera, producir la hidrólisis del silano MEMO.

$$5\text{mmolMEMO}[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}] \cdot \frac{1\text{molC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}}{1000\text{mmolC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}} \cdot \frac{248,35\text{gC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}}{1\text{molC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}} = 1,24\text{gC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$$

Una vez añadida la cantidad de MEMO correspondiente, se mantuvo en agitación durante seis horas a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador mecánico.

3. Una vez pasadas las seis horas, se agregaron a la mezcla de agua desionizada-etanol y MEMO los gramos de BEGMP correspondientes a 2,5 mmol con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$5\text{mmolBEGMP}[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}] \cdot \frac{1\text{molC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}}{1000\text{mmolC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}} \cdot \frac{322,25\text{gC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}}{1\text{molC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}} = 1,61\text{gC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}$$

4. Una vez sintetizada la mezcla, se procedió al curado en una placa de Petri que se introdujo en la estufa a la temperatura de 80°C durante dos horas.

2º Ensayo preliminar

Posteriormente se realizaron tres pruebas con diferentes razones molares de MEMO-BEGMP tal y como se muestra en la Tabla 5.1. En este ensayo se utilizaron probetas de aleación de AA2024-T3 distinta geometría a las del ensayo definitivo (PARTE A), cuya geometría es rectangular de dimensiones 50x20x3 mm (Figura 5.12) [26].

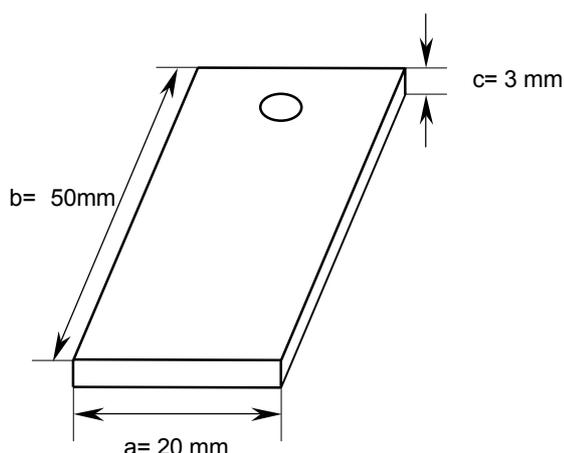


Figura 5.12 Dimensiones de las probetas de AA2024-T3 rectangulares utilizadas

Tabla 5.1 Pruebas correspondientes al 2º Ensayo preliminar PARTE A

Prueba	Razón molar MEMO-BEGMP	Razón molar H ₂ O-Etanol
1	2-1 (20mmol-10mmol)	30mmol-20mmol
2	1-1 (10mmol-10mmol)	30mmol-20mmol
3	1-2 (10mmol-20mmol)	30mmol-20mmol

La secuencia fue la siguiente:

1. Para cada una de las pruebas 1, 2 y 3 se preparó una mezcla agua desionizada etanol con una razón molar de 30 mmol-20 mmol en sendos vasos de precipitados. Se calcularon los gramos correspondientes de cada componente de la mezcla, se añadieron con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$30\text{mmolH}_2\text{O} \cdot \frac{1\text{molH}_2\text{O}}{1000\text{mmolH}_2\text{O}} \cdot \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} = 0,54\text{gH}_2\text{O}$$

$$20\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1000\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{46\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,92\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}$$

2. Se añadieron los gramos correspondientes a 20 o 10 mmol de MEMO (según se tratara de la prueba 1, 2 o 3) a la mezcla agua desionizada-etanol preparada con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica para de esta manera, producir la hidrólisis del silano MEMO.

$$20\text{mmolMEMO}[C_{10}H_{20}O_5Si] \cdot \frac{1\text{mol}C_{10}H_{20}O_5Si}{1000\text{mmol}C_{10}H_{20}O_5Si} \cdot \frac{248,35\text{g}C_{10}H_{20}O_5Si}{1\text{mol}C_{10}H_{20}O_5Si} = 4,97\text{g}C_{10}H_{20}O_5Si$$

$$10\text{mmolMEMO}[C_{10}H_{20}O_5Si] \cdot \frac{1\text{mol}C_{10}H_{20}O_5Si}{1000\text{mmol}C_{10}H_{20}O_5Si} \cdot \frac{248,35\text{g}C_{10}H_{20}O_5Si}{1\text{mol}C_{10}H_{20}O_5Si} = 2,48\text{g}C_{10}H_{20}O_5Si$$

Una vez añadidas las cantidades de MEMO correspondientes de cada prueba, se mantuvieron en agitación durante seis horas a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador mecánico.

3. Una vez transcurridas las seis horas, se agregaron a la mezcla de agua desionizada-etanol y MEMO los gramos de BEGMP correspondientes a 10 mmol y 20 mmol de BEGMP (según se tratara de la prueba 1, 2 o 3) con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$10\text{mmolBEGMP}[C_{12}H_{19}O_8P] \cdot \frac{1\text{mol}C_{12}H_{19}O_8P}{1000\text{mmol}C_{12}H_{19}O_8P} \cdot \frac{322,25\text{g}C_{12}H_{19}O_8P}{1\text{mol}C_{12}H_{19}O_8P} = 3,22\text{g}C_{12}H_{19}O_8P$$

$$20\text{mmolBEGMP}[C_{12}H_{19}O_8P] \cdot \frac{1\text{mol}C_{12}H_{19}O_8P}{1000\text{mmol}C_{12}H_{19}O_8P} \cdot \frac{322,25\text{g}C_{12}H_{19}O_8P}{1\text{mol}C_{12}H_{19}O_8P} = 6,45\text{g}C_{12}H_{19}O_8P$$

Finalizadas estas adiciones de BEGMP, se dejaron agitando durante una hora al baño María a una temperatura de entre 60-70°C con la ayuda de un agitador mecánico.

4. Se pipetearon 2 mL de cada una de las tres muestras y se añadieron 8 mL de etanol con la ayuda de una pipeta de 10 mL (dilución al 20%). Dicha mezcla se mantuvo en agitación durante 5 minutos.
5. Una vez sintetizadas las diferentes capas de silano para cada una de las pruebas mencionadas, se procedió al pintado de una parte de las tres probetas de aleación AA2024-T3 rectangulares sumergiéndolas durante cinco minutos en cada uno de los vasos de precipitados que contenía la mezcla resultante.

6. Acto seguido se colgaron las tres probetas en barras metálicas horizontales utilizando los correspondientes soportes y con la ayuda de hilos de nylon. Dichas probetas se dejaron secando en la campana extractora durante 24 horas.
7. Por último, una vez secas, se depositaron en placas de Petri y se introdujeron en la estufa a la temperatura de 120°C durante dos horas para conseguir el correspondiente curado.
8. La nomenclatura utilizada para estas probetas es la siguiente: MEMO_BEGMP 2:1, MEMO_BEGMP 1:1 y MEMO_BEGMP 1:2.

Ensayo definitivo

Con el fin de disponer de una cantidad suficiente de mezcla, y teniendo como referencia el 2º Ensayo preliminar PARTE A, se triplicaron las cantidades molares de los reactivos y disolventes manteniendo la misma razón molar [26].

En este ensayo se utilizaron probetas de aleación AA2024-T3 de geometría discoidal de dimensiones $D=4\text{ cm}$ y espesor $d=1\text{ cm}$ (Figura 5.13). La obtención de estas probetas de geometría discoidal se consiguió gracias al corte de la barra de la aleación con una sierra y su posterior mecanizado en torno en el Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB.

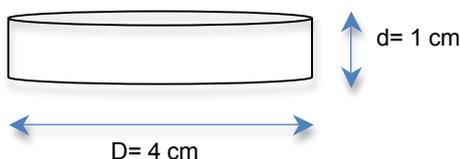


Figura 5.13 Dimensiones de las probetas de AA2024-T3 discoidales utilizadas

1. Se preparó una mezcla agua desionizada-etanol con una razón molar de 90 mmol-60 mmol en un vaso de precipitados. Se calcularon los gramos correspondientes de cada componente de la mezcla y se añadieron con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$90\text{mmolH}_2\text{O} \cdot \frac{1\text{molH}_2\text{O}}{1000\text{mmolH}_2\text{O}} \cdot \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} = 1,62\text{gH}_2\text{O}$$

$$60\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1000\text{mmolC}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{46\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,76\text{gC}_2\text{H}_5\text{OH}$$

- Se añadieron los gramos correspondientes a 30 mmol de MEMO a la mezcla agua desionizada-etanol preparada con la ayuda de una pipeta, pesándose en una balanza electrónica para de esta manera, producir la hidrólisis del silano MEMO.

$$30\text{mmolMEMO}[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}] \cdot \frac{1\text{molC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}}{1000\text{mmolC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}} \cdot \frac{248,35\text{gC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}}{1\text{molC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}} = 7,45\text{gC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$$

Una vez añadida la cantidad de MEMO, se mantuvo en agitación durante seis horas a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador mecánico.

- Una vez pasadas las seis horas, se agregaron a la mezcla de agua desionizada-etanol y MEMO los gramos de BEGMP correspondientes a 30 mmol de BEGMP con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$30\text{mmolBEGMP}[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}] \cdot \frac{1\text{molC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}}{1000\text{mmolC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}} \cdot \frac{322,25\text{gC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}}{1\text{molC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}} = 9,67\text{gC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}$$

Finalizada esta adición del BEGMP, se dejó agitando durante una hora al baño María a una temperatura de entre 60-70°C con la ayuda de un agitador mecánico.

- Se obtuvieron 20 mL de muestra y se diluyeron con 10 mL de etanol (dilución al 67%) manteniéndola en agitación durante cinco minutos.
- Una vez sintetizada la capa de silano de la Parte A, se procedió al pintado de siete probetas de AA2024-T3 de geometría discoidal (estas probetas fueron sometidas a decapado químico descrito anteriormente en el apartado 5.2.) mediante inmersión durante cinco minutos en el vaso de precipitados que contiene la mezcla resultante.
- Acto seguido se colgaron las siete probetas en barras metálicas horizontales utilizando los correspondientes soportes y con la ayuda de hilos de nylon. Dichas probetas se dejaron secando en la campana extractora durante 24 horas.
- Por último, una vez secas, se depositaron en placas de Petri en posición vertical y se introdujeron en la estufa a la temperatura de 120°C durante dos horas para conseguir su correspondiente curado.

8. La nomenclatura utilizada para estas probetas es la siguiente: MEMO_BEGMP 1:1_1, MEMO_BEGMP 1:1_2, MEMO_BEGMP 1:1_3, MEMO_BEGMP 1:1_4, MEMO_BEGMP 1:1_5, MEMO_BEGMP 1:1_6, MEMO_BEGMP 1:1_7.

PARTE B

Como se explicará en el apartado de *Resultados y discusión*, la aparición de algunas limitaciones durante el proceso de aplicación de la mezcla preparada en la PARTE A indujo a sintetizar un nuevo derivado con una metodología similar a la de la PARTE A. A continuación se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo en la PARTE B, donde también se utilizaron probetas de aleación AA2024-T3 de geometría discoidal [27,28].

1. Se preparó una mezcla con 50 mL de etanol, 46 mL de agua desionizada, 3 mL de VTMS, 1 mL de TEOS con la ayuda de pipetas de 50 mL, 5 mL y 1 mL en un vaso de precipitados.
2. Se añadieron 2,2 mg de DETAPO (correspondientes a una concentración de $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ con la ayuda de una pipeta Pasteur, pesándose en una balanza electrónica.

$$3,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol DETAPO}[\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5]}{\text{L}} \cdot \frac{573,20 \text{ g C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5}{1 \text{ mol C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,0022 \text{ g C}_9\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_5$$

3. Se agitó la mezcla resultante durante una hora a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador mecánico y posteriormente se dejó reposar durante tres días.
4. Una vez sintetizada la capa de silano, se procedió al pintado de diecinueve probetas discoidales de AA2024-T3 (siete de las cuales fueron sometidas previamente a decapado químico y las doce restantes a decapado mecánico, descritos anteriormente en el apartado 5.2.) mediante inmersión durante treinta minutos en el vaso de precipitados que contiene la mezcla resultante.
5. Inmediatamente después se depositaron verticalmente en placas de Petri y se introdujeron en la estufa a la temperatura de 110°C durante una hora para conseguir su correspondiente curado.

6. La nomenclatura utilizada para estas probetas es la siguiente: El 1-N-1, El 1-N-2, El 1-N-3, El 1-N-4, El 1-N-5, El 1-N-6, El 1-N-7, (sometidas previamente a decapado químico, ambas caras) El 1-C-1, El 1-C-2, El 1-C-3, El 1-C-4, El 1-C-5, El 1-C-6, El 1-C-7, El 1-C-8, El 1-C-9, El 1-C-10, El 1-C-11, El 1-C-12 (sometidas previamente a decapado mecánico, únicamente una de las dos caras).

5.5. Preparación y aplicación de la pintura epoxi comercial

A continuación se describe el procedimiento para la preparación de la pintura epoxi empleada como capa externa de impermeabilización de la capa de silano depositada. Esta pintura epoxi se utilizó únicamente en las probetas discoidales correspondientes a la Parte B, las cuales se sometieron posteriormente a ensayos acelerados de corrosión.

La pintura utilizada es una imprimación epoxi-poliamida de dos componentes que contiene además pigmentos inhibidores de la corrosión no tóxicos. Posee elevadas prestaciones anticorrosivas, de dureza, tenacidad y adherencia sobre diversas superficies.

La proporción de Base-Endurecedor (en volumen) para la obtención el film epoxi, de acuerdo con las instrucciones del fabricante, es 4-1.

Con la ayuda de jeringuillas desechables, se midieron 40 mL de base y se mezclaron con 10 mL de endurecedor en un recipiente de polietileno a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante unos 20 minutos aproximadamente manualmente con la ayuda de una varilla de vidrio, para homogeneizar la mezcla y proporcionarle la textura idónea para su posterior aplicación.

Una vez preparada la pintura epoxi las probetas discoidales de la aleación AA2024-T3 se pintaron por el procedimiento de inmersión. Esta inmersión se caracteriza por la introducción de las probetas de AA2024-T3 suspendidas de un hilo de nylon esmeradamente en el recipiente que contiene la pintura, asegurando que toda la superficie de la aleación queda recubierta de una forma homogénea y con un espesor adecuado. Se debe intentar mecanizar lo máximo posible este proceso de pintado para obtener probetas con espesores de pintura lo más similares posibles entre ellas y poder comparar de esta manera, con posterioridad, el grado de protección alcanzado en cada una de ellas.

Después de aplicar la capa de pintura se dejaron secar las probetas a temperatura ambiente en la campana extractora durante 48 horas para asegurar el completo curado de los recubrimientos. Pasado este tiempo, se aplicó la pintura comercial Hempadur primer 15300/15302 para la protección de los bordes de las probetas con la ayuda de un pincel. Esta pintura se aplica para evitar el ataque de la corrosión en zonas conflictivas y vulnerables a la misma, fundamentalmente los bordes y orificios de las probetas.

En total se aplicó la capa de silano de la PARTE B sobre diecinueve probetas y se seleccionaron para ser pintadas con la pintura epoxi cuatro de las siete probetas tratadas previamente mediante decapado químico y las doce tratadas previamente mediante decapado mecánico. Además, como probetas de control (denominadas “blanco”), se pintaron tres probetas más tratadas previamente mediante decapado químico (ambas caras) pero sin presencia de capa de silano de la PARTE B.

La nomenclatura de las probetas seleccionadas es la siguiente:

EI 1-N-1, EI 1-N-2, EI 1-N-3, EI 1-N-4 (sometidas previamente a decapado químico + capa de silano PARTE B).

EI 1-C-1, EI 1-C-2, EI 1-C-3, EI 1-C-4, EI 1-C-5, EI 1-C-6, EI 1-C-7, EI 1-C-8, EI 1-C-9, EI 1-C-10, EI 1-C-11, EI 1-C-12 (sometidas previamente a decapado mecánico + capa de silano PARTE B).

EI 0-N-1, EI 0-N-2, EI-0-N-3 (sometidas previamente a decapado químico y sin presencia de capa de silano PARTE B).

5.6. Medición de espesores

Después de aplicar la pintura epoxi sobre las probetas en las que previamente había sido depositada la capa de silano, se midieron los espesores de las capas de pintura epoxi con la ayuda del equipo *Mega-Check Pocket*, de Neurtek S.A. (Figura 5.14).

Previamente a la medición de los espesores, es necesario calibrar el equipo (en este caso en base no férrica, NFE) utilizando las galgas que se suministran en el mismo.



Figura 5.14 Medidor de espesores

El espesor del recubrimiento de pintura se determinó para ambas caras de todas las probetas citadas en el apartado 5.4. Los espesores de las capas de silano fueron determinados por microscopia electrónica de barrido, debido a que son valores muy bajos e inviábiles para poder medir con el medidor *Mega-Check Pocket*.

5.7. Caracterización fisicoquímica

En el siguiente apartado se detallan las técnicas que fueron utilizadas para la caracterización fisicoquímica de las capas finas de silano modificados sintetizadas en los procedimientos descritos en el apartado 5.3. Las técnicas empleadas fueron: espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. En sistemas orgánicos, se utiliza como técnica analítica cuantitativa y cualitativa. La aplicación analítica de esta técnica en el campo de la Química Orgánica y Fisicoquímica de Polímeros se centra fundamentalmente en aspectos cualitativos de identificación. Sin embargo, existen aplicaciones cuantitativas como la determinación de composiciones de copolímeros, grado de ramificación en polímeros y estudio de las interacciones específicas en mezclas de polímeros.

El espectro infrarrojo de una sustancia orgánica es característico de ella y se pueden detectar en el mismo variaciones pronunciadas cuando la sustancia está contaminada con cantidades apreciables de impurezas de otras especies o de compuestos isómeros.

En consecuencia, la técnica de espectroscopia infrarroja resulta útil para la comprobación de la identidad de materias primas en preparaciones orgánicas a gran escala y para el control de procesos de producción continuos [39].

Para la aplicación de esta técnica en este estudio, se utilizaron dos equipos distintos, uno perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB y otro correspondiente al CRnE de la UPC, que se describen a continuación.

El equipo utilizado en el Departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB es un espectrofotómetro modelo Jasco FTIR-4100 (Figura 5.15). Este equipo está formado por un accesorio de control térmico y un dispositivo de cristal de diamante (*Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-TeknoKroma*) para registrar los espectros por reflexión en el caso de muestras translúcidas y opacas.



Figura 5.15 Espectrofotómetro modelo Jasco FTIR-4100 y accesorio ATR

El equipo correspondiente al CRnE es un espectrofotómetro modelo Nicolet 6700 FT-IR equipado con un accesorio Smart SAGA (*Specular Aperture Grazing Angle*) y con software Omnic (Figura 5.16). Los espectros que realiza son registrados con un ángulo de incidencia de 80° respecto de la superficie normal con una resolución de 8 cm^{-1} (un total de 120 scans) usando una aleación de aluminio pulido como referencia.



Figura 5.16 Espectrofotómetro modelo Nicolet 6700 FT-IR y accesorio Smart SAGA

Con la ayuda de ambas técnicas se estudiaron los procesos de curado y la composición final de los dos tipos de capas finas de silano modificados sintetizadas y curadas sobre las probetas, ensayos preliminares 1. 2 y ensayo definitivo correspondientes a la PARTE A y PARTE B, así como de sus productos de partida como. Las caracterizaciones correspondientes a la PARTE B, únicamente se realizaron sobre las probetas tratadas previamente con decapado químico.

El espectrofotómetro modelo JASCO FTIR-4100 se empleó para analizar los materiales de partida para la preparación de los filmes de silano modificados y para averiguar el correcto

curado de las capas de silano sometidas a tratamiento térmico en la estufa, en forma de filmes depositados sobre placas de Petri o sobre teflón.

Los espectros de infrarrojo obtenidos con el espectrofotómetro modelo Jasco FTIR-4100 corresponden a:

- 1r Ensayo preliminar PARTE A: IR de MEMO monómero, IR de BEGMP monómero, IR de MEMO hidrolizado e IR de mezcla de silano (MEMO+BEGMP) sintetizado curado a 80°C durante dos horas.
- PARTE B: IR de VTMS monómero, TEOS monómero, TEOS hidrolizado y DETAPO monómero.

El espectrofotómetro modelo Nicolet 6700 se empleó únicamente en el caso de los films adheridos directamente sobre la superficie de las probetas de aluminio, tras el proceso de curado. Debido a que el accesorio SAGA permite la evaluación de las bandas de absorción de filmes muy delgados (inferior a 1 mica) adheridos sobre las superficies reflectantes.

Los espectros de infrarrojo obtenidos con el espectrofotómetro modelo Nicolet 6700 FT-IR fueron:

- 2º Ensayo preliminar PARTE A: MEMO_BEGMP 2:1, MEMO_BEGMP 1:1 y MEMO_BEGMP 1:2.
- Ensayo definitivo PARTE A: IR de dos de las siete probetas pintadas con capa fina de silano modificado sintetizada en la PARTE A (sometidas previamente a decapado químico), MEMO_BEGMP 1:1.
- PARTE B: IR de las tres probetas restantes de las siete con capa fina de silano modificado sintetizada en la PARTE B (sometidas previamente a decapado químico), EI 1-N-5, EI 1-N-6 y EI 1-N-7.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las técnicas termoanalíticas han sido ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales polímeros. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. Las técnicas del análisis térmico son muy amplias ya que no hay restricción en la propiedad que se mide puesto que, prácticamente, todas varían con la temperatura.

En la siguiente Tabla 5.2 se recogen las más importantes. En este proyecto se emplearon únicamente las técnicas de DSC y TGA. [40].

Tabla 5.2 Técnicas termoanalíticas más importantes

Técnica	Abreviatura	Propiedad
Termogravimetría	TGA	Masa
Análisis Térmico Diferencial	DTA	Temperatura
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Entalpia
Análisis Termomecánico	TMA	Propiedades Mecánicas
Análisis Termomecánico Dinámico	DMTA	Propiedades Mecánicas
Relajación Dieléctrica	DETA	Constante dieléctrica

Mediante estas técnicas pueden estudiarse, en primer lugar, transiciones físicas: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), transiciones entre fases cristalinas, entre otras.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que mide los cambios de energía que experimenta la muestra con la temperatura, de ahí su enorme versatilidad, ya que todos los cambios químicos o físicos, que puede sufrir un polímero, van acompañados de cambios energéticos.

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se mide, directamente, el flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en la referencia utilizada (de capacidad calorífica similar), de forma independiente. Un calorímetro de DSC consta de dos celdas que contienen la muestra y la referencia, respectivamente, equipadas con termopares para la medida de la temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas celdas a la misma temperatura $T_p(t)$. Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_R y T_M), se miden y comparan, continuamente, con el valor programado $T_p(t)$ [40].

La utilización de esta técnica en este proyecto se materializó con un calorímetro diferencial de barrido modelo Q100 de TA Instruments (Figura 5.17) del Departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB, equipado con un sistema de refrigeración RCS que opera entre unas temperaturas de -90°C hasta 200°C . Las celdas se purgan continuamente con un flujo de nitrógeno seco. El peso de muestra necesario es de aproximadamente 5 mg. La calibración se lleva a cabo con Indio.



Figura 5.17 Calorímetro diferencial de barrido modelo Q100

Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron:

- 2º Ensayo preliminar PARTE A: mezclas de silano MEMO-BEGMP resultantes que sobraron de cada una de las tres pruebas (1, 2 y 3) una vez pintadas las 3 probetas rectangulares de AA2024-T3 correspondientes. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que se secó y se procedió a realizar el DSC.
- PARTE B: mezcla de silano VTMS-TEOS-EDTPO resultante que sobró una vez pintadas las 19 probetas discoidales de AA2024-T3. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que se secó y se procedió a realizar el DSC.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o termogravimetría (TGA) es una de las técnicas fundamentales dentro del análisis térmico junto con la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En el análisis termogravimétrico se miden los cambios en la masa o peso que tienen lugar en la muestra durante su análisis en función de la temperatura. Este análisis puede hacerse variando la temperatura, a una cierta velocidad de calentamiento o con un programa preestablecido, o bien, midiendo la variación de peso en función del tiempo, a una cierta temperatura fija (isoterma) [40].

En el presente proyecto se usó una balanza termogravimétrica modelo Q50 de TA Instruments (Figura 5.18) del Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la

ETSEIB. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 20°C/min en una atmósfera de nitrógeno y en un intervalo temperaturas que va desde 50°C hasta 600-800°C.



Figura 5.18 Balanza termogravimétrica modelo Q50

Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron:

- 2º Ensayo preliminar PARTE A: mezclas de silano MEMO-BEGMP resultantes que sobraron de cada una de las tres pruebas (1, 2 y 3) una vez pintadas las tres probetas rectangulares de AA2024-T3 correspondientes. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que se secó y se procedió a realizar el TGA.
- PARTE B: mezcla de silano VTMS-TEOS-DETAPO resultante que sobró una vez pintadas las 19 probetas discoidales de AA2024-T3. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que se secó y se procedió a realizar el TGA.

Microscopía óptica (MO)

Existen dos técnicas principales de estudio dentro de la microscopía óptica, los métodos basados en la transmisión de luz a través de la muestra, y los que utilizan la reflexión, que se emplean, fundamentalmente, para el estudio de superficies [40].

En el caso de este estudio, el modelo empleado funciona por transmisión y se trata del microscopio óptico de mesa de la marca *Dino-Lite Optical Microscope Pro* (Figura 5.19). Gracias a este microscopio se focalizan las imperfecciones superficiales de pequeño tamaño que pueden presentar las probetas a lo largo de los ensayos de corrosión (explicados en apartado 5.7.), así como el grado de corrosión y los productos de corrosión formados a lo largo del tiempo durante los mismos. En este microscopio se utilizarán las siguientes lentes: 20x, 50x y 210x.



Figura 5.19 Microscopio *Dino-Lite Optical Microscope Pro*

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es un instrumento que genera imágenes de una superficie con una elevada resolución y una apariencia tridimensional dentro de un intervalo amplio de aumentos, lo cual facilita el estudio topográfico de la superficie en cuestión.

Su funcionamiento consiste en la construcción de imágenes gracias a la emisión de electrones de una muestra cuando sobre la misma incide un haz enfocado de electrones de alta energía (electrones primarios) en condiciones de alto vacío (10^{-5} mbar) con un potencial de trabajo de entre 0-50kV y una intensidad de corriente típica de 100 pA. Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra (electrones secundarios) son recolectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica que incide en la pantalla de tubo de rayos catódicos que finalmente reproduce la imagen.

Las principal ventaja de esta técnica son: su elevada resolución (tal y como se ha comentado anteriormente) y su amplio campo de aplicación ya que permite analizar cualquier tipo de material al tener que cumplir mínimos requisitos (la única restricción es evitar que se colapse o se descomponga el material por el efecto del haz electrónico o por el vacío del instrumento).

La microscopia electrónica de barrido incorpora normalmente el análisis por EDS (*Energy Dispersive X ray Spectroscopy*) que permite la identificación de los distintos elementos químicos presentes en la superficie del material. Esto tiene una importante aplicación en el campo de la corrosión para identificar contaminantes, productos de corrosión, etc. [41].

En la realización de este proyecto se ha utilizado un microscopio marca Zeiss Neon 40 del CrnE de la UPC (Figura 5.20).



Figura 5.20 Microscopio de haz de iones focalizados (SEM/EDS) de la marca Zeiss Neon 40, localizado en el Centre de NanoEnginyeria (CRnE) de la UPC

Las imágenes obtenidas con el microscopio de haz de iones focalizados (SEM/EDS) corresponden a:

- PARTE A: micrografías SEM a diferentes aumentos (con sus respectivas escalas) correspondientes a una de las probetas discoidales recubierta con la composición de MEMO_BEGMP 1:1 (Ensayo definitivo).
- PARTE B: micrografías SEM de las probetas EI 0-N-2A, EI 1-N-2A y EI 1-C-9B pasados 30 días del inicio de los ensayos acelerados de corrosión (explicados en el apartado 5.8).

5.8. Ensayos de corrosión

Uno de los grandes problemas que presenta la corrosión es que depende de muchos factores: ambientales, naturaleza de los materiales, tipos de recubrimientos, etc. Para poder pronosticar el comportamiento de un material se deben realizar ensayos en el laboratorio que reproduzcan las condiciones de servicio [1].

Se distinguen dos tipos de ensayos de corrosión:

- Ensayos electroquímicos
- Ensayos no electroquímicos

Ensayos electroquímicos

Comprenden los ensayos de polarización, que permiten estimar de una manera rápida, la velocidad de corrosión, a partir de la densidad de corriente de corrosión. Existen dos procedimientos experimentales distintos, el de intersección y el de la resistencia de polarización.

Ensayos no electroquímicos

Todos los ensayos no electroquímicos están basados en el procedimiento gravimétrico, consistente en determinar la pérdida de peso de una probeta sometida al ambiente corrosivo. Se distinguen los ensayos de campo y los ensayos acelerados de laboratorio.

Dentro de los ensayos acelerados de corrosión en el laboratorio, cabe destacar los de inmersión intermitente.

Se trata de pruebas de exposición alternativa a determinadas soluciones corrosivas. Este tipo de ensayos sirve para estudiar el comportamiento de metales que están expuestos de forma intermitente a diferentes condiciones, como por ejemplo, la corrosión ambiental: acción del sol, acción de un contaminante, la lluvia, etc. Las muestras empleadas deben tener una elevada relación superficie/masa, ya que de esta forma se aprecia mejor el ataque [42,43].

Existen una amplia variedad de ensayos acelerados de corrosión, pero este proyecto se ha centrado en el estudio del ensayo de corrosión acelerado en una disolución al 3,5% en peso de NaCl, que simula un ambiente marino. Dicho ensayo acelerado se llevará a cabo mediante un robot automatizado que se describirá posteriormente.

Los objetivos finales en la realización de este ensayo fueron:

- Estudiar la evolución del estado de las probetas discoidales de AA2024-T3 con capa de silano sintetizada en la PARTE B y recubiertas con pintura epoxi en función del tiempo.
- Comparar la capacidad protectora del sistema anticorrosivo compuesto por la capa de silano modificada obtenida en la PARTE B y la capa de pintura epoxi comercial en las probetas discoidales de AA2024-T3 frente al sistema anticorrosivo compuesto únicamente por la pintura epoxi comercial.

- Evaluar la influencia del pre-tratamiento (decapado mecánico o químico) en las probetas discoidales de AA2024-T3.

La evaluación se llevó a cabo, en primer lugar, mediante técnicas visuales, (color, aspecto, textura de los óxidos de corrosión formados, etc.) y en segundo lugar, mediante la aplicación de la norma ASTM D1564.

Durante el desarrollo del ensayo de corrosión se tomaron fotografías digitales para mostrar la evolución de las probetas para distintas extracciones ($t= 5$ días, $t= 10$ días, $t= 20$ días, $t= 30$ días y $t= 45$ días) y poder así facilitar y contribuir a las conclusiones finales.

Descripción y funcionamiento del equipo

Para proceder con este ensayo, es necesaria la utilización de un robot automatizado y patentado, perteneciente al grupo IMEM [44]((Figura 5.21).

Este equipo dispone de unos soportes de piezas que son dos brazos de movimiento vertical, controlados por una unidad programable, que permite que se realicen los siguientes procesos: inmersión, escurrimiento, secado y enfriamiento, cuyos tiempos pueden ser fijados también por el mismo controlador. Esta posibilidad de programación de los ciclos proporciona al equipo una versatilidad que le permite ser utilizado para simular la corrosión atmosférica y otros tipos de ataque corrosivo que pueden presentarse en la práctica, tales como: corrosión en tanques, corrosión con subida y bajada del nivel de aguas, entre otros.



Figura 5.21 Robot automatizado patentado por el grupo IMEM

El robot está instalado en el Laboratorio de Corrosión del Departamento de Ingeniería Química. La secuencia de ejecución del ciclo del robot es la siguiente:

- Tiempo de inmersión (15 minutos). El robot sumerge las probetas en la disolución salina.
- Tiempo de escurrimiento (30 minutos). El robot retira las probetas de la disolución salina y estas quedan suspendidas al aire mientras el agua se escurre.
- Tiempo desecado (10 minutos). Se encienden las bombillas del equipo para secar las probetas.
- Tiempo de enfriamiento (5 minutos). Se apagan las bombillas y se mantienen las probetas suspendidas en el aire mientras su temperatura va disminuyendo.
- Tiempo total de duración de cada ciclo (60 minutos). Una vez acabado el ciclo vuelve a reiniciarse de nuevo el mismo [45,46].

La inmersión de las probetas se realiza en un recipiente de plástico de 50 Litros de capacidad. Dicho recipiente está provisto de la disolución de NaCl 3,5% a un pH controlado de 6,5 para imitar la salinidad del agua de mar.

Método de evaluación de la corrosión

El método de evaluación de la corrosión en las probetas discoïdales de AA2024-T3 consistió en la realización de un corte longitudinal (ensayo del aspa) en los revestimientos de cada una de ellas, previo a su exposición al ambiente corrosivo, y el seguimiento del comportamiento del mismo a lo largo del tiempo que se encuentra en contacto con la disolución corrosiva. Se observó si con el paso del tiempo se producía un crecimiento de una capa de óxido o tan sólo un desprendimiento de la película de pintura, es decir, de la pérdida de adherencia.

La corrosión en orificios o cortes realizados en el revestimiento se asimila al fenómeno de la corrosión localizada, por lo tanto, las reacciones anódica y catódica ocurren en los citados orificios o cortes realizados. El hierro se disuelve en los ánodos locales y el oxígeno despolariza las zonas catódicas al reaccionar con el agua y captar los electrones que provienen del ánodo. En la siguiente figura se puede observar dicho mecanismo de reacción.

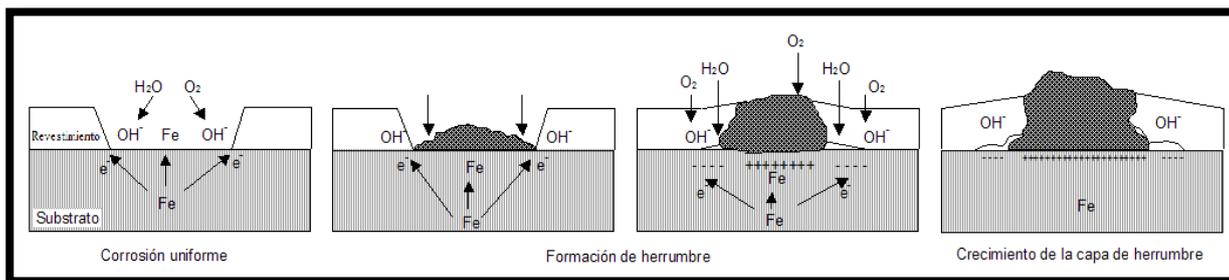


Figura 5.22 Mecanismo de corrosión en el ensayo del asa para un sustrato de hierro

Además, se producen reacciones de corrosión secundarias que provocan la oxidación de Fe^{2+} a hierro Fe^{3+} , las cuales generan herrumbre que en ambientes salinos no es protectora y permite a la corrosión seguir desarrollándose.

Los pasos seguidos en el método de evaluación de la corrosión para el ensayo acelerado de corrosión al 3,5% en NaCl fueron los siguientes:

1. Inspección visual. Se realizó un control diario de las probetas analizadas para observar y anotar su apariencia, color, textura, aparición de *blistering* (fenómeno que pueden sufrir las superficies pintadas que consiste en la formación de ampollas, debido a la debilidad del recubrimiento aplicado), etc. Este control se complementó con fotografías digitales que mostraban la evolución de las probetas con el paso del tiempo.
2. Aplicación de la norma ASTM D 1654-05 (Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens). Corresponde al método estándar de evaluación de pinturas sometidas a ambientes corrosivos y permite evaluar la adhesión de la pintura en las probetas y el grado de corrosión de la misma alrededor del corte longitudinal producido. La secuencia que se siguió de este método es la siguiente:
 - Extracción de la probeta.
 - Lavado de la probeta con agua destilada (40°C) y secado para eliminar burbujas que pueden confundirse con la formación de *blistering*.
 - Raspado de la superficie con la ayuda de una espátula posicionada perpendicularmente a la superficie y paralelamente a la línea de rayado.
 - Medición con una regla milimetrada de las distancias máxima y mínima de extensión respecto al corte, es decir, cuánta pintura que ya no estaba adherida a las probetas de AA2024-T3 se había levantado con el raspado.
 - Evaluación de la extensión de la pérdida de adherencia mediante el sistema de puntuaciones de la tabla que se muestra a continuación, tal y como indica la norma.

Tabla 5.3 Clasificación del área de fallo

Clasificación numérica	Extensión de la pérdida de adherencia (mm)	Área de fallo (%)
10	0	0
9	De 0 a 0,5	De 0 a 1
8	De 0,5 a 1,0	De 2 a 3
7	De 1,0 a 2,0	De 4 a 6
6	De 2,0 a 3,0	De 7 a 10
5	De 3,0 a 5,0	De 11 a 20
4	De 5,0 a 7,0	De 21 a 30
3	De 7,0 a 10,0	De 31 a 40
2	De 10,0 a 13,0	De 41 a 55
1	De 13,0 a 16,0	De 56 a 75
0	>16,0	>75

3. Evaluación de la corrosión. Se valoró el grado de corrosión raspando o desprendiendo el corte con un cúter eliminando cualquier revestimiento superficial o las zonas del recubrimiento que mostraban formaciones de *blistering*, dejando visible la capa de óxido generada y parte de la aleación de aluminio intacta. Una vez despejada la superficie afectada por la corrosión, se solapaba con una red cuadrículada (Figura 5.23.) construida que abarcaba las dimensiones de las probetas discoidales para de esta manera, poder calcular el tanto por ciento de área que había sufrido algún daño. Para evaluar el grado de corrosión se utilizó la misma Tabla 5.3 mostrada anteriormente.

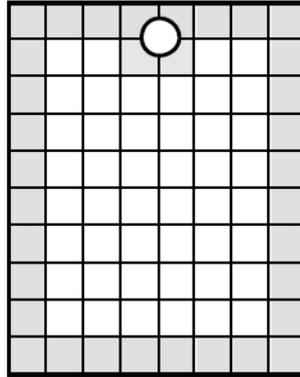


Figura 5.23 Red cuadrada para la determinación del grado de corrosión (Área de fallo)

Seguidamente se describen las probetas discoideas de AA2024-T3 que se sometieron a los ensayos acelerados de corrosión (previamente pintadas con pintura epoxi). Se detalla además el sistema de pre-tratamiento y las capas de protección incorporadas.

- a) AA2024-T3 + Decapado químico + Pintura epoxi comercial (3 probetas), correspondientes a las probetas control ("blanco"). Estas probetas corresponderían a una protección monocapa.

EI 0-N-1A

EI 0-N-2A

EI 0-N-3B

- b) AA2024-T3 + Decapado químico + Capa de silano PARTE B (VTMS-TEOS-DETAPO) + Pintura epoxi comercial (4 probetas de las 7 probetas pintadas con capa de silano sintetizada en la PARTE B). Estas probetas corresponderían a un sistema de protección bicapa.

EI 1-N-1A

EI 1-N-2A

EI 1-N-3A

EI 1-N-4^a

- c) AA2024-T3 + Decapado mecánico + Capa de silano PARTE B + Pintura epoxi comercial (12 probetas pintadas con capa de silano sintetizada en la PARTE B). Estas probetas corresponderían a un sistema de protección bicapa igual que en el apartado (b) pero con pre-tratamiento distinto.

EI 1-C-1B EI 1-C-5B EI 1-C-9B

EI 1-C-2B EI 1-C-6B EI 1-C-10B

EI 1-C-3B EI 1-C-7B EI 1-C-11B

EI 1-C-4B EI 1-C-8B EI 1-C-12B

Con relación a los códigos de las probetas, estos se clasifican en:

0: Ausencia de la capa de silano PARTE B

1: Presencia de la capa de silano PARTE B

N: Probeta sometida a decapado químico con Novaclean AL 86 LF

C: Probeta sometida a decapado mecánico con Corindón 800

A: Corte longitudinal realizado en la cara A de la probeta

B: Corte longitudinal realizado en la cara B de la probeta

6. Resultados y discusión

En este último apartado se detallan todos los resultados obtenidos en los dos ensayos preliminares y ensayo definitivo de la PARTE A, así como los resultados obtenidos con el cambio de formulación de la capa de silano en la PARTE B. Posteriormente se pasará a describir las conclusiones a las que se ha llegado a partir de los resultados obtenidos en el presente estudio.

6.1 PARTE A: Estudio de la aplicación de una capa de silano compuesta por MEMO-BEGMP

1r Ensayo preliminar

Preparación de la capa de silano modificado

El material híbrido se preparó en dos etapas de síntesis. La primera etapa corresponde a la reacción de hidrólisis de la molécula de MEMO (Figura 5.1) en una mezcla agua desionizada-etanol. Esta etapa es la más simple, ya que el proceso de la reacción se puede seguir por FTIR, tal y como se describirá a continuación. Sin embargo, la adición de los grupos fosfónicos (BEGMP) a la solución de MEMO hidrolizada depende enormemente de la dilución del fosfónico, de la temperatura de reacción, de la velocidad de agitación y del tiempo de reacción. En esta segunda etapa se intentó controlar estos parámetros para obtener filmes reproducibles. Algunos autores [26] suelen emplear catalizadores para acelerar el proceso de reticulación, sin embargo, en este proyecto solamente se ha empleado un tratamiento de post-curado del filme en la estufa.

A continuación se pasa a describir los espectros de infrarrojo obtenidos en la PARTE A.

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En este apartado se muestran los espectros de infrarrojo del MEMO monómero, MEMO hidrolizado, BEGMP monómero y mezcla de silano (MEMO+BEGMP) sintetizado curado a 80°C durante 2 horas correspondientes al 1r Ensayo preliminar. Estos espectros se realizaron con el espectrofotómetro Jasco FTIR-4100.

Monómero MEMO

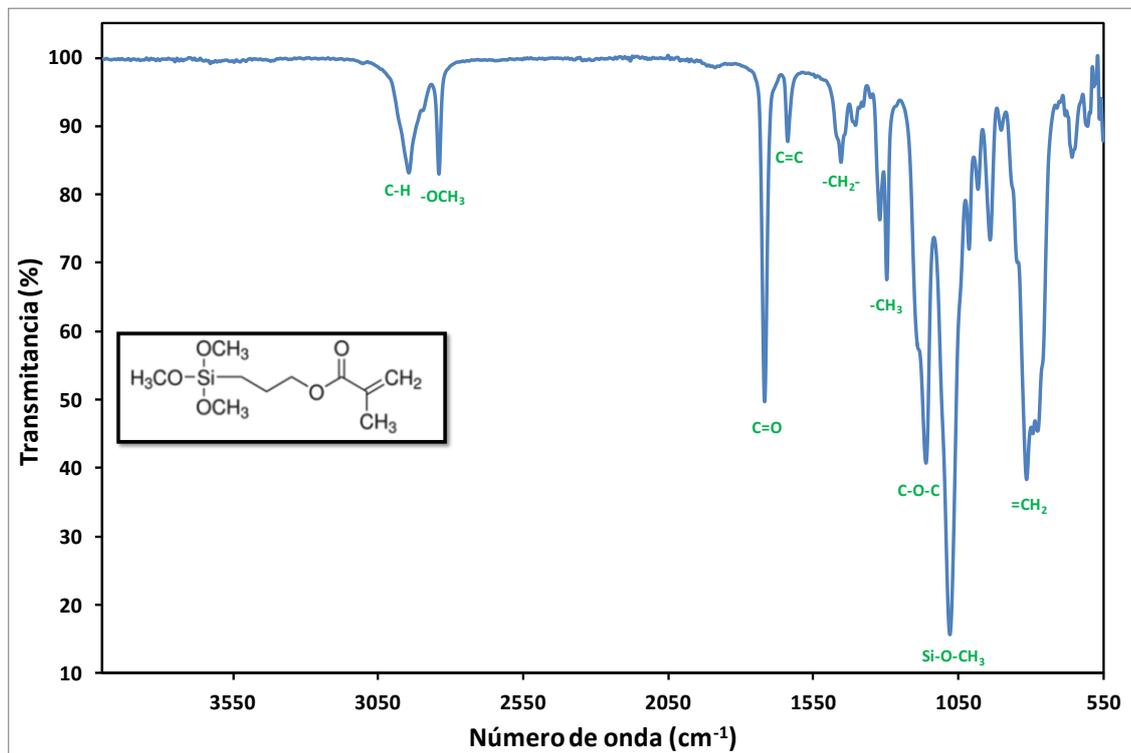


Figura 6.1 Espectro de FTIR del monómero MEMO

Tal y como se puede observar en la Figura 6.1 las bandas más intensas corresponden a los grupos C=O, C-O-C del éster y las de C-H, tanto de los grupos metílenos como del grupo CH₃ enlazado con el Si-O a ~2840 cm⁻¹. Aunque también se aprecian las bandas derivadas del grupo alqueno (C=C), correspondientes a las bandas de absorción en 1637, 1400 y 814 cm⁻¹. Entre las bandas habituales del MEMO destaca la presencia de la banda a 1078 cm⁻¹ correspondiente al enlace Si-O-CH₃, donde el átomo de oxígeno está unido a un átomo de carbono.

En la Tabla 6.1 se recogen las bandas más representativas correspondientes al espectro de IR del monómero MEMO.

Tabla 6.1 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del monómero MEMO

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
-C-H	2941	Tensión -C-H alifático
-OCH ₃	2841	Tensión -OCH ₃
C=O	1717	Tensión C=O de éster
C=C	1637	Tensión -C=CH ₂
-CH ₂ -	1440	Deformación -CH ₂ -
-CH ₃	1290,1254	Deformación -CH ₃
C-O-C	1200	Tensión C-O-C de éster
Si-O-CH ₃	1078	Tensión Si-O
=CH ₂	814	Torsión C-H

Tras la reacción de hidrólisis (6 horas en agua desionizada-etanol) se obtuvo la molécula de silano que reaccionará con el agente de curado BEGMP. El espectro de infrarrojo del silano parcialmente hidrolizado se muestra en la Figura 6.2.

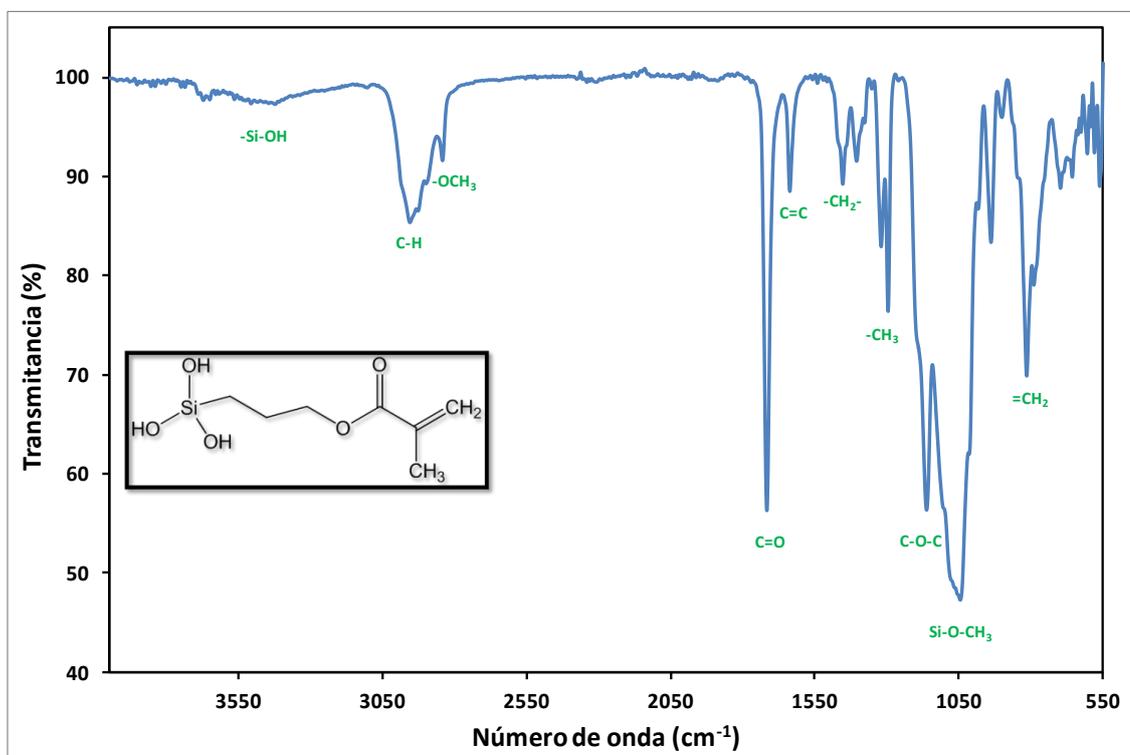


Figura 6.2 Espectro de FTIR del MEMO hidrolizado

Tabla 6.2 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del MEMO hidrolizado

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
-Si-OH	~3423	Tensión O-H
-C-H	2941	Tensión -C-H alifático
-OCH ₃	2841	Tensión -OCH ₃
C=O	1717	Tensión C=O de éster
C=C	1637	Tensión -C=CH ₂
-CH ₂ -	1440	Deformación -CH ₂ -
-CH ₃	1290, 1254	Deformación -CH ₃
C-O-C	1200	Tensión C-O-C de éster
Si-O-CH ₃	1078	Tensión Si-O
=CH ₂	814	Torsión C-H

En la Tabla 6.2 se observan las mismas bandas que en el caso del monómero MEMO y se aprecian indicios de la hidrólisis del mismo con la aparición de una banda ancha y poco intensa a 3423 cm⁻¹ correspondiente al grupo Si-OH. También se observa cómo la banda de 2841 cm⁻¹, muy intensa y aguda, que aparecía en el IR del monómero MEMO sin hidrolizar (Figura 6.1.), ha disminuido de intensidad. Con los resultados obtenidos se concluye que el compuesto MEMO está parcialmente hidrolizado.

Monómero BEGMP

En la Figura 6.3 se observa una semejanza en la interpretación del espectro del BEGMP con las bandas del monómero MEMO en la parte correspondiente a los grupos éster y alquenos conjugados. La presencia del grupo éster está corroborada por la aparición de la banda del carbonilo a 1716 cm⁻¹, así como de las bandas C-O-C a 1159-1044 cm⁻¹. El =CH₂ aparece a 1634 cm⁻¹ como una banda aguda e intensa, debido a la conjugación con el carbonilo del éster, además de las bandas a 1380 y 811 cm⁻¹ correspondientes a balanceo y torsión de los hidrógenos enlazados con el grupo R₂C=CH₂. Por último, destacar la presencia de las bandas ~2407 cm⁻¹, 1216 cm⁻¹, 1064 cm⁻¹ y 934 cm⁻¹ correspondientes a los grupos funcionales O=P-OH, P=O, P-O-C y P-O-H. En la tabla 6.3 se recogen las bandas más representativas correspondientes al espectro de IR del monómero BEGMP.

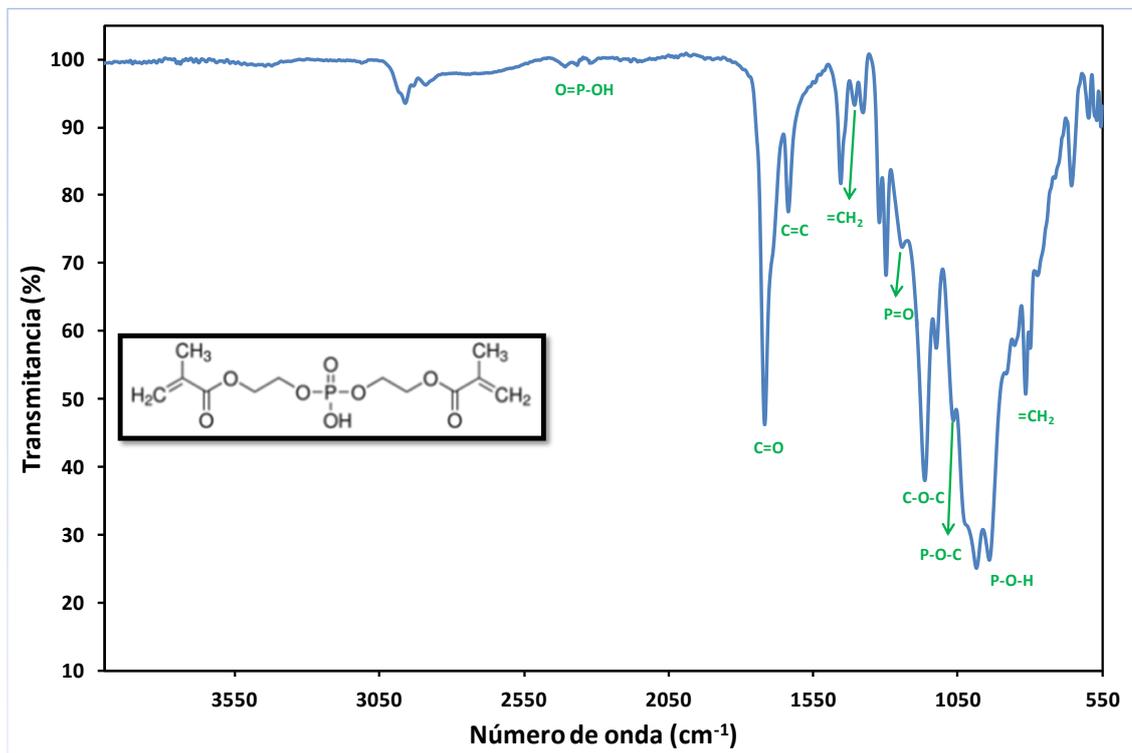


Figura 6.3 Espectro de FTIR del monómero BEGMP

Tabla 6.3 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del monómero BEGMP

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
O=P-OH	2700-2100	Tensión O-H (ácido)
C=O	1716	Tensión C=O
C=C	1634	Tensión C=C
=CH ₂	1406	Deformación C-H
P=O	1216	Tensión P=O (junto con C-O-C)
C-O-C	1200	Tensión C-O-C de éster
P-O-C	1064	Tensión P-O-C (alifático)
P-O-H	934	Tensión P-OH (éster)
=CH ₂	811	Torsión C-H

Seguidamente se pasa a describir el espectro de IR del filme de silano del ensayo preliminar, curado en la estufa a 80°C.

Film de silano (MEMO+BEGMP) curado a 80°C durante dos horas

De acuerdo con los trabajos previos relacionados con los silanos modificados con ácidos fosfónicos que incorporan grupos C=CH₂ como centros reactivos, la reacción de curado tuvo lugar a 80°C sin necesidad de empleo de catalizadores. Sin embargo, con esta temperatura y 2 horas de tratamiento fue insuficiente para curar el filme de silano modificado, tal y como se aprecia en la Figura 6.4.

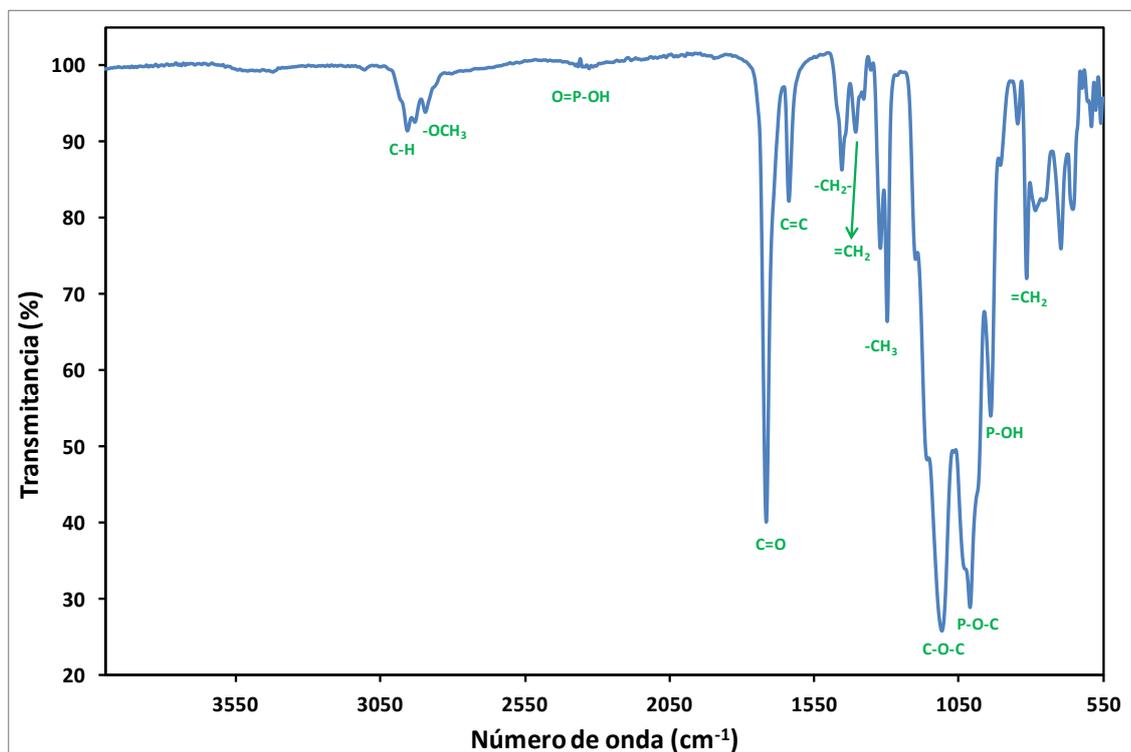


Figura 6.4 Espectro de FTIR del film de silano (MEMO+BEGMP) curado a 80°C en estufa

Las bandas de =CH₂ prácticamente no disminuyen (1632 cm⁻¹, 1401 cm⁻¹ y 812 cm⁻¹). Por otro lado, si el proceso de reticulación hubiera sido correcto, los picos correspondientes al carbonilo del éster (C=O) a 1712 cm⁻¹ hubieran cambiado de posición a números de onda más altos (~1735 cm⁻¹) debido a la desaparición de la conjugación con el doble enlace (C=C). La ausencia de bandas correspondientes a enlaces Si-O-Si, Si-O-P y Si-O-C es otro indicio de que el material no reticuló. Por tanto, se concluye que la reacción a 80°C no fue eficaz. Las bandas de absorción características de estos grupos están señaladas anteriormente (Tablas 6.2 y 6.3).

2º Ensayo preliminar

Dado que el primer ensayo para obtención de filmes homogéneos del híbrido silano-ácidos fosfónicos no fue eficaz debido a que no se obtuvo un material debidamente curado, se decidió cambiar las condiciones de preparación del recubrimiento.

En el segundo ensayo con MEMO-BEGMP se intentó averiguar qué proporción molar de silano y fosfónico sería eficaz para la obtención de filmes homogéneos. Se repitió el procedimiento para la hidrólisis del MEMO en las mismas condiciones que en el 1º Ensayo preliminar, la temperatura y el tiempo inicial de reacción con el BEGMP, pero se modificaron las condiciones de post-curado. De esta forma, el tratamiento térmico ahora se realizó a una temperatura más elevada, a 120°C durante dos horas en la estufa.

Los resultados obtenidos se indican a continuación.

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En este apartado se muestran los espectros de infrarrojo de las tres probetas de aleación AA2024-T3 rectangulares pintadas con las diferentes capas de silano sintetizadas, correspondientes a las pruebas 1, 2 y 3 del 2º Ensayo preliminar y curadas a la temperatura de 120°C durante 2 horas. Estos espectros se realizaron con el espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR (CRnE-UPC), ya que el equipo dispone de un accesorio para medidas directas por reflectancia del material depositado directamente sobre el metal.

Las tres probetas se clasifican como MEMO_BEGMP 2:1, MEMO_BEGMP 1:1 y MEMO_BEGMP 1:2 y los espectros de IR se presentan en la Figura 6.5. El porcentaje de transmitancia de las muestras depositadas sobre la aleación fue bastante bajo (~5%), lo que nos indicó que el film era muy delgado.

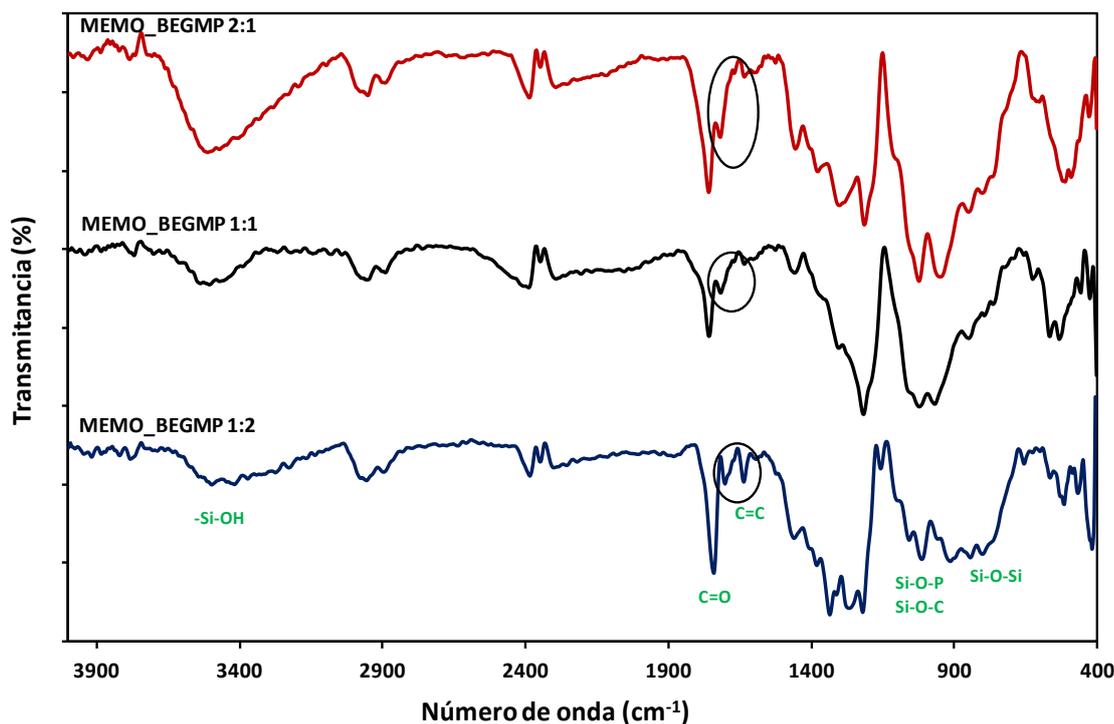


Figura 6.5 Espectros de FTIR del film de MEMO_BEGMP, en diferentes proporciones molares, depositado directamente sobre la superficie de las probetas de AA2024-T3

A pesar de la mala resolución de los espectros y del ruido que presentan, (Figura 6.5), se pueden destacar algunas bandas características del filme depositado. La banda de absorción a 3400 cm^{-1} , correspondiente a los grupos silanol (Si-OH), varía de intensidad conforme la composición de la mezcla. Si el filme está bien curado, esta banda no debería ser tan intensa porque estaría asociada a un pequeño porcentaje de grupos Si-OH en la superficie del film. Cuanto más intensa y ancha, peor resultado ya que estaría asociada a una elevada proporción de grupos Si-OH sin reaccionar. Este hecho se detecta en la composición que contiene una mayor cantidad de MEMO hidrolizado (2:1).

En la muestra que hay una mayor proporción de BEGMP, las bandas correspondientes a los grupos fosfónicos ($1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) son más intensas. Cabe destacar también que la banda del éster (C=O) se ha desplazado en todas las muestras hacia 1750 cm^{-1} , indicando la pérdida de conjugación con el $\text{C}=\text{CH}_2$ y, por tanto, reacción de este último. Sin embargo, no todos los grupos alquenos han reaccionado, ya que siguen apareciendo bandas de éster a aproximadamente 1714 cm^{-1} y bandas de $\text{C}=\text{CH}_2$.

Por otro lado, cuanto mayor es el grado de curado, mayor es la presencia de enlaces Si-O-P y Si-O-C (ambas a $\sim 1057\text{ cm}^{-1}$), además de Si-O-Si a 806 cm^{-1} . Como en los espectros de IR obtenidos la mayor parte de estas bandas se solapan con las bandas anchas en la zona

que va de $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, el estudio se ha centrado en la desaparición de las absorciones a 1714 cm^{-1} y 1634 cm^{-1} , que son señales agudas e intensas (círculo señalado en Figura 6.5.).

Aparentemente, la composición MEMO-BEGMP 1:1 es la que posee un menor grado de grupos silanol y una menor intensidad de las bandas de éster conjugado (1714 cm^{-1}) y alquenos (1634 cm^{-1}). Adicionalmente se hicieron pruebas de FTIR dinámico, es decir, un barrido de incremento de temperatura de $30\text{-}180^\circ\text{C}$ (empleando el espectrofotómetro Jasco FTIR-4100, acoplado con un accesorio para calentar la muestra hasta 200°C) para evaluar en detalle las alteraciones de las bandas indicadas anteriormente. Los datos corroboraron los resultados obtenidos, la muestra empieza a curarse a 120°C (gráficas no incorporadas).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la calorimetría diferencial de barrido se obtiene información de la temperatura de transición vítrea del material, además de la temperatura (o rango de temperaturas) necesaria para el curado.

En este apartado se muestran los DSCs de las mezclas de silano MEMO-BEGMP con diferentes composiciones. Los films (que sobraron de cada una de las tres pruebas 1, 2 y 3 una vez pintadas las tres probetas rectangulares de AA2024-T3 correspondientes) se dejaron evaporar en una placa de Petri de vidrio a temperatura ambiente, sin tratamiento térmico a 120°C . Los termogramas se realizaron con la ayuda del DSC modelo Q100.

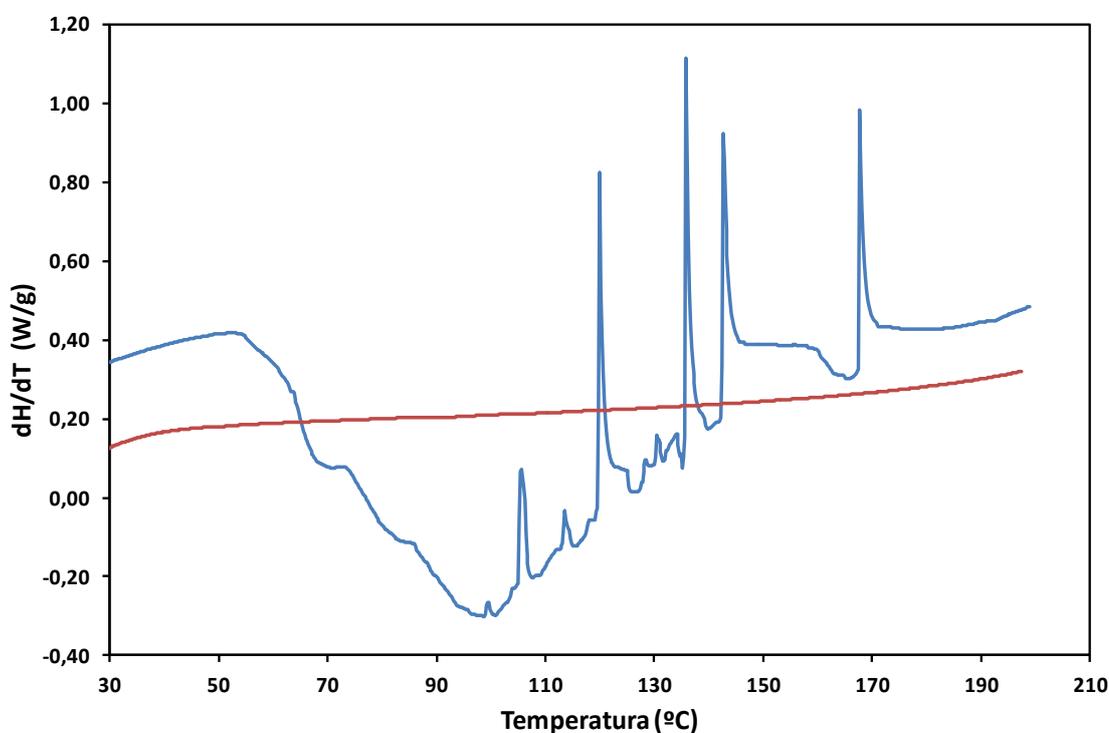


Figura 6.6 DSC de la mezcla MEMO_BEGMP 2:1

Tal y como se puede observar en la Figura 6.6, el film presenta múltiples picos en el primer calentamiento que podrían estar relacionados con diferentes estados de fusión-descomposición, y ningún indicio de T_g o T_m en el 2º calentamiento. Por tanto, esta composición se descarta del estudio.

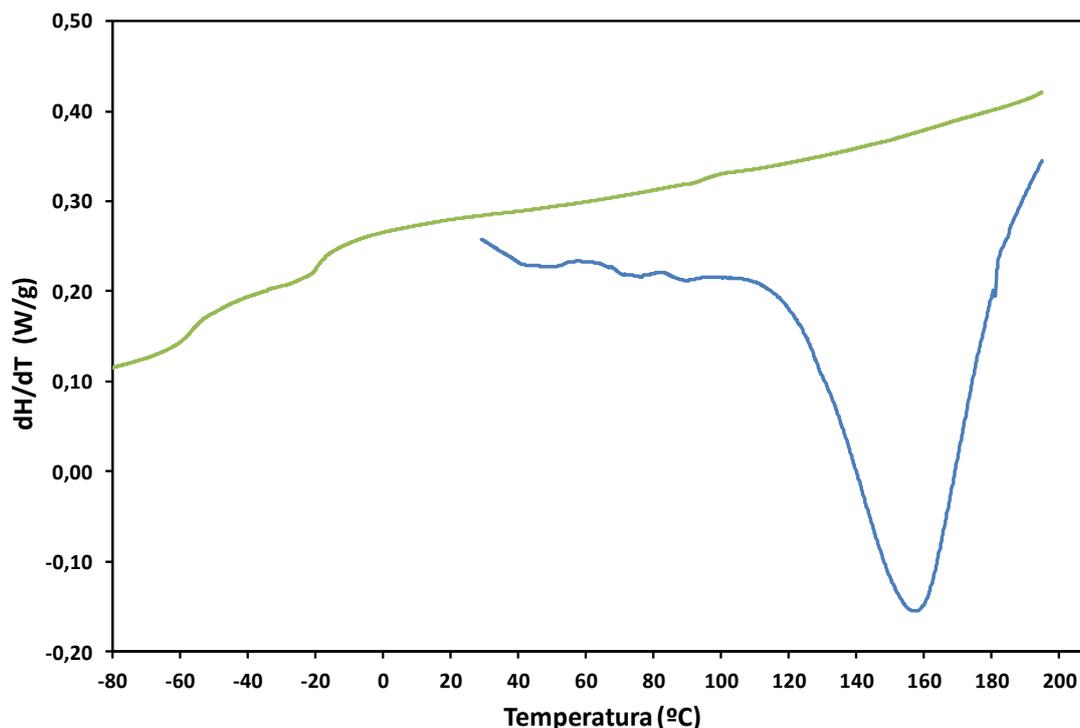


Figura 6.7 DSC de la mezcla MEMO_BEGMP 1:1

En el DSC de la Figura 6.7 se observan características relevantes. En el primer calentamiento se aprecia cómo el material presenta una exoterma que se extiende desde los 120°C hasta los 190°C. Aparecen además pequeñas transiciones exotérmicas a temperaturas más bajas pero de capacidad calorífica muy baja. En el segundo calentamiento se aprecian dos T_g muy bien diferenciadas a -56°C y -19°C; y una pequeña transición que podría corresponder a una exoterma entre 90 y 100°C. Si el material está totalmente reticulado, estas transiciones mencionadas anteriormente no se deberían observar después del enfriamiento rápido de 200°C a -80°C en el calorímetro. Por tanto, el resultado indica que el material está parcialmente reticulado.

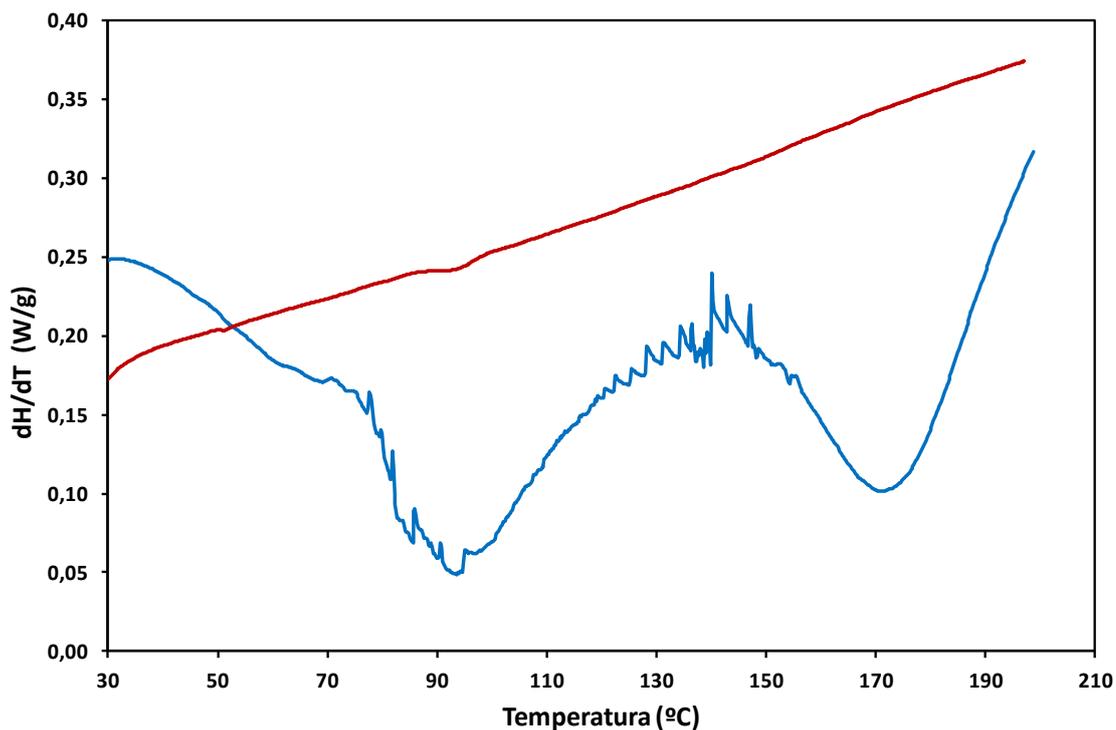


Figura 6.8 DSC de la mezcla MEMO_BEGMP 1:2

En el DSC de la Figura 6.8 aparecen los termogramas correspondientes al primer y segundo calentamiento de la muestra MEMO_BEGMP 1:2.

En el DSC se observa un primer calentamiento en el que se aprecian dos exotermias en torno a 90°C y 170°C. El segundo calentamiento indica que la muestra ha sido curada, ya que no se ven grandes transiciones exotérmicas, y tan sólo exhibe un indicio de inflexión en torno a los 92°C que podría corresponder a una posible reordenación del material híbrido parcialmente curado, correspondiente a la misma transición observada para la muestra anterior. Una vez más se comprueba que el material no está totalmente reticulado y que no es posible curarlo a temperaturas inferiores a 200°C.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante DSC y comentados con anterioridad, se puede concluir que únicamente el film de MEMO_BEGMP 1:1 muestra un resultado satisfactorio que pone de manifiesto un adecuado proceso de curado-reticulación de la mezcla.

Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación se muestran los análisis termogravimétricos (Figura 6.9) de las mezclas de silano MEMO-BEGMP con diferentes composiciones. La obtención del film se realizó de la misma manera que para los ensayos de DSC. Los TGA se realizaron con la ayuda de la balanza termogravimétrica modelo Q50.

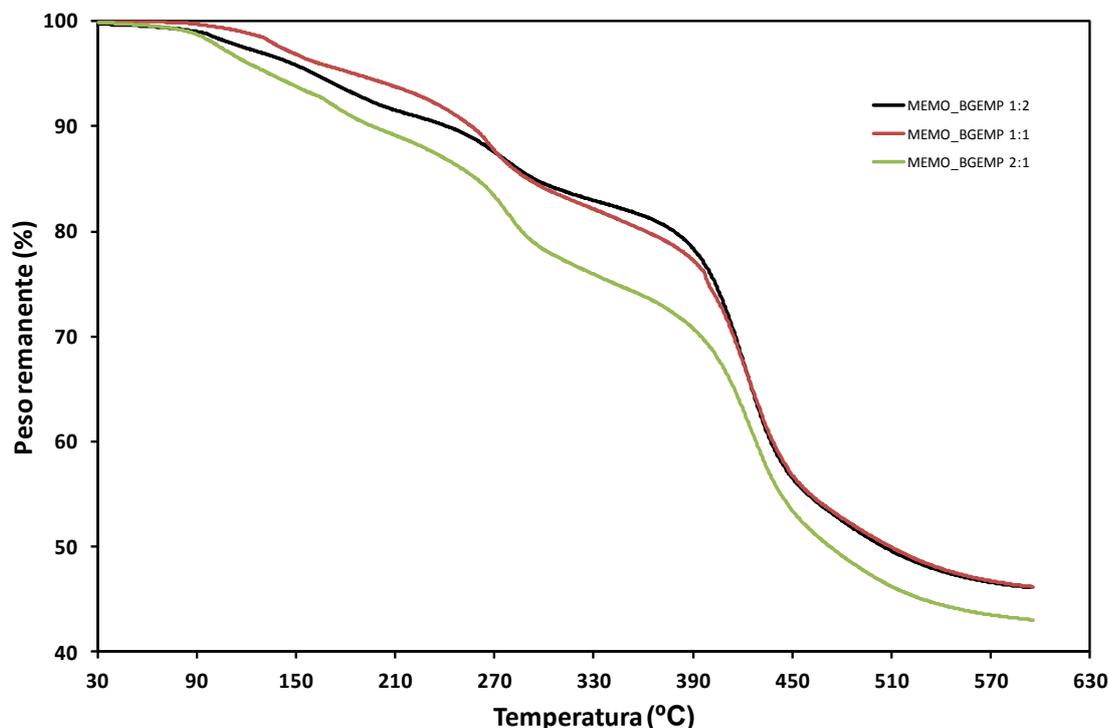


Figura 6.9 TGA de las mezclas de MEMO_BEGMP con diferentes proporciones molares

El resultado pone de manifiesto tres cambios de peso significativos durante el calentamiento para las 3 mezclas:

- Evaporación-eliminación de compuestos volátiles (disolventes) a la temperatura aproximada de 100°C.
- Proceso degradativo del compuesto que implica la fragmentación en compuestos de orden inferior con la volatilización de algunos de ellos (150°C-300°C).
- Proceso de degradación de la parte polimérica orgánica reticulada (390-470°C).
- Proceso final de degradación en el que permanece un peso del orden del 40% a la temperatura de 600°C, indicando la presencia de una importante cantidad de residuo de naturaleza inorgánico, en este caso óxidos de silicio probablemente. No se comprobó el proceso que tiene lugar a temperaturas superiores a 600°C.

Del análisis termogravimétrico no se deducen diferencias significativas entre las tres mezclas, que sin embargo si se aprecian en el DSC.

Ensayo definitivo

Tras los resultados obtenidos en el 2º Ensayo preliminar, se decidió recubrir las probetas discoidales, especiales para los ensayos de corrosión, con la composición de MEMO_BEGMP 1:1.

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Seguidamente se muestran los espectros de infrarrojo de dos de las siete probetas de aleación AA2024-T3 discoidales pintadas con la capa de silano sintetizada en el Ensayo definitivo y curadas a la temperatura de 120°C durante dos horas (Figura 6.10). Estos espectros se realizaron con el espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR del CRnE de la UPC.

Las dos probetas pintadas con silano fueron previamente sometidas al decapado químico con Novaclean, tal y como se ha comentado en el apartado de *Materiales y Métodos*.

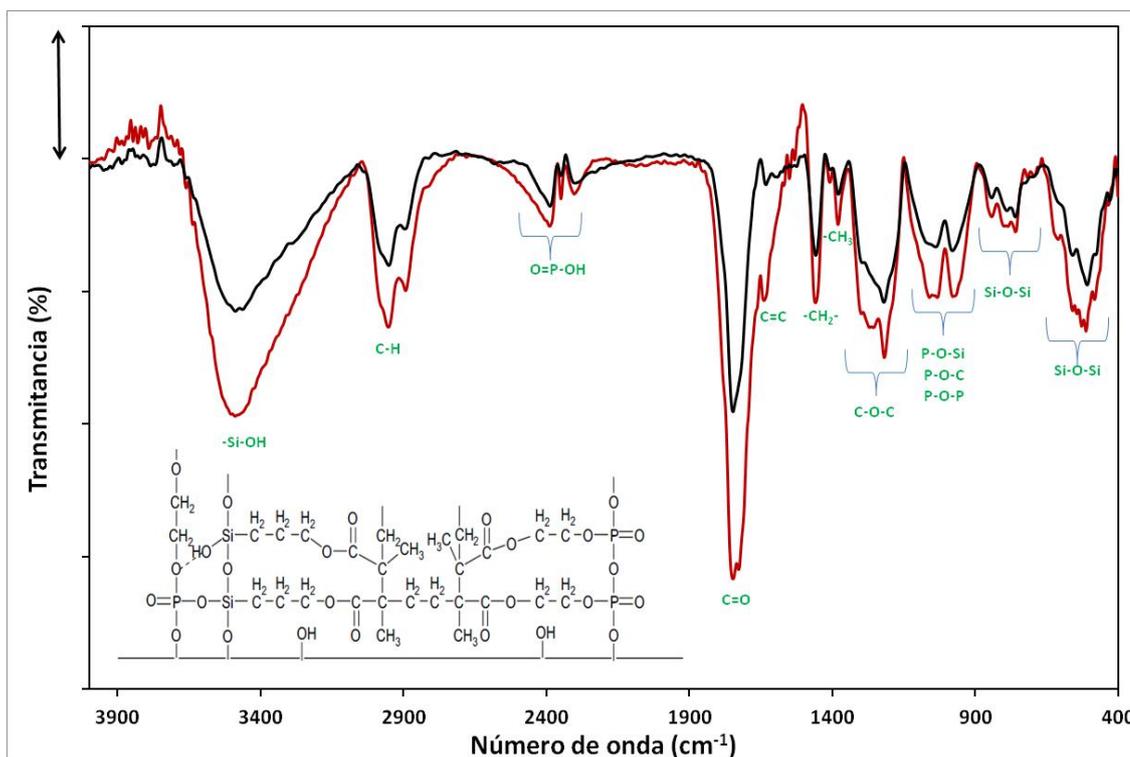


Figura 6.10 Espectro de FTIR del film de MEMO_BEGMP 1:1 depositado sobre las dos probetas de AA2024-T3 discoidales (la flecha corresponde a una escala de %T del 5%)

Las muestras depositadas presentan un muy bajo porcentaje de transmitancia debido a la elevada proporción de compuestos inorgánicos en el material híbrido y al bajo espesor obtenido. A modo de ejemplo se proporciona un ejemplo de la red híbrida formada entre los átomos de silicio, fosfónico y grupos carbónicos [26]. Las principales bandas de absorción que se observan (Figura 6.10.) están relacionadas con la presencia de grupos –OH en la superficie del filme ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) provenientes del silanol y grupos O=P-OH ($\sim 2500\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) provenientes del ácido fosfónico. Sin embargo, los principales cambios se observan en la desaparición de las bandas del éster conjugado (1712 cm^{-1}) y disminución importante de las bandas del grupo C=C ($1634, 1400\text{ cm}^{-1}$), indicando que han reaccionado favorablemente con la aplicación de temperatura elevada. Otra característica a tener en cuenta es que las bandas del grupo (C-O-C) del éster y las de enlaces covalentes de átomos unidos al fósforo (P-O-C, P-O-Si, P-O-P) se mantienen. Las bandas observadas son coherentes con los datos reportados en la literatura para compuestos similares [26].

En la Tabla 6.4 se recogen las principales bandas de absorción.

Tabla 6.4 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del film de MEMO_BEGMP 1:1 depositado sobre las dos probetas de AA2024-T3 discoidales

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Asignación
-Si-OH	~ 3400	Tensión O-H
-C-H	2950, 2888	Tensión –C-H alifático
O=P-OH	$\sim 2500\text{-}2100$	Tensión O-H (ácido)
C=O	1743	Tensión C=O
C=C	1631	Tensión C=C
-CH ₂ -	1454	Deformación –CH ₂ -
-CH ₃	1376	Deformación –CH ₃
Si-CH ₂	1209	Tensión del Si-C
C-O-C	1275	Tensión C-O-C de éster
P-O-Si	1057	Tensión P-O-Si
P-O-C	981	Tensión P-O-C (alifático)
P-O-P	945	Tensión P-O-P

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Aparentemente el film depositado recubría toda la probeta, a pesar de que el recubrimiento macroscópicamente no era homogéneo (Figura 6.11). La deposición de materiales híbridos por síntesis sol-gel es una técnica difícil de controlar, ya que no se dispone de un sistema de recubrimiento estandarizado y el proceso de pintado es manual y dependiente de la velocidad de evaporación del disolvente y del proceso de curado en estufa. Además, el film formado puede poseer espesores del orden de 100-200 nm y suele ser transparente, lo que dificulta aún más el discernir la buena adherencia y formación de la capa de silano. Por estos motivos se realiza un análisis por microscopia óptica y por SEM/EDS, gracias al microscopio de la marca *Dino-Lite Optical Microscope Pro* y Microscopio de haz de iones focalizados de la marca *Zeiss Neon 40*, este último del CRnE, descritos en *Materiales y Métodos*.

Para observar la homogeneidad e integridad de la película polimérica, tanto en el microscopio óptico como en el microscopio electrónico de barrido se detectaron importantes defectos, básicamente grietas, que hacían que el film depositado fuera particularmente deficiente tanto en adherencia como en protección contra la corrosión.



Figura 6.11 Probeta discoidales de AA2024-T3 recubierta con MEMO_BEGMP 1:1.

Seguidamente se muestran tres micrografías SEM a diferentes aumentos (con sus respectivas escalas) correspondientes a una de las probetas discoidales recubierta con la composición de MEMO_BEGMP 1:1.

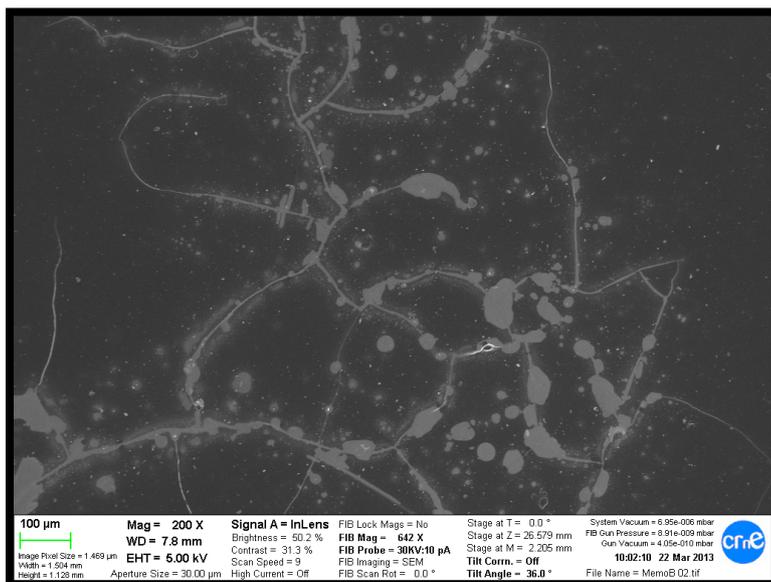


Figura 6.12 Micrografía SEM de la probeta discoidal recubierta con MEMO_BEGMP 1:1. Vista general

En la figura 6.12 se observa la micrografía SEM de la probeta recubierta con la composición MEMO_BEGMP 1:1 de la superficie del film a pocos aumentos. Cabe destacar la cantidad de defectos que presenta la superficie recubierta con la capa de silano, así como la aparición de grietas y microgrietas. Se aprecia que la capa no está distribuida de una forma uniforme sobre la superficie de la probeta discoidal.

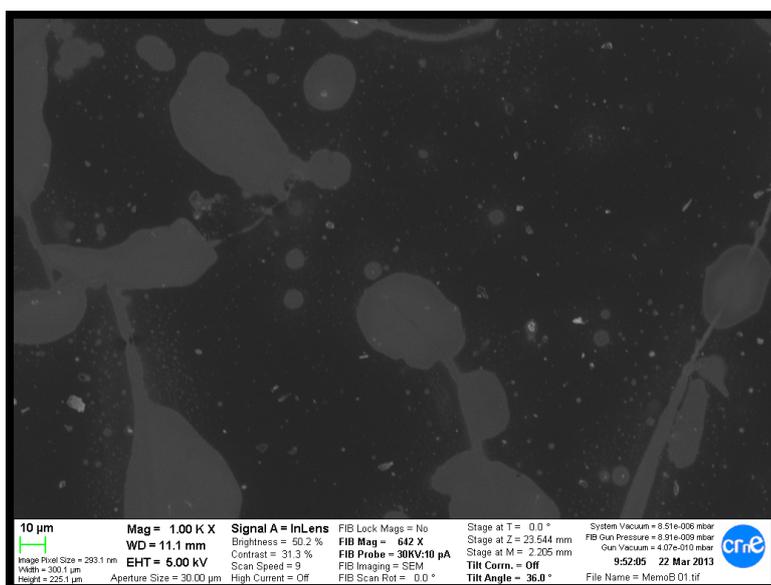


Figura 6.13 Micrografía SEM de la probeta discoidal recubierta con MEMO_BEGMP 1:1. Detalle a mayor aumento

En la Figura 6.13 se muestra la micrografía SEM de la misma probeta con recubrimiento de MEMO_BEGMP 1:1 de la Figura 6.12., a mayor aumento. En esta segunda micrografía todavía no se aprecian las microgrietas pero sí que la capa de silano no está homogéneamente distribuida.

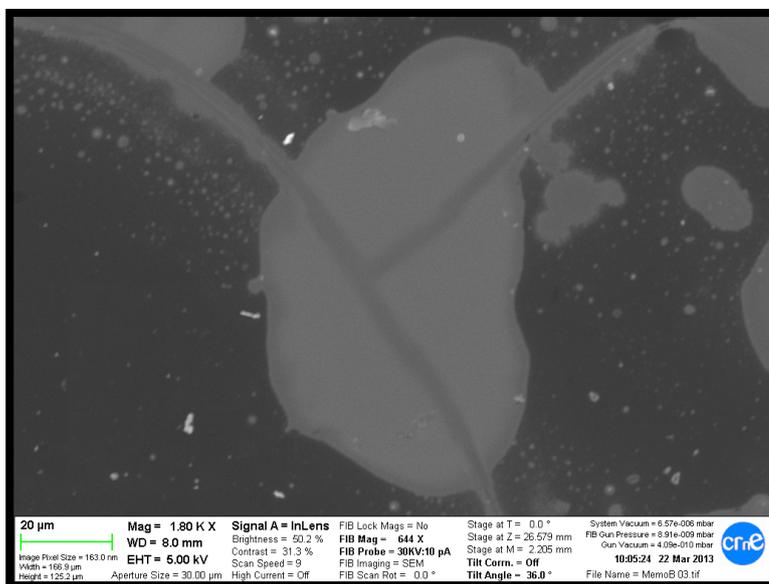


Figura 6.14 Micrografía SEM de la probeta discoidal recubierta con MEMO_BEGMP 1:1. Detalle a gran aumento

Por último, en la Figura 6.14 se muestra la micrografía SEM de la probeta con composición MEMO_BEGMP 1:1 con 1800 aumentos y, en este caso, sí se aprecia que en las manchas blancas observadas anteriormente existen rayas correspondientes a la formación de microgrietas.

Una vez expuestos todos los resultados pertenecientes a 1r Ensayo preliminar, 2º Ensayo preliminar y Ensayo definitivo correspondientes a la PARTE A, cabe señalar que el silano sintetizado en el Ensayo definitivo no fue finalmente el silano definitivo utilizado para, posteriormente, realizar los ensayos acelerados de corrosión, y que se procedió a la síntesis de un nuevo silano (PARTE B). Los motivos principales para descartar esta primera síntesis fueron:

- a) La adherencia del silano MEMO-BEGMP durante el pintado de las probetas discoidales de AA2024-T3 no fue del todo satisfactoria.
- b) La distribución del silano MEMO-BEGMP a lo largo de las probeta discoidales de AA2024-T3 no era del todo uniforme, tal y como se observa en las micrografías SEM expuestas previamente.

Así mismo, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización comparando las probetas discoidales de AA2024-T3 con y sin recubrimiento de silano sintetizado en el Ensayo definitivo, no observándose diferencias significativas ni en la velocidad de corrosión ni en el potencial de corrosión. Por consiguiente, se puede deducir que el silano MEMO-BEGMP no tiene ningún carácter protector o de adherencia sobre la superficie del aluminio.

Por todos estos motivos, se procedió a la síntesis de una nueva capa de silano de naturaleza química distinta.

6.2. PARTE B: Estudio de la aplicación de una capa de silano compuesta por VTMS-TEOS-DETAPO

Antes de la preparación y aplicación de la nueva formulación de silano, se procedió a evaluar la rugosidad de las probetas discoidales de AA2024-T3, tras el tratamiento superficial de decapado químico con Novaclean y decapado mecánico con Corindón 800. Las medidas de rugosidad se han hecho en el Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB.

Rugosidades

En la siguiente Tabla se muestran los promedios globales de cinco mediciones realizadas en una dirección longitudinal y cinco mediciones en una dirección transversal de cada uno de los parámetros de rugosidad medidos para las tres probetas analizadas.

Tabla 6.5 Promedios globales de los parámetros más importantes de las tres probetas analizadas

Probeta	R_a (μm)	R_t (μm)	R_{sk}	R_{ku}	R_k (μm)	R_{pk} (μm)	R_{vk} (μm)
800-1	0,202	2,012	0,371	3,844	0,635	0,339	0,249
800-2	0,203	2,033	0,462	4,251	0,635	0,338	0,229
Novaclean	0,190	2,123	-0,443	4,304	0,584	0,197	0,339

En la Tabla 6.5 se aprecia como los valores de R_a , R_t y R_k son bastante similares entre las dos probetas tratadas previamente con Corindón 800 y la probeta tratada previamente con Novaclean.

El parámetro R_{sk} , relacionado con la simetría del perfil de rugosidad, tiene un promedio global positivo para las dos probetas tratadas con Corindón 800. En cambio, para la probeta tratada con Novaclean el promedio global es negativo. Se puede concluir que en el caso de las probetas tratadas con Corindón 800, hay una predominancia más importante de picos frente a los valles, que quiere decir que la altura de los picos es mayor que la profundidad de los valles. Sin embargo, en el caso de la probeta tratada con Novaclean, predominan más los valles frente a los picos, es decir, la profundidad de los valles es mayor que la altura de los picos.

El parámetro R_{ku} , relacionado con el escarpamiento del perfil de rugosidad, tanto para las dos probetas tratadas con Corindón 800 como para la probeta tratada con Novaclean, es

mayor que 3. Esto indica que los picos y las valles son diferentes entre sí y que la distribución de las alturas del perfil de rugosidad no es del todo normal, sino un poco afilada.

Por último, destacar los parámetros R_{pk} y R_{vk} . En el caso del primero de ellos, presenta un valor más elevado para las dos probetas tratadas con Corindón 800, por lo tanto, hay una predominancia de los picos frente a las valles. En el caso del segundo parámetro, es la probeta tratada con Novaclean la que presenta un valor más grande, por lo que los valles son más importantes en este caso, tal como indicaba el parámetro R_{sk} .

A continuación se muestra la comparativa de las curvas de Abbott-Firestone (Norma UNE-EN ISO 13565-2:1996) longitudinal y transversal de una de las mediciones de las probetas tratadas con corindón 800 (800-2) y de la probeta tratada con Novaclean.

Para comparar ambas curvas se ha tomado como referencia el 90% de material [20,21,22,23].

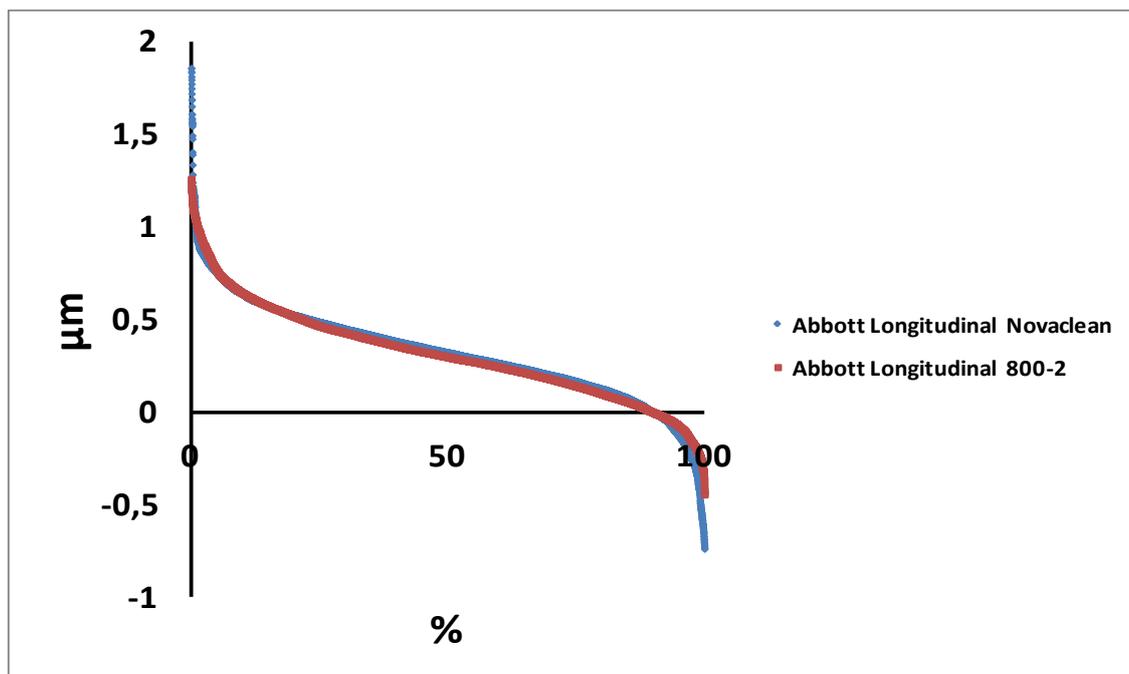


Figura 6.15 Curva de Abbott-Firestone Longitudinal

En la Figura 6.15 se aprecia que la curva presenta forma de S, típica de procesos donde intervienen abrasivos. A partir de la misma se concluye que la probeta tratada con Novaclean presenta unos picos más altos y valles más profundos que la 800-2. Por este motivo, el valor de R_t para la probeta tratada con Novaclean es ligeramente superior al de la probeta 800-2, tal y como se había observado en la Tabla 6.5.

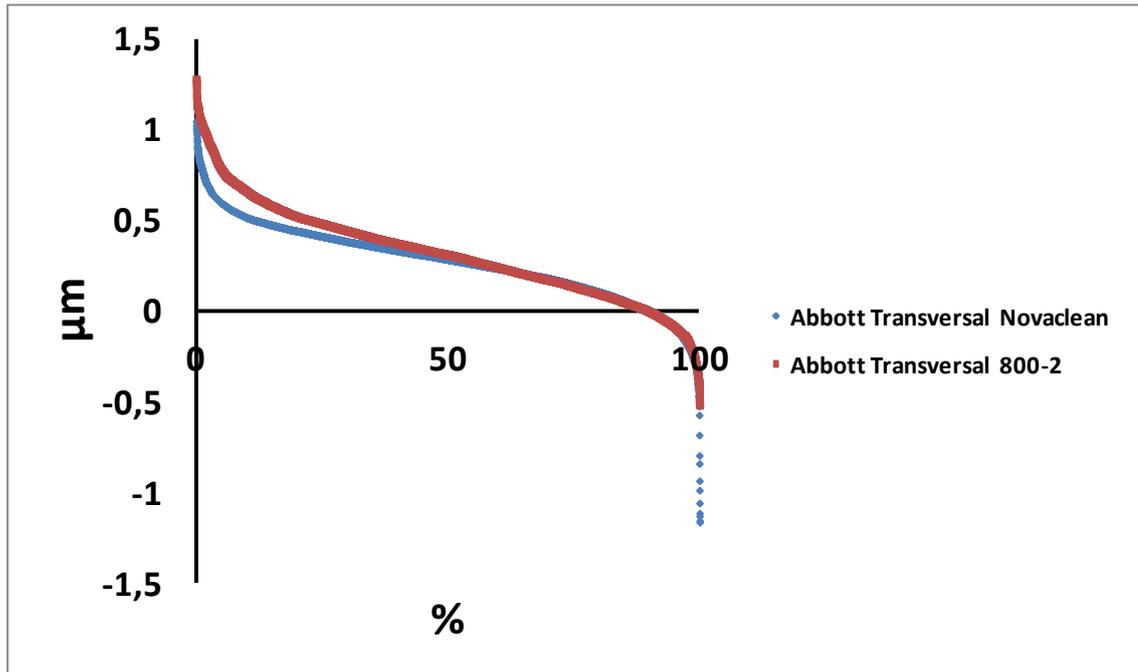


Figura 6.16 Curva de Abbott-Firestone Transversal

Tal y como era de esperar y se observa en la Figura 6.16, las curvas de Abbott obtenidas en la dirección transversal son muy similares a las obtenidas en la dirección longitudinal, puesto que las marcas de la operación de pulido no presentan ninguna dirección preferente sino que están distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de la probeta.

A continuación se pasa a describir los análisis de espectroscopia FTIR realizados con la nueva formulación.

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Primero de todo se observan los espectros de infrarrojo de los materiales de partida, los monómeros: VTMS, TEOS, TEOS hidrolizado y DETAPO. Estos espectros se realizaron con el espectrofotómetro Jasco FTIR-4100.

Monómero VTMS

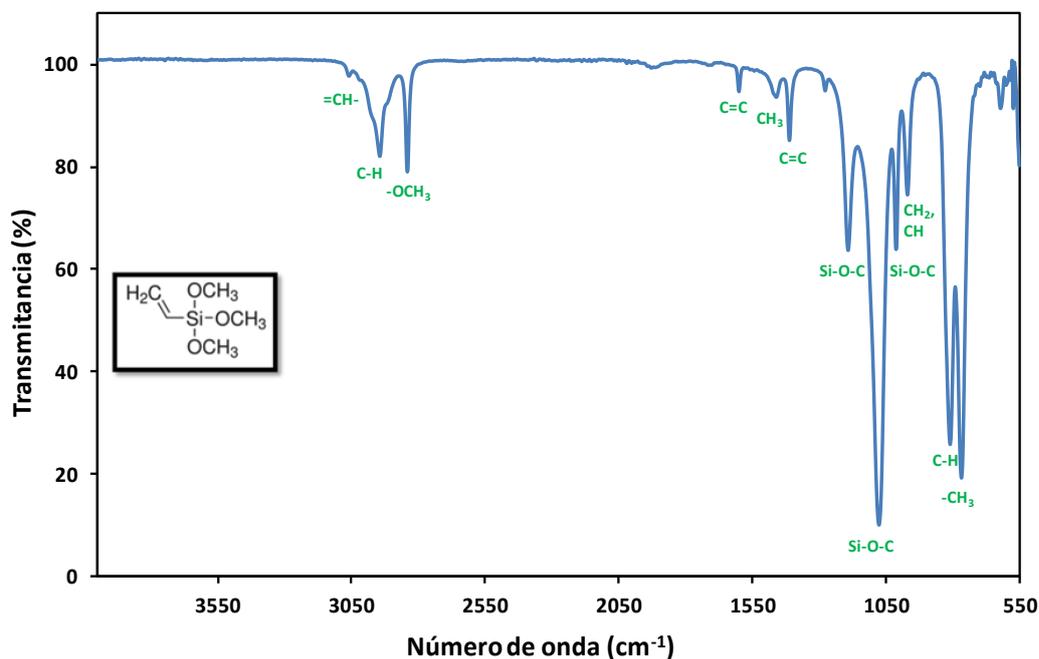


Figura 6.17 Espectro de FTIR del monómero VTMS

En el espectro del VTMS (Figura 6.17) aparecen numerosas bandas agudas e intensas correspondientes a enlaces polares y bandas menos intensas correspondientes al doble enlace C=C presente en la molécula. Con respecto a esta última, cabe destacar un pico de intensidad baja a 3026 cm^{-1} relacionado con el C-H del enlace C=CH y las bandas a 1597 y 1408 cm^{-1} (C=C no conjugada). Las bandas de C-H alifático aparecen justo a 2940 cm^{-1} y destaca la banda de tensión C-H aguda, relacionada con el O-CH₃, a 2840 cm^{-1} . La banda de deformación en el plano del CH₃ aparece a 1450 cm^{-1} , mientras que las de fuera del plano aparecen sobre $770\text{-}760\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, cabe destacar las bandas de Si-O-C que aparecen en varias posiciones entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Las principales bandas de absorción se resumen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del monómero VTMS

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
=CH-	3026	Tensión -C-H alqueno
-C-H	2941	Tensión -C-H alifático
-OCH ₃	2840	Tensión -OCH ₃
C=C	1597	Tensión C=C
CH ₃	1450	Deformación en el plano del CH ₃
C=C	1408	Deformación C-H en -C=CH ₂
Si-O-C	1187, 1070, 1008	Tensión Si-O
CH ₂ , CH	965	Balanceo CH ₂ y CH
-C-H	772	Deformación fuera del plano -CH
-CH ₃	763	Deformación fuera del plano -CH ₃

Monómero TEOS

A continuación se pasa a describir el espectro de IR del monómero TEOS (Figura 6.18) y TEOS hidrolizado (Figura 6.19).

Las principales bandas observadas (Figura 6.18) están relacionadas con la tensión entre grupos C-H provenientes del CH₂ y CH₃. (2972-2884 cm⁻¹) y bandas de deformación de CH₂ (956 cm⁻¹) y grupo etilo (784 cm⁻¹). Además de bandas muy agudas e intensas correspondientes a los enlaces Si-O-C (1200-1000 cm⁻¹). Las principales bandas de absorción se resumen en la Tabla 6.7.

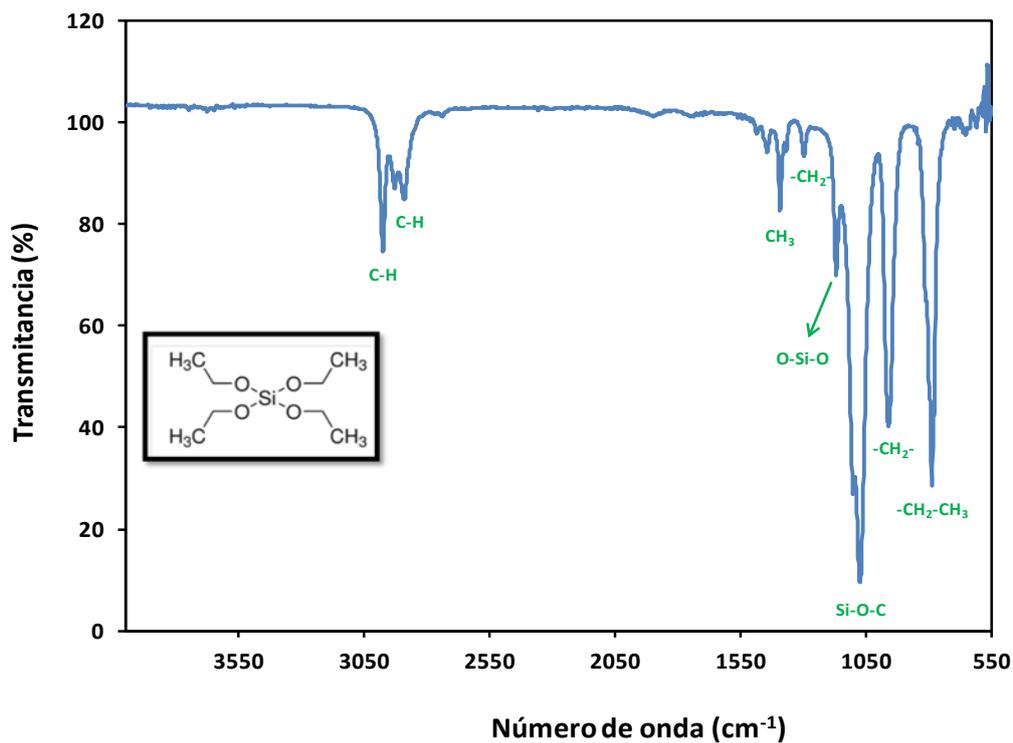


Figura 6.18 Espectro de FTIR del monómero TEOS antes de la hidrólisis

Tabla 6.7 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del monómero TEOS antes de la hidrólisis

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
-C-H	2972-2884	Tensión -C-H alifático
-CH ₃	1388	Deformación C-H
-CH ₂ -	1290	Torsión C-H
O-Si-O	1165	Tensión Si-O
Si-O-C	1087,1069	Tensión Si-O
-CH ₂ -	956	Deformación fuera del plano -CH ₂ -
-CH ₂ -CH ₃	784	Balanceo C-H

Cuando el TEOS se hidroliza en una mezcla de agua desionizada-etanol, los principales cambios están relacionados con la aparición de las bandas de silanol (Si-OH) a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ y 947 cm^{-1} ; y la eliminación del grupo etilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Al hidrolizarse, además, se obtienen uniones Si-O-Si que se presentan en forma de bandas intensas y anchas a aproximadamente 1058 cm^{-1} y 750 cm^{-1} . La presencia de agua se evidencia en la zona de 3100 cm^{-1} y en un pico a 1614 cm^{-1} . El espectro se muestra en la Figura 6.19.

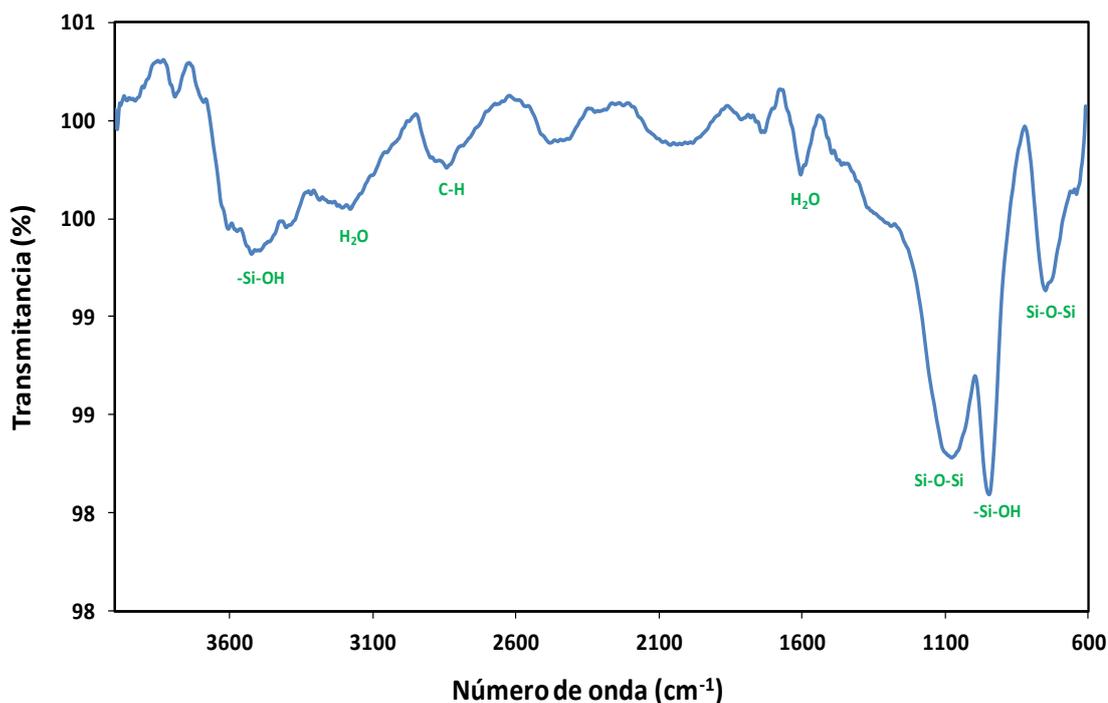


Figura 6.19 Espectro de FTIR del monómero TEOS hidrolizado

Monómero DETAPO

Con relación al monómero que contiene cinco grupos fosfónicos, cabe destacar que el espectro tiene peor resolución que los anteriores ya que las bandas suelen ser muy anchas debido a la presencia de puentes de hidrógeno (Figura 6.20). Se pueden destacar las bandas de P-OH a 3657 cm^{-1} , de $2400-2000\text{ cm}^{-1}$ clasificadas como tensión de $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ y las de P-O-C a $1200-900\text{ cm}^{-1}$. A parte también es posible identificar las bandas de tensión de N-C que aparecen en zonas de absorción de $\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1}). Las principales bandas de absorción están resumidas en la Tabla 6.8.

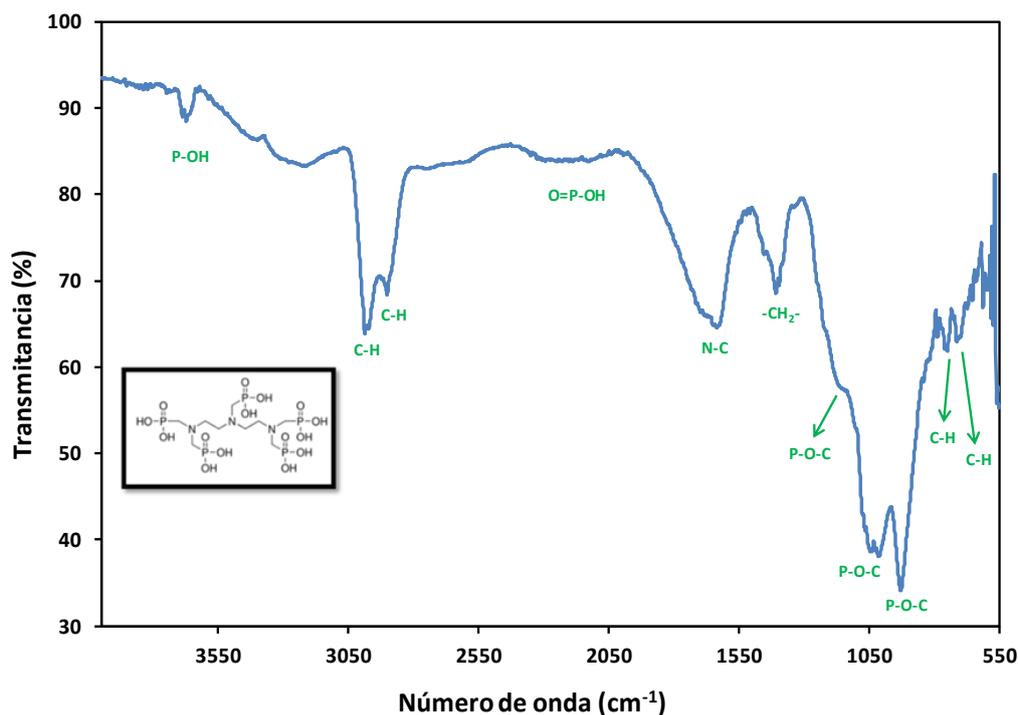


Figura 6.20 Espectro de FTIR del monómero DETAPO

Tabla 6.8 Caracterización de las bandas de absorción en el IR del monómero DETAPO

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
P-OH	3657	Tensión OH
O=P-OH	2400-2000	Tensión O=P-OH
N-C	1600	Tensión N-C
P-O-C	1200-900	Tensión P-O-C

Tras la caracterización de los materiales de partida se procede a analizar diferentes probetas de AA2024-T3 recubiertas con silano VTMS-TEOS-DETAPO. Se muestran los espectros de infrarrojo de tres de las siete probetas discoidales restantes de aleación AA2024-T3 pintadas con la capa de silano sintetizada en la PARTE B y curadas a la temperatura de 110°C durante una hora. Estos espectros se realizaron con el espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR.

Las tres probetas pintadas con capa fina de silano modificada sintetizada en la PARTE B (sometidas previamente a decapado químico) son las siguientes: EI 1-N-5, EI 1-N-6 y EI 1-N-7. Los tres espectros obtenidos son muy parecidos y por eso se superponen en una única gráfica en la Figura 6.21. Las principales bandas de absorción se muestran en la Tabla 6.9.

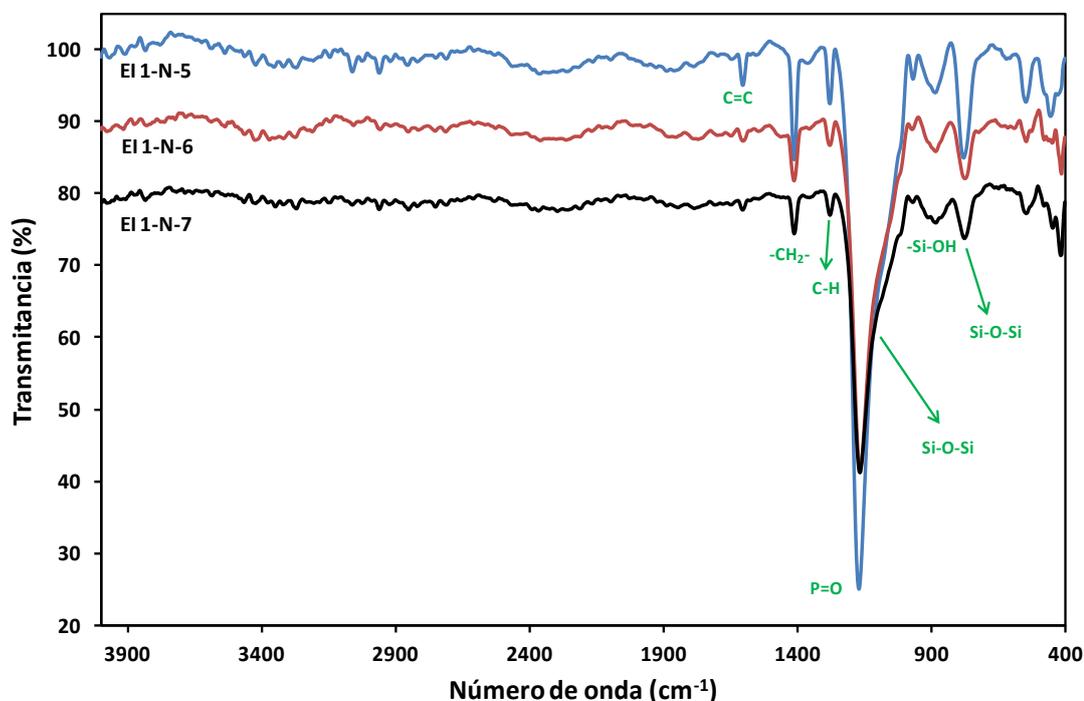


Figura 6.21 Espectro de FTIR de los films de silano VTMS-TEOS-DETAPO depositados sobre las probetas discoidales de AA2024-T3

Tal y como se puede observar en la Figura 6.21, el espectro revela la reticulación del material híbrido con la consiguiente formación de enlaces Si-O-Si y manteniendo la baja proporción de grupos fosfónicos. El grupo fosfónico es promotor de adherencia entre el silano (TEOS y VTMS) y la superficie del metal. Trabajos previos [28] comprobaron la formación de una red tridimensional estable entre compuestos similares, tal y como se indica a modo de ejemplo en la Figura 6.22.

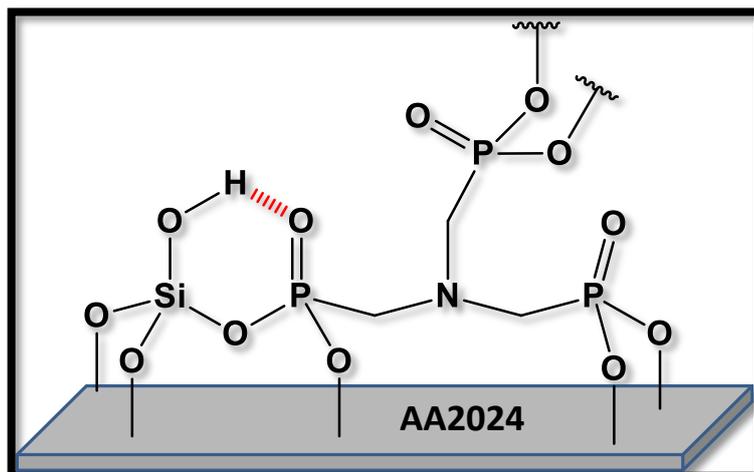


Figura 6.22 Estructura propuesta para la formación de la red híbrida entre el silano-fosfónico y la superficie del aluminio

En la siguiente Tabla se muestran las principales bandas.

Tabla 6.9 Caracterización de las bandas de absorción en el IR de los films de silano VTMS-TEOS-DETAPO depositados sobre las probetas discoidales de AA2024-T3

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
C=C	1596	Tensión C=C
-CH ₂ -	1411	Flexión C-H
P=O	1315	Tensión P=O
-C-H	1276	Deformación C-H
Si-O-Si	1087, 767	Tensión Si-O
Si-OH	876	Flexión O-H
O-Si-O	540	Deformación anillo siloxano

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En este apartado se muestra la calorimetría diferencial de barrido de la mezcla de silano VTMS-TEOS-DETAPO que se empleó para pintar las diecinueve probetas discoidales de

AA2024-T3 correspondientes. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que se secó y se procedió a realizar el DSC con la ayuda del calorímetro diferencial de barrido modelo Q100, descrito en el apartado de *Materiales y Métodos*.

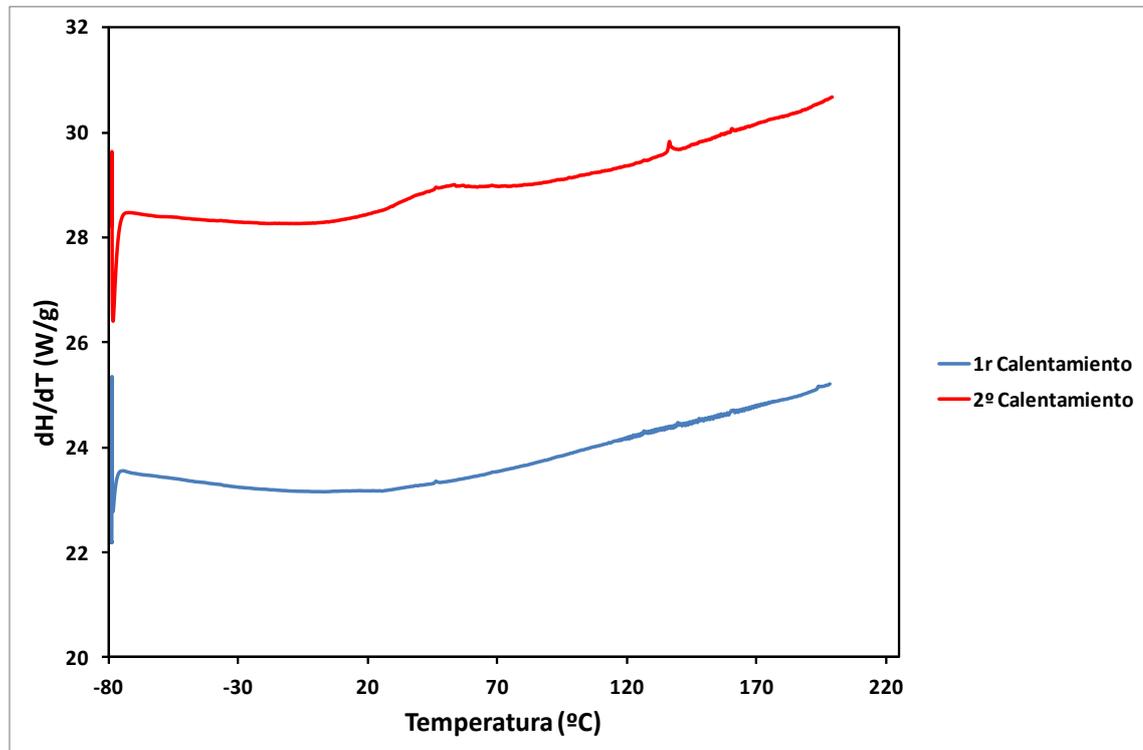


Figura 6.23 DSC del film de silano compuesto por VTMS-TEOS-DETAPO

En el DSC de la Figura 6.23, no se observa ninguna transición térmica aparente en el primer barrido, lo cual indica que el material es totalmente amorfo. En el segundo barrido, en cambio, aparece una inflexión en torno a 35°C que corresponde a una temperatura de transición vítrea (T_g). A diferencia del termograma DSC obtenido en la Figura 6.7, no se observa ninguna exoterma correspondiente a un proceso de curado-reticulación posterior al primer calentamiento. Sólo se observa una T_g y por tanto, se podría decir que el material está totalmente reticulado.

Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación se muestran el análisis termogravimétrico (Figura 6.24) de la mezcla de silano VTMS-TEOS-DETAPO empleada para pintar las diecinueve probetas discoidales de AA2024-T3 correspondientes. Esta mezcla se dejó evaporar en una placa de Petri hasta que

se secó y se procedió a realizar el TGA y DTGA con la ayuda de la balanza termogravimétrica modelo Q50, descrita en *Materiales y Métodos*.

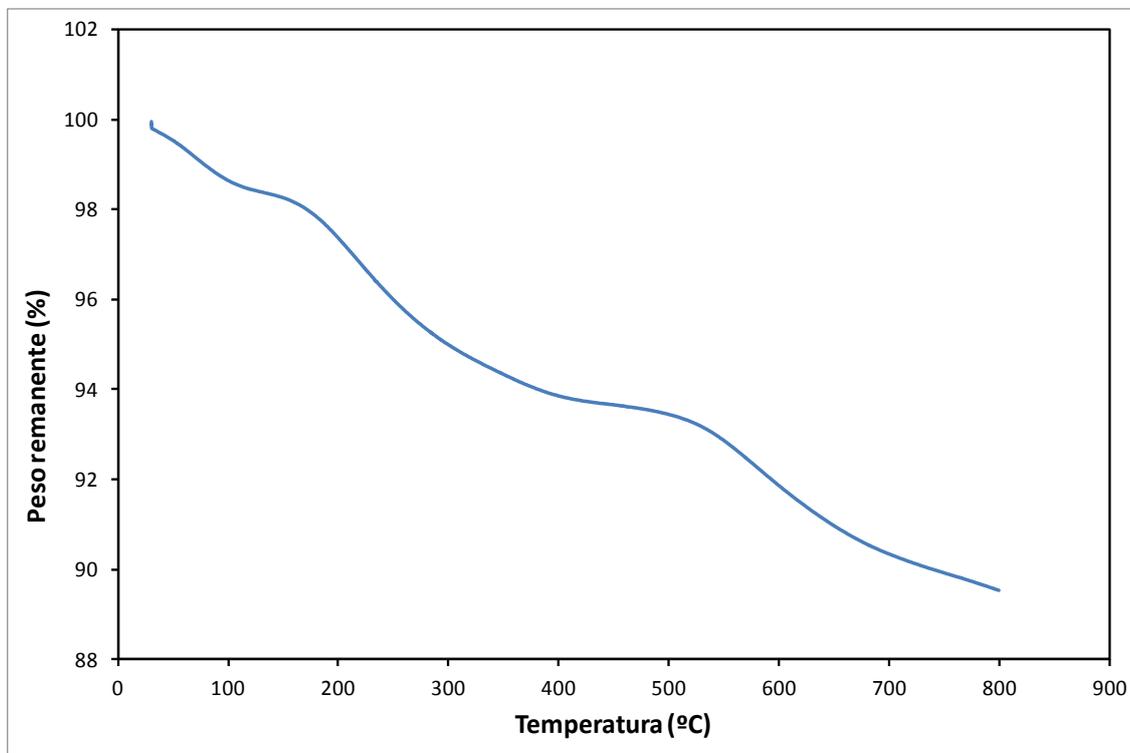


Figura 6.24 TGA del film de silano compuesto por VTMS-TEOS-DETAPO

Tal y como se observa en el termograma TGA de la figura 6.24, existe una pérdida de peso gradual de tan sólo un 10%, lo que significa que el material contiene muy poca materia orgánica y que la mayor parte del recubrimiento es materia inorgánica. Por tanto, se puede concluir que el material está totalmente vitrificado.

Medición de espesores de la capa de pintura epoxi depositada sobre la capa de silano

En este apartado se deja constancia de los valores de los espesores de las dos caras de las probetas discoidales de AA2024-T3 pintadas con pintura epoxi y sometidas posteriormente a los ensayos acelerados de corrosión. Se empleó el equipo Mega-Check Pocket y se tomaron cinco valores de cada una de las caras de las probetas discoidales (A y B). Los valores de los espesores y su promedio se observan a continuación (Tabla 6.10.).

Las medidas de espesores son importantes a la hora de comparar los resultados de adherencia y protección contra la corrosión. En general, cuanto mayor es el espesor de la

capa de pintura peor es la adherencia. Por tanto, para los ensayos de corrosión se eligen las probetas de espesores similares. Como se puede comprobar en la Tabla 6.10, los espesores promedios son muy parecidos, aunque con la capa de silano, los espesores obtenidos son ligeramente superiores en algunos casos.

Tabla 6.10 Valores promedio (μm) de los espesores de las películas de pintura aplicadas en las probetas discoidales de AA2024-T3*

Probeta	1	2	3	4	5	Promedio espesor (μm)
EI 0-N-1A	95,9	94	111	95,1	87,2	96,64
EI 0-N-1B	90,2	89	86	100	98,5	92,74
EI 0-N-2A	90,3	100	90,3	99,2	99,3	95,82
EI 0-N-2B	91,8	83,2	101	103	99	95,6
EI 0-N-3A	104	91,4	100	98	101	98,88
EI 0-N-3B	92,3	89,8	96,4	97,1	101	95,32
EI 1-N-1A	94,6	90,7	108	113	100	101,26
EI 1-N-1B	94,1	94,5	94,7	113	97,2	98,7
EI 1-N-2A	96,3	85,4	92,3	104	103	96,2
EI 1-N-2B	92	80,5	94,6	100	98,9	93,2
EI 1-N-3A	93,8	85,6	124	104	107	102,88
EI 1-N-3B	94,2	95,2	91,2	104	100	96,92
EI 1-N-4A	97,7	87,8	93,8	110	104	98,66
EI 1-N-4B	114	106	115	110	108	110,6
EI 1-C-1B	78,4	80,1	88,2	98,7	97,5	88,58
EI 1-C-2B	82,1	81,6	88,6	100	103	91,06
EI 1-C-3B	77,7	86,5	91,6	103	102	92,16

EI 1-C-4B	84,2	85,2	96,5	107	98,6	94,3
EI 1-C-5B	80,9	79,4	88,7	105	98,9	90,58
EI 1-C-6B	86,3	82,6	86	96,7	97,3	89,78
EI 1-C-7B	127	132	137	139	135	134
EI 1-C-8B	89	84,8	95,1	112	107	97,58
EI 1-C-9B	85,7	95,2	109	90,4	92,1	94,48
EI 1-C-10B	96,6	93	94,2	106	107	99,36
EI 1-C-11B	104	97,4	108	104	111	104,88
EI 1-C-12B	87,7	88,9	87,7	112	97,9	94,84

*Las caras de las probetas marcadas en negrita son las caras en las cuales se realizó el corte longitudinal previo a la realización de los ensayos de corrosión. En el caso de las probetas sometidas a decapado mecánico únicamente se muestran las de la cara B ya que tan sólo se aplicó el decapado mecánico en una de las caras.

Ensayos acelerados de corrosión

Tras comprobar que la capa de silano VTMS-TEOS-DETAPO se formó favorablemente y que los espesores de la capa de pintura son similares para todas las probetas, se procedió a los ensayos de corrosión en el robot automatizado, empleando como ambiente agresivo una disolución de NaCl al 3,5% en peso.

Las probetas discoidales de AA2024-T3 sometidas a los ensayos acelerados de corrosión (previamente pintadas con pintura epoxi) fueron clasificadas de la siguiente manera:

a) AA2024-T3 + Decapado químico + Pintura epoxi comercial (3 probetas):

EI 0-N-1A

EI 0-N-2A

EI 0-N-3B

b) AA2024-T3 + Decapado químico + Capa de silano PARTE B + Pintura epoxi comercial (4 probetas de las 7 probetas pintadas con capa de silano sintetizada en la PARTE B):

EI 1-N-1A

EI 1-N-2A

EI 1-N-3A

EI 1-N-4A

- c) AA2024-T3 + Decapado mecánico + Capa de silano PARTE B + Pintura epoxi comercial (12 probetas pintadas con capa de silano sintetizada en la PARTE B):

EI 1-C-1B EI 1-C-5B EI 1-C-9B

EI 1-C-2B EI 1-C-6B EI 1-C-10B

EI 1-C-3B EI 1-C-7B EI 1-C-11B

EI 1-C-4B EI 1-C-8B EI 1-C-12B

Seguidamente se muestra el número de días a los que se sometieron las probetas al ambiente corrosivo.

5 días

EI 0-N-3B, EI 1-N-1A, EI 1-C-3B, EI 1-C-6B y EI 1-C-10B

10 días

EI 0-N-1A, EI 1-N-3A y EI 1-C-5B

20 días

EI 1-C-4B y EI 1-C-11B

30 días

EI 0-N-2A, EI 1-N-2A, EI 1-C-8B y EI 1-C-9B

45 días

EI 1-N-4A, EI 1-C-1B, EI 1-C-2B, EI 1-C-7B y EI 1-C-12B

En las Figuras 6.25, 6.26, 6.27 y 6.28 se muestran las imágenes de las probetas discoidales de AA2024-T3 antes de someterlas a los ensayos acelerados de corrosión (después de haber realizado el corte longitudinal en ellas) y después ser sometidas a los mismos.

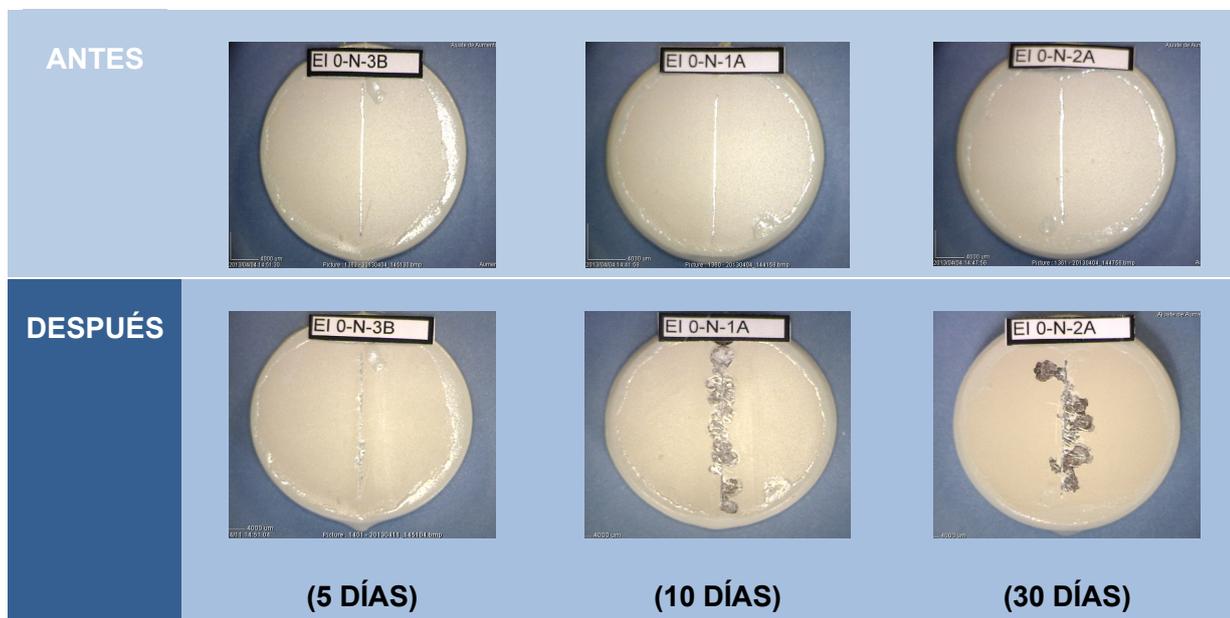


Figura 6.25 Probetas AA2024-T3 + Decapado químico + Pintura epoxi comercial

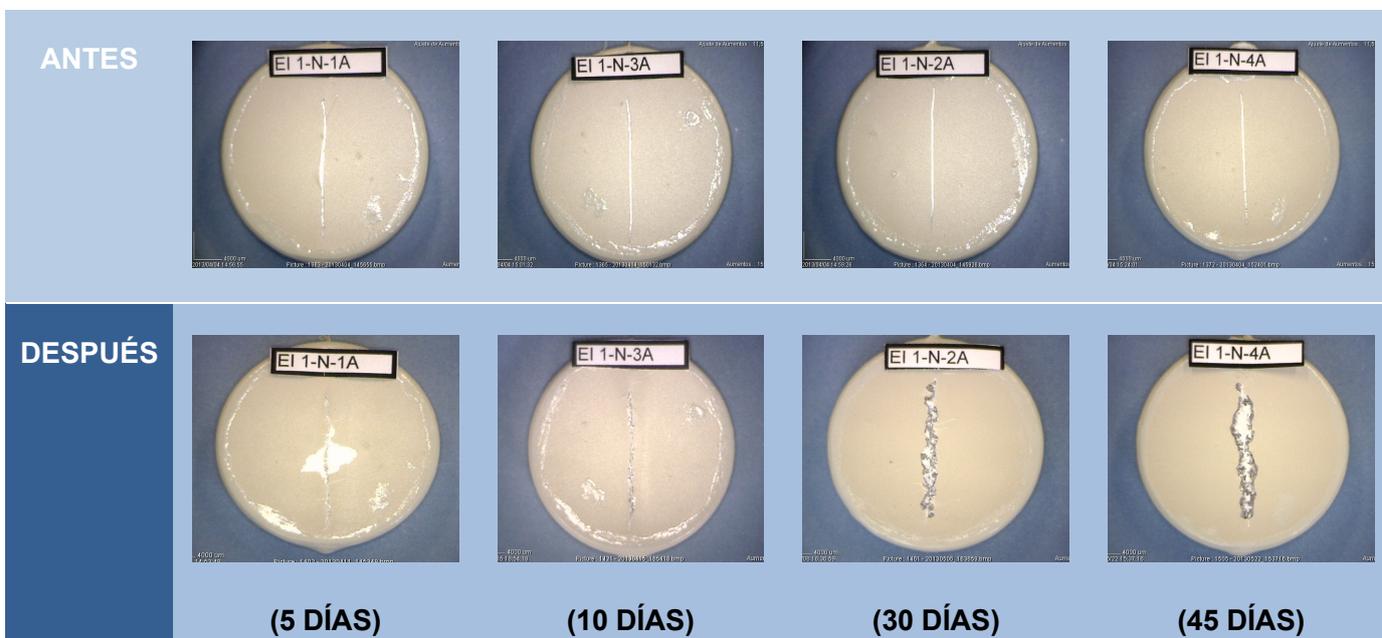


Figura 6.26 Probetas AA2024-T3 + Decapado químico + Capa de silano PARTE B + Pintura epoxi comercial

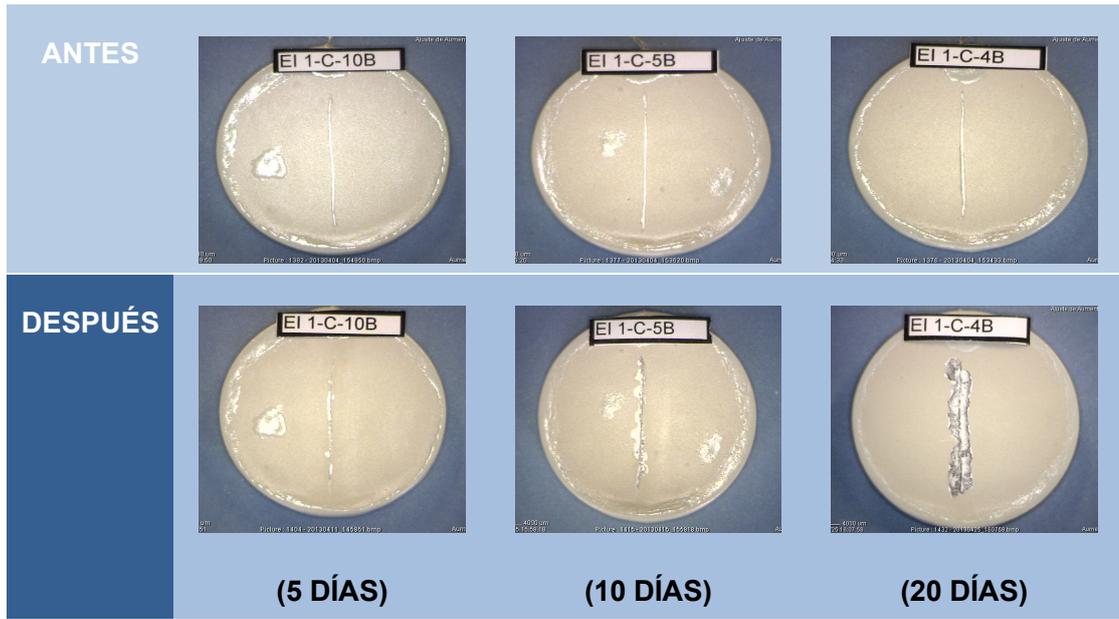


Figura 6.27 Probetas AA2024-T3 + Decapado mecánico + Capa de silano PARTE B+ Pintura epoxi comercial (1)

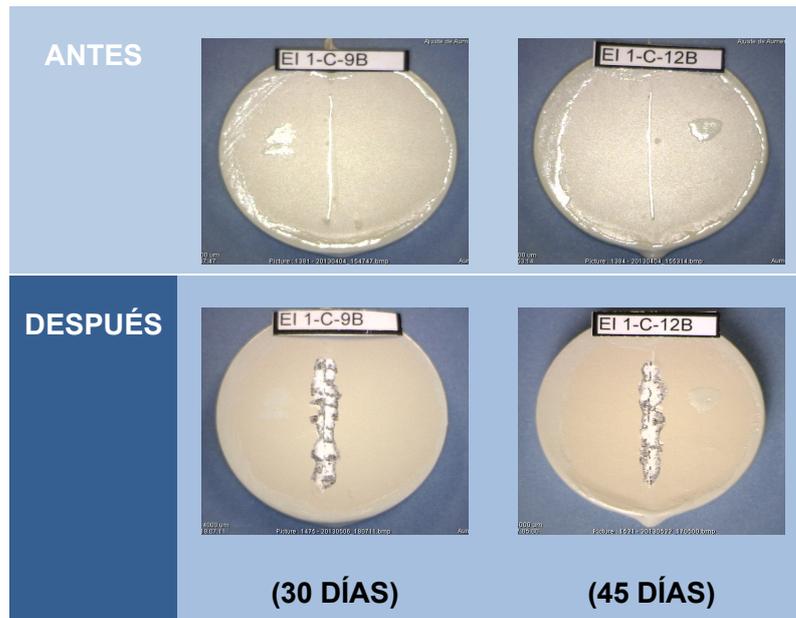


Figura 6.28 Probetas AA2024-T3 + Decapado mecánico + Capa de silano PARTE B+ Pintura epoxi comercial (2)

Se puede observar en la Figura 6.25 cómo las probetas de AA2024-T3 que no contenían una capa de silano intermedia (probetas denominadas “blanco”) presentan un grado de corrosión elevado (10 y 30 días) provocado por la formación de ampollas en el corte

longitudinal y que se propaga por debajo de la pintura. En el caso de la Figura 6.26, las probetas de AA2024-T3 tratadas con decapado químico y con presencia de silano presentan un óxido blanco muy adherido que no aparece en las probetas que no contenían silano. Para las probetas previamente tratadas con decapado mecánico y con presencia de silano (Figuras 6.27 y 6.28) también se aprecia este mismo óxido blanco muy adherido. Por tanto, se deduce que la formación de este óxido blanco está promovida por la presencia de la capa de silano. Para evaluar el tipo de óxido formado (probablemente se trata de óxido de aluminio, que es insoluble en agua desionizada a 40°C), se hicieron unos análisis adicionales de SEM/EDS gracias al Microscopio de haz de iones focalizados de la marca Zeiss Neon 40 del CRnE, descrito en *Materiales y Métodos*.

Seguidamente, en las Figuras 6.29 y 6.30 se observa con detalle la aparición de ampollas (*blistering*) en las probetas discoidales de AA2024-T3 durante su exposición a los ensayos acelerados de corrosión.

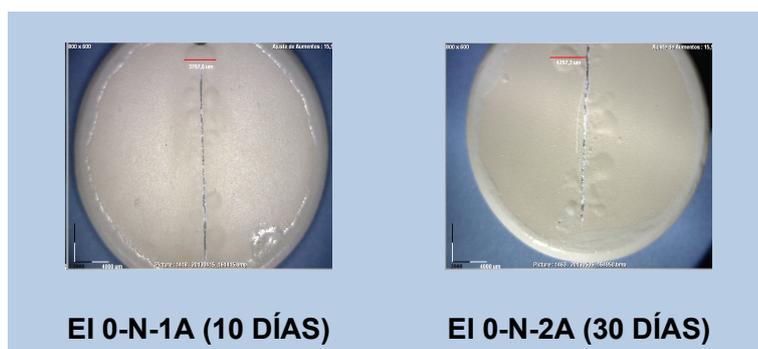


Figura 6.29 Formación de ampollas en probetas AA2024-T3 + Decapado químico + Pintura epoxi comercial

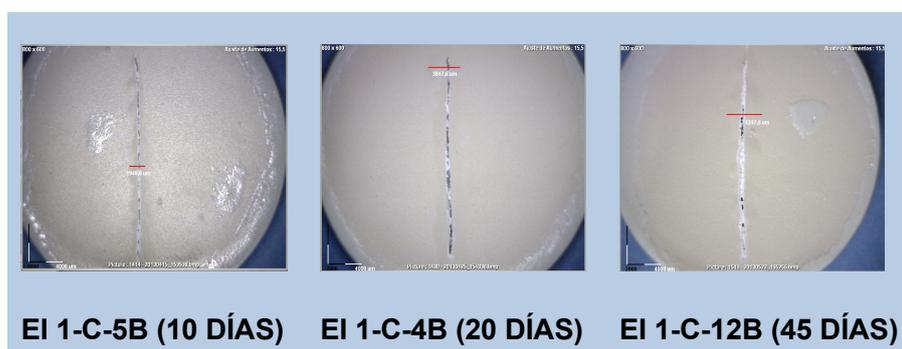


Figura 6.30 Formación de ampollas en probetas AA2024-T3 + Decapado mecánico + Capa de silano PARTE B+ Pintura epoxi comercial

En la Figura 6.29 se aprecia cómo el *blistering* que se formó en las probetas de control, o también llamadas “blanco”, es mucho más acusado que el que se originó en las probetas de AA2024-T3 tratadas con decapado mecánico y protegidas con la capa de silano de la PARTE B (Figura 6.30). En el caso de las probetas de AA2024-T3 tratadas con decapado químico y con presencia de silano, no se muestran imágenes de las mismas ya que en esas probetas no se observó la formación de *blistering*. Por tanto, se concluye que las probetas decapadas con Novaclean presentan una capa de silano mejor adherida y proporcionan mejores propiedades protectoras que las probetas decapadas con Corindón 800.

Una posible explicación para el excelente resultado obtenido está relacionada con la formación de capas estables de óxidos en la superficie del aluminio, promovidas por la limpieza superficial con Novaclean (decapante ácido), y la disolución de las aleaciones intermetálicas entre Al-Cu, que pueden promover la corrosión por disolución preferencial del cobre. De esta forma, el decapado químico promueve el enlace covalente de una capa de silano con el aluminio. Por otro lado, cabe destacar que los grupos fosfónicos actuaron favorablemente como promotores de adherencia aunque se emplearan en concentraciones catalíticas ($3.75 \cdot 10^{-5}$ M). Algunos autores afirman que un exceso del componente fosfónico podría ocasionar un efecto contrario y empeorar la adherencia de la capa de silano.

A continuación se muestra la representación del grado de corrosión de los tres tipos de probetas expuestas a los ensayos acelerados de corrosión frente al tiempo de ensayo (Figura 6.31).

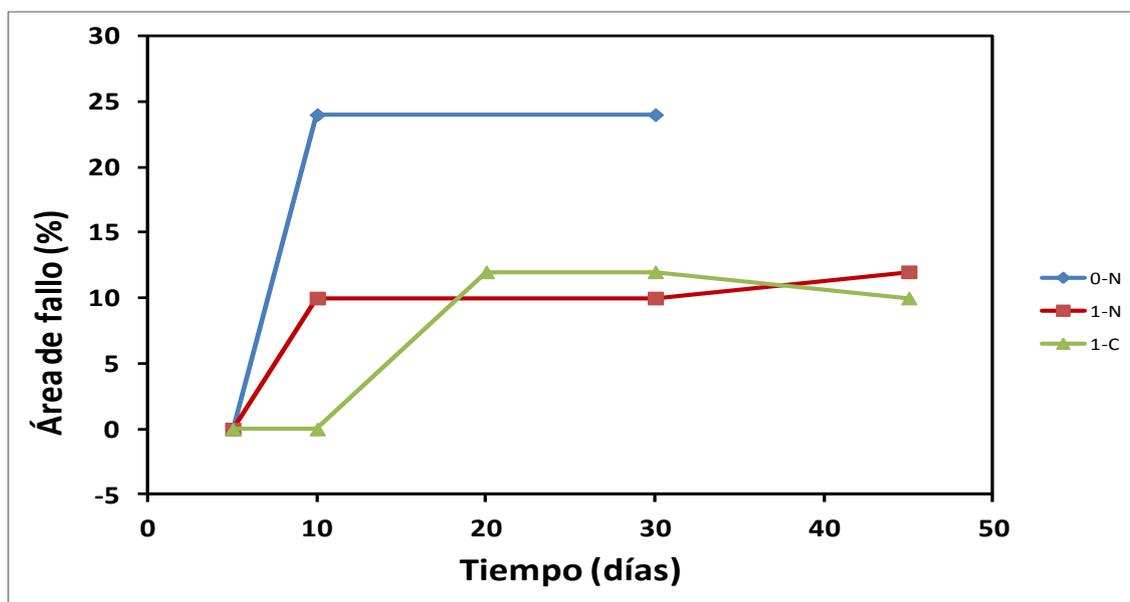


Figura 6.31 Grado de corrosión frente al tiempo de ensayo

En la gráfica de la Figura 6.31 se observa cómo para el caso de las probetas “blanco” el porcentaje de área de fallo aumenta a partir del 5º día y se mantiene constante hasta el día 30. En el caso de las probetas tratadas con Novaclean y que presentan capa de silano de la PARTE B el porcentaje de área de fallo aumenta a partir del día 5 pero de una manera mucho más sostenida y se mantiene constante hasta los 45 días.

Por otro lado, en las probetas tratadas previamente con Corindón 800 y con capa de silano, se aprecia como su grado de corrosión es nulo hasta el 10º día, sin embargo a partir de ahí aumenta bastante hasta los 20 días de exposición. Es a partir del día 20 que el porcentaje de área de fallo se mantiene constante hasta el día 30, disminuyendo levemente del día 30 al 45.

Aparentemente, las dos probetas que contienen silano presentan muy buen resultado frente al ataque de iones cloruro, principal elemento responsable del ataque por picadura en la superficie del aluminio. Sin embargo, habría que evaluar si en un tiempo de inmersión más largo, la probeta que fue pre-tratada con Novaclean, mantendría la adherencia y el área de fallo constante a lo largo del tiempo comparado con la decapada mecánicamente.

También se tomaron medidas de la extensión de la pérdida de adherencia (mm) de los tres tipos de probetas de AA2024-T3 sometidas a los ensayos acelerados de corrosión. En este caso la prueba de adherencia resultó ser igual para todas las probetas y no se produjo una pérdida significativa de pintura de las mismas, por lo que se puede concluir que el pre-tratamiento (tanto químico como mecánico) resultó efectivo. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.11, conjuntamente con los porcentajes de áreas de fallo.

Tabla 6.11 Extensión de la pérdida y área de fallo para cada una de las probetas

Probeta	Tiempo de exposición (días)	Extensión de la pérdida de adherencia (mm)	Área de fallo (%)
EI 0-N-3B	5	0	0
EI 1-N-1A	5	0	0
EI 1-C-3B	5	0	0
EI 1-C-6B	5	2	0
EI 1-C-10B	5	0	0
EI 0-N-1A	10	0	24
EI 1-N-3A	10	0	10
EI 1-C-5B	10	0	0
EI 1-C-4B	20	0	12
EI 1-C-11B	20	0	12
EI 0-N-2A	30	0	24

Probeta	Tiempo de exposición (días)	Extensión de la pérdida de adherencia (mm)	Área de fallo (%)
EI 1-N-2A	30	0	10
EI 1-C-8B	30	2	12
EI 1-C-9B	30	2	12
EI 1-N-4A	45	0	12
EI 1-C-1B	45	2	10
EI 1-C-2B	45	0	10
EI 1-C-7B	45	0	10
EI 1-C-12B	45	0	10

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para evaluar la extensión de la corrosión en el interior de las probetas y averiguar la adherencia de la bicapa silano-pintura epoxi en la aleación se decidió hacer unas fotos de SEM de las probetas discoidales cortadas transversalmente con una sierra manual y una pulidora, que se realizó en el Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB.

En la Figura 6.32 se muestra la superficie del AA2024-T3 pulida con grano abrasivo de Corindón de 1000 y una micrografía de la superficie recubierta con silano (VTMS-TEOS-DETAPO), antes de pintarlas con pintura epoxi. Como se puede observar la formación de rayas en todas las direcciones y la presencia de rugosidad es una de las características necesarias para la posterior adherencia de la capa de silano. Cuanto mayor es la rugosidad, mayor la adherencia de la pintura, pero cuando se emplean silanos la rugosidad debe ser baja, ya que el silano posee un espesor relativamente bajo cuando se cura en estufa [28].

Cuando se recubre con silano, la superficie se torna menos rugosa pero todavía se aprecian las marcas del proceso de pulido, dado el bajo espesor del recubrimiento.

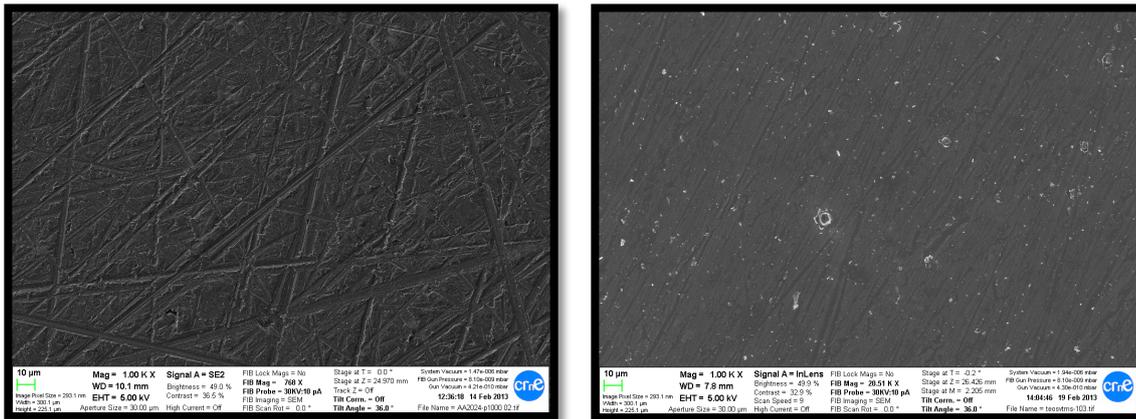


Figura 6.32 Superficie del AA2024-T3 pulida con corindón 1000 (imagen de la izquierda) y superficie del AA2024-T3 con silano depositado (imagen de la derecha).

A continuación se muestra el detalle del corte longitudinal de la probeta EI 0-N-2A (probeta discoidal pintada con pintura epoxi y sin silano) sometida a los ensayos acelerados de corrosión en NaCl 3.5% (Figura 6.33). En la micrografía de la izquierda se observa que la pintura epoxi está bien adherida al sustrato metálico, sin embargo esta adherencia se pierde en el área de fallo provocada en la pintura antes de someterlas a los ensayos de inmersión. El electrolito penetra por debajo del recubrimiento y hace que la pintura se desprenda con mayor facilidad que los filmes que contienen una capa intermedia de VTMS-TEOS-DETAPO. Las picaduras empiezan a aparecer en la zona del fallo y se propagan hacia el interior del metal (micrografía de la derecha). Las zonas oscuras que se adentran en el metal y la capa de óxido en la superficie son evidencias de la corrosión en el área de fallo.

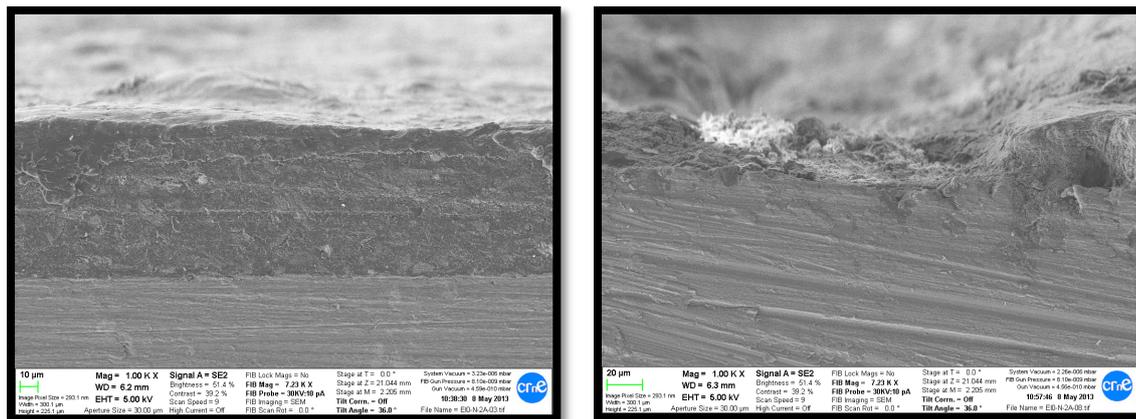


Figura 6.33. Corte transversal de la probeta discoidal EI 0-N-2A tras 30 días de corrosión acelerada en NaCl 3.5% (imagen de la izquierda) y detalle de la corrosión por picadura surgida en el área de fallo (imagen de la derecha).

Las probetas tratadas con Novaclean y Corindón 800 también presentan corrosión por picadura en el área de fallo (corte longitudinal hecho con un cúter antes de la inmersión de las probetas). Sin embargo, tal y como se ha visto en el apartado anterior, el área de fallo por debajo del film es ligeramente inferior a la de las probetas de control (“blanco”). Aparentemente la pintura epoxi está más adherida y presenta buena compatibilidad con la capa de silano (Figura 6.34). Cabe mencionar que los ensayos de adherencia según Norma UNE-EN ISO 4624:2002 (Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción) están pendientes de realizarse pero los resultados obtenidos y las micrografías analizadas ya nos dan una indicación de que el silano está bien adherido a la superficie del aluminio.

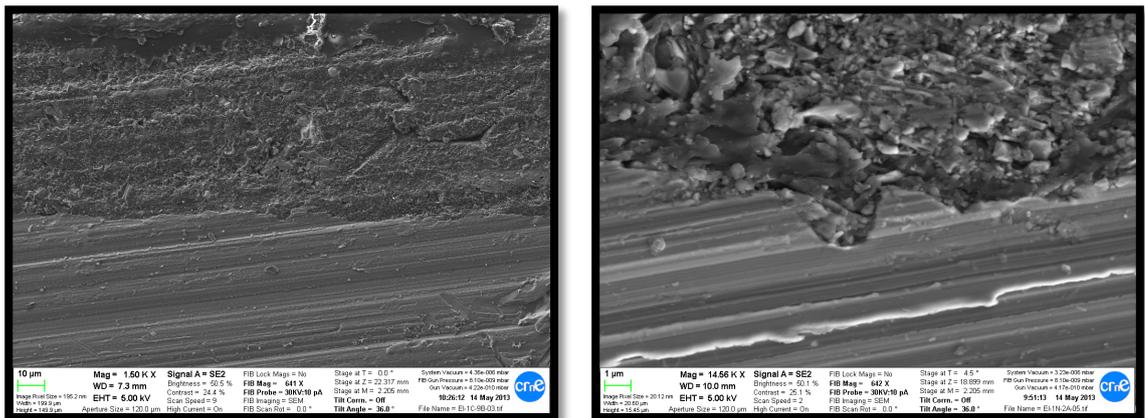


Figura 6.34 Corte transversal de la probeta discoidal EI 1-C-9B tras 30 días de corrosión acelerada en NaCl 3.5% (imagen de la izquierda) y probeta discoidal EI 1-N-2A tras 30 días de corrosión acelerada en NaCl 3.5% (imagen de la derecha).

Las fotos se hicieron a diferentes aumentos para intentar medir el espesor de la capa de silano. Sin embargo, no fue posible determinar la interface silano-metal y silano-pintura epoxi dado el bajo espesor que presentaba el recubrimiento de silano.

A modo de ejemplo, se muestra una micrografía de otra probeta con MEMO-BEGMP (PARTE A) depositado sobre el AA2024-T3 (Figura 6.35). La capa de silano está agrietada y la adherencia con el metal es prácticamente nula, probablemente debido en parte al elevado espesor (~60 μm) obtenido con este silano modificado y debido a las malas propiedades mecánicas de este recubrimiento.

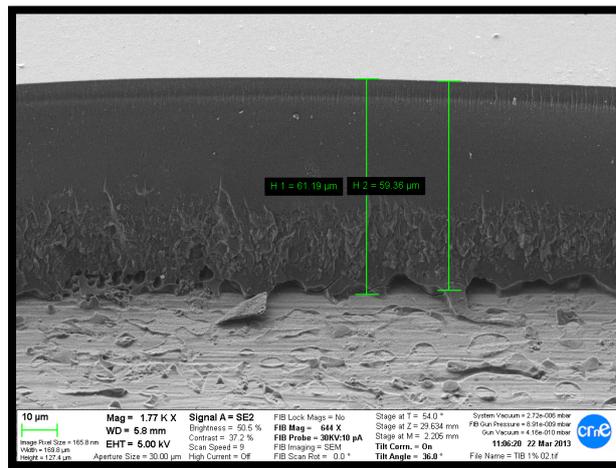


Figura 6.35 Superficie del AA2024-T3 recubierta con MEMO-BEGMP (PARTE A) evidenciando el resultado de una mala adherencia.

Por último, mencionar que los resultados obtenidos serán enviados para publicación (tras la realización de los ensayos de adherencia por la técnica del *pull-off* y de algunos análisis complementarios de SEM/EDS) en revistas del área de corrosión.

A continuación, se pasan a describir las principales conclusiones relacionadas con el presente estudio.

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos inicialmente y los resultados obtenidos durante la realización de este proyecto se puede concluir que:

- 1) Se ha podido desarrollar un sistema de silano, compuesto por moléculas de VTMS-TEOS y moléculas con grupos fosfónicos (DETAPO), con una buena adherencia y recubrimiento de la superficie de la aleación de AA2024-T3.
- 2) En la preparación del silano modificado, se ha comprobado la complejidad de la técnica de deposición sol-gel y que el espesor y curado de la capa dependen de diferentes factores, tales como la dilución del silano en la etapa de hidrólisis, la velocidad de evaporación de los disolventes, la temperatura y el tiempo de curado de la capa de silano, su naturaleza química y la concentración de las moléculas organofosfonadas.
- 3) Los análisis de FTIR, DSC, TGA y SEM han posibilitado la caracterización completa de ambos sistemas de silanos modificados propuestos en el presente estudio. Además, han permitido descartar el silano modificado propuesto inicialmente en la PARTE A (MEMO-BEGMP).
- 4) Los ensayos de corrosión acelerados han evidenciado una mejor adherencia y protección del sistema bicapa (silano-pintura epoxi) comparado con el sistema monocapa (pintura epoxi). El sistema bicapa no presenta excesivo *blistering* en el área de fallo mientras que las probetas de control sí lo presentan.
- 5) Comparando los dos métodos diferentes de pre-tratamiento superficial (decapado mecánico con Corindón y decapado químico con Novaclean), en los que se obtienen rugosidades similares, se concluye que el método químico parece haber proporcionado mejores resultados de protección a lo largo del tiempo. Esto puede ser debido a la disolución, por parte del decapante ácido, de las aleaciones intermetálicas entre el Al-Cu mayoritariamente presentes en esta aleación.
- 6) Como perspectiva a corto plazo y de cara a acabar de definir la adherencia del recubrimiento de silano, quedan pendientes y se proponen como acciones futuras inmediatas para iniciar el próximo mes: (i) la comprobación de la adherencia entre las distintas probetas y distintos tiempos de inmersión con la técnica del *pull-off*; (ii) los ensayos de SEM/EDS del óxido de corrosión blanco presente en las probetas recubiertas con silano (bicapa) y ausentes en las probetas de control (monocapa).

Impacto ambiental

La Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es un proceso cuya finalidad es identificar, interpretar y prevenir las consecuencias que acciones o proyectos públicos o privados puedan causar sobre el equilibrio ecológico, el mantenimiento de la calidad de vida y la preservación de los recursos naturales. Su principal utilidad es prevenir y comunicar los efectos o consecuencias que dichas acciones pueden tener sobre el entorno.

Las pinturas, en general, son formulaciones complejas que contienen algunos componentes que pueden provocar un cierto impacto ambiental durante el proceso de fabricación. Los principales componentes como pigmentos, disolventes y aditivos son derivados de recursos naturales no renovables, por lo que su composición química puede llegar a ser peligrosa para el medio ambiente. En especial, se pueden originar vapores que pueden ocasionar contaminación del aire, así como otros residuos que pueden contaminar el agua, todo ello si no se toman las medidas preventivas correspondientes.

Las pinturas basadas en resinas epoxi que se utilizan como imprimaciones anticorrosivas, pueden tener efectos perjudiciales para la salud por ingestión, inhalación o por contacto con los ojos y la piel. Una exposición prolongada puede originar efectos crónicos como dermatitis, si existe sensibilidad a alguno de sus componentes.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que estas pinturas deben utilizarse en la menor cantidad posible, una vez evaluadas las mejoras obtenidas en el incremento de durabilidad del material protegido, para así minimizar el impacto en el medio ambiente. En esta línea, en la actualidad la tendencia apunta hacia la aplicación de formulaciones menos tóxicas, en particular las que no contienen disolventes orgánicos (base agua) o simplemente pinturas en polvo, es decir, en ausencia de disolvente.

Como se ha comentado anteriormente, es especialmente importante la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la industria de pinturas y barnices. Dichos componentes presentan una mayor concentración en las pinturas en base orgánica, y existe la Directiva 2004/42/CE europea aprobada por el Parlamento y Consejo Europeos que limita la emisión de dichos compuestos en pinturas, barnices y productos de acabado en el sector de automoción.

El primer aspecto del impacto ambiental de este proyecto se refiere a la generación de pequeñas cantidades de residuos orgánicos procedentes de la obtención de las disoluciones de los silanos modificados, en las mezclas de disolventes utilizadas. Aunque alguno de estos compuestos orgánicos es potencialmente tóxico en estado monomérico, el proceso de reticulación los transforma en materiales completamente inocuos para el medio ambiente.

En general, todos los residuos generados en el Grupo de Investigación como consecuencia de actividades de investigación o docencia se someten a una clasificación previa en bidones de 5 L, etiquetados como residuos orgánicos clorados, residuos orgánicos no clorados, residuos sólidos, residuos de pintura líquida y residuos inorgánicos. Dichos bidones se almacenan en el laboratorio y son gestionados posteriormente en el punto de recogida del Departamento de Ingeniería Química por la UPC. Los residuos de decapante ácido Novaclean AL 86 LF, después de sucesivos tratamientos de decapado, se destinan al bidón de residuos inorgánicos.

También durante el pintado por inmersión de las probetas con la pintura epoxi se generan pequeñas cantidades de volátiles, que dado el pequeño volumen de pintura empleado, se pueden considerar despreciables. En todo caso, dichos vapores son extraídos por las correspondientes campanas extractoras existentes a tal efecto en los laboratorios de investigación. Dado que el proceso de manipulación de la pintura y su consiguiente aplicación han implicado cantidades inferiores a los 100 mL, por tratarse de un estudio de I+D, se considera que en este aspecto no existe una repercusión global significativa de este proyecto en el medio ambiente.

Otro residuo sólido es el Corindón empleado como material abrasivo en el decapado mecánico. Este sólido se recicla en el laboratorio reutilizándose en sucesivos procesos de decapado.

Un segundo aspecto a tener en cuenta en el impacto ambiental es la generación emisiones de dióxido de carbono debido al consumo de energía eléctrica. Dicho consumo procede de dos componentes principales: la estufa de secado, con una potencia de 1,4 kW y la campana extractora, con una potencia de 0,25 kW. El observatorio de la electricidad, en su boletín de enero de 2013 [47] establece que el promedio anual del año 2012 es de 0,241 kg de dióxido de carbono por kW·h consumido. Para otros gases invernadero como los óxidos de nitrógeno NO_x y para el dióxido de azufre SO_2 los valores son de 0,363 kg $\text{NO}_x/\text{kW}\cdot\text{h}$ y 0,514 kg $\text{SO}_2/\text{kW}\cdot\text{h}$ respectivamente.

Si consideramos globalmente un tratamiento de 100 h de todas las probetas en campana extractora y otras 25 h en estufa calefactora, se tiene un consumo de:

a) Campana extractora: $0,25 \text{ kW} \cdot 100 \text{ h} = 25 \text{ kW}\cdot\text{h}$

b) Estufa calefactora: $1,4 \text{ kW} \cdot 25 \text{ h} = 35 \text{ kW}\cdot\text{h}$

Total: $60 \text{ kW}\cdot\text{h}$

Por tanto, las cantidades de los gases mencionados que se estima se han emitido a la atmósfera son:

a) $60 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,241 \text{ kgCO}_2/\text{kW}\cdot\text{h} = 14,46 \approx 14,5 \text{ kg de CO}_2$

b) $60 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,514 \text{ kg SO}_2/\text{kW}\cdot\text{h} = 30,84 \approx 31 \text{ kg SO}_2$

c) $60 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,363 \text{ kg NO}_x/\text{kW}\cdot\text{h} = 21,78 \approx 22 \text{ kg NO}_x$

Por consiguiente, ésta se puede considerar la contribución global de este PFC a la contaminación atmosférica de la ciudad de Barcelona y al efecto invernadero global.

Presupuesto

El coste económico correspondiente a la ejecución de este proyecto se puede desglosar en dos partidas perfectamente diferenciadas:

- a) Costes asociados al personal
- b) Costes asociados al material

Costes asociados al personal

Se incluyen en esta apartado los costes del personal necesario para la realización del proyecto, incluyendo el estudio previo correspondiente a la búsqueda bibliográfica y documentación, así como la obtención y análisis de los resultados obtenidos.

En la siguiente Tabla se muestran estas partidas desglosadas con el correspondiente coste de personal asociado. La estimación del coste tiene en cuenta que no todas las fases requieren el mismo perfil laboral y, consiguientemente, el mismo grado de cualificación.

Costes asociados al personal

	Nº horas	Coste (€/h)	Coste (€)
Estudio previo	90	10	1100
Experimentación	500	15	7500
Análisis de resultados	160	15	2400
Otros costes			3000
Total			14000

En “Otros costes” se incluyen gastos asociados a la limpieza de los laboratorios y al mantenimiento de los equipos e instalaciones utilizadas durante el proyecto.

Costes asociados al material y equipos

Los costes asociados al material incluyen los costes de las materias primas y productos químicos, así el coste adicional de utilización de los equipos y aparatos de laboratorio.

El coste de las materias primas y productos químicos tiene en cuenta los reactivos empleados en la síntesis, las materias primas correspondientes a las pinturas, las resinas y los disolventes.

En la siguiente Tabla se detallan las diferentes partidas.

Costes asociados al material			
Producto	Consumo (L ó kg)	Precio Unitario (€/kg, €/L)	Coste (€)
Disolventes	5 L	30	150
Materias primas			
<i>Pintura</i>	0,1 L	30	3
<i>Barra AA2024-T3 de 5,2 kg</i>	1,7 kg	58	99
Reactivos			
<i>MEMO</i>	0,02 L	871	17
<i>BEGMP</i>	0,02 L	545	11
<i>VTMS</i>	0,01 L	653	7
<i>TEOS</i>	0,01 L	619	6
<i>DETAPO</i>	0,001 L	216	1
Materiales fungibles			200
Total			500

En el coste de utilización de equipos y aparatos de laboratorio se han tenido en cuenta los equipos utilizados en este trabajo: espectrofotómetros de IR, DSC y TGA, robot para ensayos acelerados de corrosión y microscopio electrónico de barrido (SEM). Los costes adicionales contemplan la utilización de equipos complementarios como medidor de espesores, rugosímetro, estufas, campanas extractoras, etc.

Costes utilización de equipos

Equipo	Tiempo (h)	Precio unitario	Coste (€)
DSC y TGA	5	60	300
Espectrofotómetro IR	10	50	500
Robot	700	5	3500
Microscopio SEM	10	100	1000
Costes adicionales	8	50	400
Total			5700

El coste total, y por tanto el presupuesto total del proyecto se obtiene sumando los costes asociados al personal y los asociados al material e incrementando el coste total mediante dos factores correctores, a saber:

- Overhead de la UPC (15,7%) correspondiente al mantenimiento global de instalaciones, equipos y servicios de la UPC.
- IVA a 21%

El resultado global se muestra en la Tabla final.

Coste global

Concepto	Coste (€)
Personal	14000
Material y Equipos	6200
Total parcial	20200
Overhead UPC (15,7%)	3171
IVA (21%)	4242
TOTAL	27613≈ 28000

Por consiguiente, el coste total estimado del presente proyecto final de carrera asciende a 28000 (€).

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Elaine Armelin, directora de este Proyecto Final de Carrera, por su constante labor de asesoramiento durante la realización de este trabajo, así como por las provechosas discusiones mantenidas durante la confección de esta memoria, que han contribuido de manera decisiva a la sistematización de los resultados obtenidos.

Así mismo, quiero agradecer también, la ayuda y el asesoramiento prestado por la Dra. Irene Buj, co-directora de este trabajo, cuya aportación desde el Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB ha sido decisiva para la correcta culminación de la parte relacionada con la preparación superficial y tratamiento mecánico de las muestras utilizadas.

Agradezco también la colaboración desinteresada a Ramón Casado y Alejandro Domínguez del Laboratorio de Tecnología Mecánica del Departamento de Ingeniería Mecánica de la ETSEIB, por la ayuda prestada en el mecanizado de las muestras.

Deseo dar las gracias también a la Dra. Lourdes Franco, por su disponibilidad y asesoramiento en la parte de caracterización fisicoquímica del presente proyecto.

También deseo expresar mi agradecimiento al *Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM)* del Departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB (UPC) por haber puesto a mi disposición todos los recursos técnicos y humanos que han hecho posible la realización de este trabajo.

Por último, deseo expresar mi gratitud a los miembros de mi familia. A mi hermana Mentxu y a mi madre M^a Carmen por su apoyo incondicional, comprensión y cariño durante la realización de este proyecto. Y de manera especial a mi padre Iñaki, por su desinteresada colaboración a la hora de la confección de la memoria y por todas las explicaciones, aportaciones y contribuciones para la realización de la misma.

Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] BILURBINA ALTER, L., LIESA MESTRES, F., IRIBARREN, J.I. *Corrosión y protección*. Ediciones UPC, Barcelona, 2003.
- [2] OTERO HUERTA, E. *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial Síntesis, Madrid, 1997.
- [3] UHLIG, H.H. *Corrosión y control de corrosión*. Editorial Urmo, Bilbao, 1979.
- [4] WINSTON REVIE, R., UHLIG, H.H. *Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering*. Editorial Wiley&Sons, 2008.
- [5] FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. Editorial Mc. Graw-Hill, Singapur, 1987.
- [6] TALBOT, D., TALBOT, J. *Corrosión science and technology*. Editorial CRC Press, New York, 1998.
- [7] STANSBURY, E.E., BUCHANAN, R.A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. Ohio, ASM International, 2000.
- [8] TRETHERWEY, K.R., CHAMBERLAIN, J. *Corrosion for science and engineering*. 2ª Edición Logman, 1988.
- [9] CALVO CARBONELL, J. *Pinturas y recubrimientos. Introducción a su tecnología*. Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2009.
- [10] POURBAIX, M. *Lecciones de corrosión electroquímica*. Instituto Español de corrosión y protección, 1987.
- [11] HUFNAGEL, W. *Manual del aluminio*. Editorial Reverté, 2ª Edición, Barcelona, 1992.
- [12] DILLON, C.P. *Materials selection for the chemical process industries*. McGraw Hill, New York, 1992.
- [13] SOHAN, L.C., RAJESHWAR K.G. *Materials selection for corrosion control*. ASM International, USA, 2010.
- [14] <http://es.scribd.com/doc/14818983/Nomenclatura-de-las-aleaciones-de-aluminio-Aluminum-alloys-coding-schedule>. Fecha de consulta 11/5/2013.

- [15] RAMÍREZ MEDINA, L.J. *Fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico con nuevos tipos de anodizado de bajo impacto ambiental y varios espesores de recubrimiento*. Tesis doctoral. Universidad de La Coruña, Junio 2010.
- [16] CLARK, W.J., RAMSEY, J.D., CREERY, M., FRANKEL, G.S. *A galvanic corrosion approach to investigating chromate effects on aluminum alloy 2024-T3*. J. Electrochem. Soc. 149 (5) (2002) B179-B185.
- [17] ORTEGA LOZANO, M. Proyecto final de carrera: *Estudio de la aplicación de una fina capa de polianilina modificada con plastificante para la protección de estructuras de acero al carbono*. Departamento de Ingeniería Química, UPC, Barcelona, 2013.
- [18] MOLINA PÉREZ, L. Proyecto final de carrera: *Estudio avanzado de corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismos de protección basados en recubrimientos orgánicos*. Departamento de Ingeniería Química, UPC, Barcelona, 2011.
- [19] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>. Fecha de consulta: 27/4/2013.
- [20] COSTA, L., VIVANCOS, J. *Metrología y verificación. Verificación de características geométricas y de acabado superficial*. CPDA-ETSEIB-UPC, Barcelona, 2005.
- [21] MUMMERY, M. *Surface texture analysis. The Handbook*. Hommelwerke GMBH, 1990. P.106.
- [22] KUMAR, R., PRAKASH, B., SETHURAMIAH, A. *A systematic methodology to characterise the running-in and steady-state wear processes*. Wear 252 (2002) 445-453.
- [23] GROOVER, M.P. *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Editorial Pearson Educación, 3ª Edición, 2007.
- [24] ANAGUANO, D.P., LOACHAMIN, C.M. Proyecto final de carrera: *Análisis de uniones por adhesión para materiales metálicos*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2008.
- [25] MARTÍN, J.M. *Conceptos básicos de adhesión y de uniones adhesivas*. Servicio de publicaciones, Universidad de Alicante, 2000.
- [26] KANNAN, A.G., ROY CHOUDHURY, N., DUTTA, N.K. *Synthesis and characterization of methacrylate phospho-silicate hybrid for thin film applications*. Polymer 48 (2007) 7078-7086.

- [27] DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMÁN, C., SCHERMANN AZAMBUJA, D. *Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection*. Corros. Sci. 60 (2012) 173-180.
- [28] DALMORO, V., DOS SANTOS, J.H.Z., ARMELIN, E., ALEMÁN, C., SCHERMANN AZAMBUJA, D. *A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosponic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy*. Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 758-768.
- [29] JOVANOVIĆ, Z., BAJAT, J.B., JANCIC-HEINEMANN, R.M., DIMITRIJEVIĆ, M., MISKOVIĆ-STANKOVIĆ, V.B. *Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology*. Prog. Org. Coat. 66 (2009) 393-399.
- [30] HU, J-M., LIU, L., ZHANG, J-Q., CAO, C-N. *Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection*. Prog. Org. Coat. 58 (2007) 265-271.
- [31] DE GRAEVE, I., TOURWÉ, E., BIESEMANS, M., WILLEM, R., TERRYN, H. *Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium*. Prog. Org. Coat. 63 (2008) 38-42.
- [32] BAJAT, J.B., POPIC, J.P., MISKOVIĆ-STANKOVIĆ, V.B. *The influence of aluminium surface pretreatment on the corrosion stability and adhesion of polyester coating*. Prog. Org. Coat. 69 (2010) 316-321.
- [33] LI, X., DENG, S., FU, H. *Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in H_3PO_4 solution*. Corros. Sci. 53 (2011) 2748- 2753.
- [34] TWITE, R.L., BIERWAGEN, G.P. *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*. Prog. Org. Coat. 33 (1998) 91-100.
- [35] BETHENCOURT, M., BOTANA, F.J., CALVINO, J.J., MARCOS, M., RODRÍGUEZ-CHACÓN, M.A. *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: A review*. Corros. Sci. 40 (1998) 1803-1819.
- [36] JI, W-G., HU, J-M., LIU, L., ZHANG, J-Q., CAO, C-N. *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*. Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 4789-4795.
- [37] ÁLVAREZ, D., COLLAZO, A., HERNÁNDEZ, M., NÓVOA, X.R., PÉREZ, C. *Characterization of hybrid sol-gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys*. Prog. Org. Coat. 68 (2010) 91-99.

- [38] ÁLVAREZ, P., COLLAZO, A., COVELO, A., NÓVOA, X.R., PÉREZ, C. *The electrochemical behaviour of sol-gel hybrid coatings applied on AA2024-T3 alloy: Effect of the metallic surface treatment*. Prog. Org. Coat. 69 (2010) 175-183.
- [39] CONLEY, R.T. *Espectroscopia infrarroja*. Editorial Alhambra, Madrid, 1979.
- [40] LLORENTE UCETA, M.A., HORTA ZUBIAGA, A. *Técnicas de caracterización de polímeros*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1991.
- [41] KHURSHEED, A. *Scanning Electron Microscope optics and spectrometers*. World scientific Publishing, Singapur, 2011.
- [42] GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, J.A. *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1989.
- [43] CHAMPION, F.A. *Ensayos de corrosión*. Editorial Urmo, Bilbao, 1976.
- [44] ALEMÁN, C., ARMELIN, E., IRIBARREN, J.I., LIESA, F. ES Patent No. P200502713, 2005.
- [45] IRIBARREN, J.I., CADENA, F., LIESA, F. *Corrosion protection of carbon Steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer*. Prog. Org. Coat. 52 (2005) 151-160.
- [46] CADENA, F. Tesis doctoral: *Ensayos de corrosión con acero al carbono sin protección y recubierto con revestimientos poliméricos*. Departamento de Ingeniería Química, UPC, Barcelona, 1999.
- [47] Observatorio de la electricidad, WWF España, Enero 2013.

Normas

- ASTM. *Standard test method for Evaluation of Painted or Coated Specimens subjected to corrosive environments*. Designation: D 1654-05.
- Norma UNE-EN ISO 4288:1996. *Especificación geométrica de productos (GPS): Calidad superficial: Método del perfil; reglas y procedimientos para la evaluación del estado superficial*. AENOR. (1998). P.19.
- Norma UNE-EN ISO 13565-2:1996. *Especificación geométrica de productos (GPS): Calidad superficial: Método del perfil; superficies con propiedades funcionales distintas, según el nivel de profundidad*.

- Norma UNE-EN ISO. *Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción.* Designación: ISO 4624:2002. Diciembre de 2003.