



# Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

## *Ingeniería en Innovación Tecnológica de Materiales*

### *Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos PMMA-SiO<sub>2</sub> en agua de mar Sintética*

#### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA EN INNOVACIÓN TECNOLÓGICA DE MATERIALES

PRESENTA:

María del Sagrario Merino Durán

ASESOR:

Dr. Marco Antonio Espinosa Medina

CO-ASESOR:

Dra. Georgina Carbajal De la Torre

Morelia Michoacán, agosto 2020

## **Oficios Por Parte De División De Estudios Profesionales**

## **Dedicatorias**

*La presente tesis se la dedico a mis abuelitos Elena y Agustín, que gracias a sus consejos y palabras de aliento crecí como persona.*

*A mi madre Con y mis hermanos Armando y Juan José por brindarme los recursos necesarios y estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre, Gracias por ayudarme a cumplir mis objetivos como persona y estudiante.*

*A mis tíos Alejandra, Isidro, Mayra por su apoyo, confianza y amor.*

*A Zoveida, Arturo, Lorena, Nancy, y Janeth, por estar siempre presente, cuidándome y brindándome aliento.*

## **Agradecimientos**

### **A Dios**

Por darme una familia maravillosa que siempre me apoyo en todo momento, gracias por salud hasta el día de hoy, por todas las bendiciones recibidas y por permitirme llegar y culminar esta importante etapa de mi vida, en donde me permitió conocer personas maravillosas las cuales recordare de una forma muy especial siempre.

### **A mis Asesores y colaboradores**

Al Dr. Marco Antonio Espinosa Medina y la Dra. Georgina Carbajal De la Torre, por ser un ejemplo a seguir, por el tiempo brindado cuando se presentaban dudas respecto de la investigación, por el espacio otorgado para poder trabajar, por el compromiso y dedicación para que se realizara con éxito el presente proyecto de investigación, por su apoyo incondicional y por brindarme oportunidades para crecer profesionalmente, por estar conmigo y jamás dejarme caer, fue un camino difícil pero no imposible, con mucho esfuerzo y dedicación hoy puedo decir que valió la pena cada momento.

Al M. en I. Gerardo Antonio Fonseca Hernández por el apoyo técnico brindado en la realización de las pruebas de adhesión.

### **A CONACYT**

Al proyecto de Ciencia Básica de CONACYT con No. CB 2014-243236-Y "DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS DE PLA-PCL-HA PARA INGENIERÍA DE TEJIDOS" el cual es apoyado por el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Esta tesis fue elaborada dentro de la línea Transversal de "Innovación y Desarrollo de Materiales, Subsistemas y Componentes, M-LT1" del Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano (CEMIE-Océano). Por lo que se extiende un agradecimiento a SENER-CONACyT y al CEMIE-Océano.

## Índice

<b>Oficios Por Parte De División De Estudios Profesionales</b> .....	2
<b>Dedicatorias</b> .....	3
<b>Agradecimientos</b> .....	4
<b>Índice</b> .....	5
<b>Índice de Ecuaciones</b> .....	8
<b>Índice de Figuras</b> .....	8
<b>Índice de tablas</b> .....	10
<b>Normas</b> .....	12
<b>Definiciones</b> .....	13
<b>Nomenclatura</b> .....	14
<b>Resumen</b> .....	15
<b>Abstract</b> .....	17
<b>Objetivo</b> .....	19
<b>Objetivo General</b> .....	19
<b>Objetivos Específicos</b> .....	19
<b>Definición del Problema</b> .....	20
<b>Hipótesis</b> .....	21
<b>Introducción</b> .....	22
<b>CAPÍTULO I. Marco Teórico</b> .....	24
<b>Corrosión</b> .....	24
<b>Clasificación de las Formas de Corrosión</b> .....	26
<b>Clasificación de los Procesos de Corrosión</b> .....	26
<b>Corrosión Según la Forma</b> .....	26
<b>Corrosión Según el Medio</b> .....	28
<b>Tipos de Corrosión Electroquímica</b> .....	30
<b>Corrosión Galvánica o Bimetálica</b> .....	31
<b>Corrosión Microbiana</b> .....	36
<b>Componentes de una Celda Electroquímica</b> .....	37
<b>Reacciones Electroquímicas</b> .....	38
<b>Reacción Anódica</b> .....	38

Reacción Catódica .....	38
¿Cómo se Mide la Corrosión? .....	39
Métodos de Evaluación de la Velocidad de Corrosión.....	39
Polarización .....	41
Tipos De Polarización .....	42
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS .....	43
Velocidad De Corrosión Mediante Impedancia .....	44
Pasividad .....	44
Curvas De Polarización TAFEL y LPR .....	45
Protección Contra la Corrosión Electroquímica .....	46
Modificación de Diseño .....	47
Selección del Material .....	48
Modificación Del Medio.....	48
Protección Anódica y Catódica .....	49
Protección Mediante Recubrimientos .....	50
Preparación de la Superficie para la Aplicación de Recubrimientos .....	50
Fosfatado.....	51
Clasificación de los Recubrimientos .....	51
Recubrimientos Metálicos .....	52
Recubrimientos Inorgánicos.....	52
Recubrimientos Orgánicos .....	52
Metales .....	52
Clasificación de los Metales.....	53
Clasificación de Hierros y Aceros .....	54
Formas Comerciales más Importantes del Hierro:.....	54
Acero API 5L-X52.....	56
<b>CAPÍTULO II. Desarrollo Experimental .....</b>	<b>60</b>
Obtención de las Muestras Metálicas .....	61
Preparación Metalográfica de los Sustratos .....	62
Caracterización Microestructural .....	62
Limpieza con solución de Fosfato ácido de sodio $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .....	64
Solución de Limpieza Electroquímica (Limpieza aplicando carga) .....	66
Solución de fosfato dihidratado de hierro (III) (Acento) .....	68

<b>Limpieza con solución de Fosfato de Hierro (III)</b> .....	70
<b>Métodos de Limpieza</b> .....	72
<b>Aplicación del Recubrimiento</b> .....	75
<b>Evaluación de la Adhesión</b> .....	79
<b>Sustituto de Agua de mar (Electrolito)</b> .....	83
<b>Evaluaciones Electroquímicas</b> .....	86
<b>Caracterización morfológica y composición química elemental.</b> .....	88
<b>CAPÍTULO III.- Análisis y Discusión De Resultados</b> .....	91
<b>Material de llegada: Acero API 5L-X52</b> .....	91
<b>Caracterización de la Morfología y Composición Química Elemental</b> .....	92
<b>Análisis Químico</b> .....	96
<b>Evaluación de la Adhesión</b> .....	97
<b>Método de cinta bajo la norma ASTM D3359</b> .....	97
<b>Pruebas de adhesión bajo la Norma ASTM D4541-09</b> .....	99
<b>Evaluaciones Electroquímicas</b> .....	102
<b>Evaluaciones de corrosión Tafel y LPR</b> .....	102
<b>Evaluaciones De Corrosión EIS</b> .....	115
<b>Conclusiones</b> .....	121
<b>Trabajo Futuro</b> .....	123
<b>Recomendaciones</b> .....	123
<b>Bibliografía</b> .....	124
<b>Bibliografía Figuras</b> .....	129
<b>Bibliografía De Tablas.</b> .....	130

## Índice de Ecuaciones

<b>Ecuación 1.</b> Reacción de Corrosión.....	25
<b>Ecuación 2.</b> Corrosión generalizada (Pérdida de peso). ....	27
<b>Ecuación 3.</b> Corrosión Generalizada (Disminución Espesor).....	27
<b>Ecuación 4.</b> Reducción. ....	28
<b>Ecuación 5.</b> Oxidación.....	28
<b>Ecuación 6.</b> Corrosión Química. ....	28
<b>Ecuación 7.</b> Factor de picadura. ....	36
<b>Ecuación 8.-</b> Polarización por activación.....	42
<b>Ecuación 9.-</b> Polarización por Concentración.....	43
<b>Ecuación 10.</b> Ecuación de Stern y Geary. ....	45

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Transporte de electrones en una solución acuosa [1]. ....	25
<b>Figura 2.</b> Clasificación de los procesos de corrosión. ....	26
<b>Figura 3.</b> Esquema que simplifica la corrosión uniforme [2]. ....	28
<b>Figura 4.</b> Etapas de la corrosión química de un metal [3]. ....	29
<b>Figura 5.</b> Esquema de corrosión electroquímica de un metal en una solución acuosa [3]. ..	30
<b>Figura 6.</b> Formas en que la corrosión electroquímica se hace presente.....	30
<b>Figura 7.</b> Par galvánico Zn-Cu en solución de NaCl. La reacción de corrosión ocurre solamente en el ánodo de Zn. Sobre el Cu no hay corrosión, solo las reacciones catódicas del medio [3]. ....	31
<b>Figura 8.</b> Pila de aeración diferencial ilustrada por la corrosión en la línea de flotación [2]. ...	35
<b>Figura 9.</b> Componentes de una celda electroquímica [4]. ....	37
<b>Figura 10.</b> Potenciostato [5]. ....	40
<b>Figura 11.</b> Representación de la curva de polarización de los tipos de polarización [2]. ....	42
<b>Figura 12.</b> Esquema de métodos sobre el control de la corrosión. ....	47
<b>Figura 13.</b> Clasificación de los metales. ....	53
<b>Figura 14.</b> Clasificación de los aceros comerciales. ....	55
<b>Figura 15.</b> a) síntesis de sol-gel del compuesto SiO <sub>2</sub> - PMMA. a) recubrimiento por inmersión de compuesto SiO <sub>2</sub> - PMMA sobre la superficie de SS a diferente duración de tiempo [6]. ....	59
<b>Figura 16.</b> Diagrama de metodología seguida. ....	60
<b>Figura 17.</b> Preparación metalográfica de los sustratos de acero API 5L-X52. ....	62
<b>Figura 18.</b> a) Pulidora Grinder Polisher, b) Técnica pulido espejo ....	63
<b>Figura 19.</b> Ataque químico del sustrato con Nital.....	63
<b>Figura 20.</b> Microscopio ....	63
<b>Figura 21.</b> a) Sustrato montado en el microscopio, b) Fases visibles de Perlita y Ferrita después del ataque químico.....	64
<b>Figura 22.</b> Sustancia de Limpieza de Fosfato de sodio. ....	65
<b>Figura 23.</b> Solución de Electrolimpieza.....	67
<b>Figura 24.</b> Solución de Limpieza de Fosfato de Hierro III en agua. (Asentó) ....	69
<b>Figura 25.</b> Solución de Limpieza de Fosfato de Hierro III (Fosfatado). ....	71
<b>Figura 26.</b> A) Valores de voltaje aplicado sobre la superficie de sustrato para realizar la limpieza. B) Método de Limpieza Electroquímica. ....	73

<b>Figura 27.</b> Método de limpieza con Fosfato de Hierro III. ....	74
<b>Figura 28.</b> Método de Limpieza de Fosfato de Sodio. ....	75
<b>Figura 29.</b> Recubrimiento PMMA-SiO <sub>2</sub> . ....	76
<b>Figura 30.</b> Aplicación del recubrimiento por el método de brocha. ....	77
<b>Figura 31.</b> Aplicación del Recubrimiento por medio del método de Inmersión "Dip Coating". .....	78
<b>Figura 32.</b> Sustrato con presencia de grietas al incorporar la tercera capa. ....	79
<b>Figura 33.</b> Adhesivo J-B Weld ClearWeld [7]. ....	81
<b>Figura 34.</b> Esquema de la Evaluación de la adhesión de los recubrimientos [8]. ....	82
<b>Figura 35.</b> Equipo de tensión y compresión (Zwick/Roel) [7]. ....	82
<b>Figura 36.</b> Aditamentos [7]. ....	83
<b>Figura 37.</b> Agua de mar Sintética (Electrolito). ....	85
<b>Figura 38.</b> Celda electroquímica compuesta por tres electrodos. ....	86
<b>Figura 39.</b> Potenciostato/galvanostato modelo SP-50 y SP-300 de la marca BioLogic Science Instruments ambos acoplados a una computadora portátil. ....	87
<b>Figura 40.</b> Microscopio electrónico de Barrido de Emisión de campo frio [9]. ....	88
<b>Figura 41.</b> Esquema de la superficie del sustrato. ....	89
<b>Figura 42.</b> Microestructura del acero API-5L X52 a diferentes ampliaciones A)400x, B)1000x, C)2000x, y D) análisis por EDS de la superficie de la muestra. ....	92
<b>Figura 43.</b> Zona no corroída A) S <sub>1</sub> FH SR, B) S <sub>2</sub> EL B C <sub>2</sub> , C) S <sub>3</sub> FH B C <sub>2</sub> . ....	94
<b>Figura 44.</b> Zona límite de corrosión A) S <sub>2</sub> EL B C <sub>2</sub> , B) S <sub>3</sub> FH B C <sub>2</sub> . ....	94
<b>Figura 45.</b> Zona Centro de corrosión: A) S <sub>1</sub> FH SR, B) S <sub>2</sub> EL B C <sub>2</sub> , C) S <sub>3</sub> FH B C <sub>2</sub> . ....	95
<b>Figura 46.</b> Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S <sub>1</sub> FH SR ampliación x9000, B) Análisis químico correspondiente del sustrato S <sub>1</sub> FH SR. ....	96
<b>Figura 47.</b> Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S <sub>2</sub> EL B C <sub>2</sub> ampliación x1000, B) Análisis químico correspondiente del sustrato S <sub>2</sub> EL B C <sub>2</sub> . ....	96
<b>Figura 48.</b> Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S <sub>3</sub> FH B C <sub>2</sub> ampliación tomada a x1804, B) Análisis químico del sustrato S <sub>3</sub> FH B C <sub>2</sub> . ....	97
<b>Figura 49.</b> Curvas potenciodinámicas de los sustratos. Muestra X52 sin tratamiento superficial (1) y con tratamiento de fosfatado (2), muestras de referencia. ....	103
<b>Figura 50.</b> Cinéticas R <sub>p</sub> y E <sub>corr</sub> de los sustratos de acero X52 sin y con tratamiento superficial. ....	104
<b>Figura 51.</b> Cinéticas de i <sub>corr</sub> y VC de los sustratos de acero X52 sin y con tratamiento superficial. ....	105
<b>Figura 52.</b> Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos PMMA-SiO <sub>2</sub> aplicados mediante brocha, evaluados en una solución sintética de agua de mar. ....	106
<b>Figura 53.</b> Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos PMMA-SiO <sub>2</sub> aplicados mediante inmersión, evaluados en una solución sintética de agua de mar. ....	108
<b>Figura 54.</b> Cinéticas de E <sub>corr</sub> de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH III. ....	110
<b>Figura 55.</b> Cinéticas de E <sub>corr</sub> de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH. ....	111
<b>Figura 56.</b> Cinéticas de R <sub>p</sub> de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH. ....	112

<b>Figura 57.</b> Cinéticas de $R_p$ de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH. ....	113
<b>Figura 58.</b> Cinéticas de $i_{corr}$ y VC de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con EL y FH. ....	114
<b>Figura 59.</b> Cinéticas de $i_{corr}$ y VC de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con EL y FH. ....	115
<b>Figura 60.</b> Resultados de EIS de los sustratos sin recubrimiento: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia. ....	116
<b>Figura 61.</b> Resultados de EIS de los recubrimientos con el sustrato tratado con electrolimpieza (EL): a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia. ....	117
<b>Figura 62.</b> Resultados de EIS de los recubrimientos con el sustrato tratado con fosfato de hierro (FH): a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia. ....	118

### Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Serie FEM [1]. Basada en Donald R. Askeland, Wendeling J. Wright. (2017), The Science and Engineering of Materials, Cengage Editores 7th edition. ....	32
<b>Tabla 2.</b> Serie Galvánica para el agua de mar [2]. Basada en ASM Metals Handbook, vol. 10, 8ª. Ed., ASM International, 1975. ....	33
<b>Tabla 3.</b> Aplicaciones del acero al carbono [3]. ....	55
<b>Tabla 4.</b> Composición química del acero API 5L-X52 [5]. ....	61
<b>Tabla 5.</b> Reactivos utilizados para la solución de fosfato de Sodio. ....	64
<b>Tabla 6.</b> Reactivos y cantidades utilizadas para la preparación de Limpieza Electroquímica. ....	66
<b>Tabla 7.</b> Composición molar de la solución de fosfato de hierro. ....	68
<b>Tabla 8.</b> Superficie de los sustratos sumergidos en solución de fosfato de hierro III a diferentes proyecciones vistos con el microscopio óptico. ....	69
<b>Tabla 9.</b> Superficies de sustratos Limpiados mediante fosfatado por diferentes métodos, observados con microscopio óptico. ....	71
<b>Tabla 10.</b> Cuadro comparativo para clasificar el daño el recubrimiento [6]. ....	80
<b>Tabla 11.</b> Lista de reactivos utilizados para la preparación del agua de mar artificial. ....	83
<b>Tabla 12.</b> Descripción física de los sustratos para la realización del análisis. ....	89
<b>Tabla 13.</b> Tabla de las caracterizaciones morfológicas. ....	90
<b>Tabla 14.</b> Nomenclatura utilizada para la interpretación de resultados de tablas y figuras. ....	91
<b>Tabla 15.</b> Significado de las siglas de los nombres de los sustratos del acero API 5L-X52 sometidos a la técnica de evaluación electroquímica LPR para poder identificar su figura correspondiente a su caracterización morfológica y composición química. ....	93
<b>Tabla 16.</b> Tabla comparativa de la evaluación del recubrimiento mediante diferentes métodos de acondicionamiento de superficie, mediante la prueba de adhesión de cinta. ....	98
<b>Tabla 17.</b> 1,2,3 R S <sub>1,2,3</sub> EL B C <sub>1,2,3</sub> recuadro verde sustratos que mejor adherencia presentaron. ....	100
<b>Tabla 18.</b> 1,2,3 R S <sub>1,2,3</sub> F Na B C <sub>1,2,3</sub> recuadro verde sustratos que mejor adherencia presentaron. ....	101

<b>Tabla 19.</b> Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los sustratos obtenidas por el método de los interceptos. ....	103
<b>Tabla 20.</b> Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas obtenidos por el método de los interceptos, de los recubrimientos aplicados con brocha. ....	107
<b>Tabla 21.</b> Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas obtenidos por el método de los interceptos, de los recubrimientos aplicados por inmersión.....	109

## Normas

---

<b>ASTM:</b>	<i>Por sus siglas en ingles American Section of the International Association for Testing Materials, es un organismo de normalización de los Estados Unidos Americanos.</i>
<b>ASTM D1141:</b>	<i>Practica estándar para la preparación de agua oceánica sustituta.</i>
<b>ASTM D3359:</b>	<i>Métodos de prueba estándar para medir la adhesión mediante prueba de cinta.</i>
<b>ASTM D4541-09:</b>	<i>Método de prueba estándar para resistencia a la extracción de los recubrimientos utilizando probadores de adhesión portátiles.</i>
<b>ASTM G102:</b>	<i>Practica estándar para el cálculo de las tasas de corrosión e información relacionada de las mediciones electroquímicas.</i>

---

## Definiciones

<b>Sustrato:</b>	<i>En este trabajo se refiere a 3 piezas de tamaño (8 cm x 3 cm, 2 cm x 3 cm y 2 cm x 1.5 cm, todas con un espesor de 0.8 cm) de acero API 5L-X52, las cuales fueron sometidas a las pruebas y análisis de esta investigación.</i>
<b>Recubrimiento:</b>	<i>Objeto que cubre a un sustrato, con la finalidad de mejorar las cualidades de la superficie del sustrato, tales como: aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, etc.</i>
<b>pH:</b>	<i>La sigla significa potencial hidrógeno, potencial de hidrógeno o potencial de hidrogeniones y se refiere a una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio presentes en determinadas disoluciones.</i>
<b>PMMA-SiO<sub>2</sub>:</b>	<i>Recubrimiento utilizado en el sustrato. Sus siglas significan PMMA (poli metacrilato de metilo) con nanopartículas dispersas de SiO<sub>2</sub> (sílice).</i>
<b>Nanopartículas:</b>	<i>Es una partícula que posee las tres dimensiones (Largo, Ancho, Profundidad) menores que 100 nm.</i>
<b>Materiales Híbridos:</b>	<i>Una combinación de dos o más materiales en una predeterminada geometría y escala, sirviendo óptimamente a un propósito específico diseñado.</i>
<b>Nanocompuesto Polimérico:</b>	<i>Material Caracterizado por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones manométricas en el interior de una matriz polimérica.</i>
<b>Nanocompuesto:</b>	<i>Material en el que la fase dispersa es del orden de nanometros y está distribuida en la matriz continua.</i>
<b>Precursor</b>	<i>Producto químico iniciador (por ejemplo, una fibra polimérica) que se carboniza para la producción de fibras de carbono.</i>

## Nomenclatura

<b>PNB</b>	Producto Nacional Bruto.
<b>Agua Corriente</b>	Agua de la llave.
<b>PMMA</b>	Poli (metacrilato de metilo) Matriz.
<b>Nps</b>	Nanopartículas.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Sílice.
<b><i>Nomenclatura para los sustratos</i></b>	
<b>S</b>	Sustrato de acero API 5L-X52 ( <b>Blanco</b> ).
<b>1,2,3 R</b>	Numero de réplica por procedimiento.
<b>S<sub>1,2,3</sub></b>	Numero de réplica del sustrato por procedimiento
<b>ST</b>	Sustrato de acero API 5L-X52 sin tratamiento de limpieza en la superficie.
<b>EL</b>	Electrolimpieza.
<b>F H</b>	Método de limpieza Fosfato de Hierro III / <b>Fosfatado</b> .
<b>F Na</b>	Método de limpieza Fosfato de sodio.
<b>SR</b>	Sustrato de acero API 5L-X52 sin recubrimiento en la superficie.
<b>B</b>	Aplicación del recubrimiento por método de Brocha.
<b>Inm</b>	Aplicación del recubrimiento por el método de Inmersión.
<b>C<sub>1,2,3</sub></b>	Capas de recubrimiento, subíndice número de capas.
<b><i>Ensayos realizados a los sustratos</i></b>	
<b>APM</b>	Antes de la prueba mecánica
<b>DPM</b>	Después de la prueba mecánica
<b>AQ</b>	Análisis químico.
<b><i>Técnicas Electroquímicas</i></b>	
<b>TAFEL</b>	Técnica potenciodinámica.
<b>LPR</b>	Resistencia a la polarización Lineal.
<b>EIS</b>	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
<b><i>Parámetros Electroquímicos</i></b>	
<b><i>i<sub>corr</sub></i></b>	Densidad de corriente de corrosión
<b><i>E<sub>corr</sub></i></b>	Potencial de corrosión.
<b><i>β<sub>a</sub></i></b>	Pendiente de Tafel anódica
<b><i>β<sub>c</sub></i></b>	Pendiente de Tafel catódica.
<b><i>I</i></b>	Corriente.
<b><i>R<sub>p</sub></i></b>	Resistencia a la polarización.
<b><i>VC</i></b>	Velocidad de corrosión.

## **Resumen**

En esta investigación se presenta la evaluación de la resistencia a la corrosión del recubrimiento PMMA-SiO<sub>2</sub>, previamente elaborado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM) campus Juriquilla Querétaro. Para su obtención, se sintetizaron nanopartículas (NPs) de SiO<sub>2</sub> modificando el método de Stöber, y se realizó una polimerización vía radicales libres del metacrilato. La preparación del recubrimiento se obtuvo mediante la dispersión de NPs de SiO<sub>2</sub> en una matriz polimérica de PMMA en concentraciones al 1% en peso. Los recubrimientos fueron aplicados sobre los sustratos de acero API 5L-X52, los cuales fueron previamente pulidos mediante desbaste con lija hasta grado 600, desengrasados y secados. Otras piezas fueron pulidas hasta grado 2000, atacadas químicamente con Nital, y entonces fueron observadas mediante microscopia para la determinación de la microestructura del sustrato. Previo a la aplicación del recubrimiento, la superficie metálica fue acondicionada mediante tres métodos de limpieza: Electroquímica (solución A), un método de fosfatado (solución B); ambas con aplicación de carga eléctrica catódica, y, por último, un método de fosfato de sodio (solución C) sin aplicación de carga eléctrica. Después de la preparación de las superficies metálicas, se realizó la aplicación del recubrimiento de dos maneras diferentes: con brocha y con inmersión.

En esta investigación se presentan los resultados de evaluación de la adhesión del recubrimiento, aplicado dos procedimientos descritos en las normativas ASTM D3359 "Métodos de ensayo estándar para la medición de la adhesión mediante la prueba de cinta", y ASTM D4541 "Métodos de ensayo estándar para la resistencia al desprendimiento de recubrimientos usando probadores de adhesión portátiles". Así mismo se presentan los resultados del comportamiento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos inmersos en agua de mar sintética, utilizando técnicas electroquímicas (Tafel, LPR y EIS) Finalmente se presentan los resultados de caracterización de la microestructura y composición química mediante el análisis metalográfico y los resultados de la microscopia electrónica de barrido.

Los resultados generales del estudio de la corrosión y de la adherencia de los recubrimientos, indican que los recubrimientos con las tres diferentes capas, presentan un excelente desempeño de resistencia a la corrosión, y el método de fosfato de hierro III para la preparación de la superficie promovió los mejores resultados de adhesión y resistencia a la corrosión. Los resultados obtenidos sustentan la aplicación potencial de estos recubrimientos en el sector industrial, principalmente en zonas costeras, donde se tienen problemas severos de corrosión.

**Palabras clave:** Corrosión, recubrimiento, PMMA-SiO<sub>2</sub>, agua de mar sintética, técnicas electroquímicas.

## **Abstract**

This research presents the evaluation of the corrosion resistance of the PMMA-SiO<sub>2</sub> coating, previously elaborated in the Center for Applied Physics and Advanced Technology of the National Autonomous University of Mexico (CFATA-UNAM) Juriquilla campus Querétaro. To obtain it, SiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) were synthesized by modifying the Stöber method, and methacrylate was polymerized via free radicals. The preparation of the coating was obtained by dispersing the NPs of SiO<sub>2</sub> in a polymeric matrix of PMMA in concentrations of 1 wt.%. The coatings were applied on API 5L-X52 steel substrates, which were previously polished by grinding with sandpaper up to 600 degree, degreased and dried. Other pieces were polished up to grade 2000, chemically etched with Nital solution, and then, they were observed by microscopy to determine the microstructure of the substrate. Before applying the coating, the metal surface was conditioned by three cleaning methods: Electrochemistry (solution A), a phosphating method (solution B); both with application of cathodic electric charge, and lastly, a sodium phosphate method (solution C) without application of electric charge. After preparation of the metal surfaces, the coating was applied in two different ways: by brush and by dipping.

This investigation presents the results of evaluation of the adhesion of the coating, applying two procedures described in the standards: the ASTM D3359 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test" and the ASTM D4541 "Standard Test Methods for Pull-off Strength of Coatings Using Portable Adhesion". Additionally, the results of the corrosion resistance behavior of the coatings immersed in synthetic seawater by using electrochemical techniques (Tafel, LPR and EIS) are presented. Finally, the results of microstructure and chemical characterizations are presented by means of metallographic analysis and the results of scanning electron microscopy.

The general results of the study of the corrosion and the adhesion of the coatings indicate that the coatings with the three different layers, present an excellent performance of corrosion resistance, and the iron-III phosphate method for the surface

preparation improved the adhesion and corrosion resistance. The obtained results, supports the potential application of these coatings in the industrial sector, mainly in coastal areas, where there are severe corrosion problems.

**Keywords:** Corrosion, coating, PMMA-SiO<sub>2</sub>, synthetic seawater, electrochemical techniques.

## **Objetivo**

### **Objetivo General**

Realizar el estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos poliméricos de base PMMA con adición de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> aplicadas sobre acero API 5L-X52, en solución de agua de mar sintética.

### **Objetivos Específicos**

- Evaluación de las técnicas de limpieza de la superficie metálica.
- Evaluación de la adhesión de los recubrimientos aplicados sobre el sustrato metálico.
- Evaluación de la resistencia a la corrosión en agua de mar artificial, de los recubrimientos aplicados sobre acero API 5L-X52, utilizando técnicas electroquímicas.
- Evaluación del espesor del recubrimiento aplicado sobre la superficie metálica.

## Definición del Problema

La corrosión es un fenómeno que reduce la vida útil de los materiales, de ello dependen las condiciones de trabajo a las que se encuentre el material. Todos los materiales son susceptibles a la corrosión o degradación, ya sean metálicos, plásticos, cerámicos, o compositos. El principal motivo para estudiar la corrosión en aceros se deriva del factor económico, el cual comprende las pérdidas del material a consecuencia del desgaste progresivo o rotura de tubería, recipientes, componentes metálicos de máquinas, cascos de buques, infraestructuras marinas, estructuras metálicas de plataformas petroleras, etc. Por otro lado, también es importante la conservación de los recursos naturales, aplicada a los metales, cuya reserva mundial es limitada, y consumo de estos incluye pérdidas de energía y agua que acompañan a la producción e instalación de estructuras metálicas. [1]

Un estudio realizado por Battelle-NBS en 1975 y publicado en la revista "*Corrosion costs and preventive strategies in the united states*" en el año de 2002 [2], señaló un grave impacto en la economía de Estados Unidos de Norteamérica, el cual indica que los costos de corrosión fueron de aproximadamente US\$ 70 billones de dólares, equivalente al 4.2% del producto nacional bruto (PNB), otro estudio realizado en 1995 actualizó las cifras de 1975 en donde se estimó el costo aproximado de corrosión de US\$ 300 billones de dólares. Sin embargo, con la finalidad de prevenir la corrosión se han empleado muchos métodos para proteger al material, de los cuales principalmente se utilizan los recubrimientos orgánicos y metálicos, generando un costo total anual de US\$ 108.6 billones. Estos recubrimientos son utilizados para brindar protección contra la corrosión de sustratos metálicos, principalmente aceros al carbono, en ausencia del recubrimiento, este se corroerá lo que provoca una reducción de la vida útil de la pieza o componente de acero. [2].

Con la finalidad de brindar una protección contra la corrosión del acero API 5L-X52 utilizado principalmente en la industria petroquímica para la exportación de crudo, se desarrolló un nuevo recubrimiento polimérico a base de PMMA con Nps de silicio como posible recubrimiento contra la corrosión.

## **Hipótesis**

Es posible proveer de protección efectiva ante la corrosión a un acero API 5L grado X52 inmerso en una solución de agua de mar, mediante la aplicación de un recubrimiento Híbrido de PMMA- SiO<sub>2</sub> aplicado en la superficie metálica

## **Introducción**

Los materiales que son utilizados en ambientes marinos son propensos a sufrir deterioro químico, físico y biológico, y debido esto, se puede acelerar la degradación de los metales estructurales [3]. La presencia de la corrosión ocasiona una reducción considerable de recursos naturales [4], además de ser uno de los fenómenos que induce al deterioro de numerosas estructuras industriales en los dominios de transporte, industria química, de construcción, de agua, etc. que se estiman al 3.5% del producto interno bruto de todos los países. Particularmente en la industria petroquímica se ha observado con mayor claridad y frecuencia los daños en el equipamiento y en la infraestructura [2]. En este sentido, las tuberías de acero API 5L-X52, utilizadas para el transporte de crudo y gas son susceptibles de sufrir diversos tipos de corrosión y, por consiguiente, experimentar una pérdida considerable de sus propiedades mecánicas cuando están en contacto con medios agresivos [5]. Para prevenir esto, la práctica para el control de la corrosión mediante la aplicación de una barrera física o la dosificación de sustancias que retrasan significativamente la degradación genera un costo muy alto [2].

Los resultados del estudio titulado "Corrosion Costs and preventive strategies in the United States" muestran que el costo directo anual total estimado de corrosión solo en los Estados Unidos de América es de \$ 276 billones aproximadamente, que representa el 3.1% del Producto Interno Bruto (PIB) de ese país [6].

Sin embargo, gracias al desarrollo tecnológico actual, ha habido un aumento en la necesidad de diseñar nuevos materiales que posean propiedades únicas difíciles de lograr por técnicas tradicionales, y que dichas propiedades no se pueden obtener en un solo material [7]. Es por ello que hay un creciente interés en materiales híbridos orgánicos-inorgánicos porque sus propiedades especiales los hacen adecuados para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas importantes como los materiales para aplicaciones ópticas y electrónicas [8, 9], así como protección anticorrosiva [10], revestimientos resistentes a la abrasión, entre otros [11]. La gran ventaja que poseen estos materiales es la posibilidad para diseñar materiales con propiedades ajustables para aplicaciones específicas [12], basadas en las propiedades de sus componentes.

El proceso sol gel es el método más utilizado para preparación de partículas cerámicas en forma de polvos, monolitos o recubrimientos [13]. Esta técnica tiene ciertas ventajas sobre otros métodos debido a que consiste en sintetizar una amplia variedad de compuestos inorgánicos a bajas temperaturas por una ruta química húmeda, tiene un importante avance como procesamiento de gran área, alta pureza, composición bien controlada [7, 11]. Adicionalmente, tienen la capacidad de obtener recubrimientos con alta homogeneidad [14], permitiendo incorporar fácilmente otros componentes y dopantes en el material dando paso a la síntesis de compuestos mezclados en el nivel nanométrico molecular [7], a través de enlaces covalentes que producen fuertes acoplamientos [15, 16].

El polimetilmetacrilato (PMMA) es uno de los polímeros más comunes utilizados como matriz orgánica gracias a su excelente claridad óptica, propiedades mecánicas, adhesión y estabilidad química. [17, 18, 19]. Al incorporar partículas inorgánicas, se aprovecha de ambos componentes para crear materiales compuestos originales con nuevas propiedades. Estas partículas estuvieron disponibles por primera vez en tamaños de micrómetro, pero la reducción de tamaños a escala nanométrica ha permitido obtener nuevas propiedades para los compuestos debido al gran aumento del área específica de las partículas [20]. La resistencia, rigidez y tenacidad de Nanocompuestos se pueden mejorar simultáneamente mejorando la dispersión de NP en la matriz polimérica, así como la interacción entre NPs y matriz [21].

Las matrices de polímeros más utilizados incluyen termoplásticos amorfos, por ejemplo: poli (metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y termo estables, por ejemplo: (Epoxi, silicona). Actualmente se incorporan diferentes tipos de cargas inorgánicas en esas matrices, en particular óxidos (por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, ferricoóxido), Semiconductores (por ejemplo: CdS, PbS, CdTe, CdSe), minerales (por ejemplo: Arcillas, CaCO<sub>3</sub>), metales y aleaciones metálicas (por ejemplo: Au, Ag, Cu, Ge, Fe) [20].

Entre la gran diversidad de materiales híbridos disponibles actualmente, el PMMA-SiO<sub>2</sub> es uno de los más estudiados [13].

## **CAPÍTULO I. Marco Teórico**

### **Corrosión**

El termino corrosión describe el proceso de deterioro lento y progresivo de los materiales metálicos, puede ser de naturaleza química o electroquímica, las cuales afectan en sus propiedades físicas y químicas como consecuencia del ataque químico, físico y biológico con su entorno [22, 23, 24]. Mientras que para otros tipos de materiales como los polímeros y cerámicos se utiliza el término degradación [25, 26]. Los cerámicos y los polímeros son degradados por ataques químicos directos, mientras que los materiales cerámicos refractarios son atacados químicamente a altas temperaturas por sales fundidas. Los polímeros orgánicos por su parte, se deterioran por ataque químico a causa de disolventes orgánicos, cuando estos absorben agua provoca en ellos, cambios dimensionales o en sus propiedades, como también la acción combinada de oxígeno y radiación ultravioleta es susceptible a destruir algunos polímeros inclusive estando a temperatura ambiente [27].

Para el caso de los metales la corrosión ocurre por ataque químico, principalmente por ataque electroquímico [25]. Para que se lleve a cabo este tipo de corrosión se requiere de la presencia de un electrolito conductor en el que el soporte principal es el agua; se le conoce como corrosión acuosa (figura 1). Sin embargo, los metales también pueden ser corroídos por ataque químico directo procedente de soluciones químicas, mientras que por reacción química con el medio se conoce como corrosión seca [28] y está asociada a la interacción en gas a temperatura elevada.

El fenómeno de corrosión se considera como el proceso inverso de la metalurgia extractiva debido a que con el paso del tiempo los materiales tratan de alcanzar su estado natural (formando óxidos, sulfatos, carbonatos, silicatos), este constituye un estado energético de menor potencial lo que permite reaccionar químicamente.

La reacción de corrosión se puede expresar como el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones quedando cargado con un exceso de cargas positivas (igual a las cargas negativas de los electrones que se han perdido), tal entidad constituye ya sea un ion positivo o catión y que da expresada de la siguiente manera:



Donde:

M: Metal con valencia n

$M^{+n}$ : Forma Iónica del metal

$ne^{-}$ : Numero de electrones perdidos

**Ecuación 1.** Reacción de Corrosión.

La intensidad del deterioro de las estructuras metálicas depende de las características del sustrato (material), de los agentes agresivos, de factores externos como la temperatura, velocidad de flujo y efectos mecánicos [29].

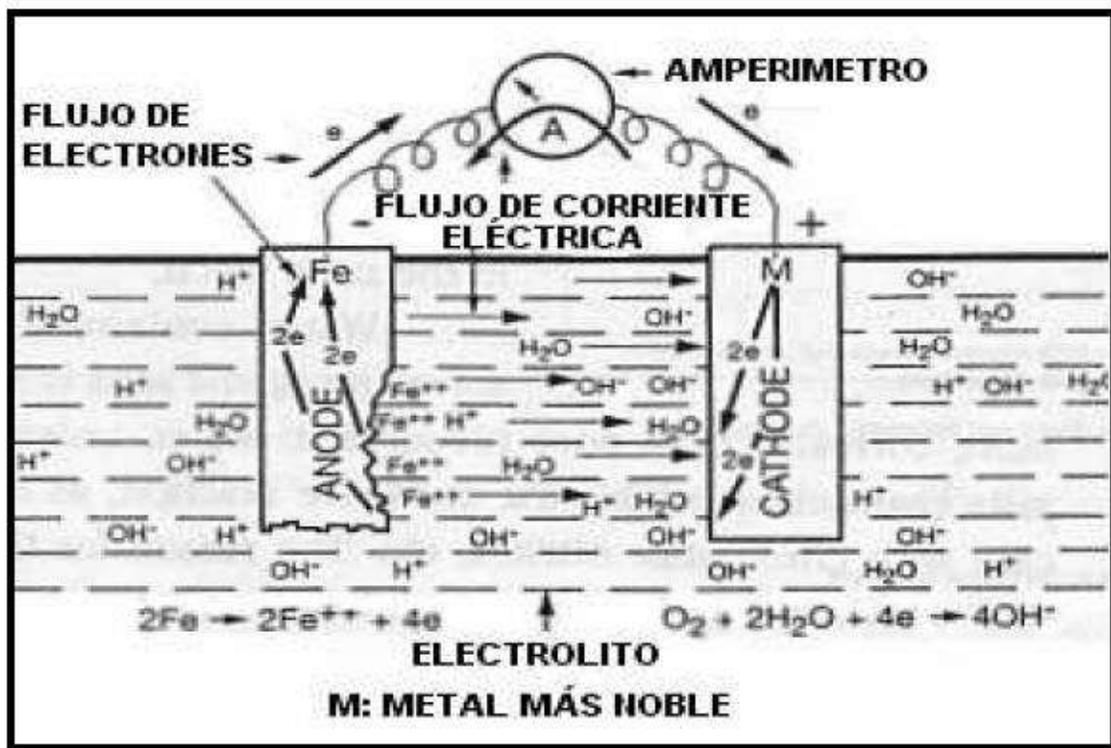


Figura 1. Transporte de electrones en una solución acuosa [1].

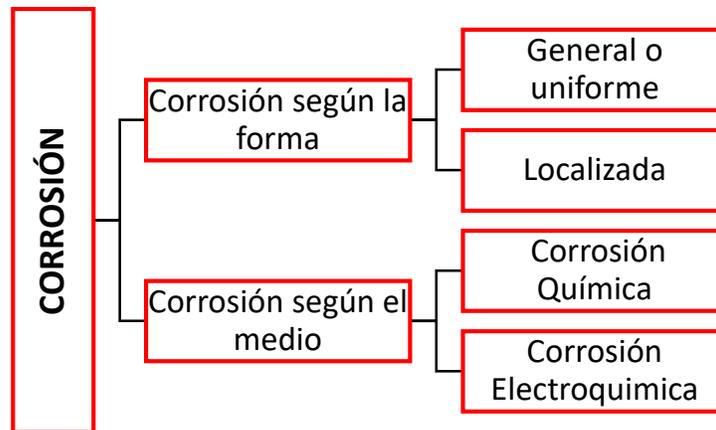
## Clasificación de las Formas de Corrosión

La corrosión ocurre de formas muy distintas, generalmente se basa en uno de los siguientes factores:

- Naturaleza de la sustancia corrosiva: se clasifica como húmeda (requiere de un líquido o de humedad), o seca (las reacciones se desarrollan a temperaturas muy altas).
- Mecanismo de corrosión: Reacciones químicas o electroquímicas.
- Apariencia del metal corroído: Uniforme (el material se corroe a la misma velocidad en toda la superficie), o Localizada (resultan afectadas determinadas áreas del material).

## Clasificación de los Procesos de Corrosión

Los procesos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con la apariencia del metal corroído, para identificarlos se pueden realizar de muchas formas, pero todas ellas se encuentran relacionadas de alguna manera, Figura 2.



**Figura 2.** Clasificación de los procesos de corrosión.

### Corrosión Según la Forma

#### *Corrosión Generalizada o Uniforme*

La corrosión uniforme o generalizada puede ser húmeda o seca, electroquímica o química [30], ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea,

deteriorándolo completamente [25], debido a la disminución uniforme del espesor del metal, figura 3. Los materiales susceptibles a este tipo de corrosión son los aceros al carbono en atmosferas húmedas, agua de mar, ácidos, suelos húmedos etc. Este tipo de corrosión no es característica de aleaciones y de metales donde ocurre la pasivación [23, 31]. Sin embargo, es una forma muy común de la corrosión, es fácil de medir [30] y muy fácil de controlar mediante:

- Recubrimientos protectores
- Inhibidores
- Protección catódica, y anódica [32].

Las formas para expresarla son las siguientes:

$$\text{Pérdida de peso DP} = \frac{(P_f - P_i)}{S \cdot t} \text{ se expresa en } \left( \frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} \right) \quad (2)$$

Donde:

Pf = Peso final de la muestra

Pi = peso / espesor inicial de la muestra

S = Área superficial en contacto con el medio agresivo

t = tiempo de exposición

**Ecuación 2.** Corrosión generalizada (Pérdida de peso).

$$\text{Disminución de espesor DE} = \frac{(e_f - P_i)}{S \cdot t} \text{ se expresa en } \left( \frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) \quad (3)$$

Donde:

DE = 8.76

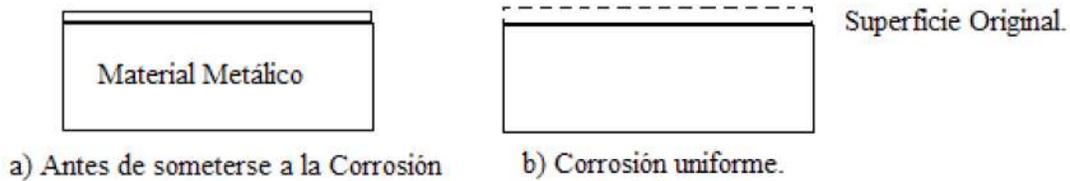
Ef = espesor final de la muestra

Pi = espesor inicial de la muestra

S = Área superficial en contacto con el medio agresivo

T = tiempo de exposición

**Ecuación 3.** Corrosión Generalizada (Disminución Espesor).



**Figura 3.** Esquema que simplifica la corrosión uniforme [2].

### *Corrosión Localizada*

Este tipo de corrosión es el que más abunda en sus distintas manifestaciones, representa un gran riesgo debido a que es difícil de detectar y controlar ya que se manifiesta en zonas específicas en el material [25], pueden aparecer poros y grietas en la superficie del metal que producen paradas e interrupciones en el proceso productivo y en ocasiones accidentes catastróficos [23]. Aparece como resultado de una heterogeneidad del sistema, esta heterogeneidad puede ser de tipo química es (cuando hay diferente composición del medio en una zona determinada); o bien una heterogeneidad en el metal (cuando existe diferente composición química o estructura metálica localizada) [38]. Se caracteriza por zonas anódicas y catódicas bien definidas. Lo que atrae consigo un intenso proceso de corrosión en la zona anódica [29].

### **Corrosión Según el Medio**

#### *Corrosión Química*

Se trata de una interacción espontánea con el medio corrosivo, es la degradación de los materiales en ausencia de electrolitos (líquido en el cual está inmerso el metal), los átomos metálicos se oxidan (pierden electrones), y se reducen, esta reducción del agente oxidante se da al mismo tiempo que la oxidación (Ec. 4) [23].



**Ecuación 4.** Reducción.

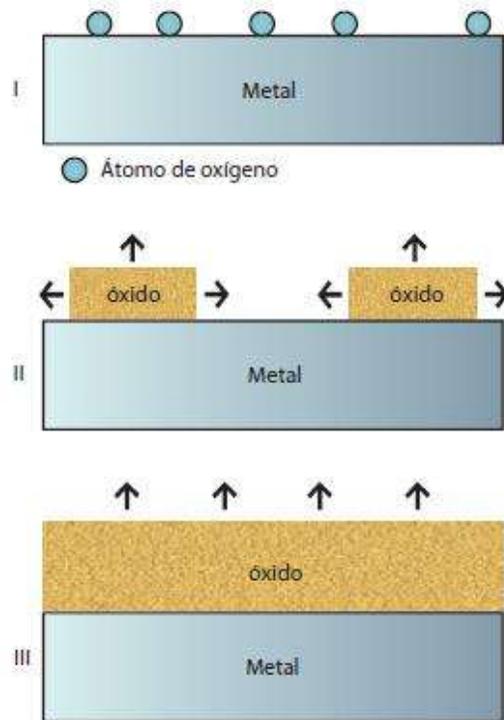


**Ecuación 5.** Oxidación.



**Ecuación 6.** Corrosión Química.

Este tipo de corrosión se observa cuando, la temperatura es más elevada que la temperatura ambiente [34]. En el metal actúan gases secos (aire, productos de combustión), y líquidos no electrolíticos (el petróleo la gasolina y otros), y es una reacción química de medio líquido o gaseoso (o sus componentes oxidantes con el metal) [35], figura 4.

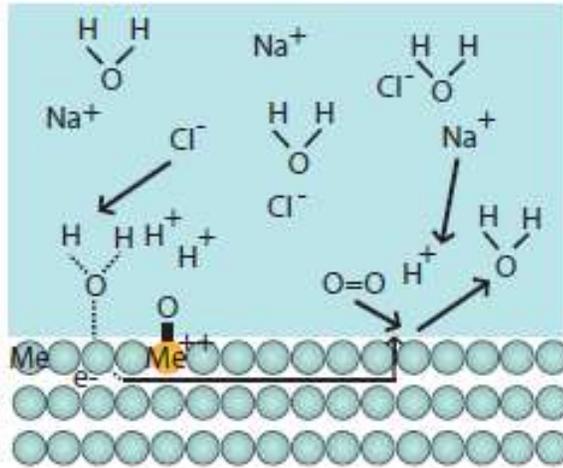


**Figura 4.** Etapas de la corrosión química de un metal [3].

### *Corrosión Electroquímica*

La corrosión electroquímica es la forma más común de ataque de metales, ocurre con más frecuencia en un medio acuoso (cuando la superficie metálica se encuentra en contacto o sumergida en un electrolito, o conductor iónico), es un proceso espontaneo que se lleva acabo cuando los átomos del metal pierden electrones, estos se convierten en iones en el agua, tierra o aire húmedo, a medida que el metal es gradualmente consumido por este proceso, por lo general se forma un subproducto del proceso de corrosión, en este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema

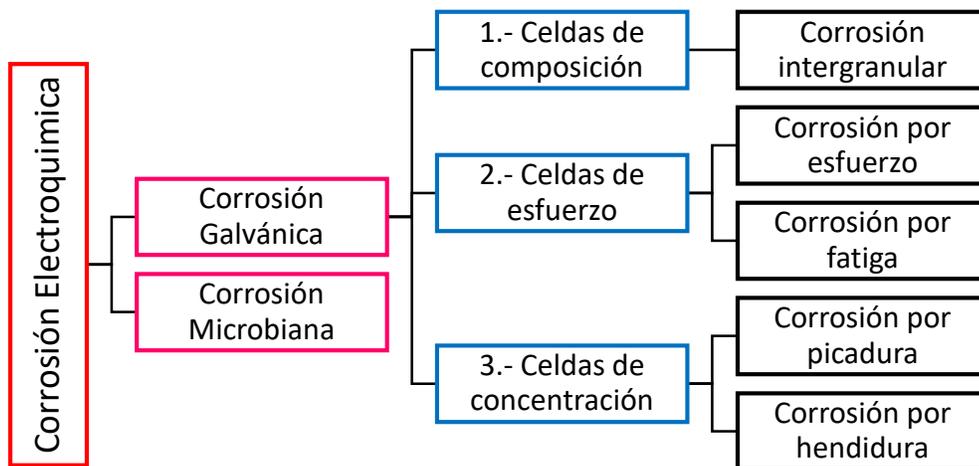
recibe el nombre de celda electroquímica [36] en ella se dan reacciones que involucran el cambio de estado de oxidación de sus reactivos, figura 5 [34,37].



**Figura 5.** Esquema de corrosión electroquímica de un metal en una solución acuosa [3].

## Tipos de Corrosión Electroquímica

Cuando un metal se coloca en un electrolito sobre la superficie se desarrolla un ataque uniforme debido a que algunas regiones resultan más anódicas con respecto a otras, la ubicación de estas regiones suele cambiar incluso invertirse, debido a que las regiones anódicas y catódicas cambian continuamente cuando el metal se corroe de manera uniforme por la formación de productos de corrosión [36]. Las formas más comunes que presenta la corrosión electroquímica se ilustran en la figura 6.

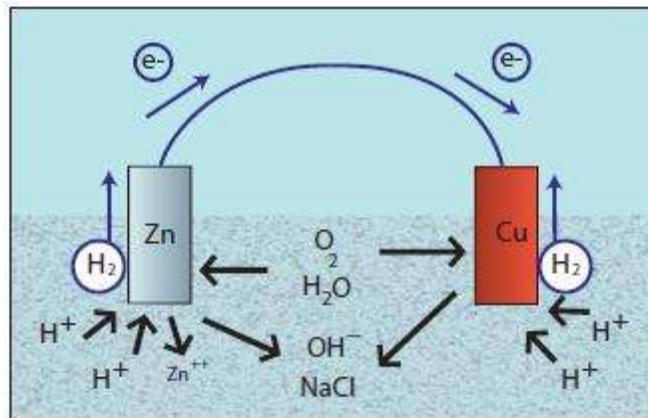


**Figura 6.** Formas en que la corrosión electroquímica se hace presente.

## Corrosión Galvánica o Bimetálica

Ocurre cuando existe una unión física o eléctrica, entre metales de diferente composición química o microestructural, y en presencia de un electrolito, forman una celda electroquímica, donde el metal de menor potencial electroquímico es el que se corroe.

La corrosión galvánica es un proceso electroquímico, es producida cuando dos o más metales o aleaciones que poseen diferente potencial entran en contacto ya sea mediante una unión, física o eléctrica entre ellos, en presencia de un electrolito forman una celda electroquímica, en la cual el material de menor potencial electroquímico se corroe [25], figura 7. El electrolito suministra el medio para hacer posible la migración de iones, por esta razón los iones metálicos en disolución pueden moverse desde el ánodo al cátodo, esta corrosión depende de la diferencia de potencial que existe entre los dos metales y de la polarización que sufren los electrodos una vez dada la unión [38,39]. Estas celdas se denominan celdas galvánicas y pueden ser de tres tipos [36]:



**Figura 7.** Par galvánico Zn-Cu en solución de NaCl. La reacción de corrosión ocurre solamente en el ánodo de Zn. Sobre el Cu no hay corrosión, solo las reacciones catódicas del medio [3].

### *1-. Celdas de Composición o Corrosión Metálica Disímil*

Aparecen cuando dos metales o aleaciones, que poseen diferente potencial entran en contacto ya sea mediante la unión física o eléctrica entre ellos, en presencia de un

electrolito forman una celda electrolítica en la cual el material de menor potencial electroquímico se corroe [25]. Debido al efecto de los elementos de aleación y de las concentraciones del electrolito en la polarización. En la Tabla 1, se muestra un ejemplo de las series FEM (Serie de Fuerza Electromotriz: Grupo de elementos con base en su potencial de electrodo, tendencia a corroerse); sin embargo, pueden no decir cuales regiones se corroen y cuales están protegidas. En cambio, la serie galvánica (grupo de aleaciones con base en su tendencia a corroerse en un ambiente en particular) Tabla 2, presenta una clasificación de diferentes aleaciones en función de sus tendencias anódicas y catódicas en un ambiente determinado. Existen series galvánicas diferentes para el agua de mar, el agua dulce y las atmosferas industriales [36].

**Tabla 1.** Serie FEM [1]. Basada en Donald R. Askeland, Wendeling J. Wright. (2017), The Science and Engineering of Materials, Cengage Editores 7th edition.

<b>Serie FEM</b>			
Potenciales estándar de reducción para elementos y reacciones seleccionados			
	Metal	Potencial de electrodo $E^0$ (voltios)	
Anódico	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05	
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37	
	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66	
	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1.63	
	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.63	
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76	
	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74	
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44	
	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.25	
	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14	
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13	
		$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00 (definido)
		$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
		$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
Catódico	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	
	$Pt^{4+} + 4e^- \rightarrow Pt$	+1.20	
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23	
	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.50	

**Tabla 2.** Serie Galvánica para el agua de mar [2]. Basada en ASM Metals Handbook, vol. 10, 8ª. Ed., ASM International, 1975.

<b>Serie galvánica para el agua de mar</b>	
<b>Extremo anódico, activo</b>	Aleaciones de magnesio y Mg
	Zinc
	Acero galvanizado
	Aluminio 5052
	Aluminio 3003
	Aluminio 1100
	Alcalad
	Cadmio
	Aluminio 2024
	Acero al bajo carbono
	Hierro fundido
	Soldadura 50% Pb 50% Sn
	Acero inoxidable 316 (activo)
	Plomo
	Estaño
	Latón Cu-40% Zn
	Aleaciones a base de níquel (activas)
	Cobre
	Aleación Cu-30% Ni
	Aleaciones base de níquel (Pasivas)
Aceros inoxidables (pasivos)	
Plata	
Titanio	
Grafito	
Oro	
Platino	
<b>Extremo catódico, noble</b>	

### Corrosión Intergranular:

Se presenta en los límites de grano donde se concentran los precipitados de diferente composición producidos durante la solidificación de una aleación, y producen microceldas galvánicas cuando están en contacto con un electrolito. [36]. Se hace presente como una estrecha franja que se extiende a lo largo de los límites de grano, este ataque puede llegar a disolver el material expuesto [39], este es uno de los

problemas más comunes en las aleaciones, las causas más importantes son la presencia de impurezas en los límites de grano, así como el enriquecimiento de uno de los elementos aleados [24].

### *2.- Celdas de Concentración de Esfuerzos:*

Son formadas cuando un metal contiene regiones con diferentes esfuerzos locales, las regiones con esfuerzos más altos (más alta energía) actúan como ánodos con respecto a las áreas catódicas de menos esfuerzos.

#### Corrosión Asistida por Esfuerzo

La corrosión por esfuerzo se presenta por acción galvánica, aunque también se pueden presentar otros mecanismos como: la adsorción de impurezas en la punta de una grieta existente. Ocurre una falla como resultado de corrosión y un esfuerzo aplicado. Mayores esfuerzos aplicados reducen el tiempo necesario para que se presente una falla [36].

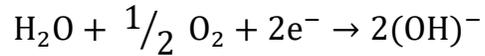
#### Corrosión por Fatiga

Las fallas por fatiga se inician (aceleran) cuando hay daños por corrosión en la superficie del material, principalmente por picaduras. La aleación está sujeta a una tensión física, para cada material existe un límite de resistencia; este tipo de corrosión es un grave problema para las industrias petroquímicas [40], y puede reducir las propiedades de fatiga al iniciar grietas (al producir hendiduras o huecos) y al incrementar la rapidez a la que se propagan las grietas.

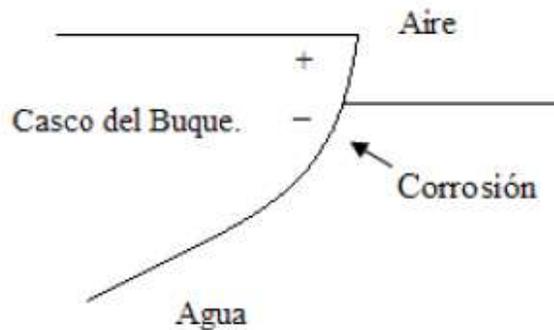
### *3.- Celdas de concentración*

Las celdas de concentración aparecen debido a diferencias en la concentración del electrolito. Con base en la ecuación de Nerst (relación que describe el efecto de la concentración de electrolito sobre el potencial del electrodo en una celda electroquímica), una diferencia en la concentración de iones metálicos produce una diferencia en el potencial del electrodo. El metal en contacto con la solución más concentrada es el cátodo; el metal en contacto con la solución diluida es el ánodo.

Un ejemplo es la celda de concentración de oxígeno conocida como escases de oxígeno, se presenta cuando la reacción catódica es el electrodo del oxígeno



Los electrones fluyen de la región de más bajo oxígeno (ánodo), a la región de alto oxígeno (cátodo), figura 8.



**Figura 8.** Pila de aeración diferencial ilustrada por la corrosión en la línea de flotación [2].

Los depósitos de herrumbre o las gotas de agua protegen al metal base del oxígeno, en consecuencia, el metal bajo el depósito es el ánodo y se corroe. Esto causa una forma de corrosión por picaduras.

### Corrosión por picaduras

Es una forma de corrosión, extremadamente localizada que produce hoyos pequeños agujeros en un metal, este ataque puede darse en puntos aislados en superficies metálicas pasivas y se propaga hacia el interior del metal, en ciertos casos se forman túneles microscópicos [37]. Debido a las características del sistema, existe acumulación de agentes oxidantes y un incremento de pH del medio, lo que propicia el deterioro de la capa pasivada permitiendo que la corrosión se desarrolle en zonas puntuales [25]. El daño localizado se observa como pequeños agujeros del orden de  $\text{mm}^2$ , en zonas del metal, mientras que el resto del metal permanece inalterado, este tipo de corrosión provoca la perforación total del material [33].

El factor de picadura se define como  $F_p$  y viene dado por la expresión:

$$F_p = \frac{P}{DE} \quad (7)$$

Donde:

$F_p$ : Factor de Picadura

P: Profundidad Máxima de picadura

DE: Velocidad de corrosión uniforme expresada como perdida de espesor.

### **Ecuación 7.** Factor de picadura.

### Corrosión por fisuras, grietas, hendiduras o crevicio

Este tipo de corrosión es similar a la corrosión galvánica, este tipo de corrosión se da dentro de pequeñas grietas y zonas ocultas del metal expuesto a ambientes corrosivos [24], se produce en zonas estrechas en donde la concentración del oxígeno es menor que el resto del sistema, en donde estas zonas de menor concentración de oxígeno actúan como ánodo propiciando el proceso de corrosión en las fisuras [25]. Se presenta en espacios confinados o hendiduras que se presentan cuando los componentes están en contacto estrecho, la hendidura debe ser muy cerrada, con dimensiones menores a un milímetro, es un proceso altamente peligroso porque no se observa el hecho de que esto pueda ocurrir es de una importancia especial en la aplicación y selección de materiales de junta de dilatación, su mecanismo es similar a la corrosión por picado [32,38].

### **Corrosión Microbiana**

Varios microbios como por ejemplo los hongos y bacterias crean condiciones que estimulan la corrosión electroquímica. Especialmente en ambientes acuosos estos organismos crean en superficies metálicas y por lo general forman colonias que no son continuas. La presencia de colonias y los productos derivados del crecimiento de los organismos producen cambios en el ambiente y, por lo tanto, la rapidez a la que se presenta la corrosión.

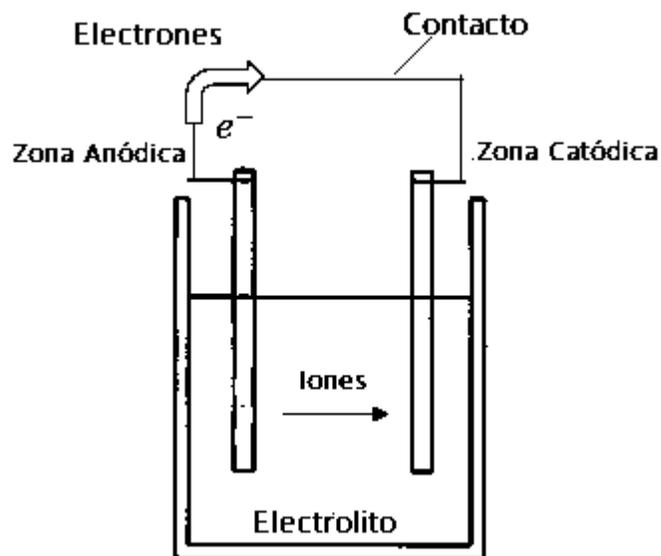
Las bacterias reducen sulfatos en el ambiente, produciendo ácido sulfúrico que a su vez ataca al metal. Las bacterias pueden ser aeróbicas (desarrolladas cuando hay presencia de oxígeno) y anaeróbicas (cuando no requieren del oxígeno para crecer). Estas bacterias causan ataques en diversos metales, incluyendo aceros, aceros inoxidables, aluminio y cobre, así como también en metales cerámicos y en el

concreto. El crecimiento de colonias en una superficie metálica lleva a la formación de celdas de concentración de oxígeno [36].

## Componentes de una Celda Electroquímica

Hay cuatro componentes en una celda electroquímica, ilustrados en la figura 9:

1. Zona anódica: esta zona sufre la corrosión debido a que cede los electrones al circuito y se corroe.
2. Zona catódica: recibe los electrones del circuito mediante una reacción química o catódica, los iones al combinarse con los electrones producen en el cátodo un subproducto.
3. Contacto físico: el ánodo y el cátodo deben de estar conectados eléctricamente para permitir el flujo de electrones y que la reacción continúe.
4. Electrolito: este proporciona el medio para que los iones metálicos salgan de la superficie del ánodo así mismo asegura que estos se muevan al cátodo para aceptar electrones, es un conductor que cerrará el circuito, para que lo anterior se lleve a cabo debe de estar en contacto con el ánodo y el cátodo [41].



**Figura 9.** Componentes de una celda electroquímica [4].

## Reacciones Electroquímicas

En una reacción de media celda aparecen electrones ya sea de un lado o de otro lado, Si los electrones son productos (lado derecho de la reacción), entonces la reacción de media celda es una reacción de oxidación [42].

### Reacción Anódica

Ánodo es el término empleado el cual describe una porción de una superficie metálica en la cual tiene lugar la corrosión (disolución) y en la que se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. La reacción que sucede en el ánodo es la siguiente [43]:



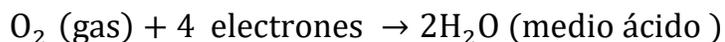
Si los electrones son reactivos (lado izquierdo de la reacción), entonces la reacción de media celda es una reacción de reducción [42].

### Reacción Catódica

Cátodo es el término que se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

“En un conductor metálico, solo son libres las cargas negativas o electrones libres. De aquí que toda la corriente en un conductor metálico se produce por el movimiento de cargas negativas y, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional”

Reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son [43]:



## **¿Cómo se Mide la Corrosión?**

El objetivo de investigar y ensayar sobre la corrosión es el de proveer información que nos permita conocer las razones y mecanismos en los procesos de corrosión, además de poder determinar la tasa de corrosión, la eficiencia de la protección de la corrosión lograda por el uso y aplicación de aleaciones adecuadas, capas protectoras, recubrimientos e inhibidores.

De manera muy general y en función del objetivo perseguido los ensayos de corrosión se pueden englobar en dos categorías:

1. Ensayos acelerados realizados en el laboratorio
2. Ensayos de larga duración efectuados en los medios naturales

Estos dependerán de si lo que se pretende es hacer una buena selección de materiales, estudios de la resistencia a la corrosión o bien del mecanismo de la corrosión, etc.

## **Métodos de Evaluación de la Velocidad de Corrosión**

Un método utilizado tradicionalmente es la medición del cambio de peso, el cual consiste en determinar la pérdida o ganancia de peso que ha experimentado un determinado material o aleación en contacto con el medio corrosivo. Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar la cinética de cambio de peso son: miligramos por decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés).

La cinética de la velocidad de corrosión por el método del cambio en peso, supone el caso de que la corrosión es generalizada o uniforme, que es la que sufre el acero con más frecuencia.

La localización de la corrosión puede realizarse mediante un análisis metalográfico con un microscopio clásico de luz que permitirme visualizar la estructura superficial del metal, haciendo presente cualquier tipo de ataque, sea Intergranular o transgranular.

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurre en los

diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite, además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones.

Las técnicas electroquímicas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato conocido con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia, por ejemplo, un electrodo de Calomel Saturado. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrolisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando. Para cerrar el circuito de electrolisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo), figura 10.

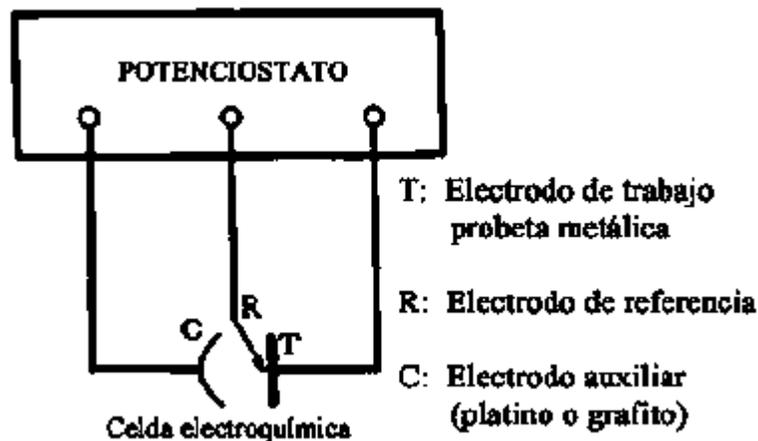


Figura 10. Potencióstato [5].

El funcionamiento del potencióstato es el siguiente: teniendo hierro como metal de prueba y una solución muy agresiva con el hierro (por ejemplo, un ácido mineral), el ataque del metal producirá un paso de electrones, en forma de iones de hierro

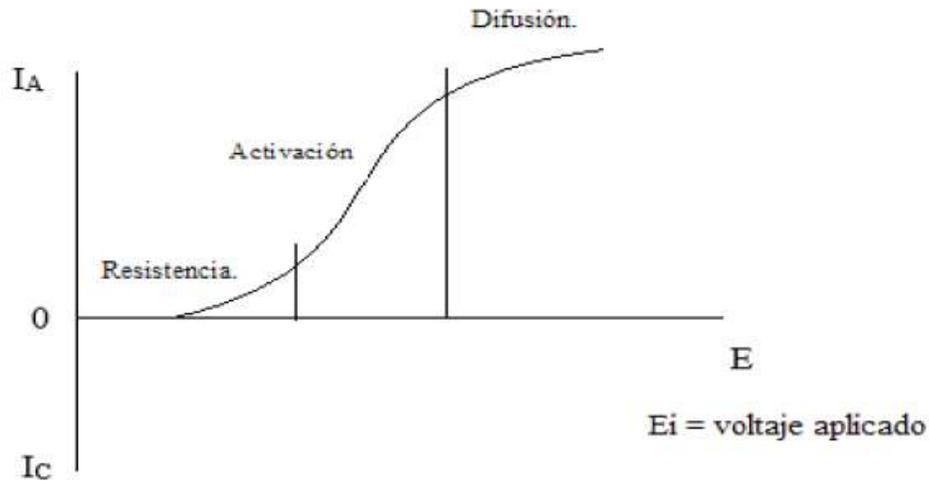
cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que, con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

A partir del valor de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), y mediante la fuerza externa de potencial, y polarizando a una velocidad adecuada, desde un potencial catódico en la dirección positiva (anódica) hasta un sobrepotencial definido, se puede llegar a tener el diagrama o curva de polarización potenciodinámica, la cual es de suma utilidad ya que ayuda a proveer y predecir el comportamiento de materiales metálicos en condiciones dadas [44,45,46].

## **Polarización**

El cambio de los potenciales fuera de su valor de equilibrio también conocido como potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), causado por la corriente aplicada o extraída de un electrodo se llama polarización [47]. Cuando un electrodo de un metal está en equilibrio, la corriente parcial para las reacciones de óxido-reducción es precisamente igual y opuesta, es decir, el flujo de corriente neto. Si la caída de potencial se ve alterada por la superposición de una fuerza electromotriz externa, el electrodo es polarizado y por lo tanto hay una desviación de la condición de equilibrio (OCP) y el grado de polarización se mide por el cambio en la caída de potencial, llamado también sobrepotencial ( $\eta$ ) que, medido en voltios expresa la diferencia que existe entre el potencial de electrodo ( $E_{corr}$ ) a una intensidad de corriente determinada ( $i_{corr}$ ), y el OCP.

La figura 11 presenta la representación gráfica del sobrevoltaje ó sobrepotencial en función de la intensidad de corriente que atraviesa el electrodo se denomina curva de polarización. Hay tres clases fundamentales de polarización: de resistencia, de activación y de concentración [45].



**Figura 11.** Representación de la curva de polarización de los tipos de polarización [2].

### Tipos De Polarización

*Polarización de Resistencia ( $\eta_{RE}$ ) (V) o Polarización Óhmica:* Se origina en cualquier caída óhmica ( $IR$ ), en la inmediata vecindad del electrodo debido a la formación de capas de precipitados sobre la superficie del electrodo, que impiden el paso de la corriente.

*Polarización de Activación ( $\eta_{AC}$ ) (V):* Es la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es el resultado de la barrera de energía en la interface metal / electrolito. Este fenómeno plantea una relación de  $E$  vs.  $i$  no lineal, de tipo semi logarítmico,  $E$  vs  $\log(i)$ , descrito por Tafel en 1906.

$$n AC = \pm \beta \log(i) \quad (8)$$

Donde:

$\beta$ = Pendiente de Tafel (mV), donde:

+  $\beta$ = Pendiente anódica, cuando el sentido de la corriente es del electrodo al electrolito.

-  $\beta$ = Pendiente catódica, cuando el sentido de la corriente es del electrolito al electrodo.

$i$  = densidad de corriente ( $A/cm^2$ ).

**Ecuación 8.-** Polarización por activación.

*Polarización de Concentración ( $\eta_{CO}$ ) (V):* Es la variación de un potencial de un electrodo debido a los cambios de concentración en la vecindad inmediata del electrodo, producidos por el flujo de corriente. La variación de potencial se deduce de la ecuación de Nerst.

$$\eta_{CO} = 2.303 \left( \frac{RT}{nF} \right) \log\left(\frac{C_i}{C_o}\right) \quad (9)$$

Donde:

R = constante de gas ideal (8.314 J/ K mol)

T = temperatura absoluta (K)

N = número de electrones que intervienen en la reacción

F = constante de Faraday (9.649 x 10<sup>4</sup>)

C<sub>i</sub>, C<sub>o</sub> = concentraciones eléctricas de las especies que participan en la reacción en la inmediata vecindad del electrodo y del electrolito.

#### **Ecuación 9.- Polarización por Concentración**

### **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS**

La principal diferencia con el resto de técnicas electroquímicas es que la perturbación del sistema a estudiar se realiza mediante corriente alterna en lugar de corriente directa. La mayor ventaja es la posibilidad de medir procesos separados que ocurren en el mismo material en función de la constante de tiempo característica de cada uno de ellos, y obtener los valores de esos parámetros, como la capacitancia de la doble capa o la resistencia del recubrimiento, como ejemplos. Esto hace que sea una técnica muy utilizada para la evaluación de recubrimientos protectores, ya que proporciona información adicional a la obtenida por técnicas basadas en corriente directa. Además, es un método no destructivo, ya que habitualmente se aplica una pequeña perturbación ( $\pm 10$  mV), que permite monitorear la degradación de un sistema con el tiempo.

## Velocidad De Corrosión Mediante Impedancia

La técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) permite cuantificar varios parámetros que definen un proceso de corrosión, de los cuales los más recurridos son:

1. La resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) equivalente a la  $R_p$  (observada en los métodos de corriente directa), a través de la analogía de circuitos equivalentes. Es usada para una estimación de la velocidad de corrosión usando la ecuación de Stern and Geary.
2. Capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) ( $F/ \text{cm}^2$ ) de la interface electrodo / electrolito.
3. La inductancia, relacionada con reacciones intermedias o fenómenos de adsorción en la interface ( $L$ ) ( $H \text{ cm}^2$ ).
4. Transporte de masa: coeficiente de difusión de Warburg ( $W$ ) ( $\Omega \text{cm}^2/ \text{s}^{1/2}$ ) [48, 49].

## Pasividad

La pasividad es la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, se deberían comportar como metales activos y, por tanto, disolverse a través de un mecanismo de disolución electroquímica [50]. Actualmente se acepta que el fenómeno puede ser consecuencia de la formación de una capa de óxidos de muy pequeño espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Así, la capa pasiva es una abarrera formada por una capa de productos de reacción, conocida como “teoría de la película de óxido”.

A lo largo de los años, una variedad de técnicas electroquímicas como: curvas de polarización potencio dinámicas, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica, han sido utilizadas para obtener valores representativos del desarrollo de corrosión en un ambiente particular [48].

## Curvas De Polarización TAFEL y LPR

Los métodos que miden la polarización, basados en conceptos electroquímicos, permiten la determinación de rangos de reacciones instantáneas en la interface electrodo/electrolito, como la densidad de corriente. Existen dos métodos que se basan en la medición de la polarización para obtener valores de corrosión: los diagramas de Tafel y las cinéticas de LPR, ambos se basan en el uso de señales de corriente directa (CD) [51].

Los diagramas de Tafel son gráficos en donde se presenta el potencial ( $E$  o también  $\eta$ ) en función del logaritmo de la densidad de corriente total ( $\log i_{corr}$ ) y muestran un comportamiento lineal, en sentido anódico y catódico cercano al  $E_{corr}$ . Estos diagramas son utilizados para obtener la densidad de corriente, y en base a las leyes de Faraday, calcular la velocidad de corrosión.

La técnica de LPR es una variación del método de extrapolación de Tafel, la cual fue retomada por los investigadores Stern y Geary, quienes propusieron una ecuación en donde se relaciona la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm. Empleando esta técnica se puede obtener la densidad de corriente instantánea, y una subsecuente velocidad de corrosión [52].

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (10)$$

Donde:

$i_{corr}$  = densidad de corrosión ( $A/m^2$ )

$\beta_a$  y  $\beta_c$  = Son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente (V)

$R_p$  = Es la resistencia a la polarización ( $Ohm/m^2$ ).

**Ecuación 10.** Ecuación de Stern y Geary.

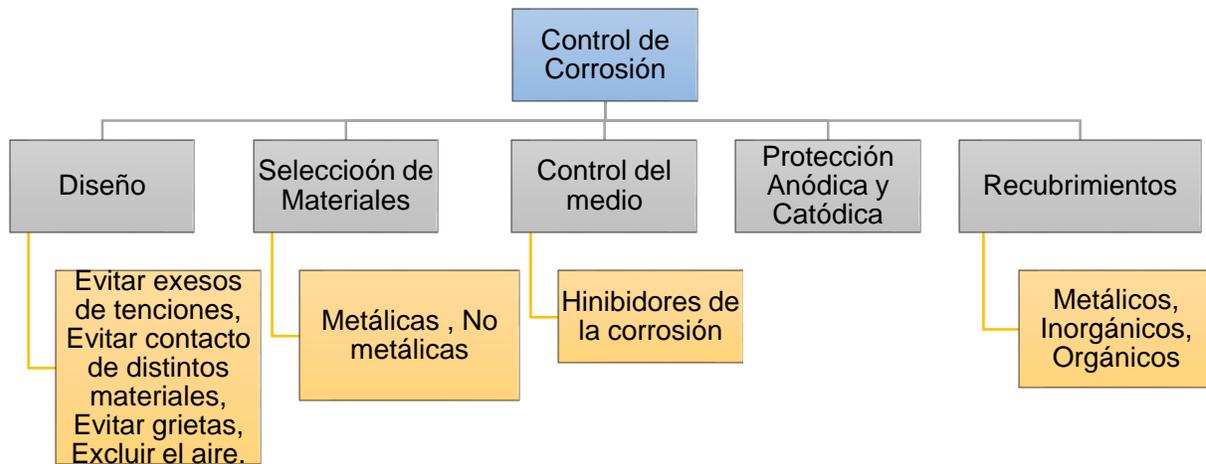
El uso de diferentes técnicas requiere diferentes consideraciones y es común que, a primera vista, no sean representativos del sistema bajo estudio. Sin embargo, es importante obtener tanta información como sea posible, a fin de desarrollar un criterio para el análisis de datos que nos guíe a un mejor entendimiento de su uso, así como sus ventajas y desventajas [44].

## **Protección Contra la Corrosión Electroquímica**

Para minimizar el daño por corrosión, se utilizan diversas técnicas de prevención o mitigación como: el diseño, selección de materiales y el uso de recubrimientos, inhibidores, protección catódica y pasivación, figura 12 [36]. Los métodos que existen para reducir la corrosión de los materiales, principalmente los metálicos, son intentos de interferir con el mecanismo de la corrosión. Para que se lleve a cabo un proceso de corrosión, debe formarse una pila o celda de corrosión y, por lo tanto, se debe formar un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y otro iónico (este último a través de una solución conductora). Además de lo anterior, deberá existir una diferencia de potencial entre los electrodos, la eliminación de unos de los componentes de la celda electroquímica, detendría el proceso de corrosión [45].

Los métodos genéricos para la prevención de la corrosión son:

1. Modificación de diseño
2. Selección de materiales
3. Control del medio
4. Protección anódica
5. Protección catódica
6. Aplicación de capas de protección: Recubrimientos



**Figura 12.** Esquema de métodos sobre el control de la corrosión.

### **Modificación de Diseño**

Un diseño adecuado de un equipamiento resulta de suma importancia tanto para prevenir la corrosión como para seleccionar los materiales adecuados. Es preciso diseñar sistemas en condiciones uniformemente posibles y evitar la heterogeneidad.

Un buen diseño debe de tener en cuenta los siguientes puntos:

- Considerar la acción penetrante de la corrosión junto con los requerimientos de resistencia mecánica cuando se considere el espesor del metal utilizado a un mínimo de seguridad. Esto es muy importante, principalmente para las tuberías y tanques que contengan líquidos bajo presión.
- Preferentemente, se deben diseñar uniones con soldadura a las mecánicas para la construcción de elementos estructurales y recipientes a presión, con el fin de reducir la corrosión por grieta (o hendidura).
- Utilizar preferentemente aleaciones metálicas galvánicamente similares para la infraestructura completa. Se debe evitar la utilización de metales disimiles que puedan dar lugar a la corrosión galvánica; y cuando se unan metales disimiles galvánicamente mediante el tornillos o remaches, se deben usar arandelas no metálicas para prevenir contacto físico directo entre los metales.

- Evitar el sobre esfuerzo estructural y la concentración de esfuerzos del material que será expuesto a entornos corrosivos, con la finalidad de prevenir la falla por corrosión bajo tensión, especialmente en aleaciones susceptibles de este fenómeno, como lo presentan los aceros microaleados, los inoxidable, latones y otras aleaciones de alta resistencia.
- Evitar cambios de dirección agudos en sistemas de tuberías de transporte de fluidos; estas áreas por donde cambia la dirección del fluido bruscamente, es propensa a sufrir daño por cavitación y corrosión-erosión.
- Cuidar el diseño de tanques y recipientes para que sean fáciles de desaguar y limpiar, debido a que depósitos estancados de líquidos corrosivos provocan la aparición de celdas o pilas por concentración propiciando la aparición de la corrosión bajo depósito.
- Hacer un diseño eficiente de piezas de remplazo que se espera queden dañadas en poco tiempo, y sea fácil su reemplazo durante el mantenimiento.
- Diseñar sistemas de calefacción que no den lugar a zonas puntuales calientes, debido a que los cambios de calor incrementan la posibilidad de corrosión [32].

### **Selección del Material**

La selección del material a utilizar, debe considerar el costo y la viabilidad de manufactura. También se deben de tomar en cuenta las restricciones de la aplicación para la cual cubrirá la necesidad. A continuación, se enuncian algunos puntos que pueden ser aplicados cuando se seleccionan los metales y aleaciones resistentes a la corrosión.

- Para condiciones no oxidantes o reductoras, como los ácidos y las soluciones acuosas libres de aire, se utilizan aleaciones de Ni y Cr.
- Para condiciones oxidantes se utilizan aleaciones que contengan cromo.
- Para condiciones altamente oxidantes se recomienda la utilización de Ti.

### **Modificación Del Medio**

El medio es básicamente gaseoso, líquido o sólido, el modificarlo es importante pues con ello se deduce la tasa de corrosividad.

El modo más generalizado de modificación del medio se consigue principalmente si el electrolito está en un circuito cerrado, y se consigue mediante el uso de inhibidores de la corrosión. Estos son esencialmente catalizadores de retardo. Se clasifican generalmente en:

- a) Inhibidores anódicos: aumentan la polarización del ánodo por reacción con iones del metal que se corroe para producir películas pasivas, o capas salinas de solubilidad limitada que cubren el ánodo.
- b) Inhibidores catódicos: producen la inhibición en la reacción catódica, tanto sobre los iones  $H^+$  en medio ácido, o los oxidrilos  $OH^-$  en medio básico; aumentando la polarización catódica, y con ello la corriente de corrosión.
- c) Inhibidores de absorción: son moléculas largas con cadenas laterales que son adsorbidas desde la superficie metálica. La masa de la molécula puede limitar la disolución de  $O_2$  a la superficie o retener los iones metálicos sobre la superficie con lo que se consigue reducir la velocidad de corrosión [28].

### **Protección Anódica y Catódica**

Los métodos electroquímicos de protección que se basan en polarizar al material a proteger, mediante un flujo de corriente externa, con el fin de colocar al potencial del metal en un rango de potenciales donde la velocidad de corrosión es muy baja.

#### *Protección Catódica*

Se basa en desplazar el valor de potencial del sistema o infraestructura a proteger hacia valores más negativos respecto al potencial de circuito abierto mediante la ayuda de una fuente de energía externa, procedente de un ánodo de sacrificio o de una fuente de corriente directa.

#### *Protección Anódica*

Se basa en polarizar al material metálico hacia valores más positivos de potencial (anódicamente), llevándolo hasta la zona de pasivación, en el cual el material forma una capa protectora y promueve la corrosión a velocidades muy pequeñas. Esta protección es muy característica de los sistemas en contacto con los electrolitos fuertemente corrosivos. Esta opción solo puede aplicarse a materiales que se pasivan

como el acero bajo ciertos ambientes, aceros inoxidables, los metales Ti, Ni, Al, Mo, W, etc., así como sus aleaciones [31, 53, 54].

### **Protección Mediante Recubrimientos**

La protección de los metales y sus aleaciones mediante la aplicación de un recubrimiento, es el método más empleado para disimular las pérdidas producidas por la corrosión que sufren estos en el medio que les son agresivos. Este método se basa en aislar la superficie metálica del ambiente corrosivo, mediante la aplicación de una fase o recubrimiento físico resistente, el cual además de la protección, puede tener otras funciones; como la estética, el mejoramiento de otras propiedades mecánicas de la superficie, como ejemplo, está el fosfatado que aumenta la adherencia como base para la aplicación de las pinturas [29, 37, 55, 56].

### **Preparación de la Superficie para la Aplicación de Recubrimientos**

Un requisito importante en la tecnología de los recubrimientos protectores es la limpieza de la superficie a la que estos serán aplicados. La naturaleza física y química de una superficie metálica ejerce un efecto muy marcado sobre la calidad de cualquier recubrimiento, ya sea de tipo metálico, orgánico, o inorgánico, que pueda emplearse para protegerla. La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, suciedad o de otros cuerpos extraños ejerce una determinada influencia sobre la adherencia, la continuidad y la duración de los recubrimientos.

Antes de realizar la aplicación del recubrimiento a las superficies previamente limpias, estas pueden someterse a dos tipos de tratamiento de la superficie:

1. Las superficies que se van a plaquear (recubrir) pueden limpiarse mecánicamente mediante el tratamiento con la proyección de partículas abrasivas (*sandblasting*), pulirse con lija o carda de alambre, entre otros, para garantizar la adhesión del recubrimiento por anclaje mecánico, además de alcanzar las características visuales adecuadas.
2. Las superficies que se recubren con pintura pueden tratarse con soluciones químicas de fosfatos o de cromatos, u oxidarse electrolíticamente para obtener

películas superficiales inertes y resistentes a la corrosión que mejoran la adherencia del recubrimiento.

Existe una gran variedad de métodos de limpieza, y su selección para un determinado trabajo está condicionada en gran parte al carácter y al volumen del trabajo concreto, al tipo (metálico u orgánico) de los recubrimientos que se van a emplear y en general, a las condiciones económicas que imperan en la zona en la que está localizada la infraestructura.

## **Fosfatado**

Los procesos de fosfatado se emplean para proporcionar un recubrimiento de protección a la corrosión a una variedad muy amplia de artículos fabricados con hierro y acero. En la mayor parte de las aplicaciones, estos recubrimientos de fosfato no constituyen por si solos una protección adecuada y suficiente, pero si proporcionan una base excelente para la aplicación de pinturas, esmaltes, lacas o parafinas.

Las superficies que se van a pintar se someten a un tratamiento rápido, durante el cual se deposita una capa delgada de fosfato que tiene por objeto fijar la película de pintura y evitar la corrosión. El fosfatado tiene la ventaja de que el proceso solo necesita instalaciones relativamente sencillas y baratas. Es más, la formación del recubrimiento depende únicamente del contacto que la pieza establece con el baño químico, y, por consiguiente, los artículos de forma complicada no plantean un problema especial [57].

Desde el punto de vista histórico, el fosfatado es una técnica antigua y existen indicios de que en la antigua Roma del siglo III antes de nuestra era [58] ya la empleaban en la protección de ciertos artículos de hierro. En 1869 se observó que la corrosión de las ballenas metálicas de los corsés se retrasaba tratándolas con ácido fosfórico [59].

## **Clasificación de los Recubrimientos**

Según su naturaleza química existen tres tipos de recubrimientos: metálicos inorgánicos y orgánicos. Con el desarrollo de nuevas formulaciones y métodos de aplicación, la mayor parte de los materiales se puede aplicar en forma de recubrimiento como cualquiera de las opciones señaladas.

### **Recubrimientos Metálicos**

Este tipo de recubrimiento consiste en poner una capa o película delgada de un metal o una aleación resistente a la corrosión, entre el metal a proteger y el agente agresivo. Los métodos más utilizados para realizar la deposición metálica son: el galvánico, el metalizado, el metal fundido, y por reducción química.

### **Recubrimientos Inorgánicos**

Estos se caracterizan por su elevada resistencia a la acción de los agentes químicos y una extraordinaria resistencia al calor. Sus componentes principales son los óxidos metálicos, pero especialmente son la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### **Recubrimientos Orgánicos**

Estos se obtienen mediante la aplicación de pinturas, gomas, plásticos u otros tipos de sustancias orgánicas poliméricas como una barrera física entre el metal y el medio corrosivo [22, 29, 35, 37, 60].

## **Metales**

Los metales han sido de los primeros materiales que revolucionaron el modo de vida de la humanidad, acompañándola, virtualmente, desde el inicio de su existencia. Salvo algunas excepciones como lo son los metales preciosos (platino, oro, plata, etc.) los metales rara vez se encuentran en la naturaleza en forma pura, por lo que se tuvieron que desarrollar métodos para obtenerlos. La importancia radica en que los metales resultan insustituibles en muchas aplicaciones debido a sus particulares propiedades mecánicas y electrónicas.

Los metales en estado puro son blandos (muy fáciles de deformar), no obstante, por medio de diversos tratamientos puede conseguirse que se aumente su dureza. También pueden fabricarse aleaciones, que son mezclas de distintos metales y que originan materiales más duros que sus componentes originales.

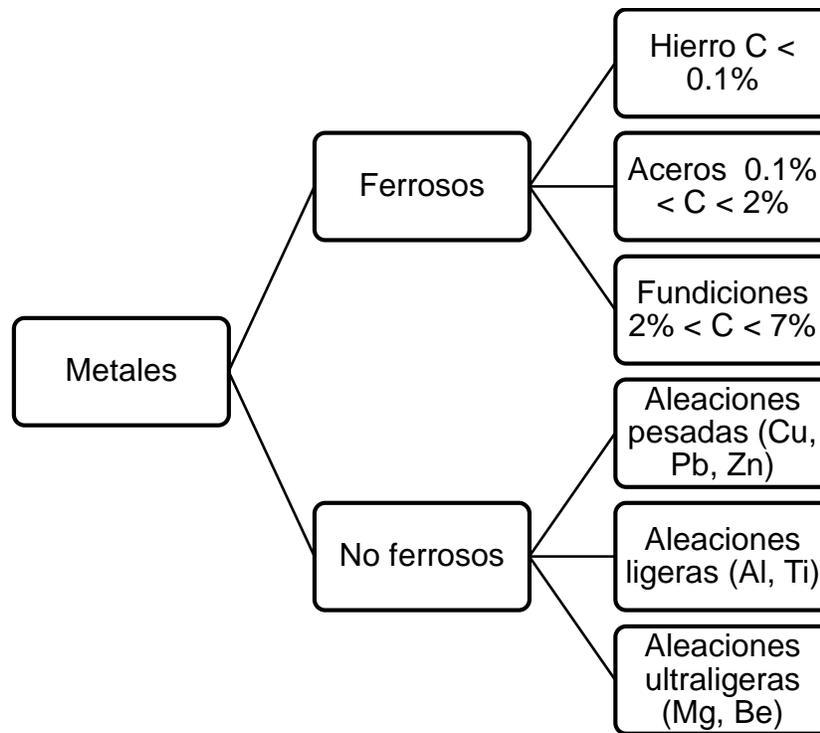
Los metales y sus aleaciones están formados por una gran cantidad de cristales (granos) que pueden ser observados en el microscopio óptico luego de atacarlos adecuadamente con reactivos químicos determinados; esto es, mediante un proceso

denominado metalografía (la diferente orientación cristalina de los granos, genera una reflexión diferente a la luz blanca y permite la diferenciación de granos y límites de grano), o mediante la fractura de dichos materiales bajo determinadas condiciones, y su observación posterior en el microscopio electrónico de barrido (se observan los granos directamente).

La corrosión es un problema general de los metales y sus aleaciones, algunos metales escapan a este problema (metales preciosos platino y oro), otros, al formar una capa de óxido protectora sobre sus superficies, lo pasivan y protegen del proceso corrosivo, tal como ocurre con el titanio y los aceros inoxidable [33].

## Clasificación de los Metales

Se clasifican en dos grandes grupos: ferrosos y no-ferrosos



**Figura 13.** Clasificación de los metales.

Las aleaciones ferrosas, que se basan en hierro y carbono, incluyen a los aceros al bajo carbono, aleaciones y aceros para herramienta, aceros inoxidable y hierros colados. Estos son los materiales de más amplio uso en el mundo. En la historia de la

civilización, estos materiales dejaron su huella pues definieron la era del hierro. Por lo general los aceros se producen de dos formas: refinando mineral de hierro o reciclando chatarra de acero [36].

## **Clasificación de Hierros y Aceros**

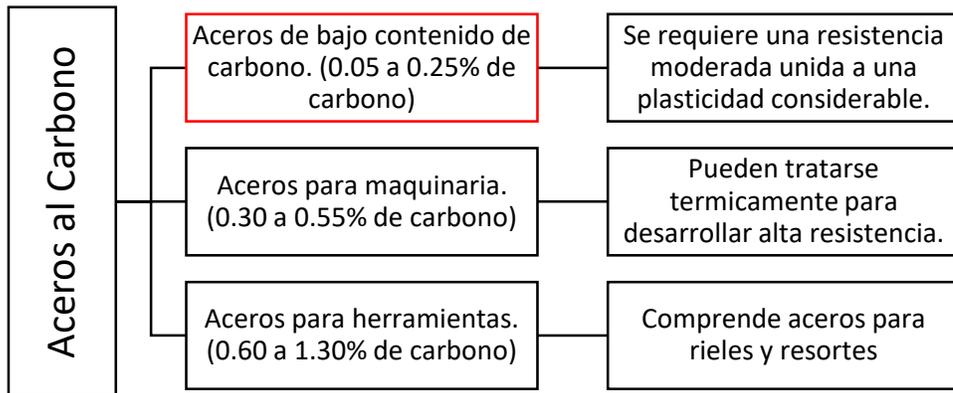
El hierro (Fe) comercialmente no es un material de alta pureza, sino que contiene otros elementos químicos que tienen un gran efecto sobre sus propiedades físicas y mecánicas. La magnitud y distribución de estos elementos dependen del método de fabricación.

### **Formas Comerciales más Importantes del Hierro:**

- Acero: es una aleación maleable de hierro y carbono, que contiene ciertas cantidades de manganeso.
- Acero al carbón: es el acero que debe principalmente sus propiedades distintivas al carbono que contiene.
- Acero aleado o especial: es un acero que debe principalmente sus propiedades distintivas algún elemento o elementos distintos del carbono, o juntamente a tales elementos y al carbono. Algunos de los aceros aleados contienen necesariamente un porcentaje importante de carbono, aún hasta 1.25%. no se ha llegado a un acuerdo respecto a donde se ha de trazar la línea divisoria entre los aceros aleados y los aceros al carbono. [61]

### Clasificación de los Aceros Comerciales

El acero tiene una gran variedad de aplicaciones para fines de ingeniería y esto se debe al amplio intervalo de propiedades físicas que se obtiene por cambios en el contenido de carbono y en el tratamiento térmico [62, 63]. Figura 14.



**Figura 14.** Clasificación de los aceros comerciales.

**Tabla 3.** Aplicaciones del acero al carbono [3]

% de C	Aplicaciones
0.05-0.10	Lámina, tira, tubos, clavos de alambre
0.10-0.20	Remaches, tornillos, partes para cementarse o templarse superficialmente
0.20-0.35	Acero estructural, placa o palastro, piezas forjadas tales como eje de levas
0.35-0.45	Acero de maquinaria (árboles, ejes, vástagos de conexión, etc.)
0.45-0.55	Piezas grandes de forja (cigüeñales, engranes para trabajo pesado, etc.)
0.60-0.70	Matrices para cabezas de pernos y para estampación; rieles, tornillos, opresores o prisioneros
0.70-0.80	Cuchillas para tijeras o cizallas, cortafríos o cinceles, martillos, picos, sierras de cinta
0.80-0.90	Matrices y punzones de corte para preparar discos base, barrenas o perforadoras para roca, cinceles de mano
0.90-1.00	Resortes, escariadores, brochaladoras, punzones pequeños y matrices o dados
1.00-1.10	Resortes pequeños, herramientas para torno, cepilladora, limadora y ranuradora o mortajadora
1.10-1.20	Brocas salomónicas, machos de roscar pequeños, dados para cortar rosca
1.20-1.30	Limas, asientos o jaulas para bolas, mandriles, hileras para estirado o trefilado, hojas para afeitar.

## **Acero API 5L-X52**

La especificación API 5L del American Petroleum Institute se utiliza principalmente para el transporte de gas natural y petróleo. Las tuberías API 5L se fabrican con o sin costura (unión soldada), y su objetivo principal es el transporte de agua, gas natural, petróleo y derivados. Una tubería API 5L se fabrica siguiendo las especificaciones establecidas por la organización internacional de normalización (ISO) 3183. Estandariza los criterios para los materiales, equipos y estructuras costa afuera para las industrias petroquímica, petrolera y de gas natural. Cuenta con dos niveles de especificaciones (PSL 1 y PSL 2). Los grados cubiertos por la especificación son los grados estándar A25, A, B, X42, X52, X56, X60, X65, X70 y X80. La tubería PSL 1 se puede suministrar en los grados A25 a X70, mientras que la tubería PSL2 se puede suministrar en los grados B a X80 [65]. *El acero que se puso a prueba en esta investigación es el acero API 5L grado X52.*

## **Antecedentes o Estado del Arte**

### **Recubrimientos híbridos**

En la actualidad, la búsqueda por diseñar recubrimientos protectores a base de polímeros híbridos es un nuevo reto, ya que se busca preservar con ello sustratos metálicos en ambientes marinos, mitigando así el problema de corrosión que es y ha sido un desafío muy grande al que se enfrentan día con día sectores industriales y de servicios, [66] por tal razón y para proteger la superficie metálica del material se han desarrollado recubrimientos híbridos los cuales se componen de dos fases: una orgánica y la otra inorgánica derivados del sol-gel que consiste en poli (metacrilato de metilo) orgánico (PMMA) y sílice inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ) [4], estos recubrimientos permiten su empleo en medios agresivos, siempre y cuando se obtenga una composición homogénea.

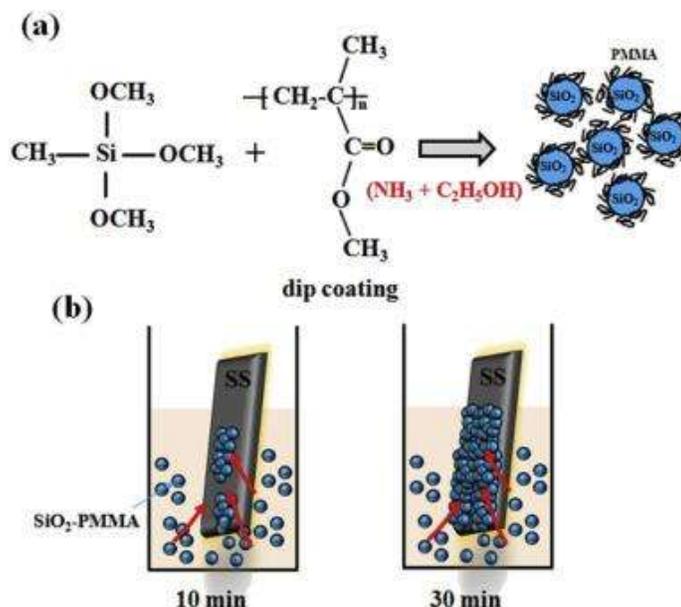
Durante los últimos años se han realizado investigaciones sobre del mejoramiento de un recubrimiento híbrido a base de PMMA- $\text{SiO}_2$  para proteger las estructuras metálicas que están en contacto con ambientes agresivos dañando la vida útil de dicho metal. En este sentido, Yeh *et. al.* [4] realizaron evaluaciones sobre recubrimientos protectores a base de polímeros híbridos, en este trabajo realizaron pruebas de adhesión con el método de cinta adhesiva (ASTM-D3359) [67] a recubrimientos de PMMA e híbrido aplicados sobre sustratos metálicos de acero colado en frío (CRS. Se pudo estimar la resistencia de la adhesión de los recubrimientos contando el número de cuadros descubiertos en comparación con el número total de cuadros. Además de esta prueba los sustratos fueron evaluados por técnicas electroquímicas en un electrolito acuoso de NaCl al 5% en peso.

Con la prueba de cinta [67] se encontró que la fuerza de adhesión de los recubrimientos híbridos sobre la superficie de CRS fue mucho más altos que la observada sobre los recubrimientos de PMMA sin partículas. De acuerdo a los resultados de las mediciones electroquímicas, Yeh *et. al.*, observaron que los recubrimientos híbridos sol-gel mejoraron sustancialmente la protección contra la corrosión del acero laminado en frío (CRS) en relación con el PMMA puro. La mejora

del efecto de protección contra la corrosión de los recubrimientos híbridos sol-gel lo asociaron al aumento de la fuerza de adhesión de los recubrimientos híbridos sol-gel en los sustratos de acero colado en frío (CRS) en relación con PMMA puro, que fue evidenciado por la evaluación de prueba de cinta Scotch [4].

Similarmente, Sanjay *et. al.* [68], reportaron los resultados sobre la síntesis in-situ de un compuesto hidrofóbico de PMMA-SiO<sub>2</sub> para recubrimientos protectores, a través de síntesis por sol-gel, obtenido a un costo muy bajo, aplicados sobre un sustrato un acero inoxidable 420. La preparación del sustrato se realizó papel abrasivo hasta tamaño de grano de 2400, y después fueron desengrasados con una mezcla de acetona/etanol 1:1 en un baño ultrasónico. Posteriormente, los sustratos fueron recubiertos por el método e inmersión con diferentes tiempos de deposición, de 10, 20,30 y 45 minutos, como lo ilustra la figura 15, secados a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora y sinterizados a 250 °C durante la noche con velocidad de rampa de 2° C / min.

Los resultados de las evaluaciones de corrosión los recubrimientos descritos por, Sanjay *et. al.* [68], en una solución de NaCl al 3,5% mediante polarización potenciodinámica (Tafel) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), mostraron un buen desempeño de los recubrimientos aplicados disminuyendo la velocidad de corrosión. Por lo tanto, el recubrimiento compuesto proporciona una alta protección contra la corrosión y se consideró un material de recubrimiento potencial para proteger el acero inoxidable (SS) contra la corrosión en solución salina.



**Figura 15.** a) síntesis de sol-gel del compuesto SiO<sub>2</sub>- PMMA. a) recubrimiento por inmersión de compuesto SiO<sub>2</sub>- PMMA sobre la superficie de SS a diferente duración de tiempo [6].

En otra investigación Maya-Cornejo *et. al.* [69] desarrollaron la síntesis de un recubrimiento híbrido PMMA- SiO<sub>2</sub> aplicado sobre acero inoxidable AISI 304 mediante el método de inmersión a una velocidad de inmersión/extracción de 15 mm/min y 5 min de permanencia. Variaron las concentraciones de la adición de las nanopartículas (NPs) de SiO<sub>2</sub> (0.01%, 0.1% y 1% de NPs de SiO<sub>2</sub> con respecto a la concentración de PMMA). Los resultados de la evolución de la corrosión en una solución de NaCl al 3.5% en peso, mediante técnicas electroquímicas, mostraron que La adición de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a la matriz polimérica de PMMA aumenta el efecto barrera y la hidrofobicidad de los recubrimientos usando una cantidad de 0.01% manteniendo una buena adherencia [69]. En éste trabajo se realizarán los estudios de la resistencia a la corrosión en una solución de agua de mar artificial de recubrimientos híbridos sintetizados por sol-gel, como se describe previamente [69], mediante técnicas electroquímicas. También se hace un estudio amplio de la adhesión del recubrimiento aplicado sobre acero API 5L-X52. Los resultados son complementados mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

## CAPÍTULO II. Desarrollo Experimental

En este trabajo se evaluó, la resistencia a la corrosión por tres técnicas electroquímicas, la Adhesión de un recubrimiento híbrido (PMMA-SiO<sub>2</sub>), aplicado sobre un sustrato metálico de acero API 5L-X52 utilizado en la industria petroquímica principalmente.

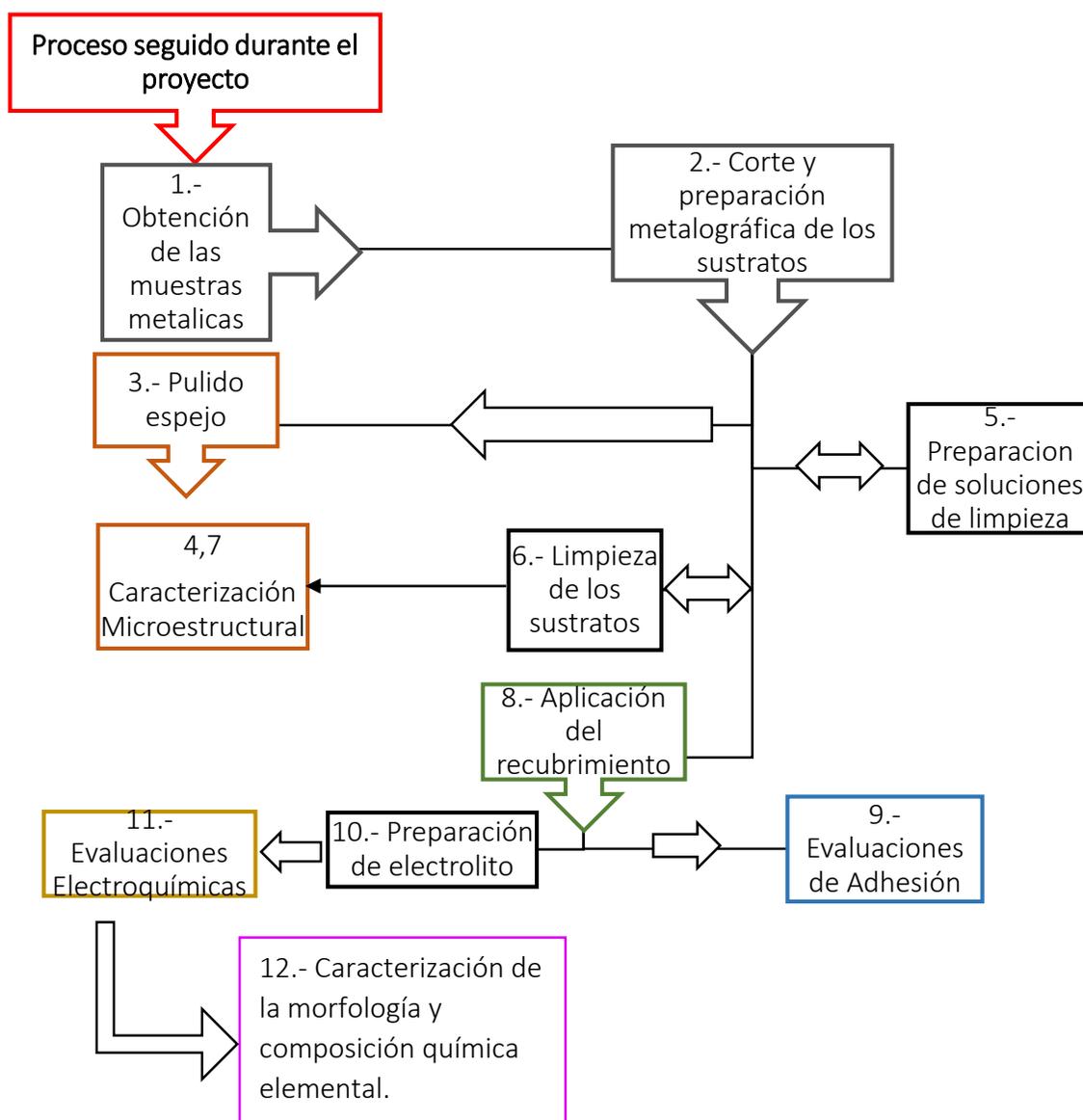


Figura 16. Diagrama de metodología seguida.

## Obtención de las Muestras Metálicas

Para la aplicación del recubrimiento polimérico, fueron utilizados como sustratos muestras de acero de la clasificación API 5L-X52 (API: American Petroleum Institute, X52: Clasificación del Acero, 52 resistencia mecánica del acero ( $lb/pulg^2$ ) cortados de una sección transversal de tubería de las siguientes características: 91.4 cm de diámetro y 0.95 cm de espesor de pared, donado por el “*Instituto Mexicano del Petróleo*”. La composición química del acero es la siguiente:

**Tabla 4.** Composición química del acero API 5L-X52 [5].

Análisis químico del acero API 5L-X52	
<b>C</b>	0.08
<b>Mn</b>	1.06
<b>Si</b>	0.26
<b>P</b>	0.019
<b>S</b>	0.003
<b>Al</b>	0.039
<b>Nb</b>	0.041
<b>Cu</b>	0.018
<b>Cr</b>	0.02
<b>Ni</b>	0.019
<b>Mo</b>	0
<b>V</b>	0.054
<b>Ti</b>	0.003
<b>N</b>	--
<b>Ca</b>	0.0002
<b>B</b>	0.0003
<b>Otros</b>	0.27

De la sección de tubería se obtuvieron tres tamaños diferentes, los cuales fueron utilizados para realizar la caracterización microestructural, evaluar la adhesión, y el comportamiento de la resistencia a la corrosión del recubrimiento aplicado, procesos descritos más adelante. El primer tamaño consistió en cortar piezas rectangulares de 8 cm de longitud y 3 cm de ancho por el espesor, las segundas muestras, fueron piezas chicas de 2 cm de longitud y 3 cm de ancho, mientras que las terceras fueron piezas

pequeñas de 2 cm de longitud y 1.5 cm de ancho por un espesor final después de haber sido rectificadas, aproximadamente de 0.8 mm a 1 cm.

## Preparación Metalográfica de los Sustratos

Las piezas metálicas del acero API 5L-X52 fueron desbastadas de manera sucesiva con un papel abrasivo de carburo de silicio de un grado de tamaño de malla de 80 hasta 600, dando un giro de 90° a los sustratos en cada cambio de malla como proceso inicial a su preparación superficial, como se ilustran en la figura 17.

Número de grado de malla	80	120	220	320	400	500	600
Posición y giro del sustrato (cada 90°)		—		—		—	
Sustrato							

**Figura 17.** Preparación metalográfica de los sustratos de acero API 5L-X52.

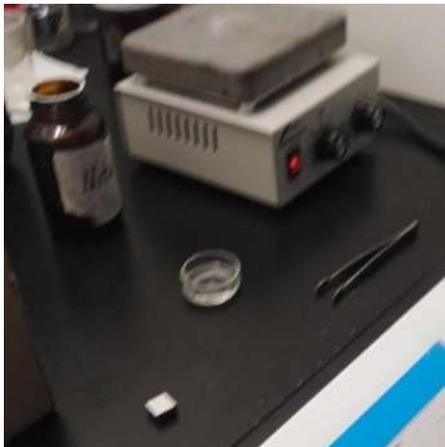
## Caracterización Microestructural

Para efectos de realizar la caracterización microestructural, los sustratos fueron desbastados y pulidos con lija desde un tamaño de malla de 80 hasta 2000, aplicando el procedimiento ya descrito, y posteriormente se pulieron a espejo con paño y suspensión de partículas de diamante de tamaños 3, 1 y 0.3  $\mu\text{m}$ , utilizando un equipo marca *Grinder Polisher*, modelo *MoPao™ 260E*, como se observa en la figura 18. Las muestras pulidas a espejo fueron lavadas con agua y algodón con jabón, enjugadas con agua primero y después con metanol; y finalmente secadas con aire caliente y almacenadas en un desecador para su uso posterior.



**Figura 18.** a) Pulidora Grinder Polisher, b) Técnica pulido espejo

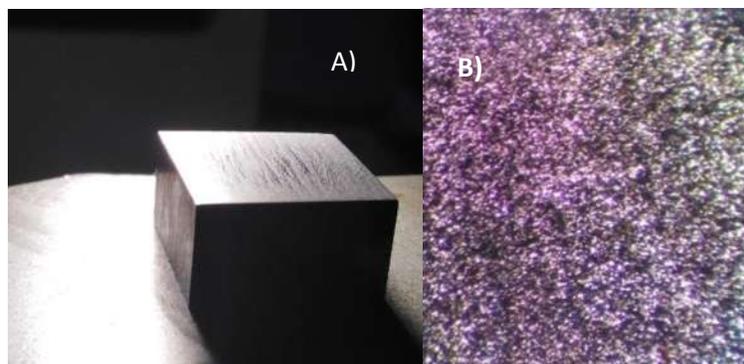
Se realizó un ataque químico para revelar la microestructura de metal, utilizando un reactivo químico conocido como Nital [70]. El nital al 2% en volumen se preparó con 20 ml de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  y 98 ml de etanol. En un vaso de cuarzo se colocó la solución, la cara pulida del sustrato se sumergió en el ácido 2 veces durante 10 segundos. Figura 19, En este tiempo con ayuda de unas pinzas el sustrato se movió de izquierda a derecha, una vez pasado el tiempo se sacó del ácido y con un algodón con jabón y agua corriente se enjuago, después se le aplico etanol y se secó con ayuda de una secadora. Se observó en el microscopio óptico marca LABOMED (figura 20), donde se pudo observar la fase de perlita y ferrita presente en el material, figura 21.



**Figura 19.** Ataque químico del sustrato con Nital.



**Figura 20.** Microscopio



**Figura 21.** a) Sustrato montado en el microscopio, b) Fases visibles de Perlita y Ferrita después del ataque químico.

## Soluciones Empleadas para hacer Limpieza de Superficies Metálicas

### Limpieza con solución de Fosfato ácido de sodio $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

**Tabla 5.** Reactivos utilizados para la solución de fosfato de Sodio.

Reactivos utilizados	
Fosfato ácido de sodio $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Peso molecular de $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Na (2)	22.99 g/ mol
H	1 g/ mol
P	30.97 g/mol
O (4)	16.00 g/mol
PM : $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	141.45 g/mol

Relación de gramos / litro:

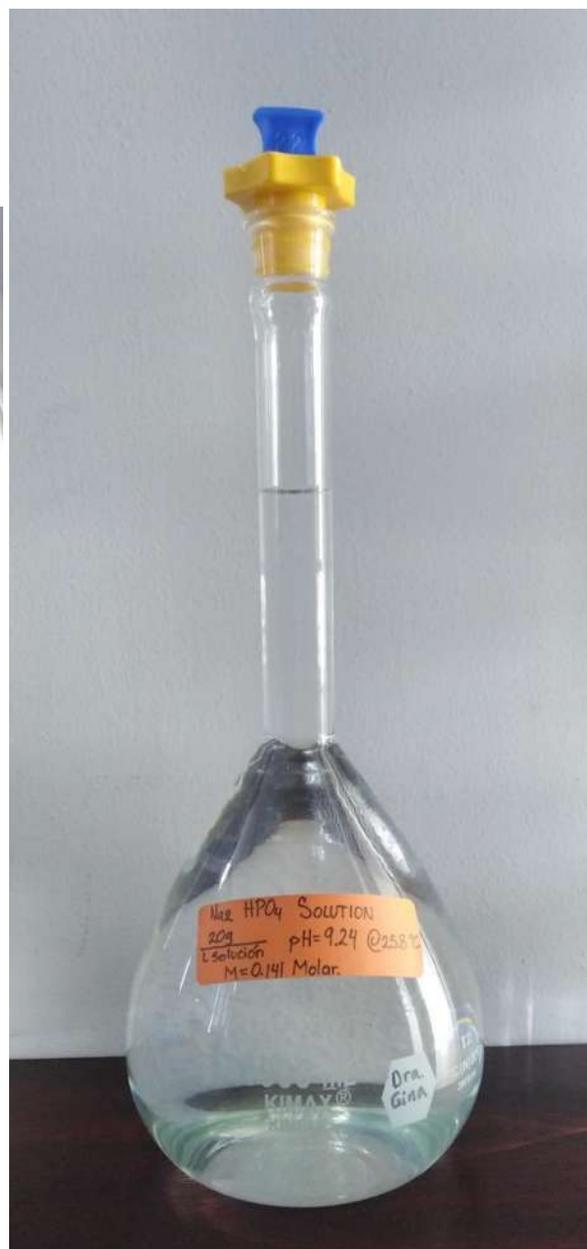
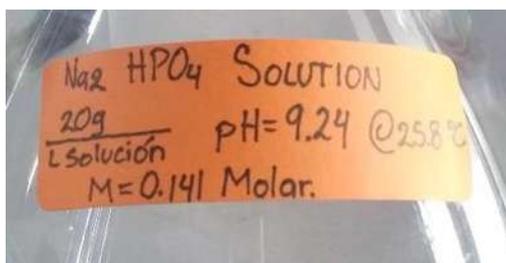
$$n \frac{M}{PM}, \quad n \frac{20 \text{ g}}{141.95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}, \quad n = 0.141 \text{ molar}, \quad M \frac{0.141 \text{ mol}}{1\text{L}}, \quad M = 0.141 \text{ Molar}$$

#### **Preparación:**

Pesar en una balanza granataría, 20 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y medir 900 mL de agua desionizada, una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

- 1) Sobre una parrilla, se coloca un vaso de precipitado de 1000 mL.

- 2) Se agrega el agua desionizada en el vaso de precipitado, con agitación constante y a su vez se agrega el reactivo de fosfato ácido de sodio  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
- 3) Esperar a que el reactivo se disuelva por completo en la solución.
- 4) Cuando se tiene una solución homogénea, se retira de la parrilla, y se afora a 1 litro después se guarda en un recipiente, figura 22.



**Figura 22.** Sustancia de Limpieza de Fosfato de sodio.

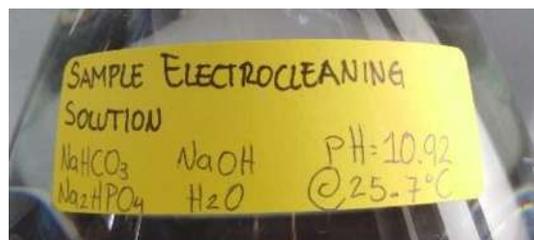
## Solución de Limpieza Electroquímica (Limpieza aplicando carga)

**Tabla 6.** Reactivos y cantidades utilizadas para la preparación de Limpieza Electroquímica.

Reactivos utilizados:	Bicarbonato de sodio $\text{NaHCO}_3$ Fosfato de sodio dibásico $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ Hidróxido de sodio $\text{NaOH}$ Agua (desionizada )	
<b>Cantidad de reactivo de acuerdo a la cantidad de solución requerida</b>		
Reactivos	Cantidad de acuerdo al número de litros a preparar	
	1 litros	2 litros
Bicarbonato de sodio $\text{NaHCO}_3$	25 g	50 g
Fosfato de sodio dibásico $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	12.5 g	25 g
Hidróxido de sodio $\text{NaOH}$	12.5 g	25 g
Agua (desionizada )	1000 mL	2000 mL

### **Preparación:**

- 1) Pesar en una balanza granataría la cantidad de reactivos que se van a necesitar, en este caso se pesó para la cantidad de 1000 mL.
- 2) Sobre una parrilla colocar un vaso de precipitado, de 1500 mL, agregar el agua desionizada y mantener una agitación constante y una temperatura de 50 °C.
- 3) Cuando se alcance la temperatura deseada ir colocando los reactivos pesados previamente, uno por uno y mantener la temperatura por 30 minutos.
- 4) Una vez pasado el tiempo, retirar el vaso de precipitado, aforar a 1 litro y guardar en un contenedor. Figura 23.



**Figura 23.** Solución de Electrolimpieza.

### Solución de fosfato dihidratado de hierro (III) (Acento)

Se realizó una solución de 40 g/L, para lo cual se sacó el peso molecular del fosfato de hierro, como se presenta en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Composición molar de la solución de fosfato de hierro.

Peso molecular de FePO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	
Fe	55.847 g/ mol
O (6)	96 g/ mol
P	31 g/ mol
H (4)	4 g/ mol
PM:	186.847 g/ mol

Se calculó la Molaridad:

$$n \frac{M}{PM} \quad n \frac{40g}{186.84g/mol} \quad n = 0.21407 \text{ molar} \quad M \frac{0.21407 \text{ mol}}{1L} \quad M = 0.21407 \text{ Molar}$$

Pesar en una balanza granataría, 2.0 g de fosfato dihidratado y medir 900 mL de agua desionizada, una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

- 1) Sobre una parrilla colocar un vaso de precipitado de 1000 mL con agitación constante.
- 2) Agregar el agua y el Fosfato di hidratado al vaso y dejar en agitación por 10 min.
- 3) Aforar a un litro y guardar en un recipiente. Figura 24.



**Figura 24.** Solución de Limpieza de Fosfato de Hierro III en agua. (Asentó)

Pasando 24 horas se observó que la solución no era homogénea, se acento por lo que en dos vasos de precipitado se realizó lo siguiente:

- Primer vaso: se colocó la primera fase de la solución.
- Segundo vaso: se le coloco parte de la sustancia con precipitado.

A cada uno de los vasos se les introdujo un sustrato de 2 cm por 3 cm y se dejaron sumergidos por 2.5 horas.

Obteniendo el siguiente resultado como lo muestra la Tabla 8.

**Tabla 8.** Superficie de los sustratos sumergidos en solución de fosfato de hierro III a diferentes proyecciones vistos con el microscopio óptico.

Superficie de Sustratos de acero API 5L-X52.			
Sustrato sin precipitado en la solución		Sustrato con precipitado en la solución	
500X	1000X	500X	1000X

### **Limpieza con solución de Fosfato de Hierro (III)**

% V de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10%

2% en peso de  $\text{FePO}_4$

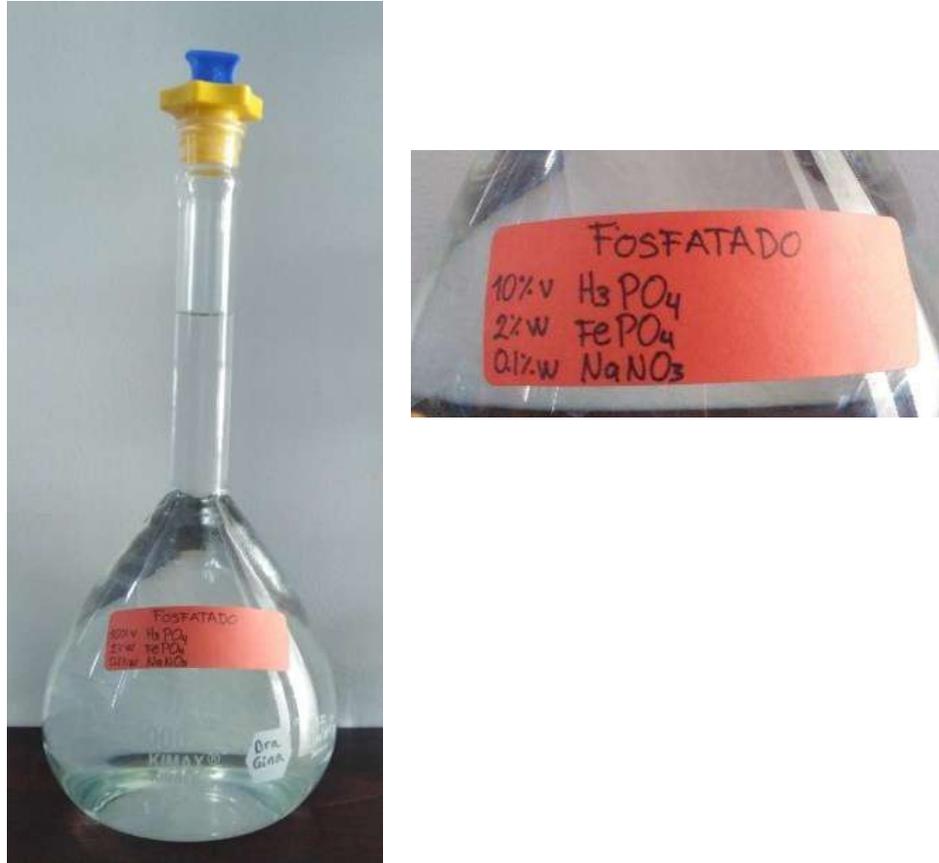
0.1% en peso de  $\text{NaNO}_3$

Reactivos utilizados

- Ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - Fosfato dihidratado  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - Nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$
- 

Preparación: Pesar en una balanza granataría, 2.0 g de fosfato dihidratado y 0.1 g de Nitrato de sodio, luego medir 900 mL de agua desionizada y 10 mL de ácido fosfórico; una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

- 1) Sobre una parrilla colocar un vaso de precipitado de 100 mL y agregar el agua con agitación constante.
- 2) Ir adicionando el ácido sulfúrico y esperar 5 min.
- 3) Colocar el Fosfato di hidratado y esperar 5 minutos mientras se disuelve completamente.
- 4) Colocar el nitrato de sodio y esperar a que la solución homogenice aproximadamente 5 minutos.
- 5) Retirar y guardarlo en un recipiente. Figura 25.



**Figura 25.** Solución de Limpieza de Fosfato de Hierro III (Fosfatado).

En esta solución se introdujeron dos sustratos de las siguientes dimensiones: 2 cm por 3 cm, con las siguientes condiciones: el primer sustrato se dejó sumergido en la solución por 30 min, mientras que al segundo se le aplicó carga catódica sin cambiar la polaridad por 10 min; obteniendo los siguientes resultados mostrados en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Superficies de sustratos Limpiados mediante fosfatado por diferentes métodos, observados con microscopio óptico.

Sustratos de acero API 5L-X52.			
Sustrato sumergido por 30 min		Sustrato aplicado carga	
500X	1000X	500X	1000X

## **Métodos de Limpieza**

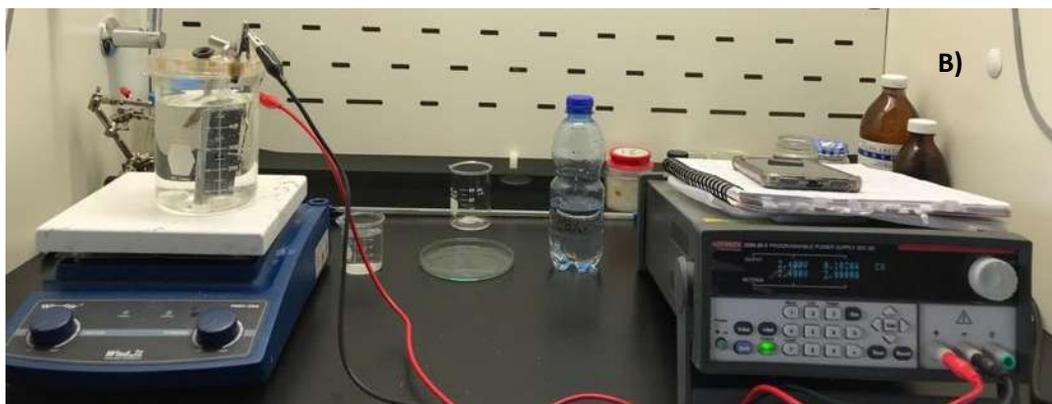
La electro-limpieza es un proceso de acondicionamiento utilizado en la preparación de superficies metálicas. Se caracteriza por la aplicación de corriente eléctrica directa a través de dos electrodos inmersos en un electrolito formulado.

### **Aplicando corriente eléctrica:**

#### **Método de Limpieza Electroquímica**

Es un método de limpieza que parte de la preparación de una solución como medio electrolítico en el baño químico; que contiene bicarbonato de sodio, fosfato de sodio di-básico, hidróxido de sodio y agua desionizada. En esta solución previamente preparada, se sumergen el sustrato y un electrodo de características inertes (acero inoxidable, platino, etc.) y se conectan a una fuente de poder para aplicar una corriente directa. Para este fin se unió un alambre Nicromel al sustrato mediante soldadura por punto (*spot welding*) para realizar las conexiones eléctricas.

Durante el proceso de acondicionamiento de la superficie metálica del sustrato a tratar, la solución fue calentada a una temperatura de entre 60 °C y 70 °C. El voltaje y la corriente se ajustan en la fuente de poder en función del tamaño del área superficial de los sustratos. Para los sustratos con dimensiones de 8 cm x 3 cm x 0.8 cm, se aplicó un potencial (E) de 2.4 V y una corriente (I) de 3 A, y para para los sustratos con dimensiones de 2 cm x 3 cm x 0.8 cm se aplicó un E = 2.4 V y una I = 1.0 A. ver figura 26.



**Figura 26.** A) Valores de voltaje aplicado sobre la superficie de sustrato para realizar la limpieza. B) Método de Limpieza Electroquímica.

El tratamiento a los sustratos fue de forma individual (uno por uno) al introducirlos en la solución y dependiendo de su tamaño, se les aplicó el valor de corriente eléctrica correspondiente. En este método se cambia la polaridad entre los electrodos. En la primera etapa, se aplica la corriente eléctrica durante 3 minutos donde el sustrato es el cátodo (el sustrato es negativo) promoviendo reacciones de reducción y limpieza de la superficie. En la segunda etapa se invierte la polaridad, manteniéndola durante 15 a 20 segundos (el sustrato es positivo) promoviendo una ligera oxidación de la superficie. Una vez culminado el tiempo anterior, se apaga la fuente de poder, y se retira el sustrato de la solución, este se enjuaga con agua corriente (agua de la llave) y se sumerge por 15 segundos en ácido sulfúrico, se retira el sustrato del ácido, se enjuaga con agua corriente, se aplica metanol y se seca. [71]

### Método de Limpieza de Fosfato de Hierro III (Fosfatado).

Es otro método de acondicionamiento de la superficie de sustratos metálicos, que consiste en la preparación de una solución con contenidos de ácido fosfórico, fosfato dehidratado, nitrato de sodio en agua desionizada. En este proceso, al sustrato se le soldó un alambre de Nicromel de un extremo para realizar la conexión eléctrica a través de este alambre.

La temperatura de la solución durante el tratamiento químico de la superficie es a temperatura ambiente. La aplicación de los parámetros de corriente directa, el potencial (E), y la corriente (I) a través de la fuente de poder depende del tamaño de los sustratos. Para los sustratos con dimensiones de 8 cm x 3 cm x 0.8 cm, se aplicaron los siguientes valores:  $E = 1.0 \text{ V}$  y  $I = 3.0 \text{ A}$ , mientras que para los sustratos con dimensiones de 2 cm x 3 cm x 0.8 cm, se aplicó: un  $E = 1.0 \text{ V}$  y  $I = 1.0 \text{ A}$ . Figura 27.

Los sustratos se introdujeron uno por uno en la solución durante 10 minutos y dependiendo de su tamaño se les aplica la corriente eléctrica directa correspondiente, en este método no se cambia la polaridad, en donde el sustrato es el cátodo. Una vez transcurrido el tiempo de permanencia del sustrato en la solución se saca y se enjuaga con agua corriente (agua de la llave), se le agrega metanol y se seca.

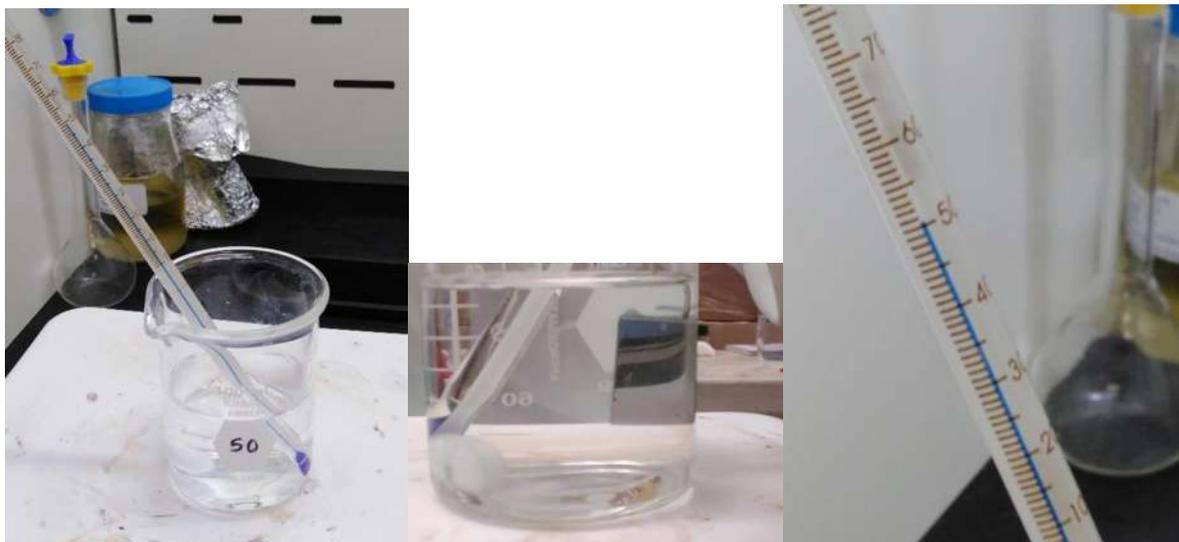


**Figura 27.** Método de limpieza con Fosfato de Hierro III.

## Sin aplicar corriente eléctrica:

### Método Fosfato De Sodio

Este método consiste en la preparación de una solución con contenidos de Fosfato ácido de sodio  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , en este proceso no se utilizó corriente eléctrica. Durante el proceso de limpieza de la superficie metálica del sustrato a tratar, la solución debe ser calentada a una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , una vez alcanzada esta condición el sustrato se introduce dentro de la solución durante un periodo de 30 minutos de permanencia, figura 28. Una vez transcurrido el tiempo, se saca el sustrato y se enjuaga con agua corriente (agua de la llave) y se sumerge en ácido sulfúrico por 15 segundos se retira el sustrato, se enjuaga con agua corriente, se aplica metanol y se seca.



**Figura 28.** Método de Limpieza de Fosfato de Sodio.

### Aplicación del Recubrimiento

El recubrimiento utilizado fue desarrollado en el laboratorio de corrosión del *Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada* de la Universidad Autónoma de México (CFATA-UNAM) Campus Juriquilla, Querétaro, figura 29. Es un polímero híbrido (compuesto por una parte orgánica y otra inorgánica), fue elaborado mediante polimerización de polimetil-metacrilato (PMMA) adicionando al monómero partículas

de sílice durante la polimerización, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas. Los sustratos recubiertos fueron de las siguientes medidas 8 cm de longitud por 3 cm de ancho y 2 cm de longitud por 3 cm de ancho por el espesor final de 0.8 a 1 cm aproximadamente; estos fueron limpiados con los métodos de acondicionamiento de superficie descritos con anterioridad.



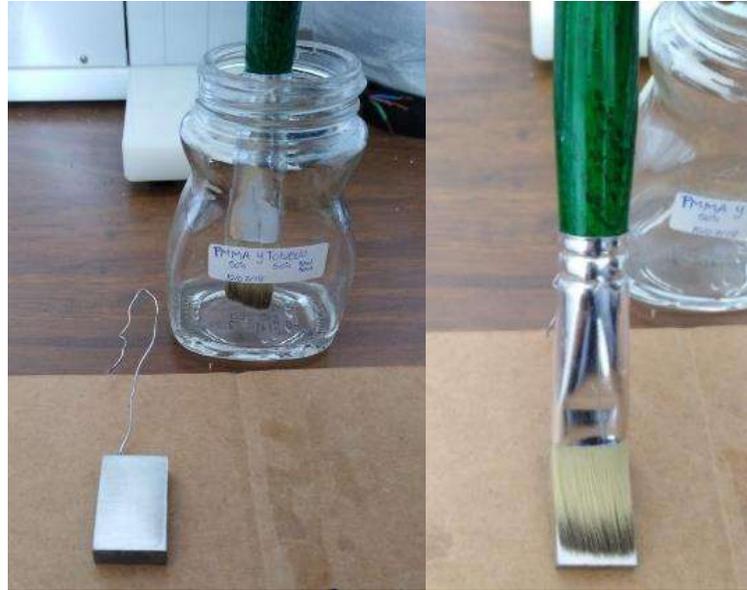
**Figura 29.** Recubrimiento PMMA-SiO<sub>2</sub>.

### **Preparación del recubrimiento**

El recubrimiento se preparó con una relación 50% PMMA-SiO<sub>2</sub> y 50% de solvente (Tolueno). Para la aplicación del recubrimiento se realizaron dos métodos:

#### **Método de brocha**

La aplicación se realizó mediante el uso de una brocha con cerdas de pelo de camello, la cual se introduce al material compuesto líquido y se aplicó 1, 2, y 3 capas a las superficies de los sustratos que fueron limpiados previamente (mediante electrolimpieza, fosfatado, fosfato de sodio), con movimientos uniformes: uno de arriba hacia abajo y después de regreso para retirar el exceso de recubrimiento, figura 30. Se deja secar a temperatura ambiente, con un secado superior de 8 horas entre la aplicación de cada capa.



**Figura 30.** Aplicación del recubrimiento por el método de brocha.

### **Método de inmersión**

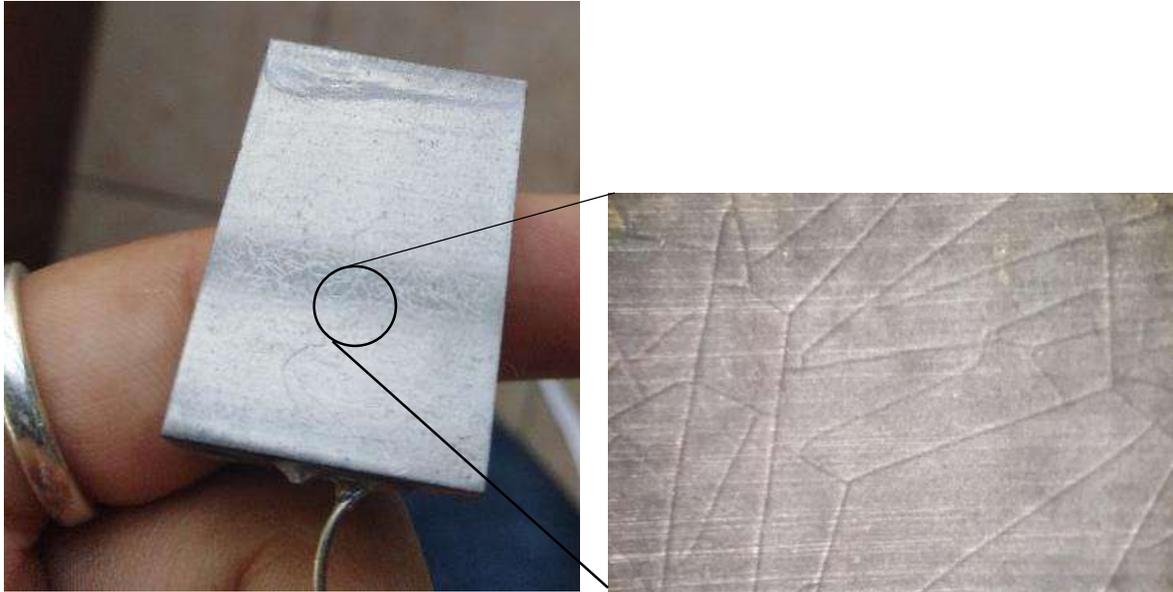
Se utilizó la técnica de inmersión mediante un equipo “*Dip Coating*” (figura 31) aplicando un tiempo de residencia de 5 segundos. Los sustratos de acero API 5L-X52 fueron limpiados previamente (limpieza química, fosfatado) después fueron sujetos al equipo “*Dip Coating*” mediante el alambre soldado con una distancia desde la base de la lámina hasta el punto a sujetar de 5 cm aproximadamente.

El equipo para aplicar el recubrimiento desplaza al sustrato de manera vertical, la velocidad de desplazamiento es ajustada para un cierto espesor, en este caso, la velocidad fue de 180 mm/min.



**Figura 31.** Aplicación del Recubrimiento por medio del método de Inmersión "Dip Coating".

Luego de la aplicación, los sustratos se dejaron secar durante 24 horas entre cada capa a temperatura ambiente, en este tiempo al aplicar la 3 capa se observó que a los pocos minutos el sustrato presentaba grietas (se cuarteaba, figura 32), por lo que se cambiaron las condiciones de aplicación, entre la primera capa y la segunda se dejó un tiempo de 16 horas, entre la segunda y la tercera se dejó un tiempo de 2 horas, y siguieron presentando cuarteaduras, esto se debe a que la última capa no se alcanzaba a integrar con la penúltima entonces se cambió nueva mente la condición , entre la primera y segunda capa se dejó un tiempo de 3 horas y entre la segunda y la última capa se dio un tiempo de 20 minutos con la finalidad de que se alcanzara a integrar el recubrimiento, en esta última condición los sustratos no presentaron cuarteaduras.



**Figura 32.** Sustrato con presencia de grietas al incorporar la tercera capa.

## **Evaluación de la Adhesión**

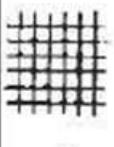
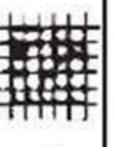
### **Método de cinta Norma ASTM D3359**

Se realizó la prueba de adhesión de acuerdo a la Norma ASTM D3359 “*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*” [67]. Este método de evaluación cubre los procedimientos para medir la adhesión de películas de recubrimiento a metales. Los sustratos utilizados en esta evaluación tuvieron las siguientes medidas: 8 cm de longitud por 3 cm de ancho, y 0.8 mm de espesor, primero fueron desbastados, después limpiados (método de limpieza química, fosfatado, fosfato de sodio) posteriormente fueron recubiertos por el método de brocha.

Sobre la superficie a evaluar se realizaron las mediciones como lo marca la norma para hacer un mallado, con la ayuda de un bisturí se realizó un patrón de mallado (celosía), a cada sustrato se le realizaron 2 mallados con una separación de 3 cm entre cada uno, el cual consiste en un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>, con seis cortes en cada dirección (vertical, horizontal), con un espaciamiento entre cada corte de línea de 2 mm. Una vez realizado el patrón sobre este se aplica cinta sensible a la presión, con

la ayuda de una goma se asegura que se tenga buen contacto entre la cinta y el recubrimiento a evaluar, posteriormente se retira la cinta con un solo jalón. La adherencia se evalúa comprándola con descripciones e ilustraciones que presenta la norma, las cuales indican los 6 principales porcentajes de daño que presentaría la superficie expuesta a la evaluación como se muestra en la Tabla 10 [67].

**Tabla 10.** Cuadro comparativo para clasificar el daño el recubrimiento [6].

Superficie del área de corte transversal desde la cual se produce la descamación. (ejemplo para 6 cortes paralelos)	Ninguna					Mayor del 65%
Clasificación	5	4	3	2	1	0
		Menos del 5% del área	El área afectada es del 5 al 15%	El área afectada es del 15 al 35%	El área afectada es del 35 al 65%	

### **Método de evaluación estándar para la resistencia al desprendimiento de recubrimientos usando probadores de adhesión portátiles, Norma ASTM D 4541-09**

Esta evaluación fue realizada de acuerdo con la norma ASTM D 4541-09, la cual cubre un procedimiento para evaluar la resistencia al arranque (adhesión) de un sistema de recubrimiento de sustratos metálicos. La prueba determina la mayor fuerza perpendicular (en tensión) que un área de superficie puede soportar antes de que se desprenda una pulpa de material, o si la superficie permanece intacta a una fuerza prescrita (pasa / falla). La falla ocurrirá a lo largo del plano más débil. [72]

Para la realización de esta prueba se utilizaron sustratos de acero API 5L-X52 con dimensiones de 2 cm por 3 cm, las cuales fueron limpiadas previamente mediante tres tipos de limpieza (electrolimpieza, fosfatado de sodio, fosfatado de hierro). La aplicación del recubrimiento se realizó por dos métodos:

- Método de brocha: con un tiempo de secado entre cada capa de 24 horas

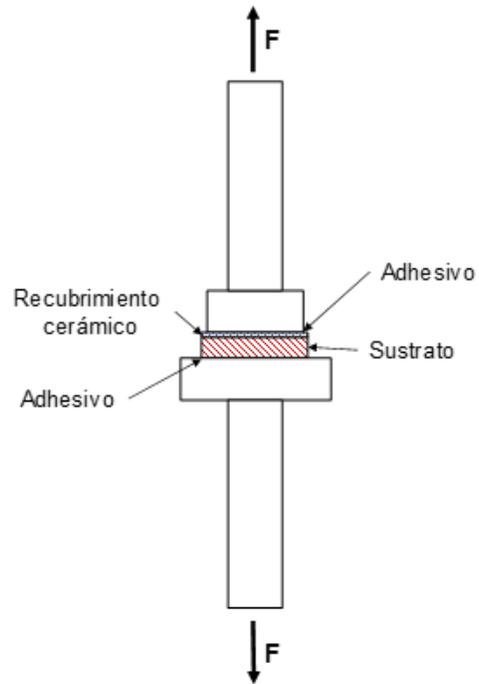
- Método de inmersión: con un tiempo de secado de 3 horas entre la primera y segunda capa, y 20 min entre la segunda y la tercera capa.

Las pruebas de adhesión de los recubrimientos se llevaron a cabo en una máquina *Instron* marca MTS modelo QEST/100, a una velocidad de 10 mm/s hasta el fallo, de acuerdo a la norma ASTM D 4541-09. Se empleó un cilindro de acero inoxidable 304 de 23 mm de diámetro, el cual es fijado a la superficie del recubrimiento mediante un adhesivo (J-B Weld ClearWeld (Quick-Setting Epoxi), Figura 33, curado por 1 h y 4400 PSI de fuerza de adhesión, y un cilindro metálico de 36 mm de diámetro el cual fue fijado en la parte inferior del sustrato. El cilindro es jalado con una fuerza normal a la superficie. La máxima fuerza es registrada y usada para determinar la tensión máxima de falla, figura 34.



**Figura 33.** Adhesivo J-B Weld ClearWeld [7].

Se utilizó un equipo de tensión y compresión marca Zwick/Roell modelo Z005, Figura 35, a este se le adaptaron unos aditamentos cilíndricos de acero desmontables Figura 36 con el fin de optimizar el tiempo de ejecución de las pruebas. [73]



**Figura 34.** Esquema de la Evaluación de la adhesión de los recubrimientos [8].



**Figura 35.** Equipo de tensión y compresión (Zwick/Roel) [7].



**Figura 36.** Aditamentos [7].

### **Sustituto de Agua de mar (Electrolito)**

Fue desarrollada de acuerdo a la norma ASTM D1141 “*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*” la cual proporciona tres soluciones comunes, cada una concentradamente concentrado pero estable en almacenamiento, los reactivos requeridos para preparar estas soluciones se describen en la Tabla 11. [74]

**Tabla 11.** Lista de reactivos utilizados para la preparación del agua de mar artificial.

Reactivos utilizados	<ul style="list-style-type: none"><li>• CLORURO DE SODIO NaCl</li><li>• SULFATO DE SODIO ANHIDRO <math>Na_2SO_4</math></li><li>• CLORURO DE MAGNESIO HEXAIDRATADO <math>MgCl_2 \cdot 6H_2O</math></li><li>• CALCIO CLORURO ANHIDRO <math>CaCl_2</math></li><li>• CLORURO DE POTASIO KCl</li><li>• BICARBONATO DE SODIO <math>NaHCO_3</math></li><li>• BROMURO DE POTASIO KBr</li><li>• ÁCIDO BÓRICO <math>H_3BO_3</math></li><li>• FLUORURO DE SODIO NaF</li></ul>
----------------------	--

Se prepararon 2 litros de sustituto de agua de mar para lo cual se hacen tres soluciones:

*Preparación, solución 1:* Pesar en una balanza granataría, 49.068 g de NaCl y 8.188 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, luego medir 1600 mL de agua desionizada, una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

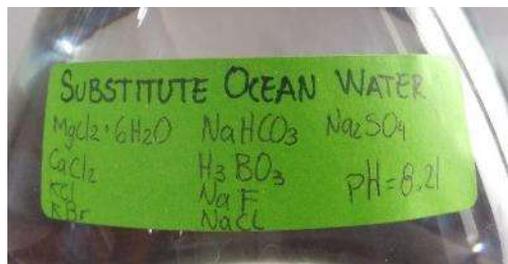
- Sobre una parrilla se coloca un vaso de precipitado de 2000 mL se agrega el agua medida con agitación constante.
- En el vaso de precipitado se agrega NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se deja hasta que se disuelve.

*Preparación, solución 2:* Pesar en una balanza granataría, 22.24 g de MgCl<sub>2</sub> y 2.316 g de CaCl<sub>2</sub>, luego medir 40 mL de agua desionizada, una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

- Sobre una parrilla se coloca un vaso de precipitado de 40 mL se agrega el agua medida con agitación constante.
- En el vaso de precipitado se agrega MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> se deja hasta que se disuelve.

*Preparación, solución 3:* Pesar en una balanza granataría, 1.39 g de KCl, 0.402 g de NaHCO<sub>3</sub>, 0.20 g de KBr, 0.054 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.006 g de NaF, luego medir 20 mL de agua desionizada, una vez realizado lo anterior, seguir los pasos:

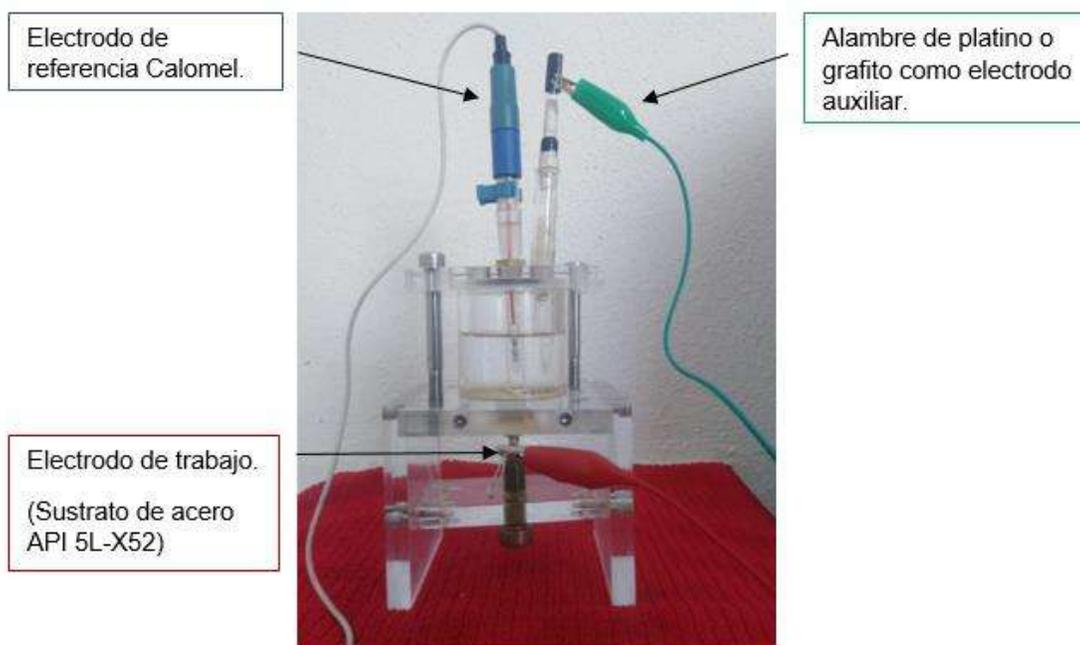
- Sobre una parrilla se coloca un vaso de precipitado de 40 mL se agrega el agua medida con agitación constante
- En el vaso de precipitado se agrega el KCl, NaHCO<sub>3</sub>, KBr, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaF y se deja hasta que se disuelve.
- Una vez que las soluciones estén disueltas por completo, a la *solución 1* se le agrega la *solución 2*, dejar pasar 5 min en agitación constante y adicionar la *solución 3*, se deja pasar 5 minutos.
- Una vez pasado el tiempo se afora a 2 litros, se vierte en el recipiente donde se guardará, y se mide el pH, el cual se justifica con hidróxido de sodio hasta que quede a 8.2. Figura 37.



**Figura 37.** Agua de mar Sintética (Electrolito).

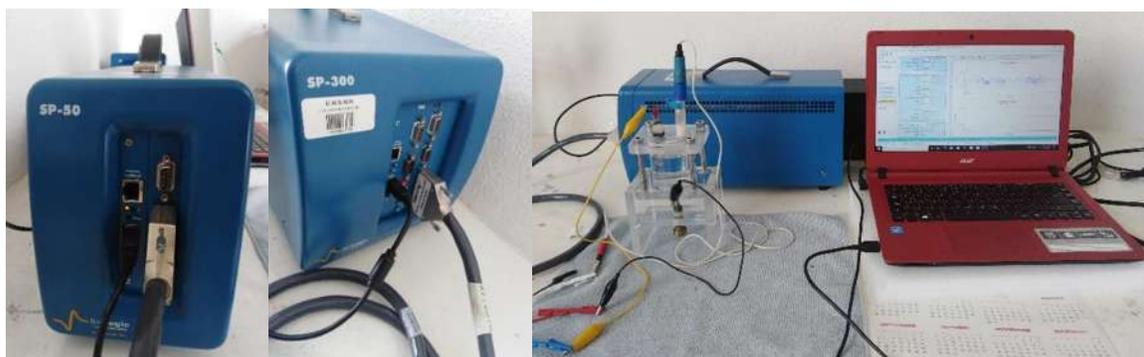
## Evaluaciones Electroquímicas

Los sustratos de tamaño 2 cm de longitud por 3 cm de ancho, y otros de 2 cm de longitud por 1.5 cm de ancho fueron pulidos, limpiados y recubiertos con el método de brocha e inmersión, aplicando 1, 2 y 3 capas. Estos sustratos fueron evaluados mediante las técnicas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna: el primer tamaño se evaluó bajo la técnica potenciodinámica (Tafel) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), mientras que el segundo tamaño se sometió a la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR). La celda electroquímica utilizada estuvo compuesta por tres electrodos (figura 38): un electrodo de referencia de Calomel, un alambre de platino o grafito como electrodo auxiliar y los sustratos recubiertos y no recubiertos (SR, blanco de referencia) como electrodos de trabajo. La Solución de agua de mar sintética [5] descrita en la sección anterior, fue utilizada como electrolito, manteniendo una temperatura alrededor de 25 °C y un pH de 8.2.



**Figura 38.** Celda electroquímica compuesta por tres electrodos.

Las evaluaciones electroquímicas de resistencia a la corrosión se realizaron mediante la utilización de dos equipos potenciostato/galvanostato: los modelos SP-50 y SP-300 de la marca *BioLogic Science Instruments*, ambos acoplados a una computadora portátil, figura 39. En el primer modelo se utilizó para realizar las mediciones de resistencia a la polarización lineal (LPR), y con en el segundo modelo se midió la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y las lecturas Potenciodinámicas (Tafel). Estas técnicas fueron aplicadas a las muestras sin recubrimiento (utilizadas como referencia de comparación) y a las muestras recubiertas con los diferentes procedimientos ya descritos.



**Figura 39.** Potenciostato/galvanostato modelo SP-50 y SP-300 de la marca BioLogic Science Instruments ambos acoplados a una computadora portátil.

### **Mediciones Electroquímicas**

Las mediciones potenciodinámicas fueron realizadas dentro de una ventana de potencial en sentido anódico, desde un valor de - 500 a +1500 mV vs el potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 1 mV/s. Las mediciones de LPR se realizaron en una ventana de polarización de -15 a +15 mV vs el OCP aplicando una velocidad de barrido de 1 mV/s, realizando mediciones cada 15 minutos durante un intervalo de 24 horas. Las mediciones de impedancia electroquímica (EIS) se llevaron a cabo estableciendo una excitación de la señal de potencial (en corriente alterna) de  $\pm 15$  mV vs el OCP en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz.

## Caracterización morfológica y composición química elemental.

Con la finalidad de observar la superficie de los sustratos antes de la corrosión y después de la corrosión, he identificar las faces presentes de características morfológicas iniciales, así como la composición química, se realizó la caracterización morfológica y de composición química de las muestras de llegada y después de las evaluaciones de corrosión. Esta fue realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de energía, utilizando Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo frio (Marca Hitachi SU8230, aplicando un potencial de emisión de 3 keV) y el detector de análisis químico: Espectrómetro XFlash 6|60-QUANTAX EDS de la marca Bruker, figura 40.



**Figura 40.** Microscopio electrónico de Barrido de Emisión de campo frio [9].

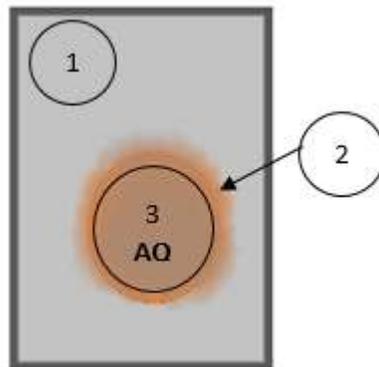
El análisis mencionado con anterioridad se realizó a tres sustratos con las siguientes características: una muestra  $S_1$  con limpieza de  $FH$  sin recubrimiento  $SR$ , una segunda muestra  $S_2$  con tratamiento de  $EL$  con recubrimiento aplicado por el método de  $B$  con  $C_2$ , y una tercera muestra  $S_3$  con limpieza de  $FH$  y la aplicación del recubrimiento por el método de  $B$  con  $C_2$ . Las tres muestras fueron evaluadas electroquímicamente por el método de LPR con un tiempo de evaluación de 24 horas cada uno. La Tabla 12, describe las características metodológicas mencionadas.

**Tabla 12.** Descripción física de los sustratos para la realización del análisis.

<b>Piezas metálicas de acero API 5L-X52</b>				
<b>Nombre del sustrato</b>	<i>Tipo de Limpieza</i>	<i>Método de aplicación del recubrimiento</i>	<i>Tipo de evaluación electroquímica</i>	<i>Tiempo de la evaluación</i>
<b>S<sub>1</sub> FH SR</b>	Fosfatado	Sin recubrimiento	LPR	24 h
<b>S<sub>2</sub> EL C<sub>2</sub></b>	Electrolimpieza	Brocha	LPR	24 h
<b>S<sub>3</sub> FH C<sub>2</sub></b>	Fosfatado	Brocha	LPR	24 h

En la figura 41 se muestra un esquema general de la superficie de los sustratos después de la evaluación electroquímica LPR teniendo tres áreas de interés para analizar.

1. Zona sin evaluación electroquímica, con la descripción física correspondiente para cada sustrato.
2. Zona límite de corrosión provocado por la evaluación LPR con la descripción física correspondiente para cada sustrato.
3. Zona Centro de corrosión provocado por la evaluación LPR con la descripción física correspondiente para cada sustrato. AQ. Zona Centro de corrosión provocado por la evaluación LPR, de donde se sacó el análisis químico elemental con la descripción física correspondiente para cada sustrato.



**Figura 41.** Esquema de la superficie del sustrato.

En la Tabla 13 se describe que tipo de análisis que se realizó a cada uno de los sustratos en las diferentes zonas que presentaban.

**Tabla 13.** Tabla de las caracterizaciones morfológicas.

<b>Sustrato de Acero API 5L-X52</b>				
<b>Número de la zona</b>	<i>Nombre de la zona</i>	<i>Nombre del sustrato</i>		
		<i>S<sub>1</sub> FH SR</i>	<i>S<sub>2</sub> EL C<sub>2</sub></i>	<i>S<sub>3</sub> FH C<sub>2</sub></i>
<b>1</b>	Zona sin corroer	•	•	•
<b>2</b>	Zona límite de corrosión	--	•	•
<b>3</b>	Zona Centro de corrosión	•	•	•
<b>AQ</b>	Análisis químico	•	•	•

## CAPÍTULO III.- Análisis y Discusión De Resultados

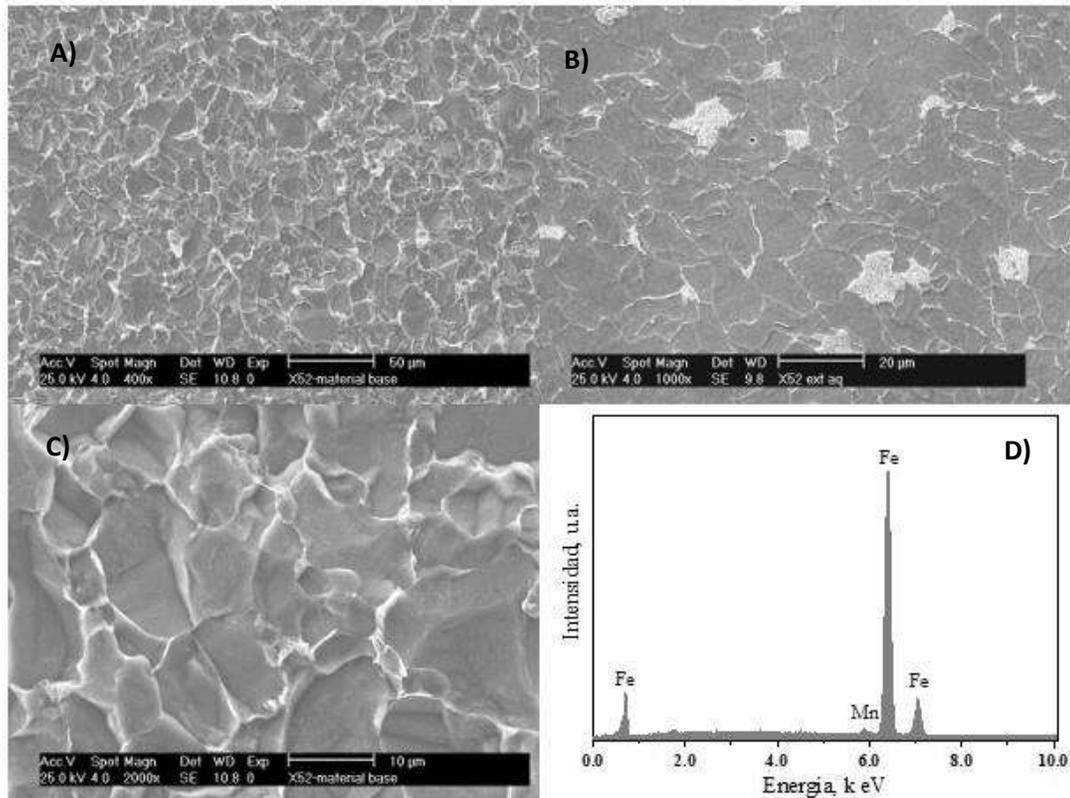
**Tabla 14.** Nomenclatura utilizada para la interpretación de resultados de tablas y figuras.

<b>Nomenclatura para los sustratos</b>	
<i>S</i>	Sustrato de acero API 5L-X52 (blanco)
<i>1,2,3 R</i>	Número de réplica por procedimiento.
<i>S<sub>1,2,3</sub> ó S<sub>1, 2, 3</sub></i>	Número de réplica del sustrato por procedimiento
<i>ST</i>	Sustrato de acero API 5L-X52 sin tratamiento de limpieza en la superficie.
<i>EL</i>	Electrolimpieza.
<i>FH</i>	Método de limpieza fosfato de Hierro III / fosfatado.
<i>FNa</i>	Método de limpieza fosfato de sodio.
<i>SR</i>	Sustrato de acero API 5L-X52 sin recubrimiento en la superficie.
<i>B</i>	Aplicación del recubrimiento por método de brocha.
<i>Inm</i>	Aplicación del recubrimiento por el método de Inmersión.
<i>C<sub>1,2,3</sub> ó C<sub>1, 2, 3</sub></i>	Capas de recubrimiento, subíndice número de capas.
<b>Ensayos realizados a los sustratos</b>	
<i>APM</i>	Antes de la prueba mecánica
<i>DPM</i>	Después de la prueba mecánica
<i>AQ</i>	Análisis químico.

### Material de llegada: Acero API 5L-X52.

En la figura 42 se muestran las imágenes de la microestructura del acero API 5L-X52 a diferentes ampliaciones (x400, x1000 y x2000) y el espectro del análisis general de la superficie de la muestra, este último es congruente con el análisis químico descrito en la Tabla 5 del Capítulo II. Previamente, el acero fue atacado con Nital al 2%. La fase que predomina en la microestructura del acero X52, es la ferrita equiaxial y en segundo término algunas islas de perlita. La microestructura es homogénea, con un tamaño de grano de 10 a 15  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La presencia de inclusiones es

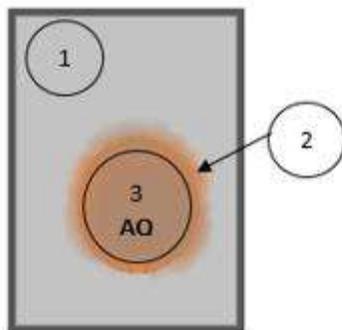
casi nula. La distribución de la fase ferrítica es de 95% aproximadamente en toda la microestructura.



**Figura 42.** Microestructura del acero API-5L X52 a diferentes ampliaciones A)400x, B)1000x, C)2000x, y D) análisis por EDS de la superficie de la muestra.

## Caracterización de la Morfología y Composición Química Elemental

De acuerdo con la Tabla 12 y Tabla 13 y con base en el esquema de la figura 41 del capítulo II, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización morfológica a diferentes ampliaciones y la composición química elemental realizada a los sustratos (1°S, 2°S y 3°S) de acero API 5L-X52 evaluados mediante la técnica electroquímica LPR. La identificación de cada sustrato se describe a continuación en la Tabla 15.

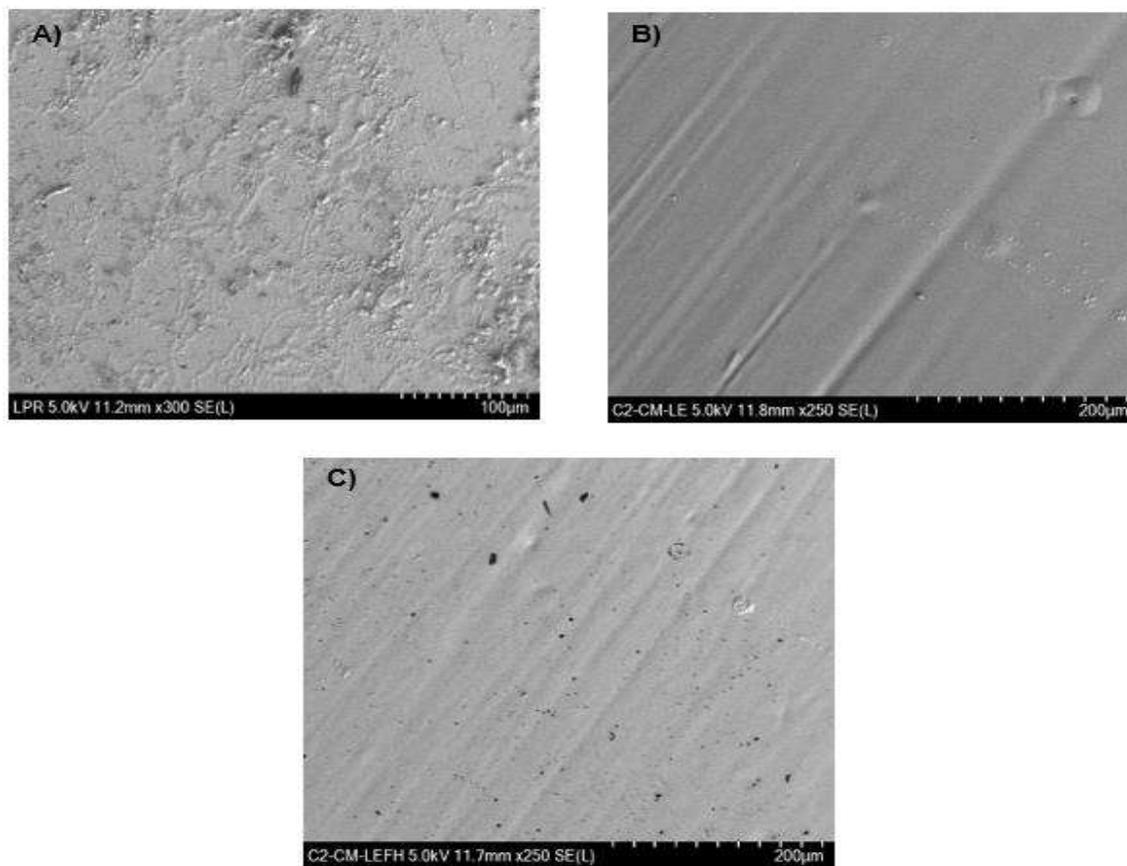


**Figura 41.** Esquema de la superficie del sustrato.

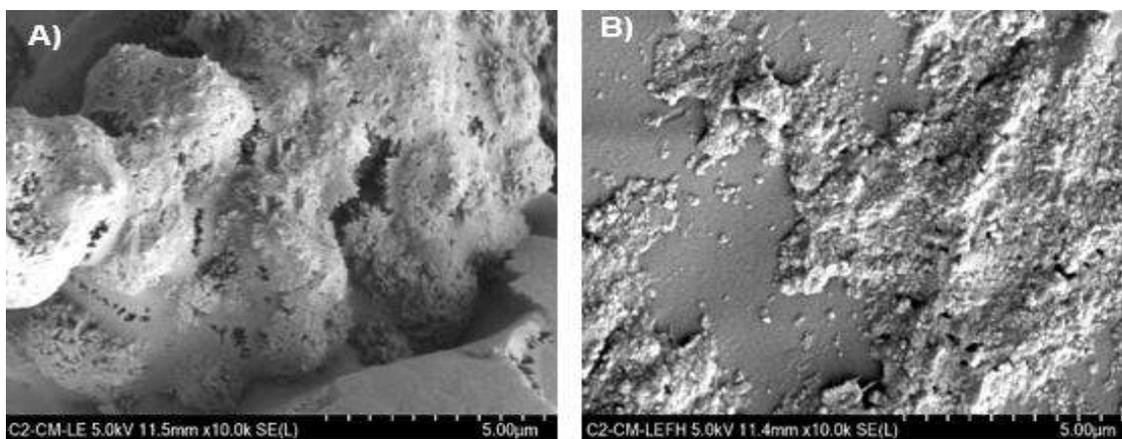
**Tabla 15.** Significado de las siglas de los nombres de los sustratos del acero API 5L-X52 sometidos a la técnica de evaluación electroquímica LPR para poder identificar su figura correspondiente a su caracterización morfológica y composición química.

Nombre de las Piezas de acero API 5L-X52		
Número de la pieza	Tipo de limpieza en la superficie	Numero de capas de recubrimiento
$S_1$	$FH$	$SR$
$S_2$		$C_2$
$S_3$	$EL$	

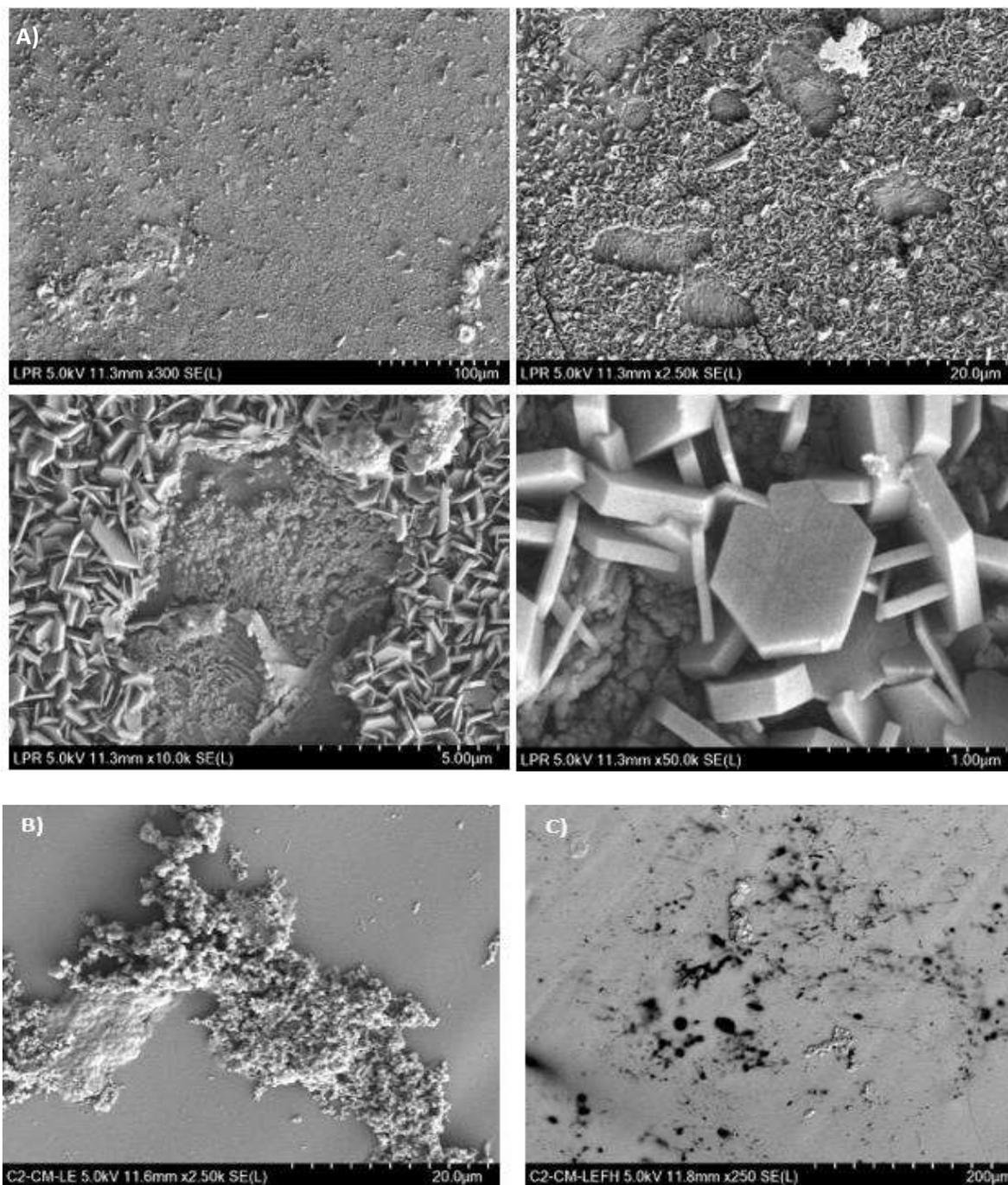
En la figura 43 se presentan las imágenes de la caracterización morfológica a diferentes ampliaciones (x300, x250, y x250) para la primera zona (zona no corroída de acuerdo con la figura 41) en donde en esta área de cada sustrato solo posee tratamientos de limpieza en la superficie y recubrimiento dado el caso, mientras que en las figuras 44 y 45 se presentan los resultados de esta caracterización para la segunda zona (zona límite de corrosión) y tercera zona (zona centro de corrosión) respectivamente; finalmente en las figuras 46, 47 y 48 se presenta la micrografía de la zona del análisis químico que se realizó a cada sustrato.



**Figura 43.** Zona no corroída A) S<sub>1</sub> FH SR, B) S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub>, C) S<sub>3</sub> FH B C<sub>2</sub>.

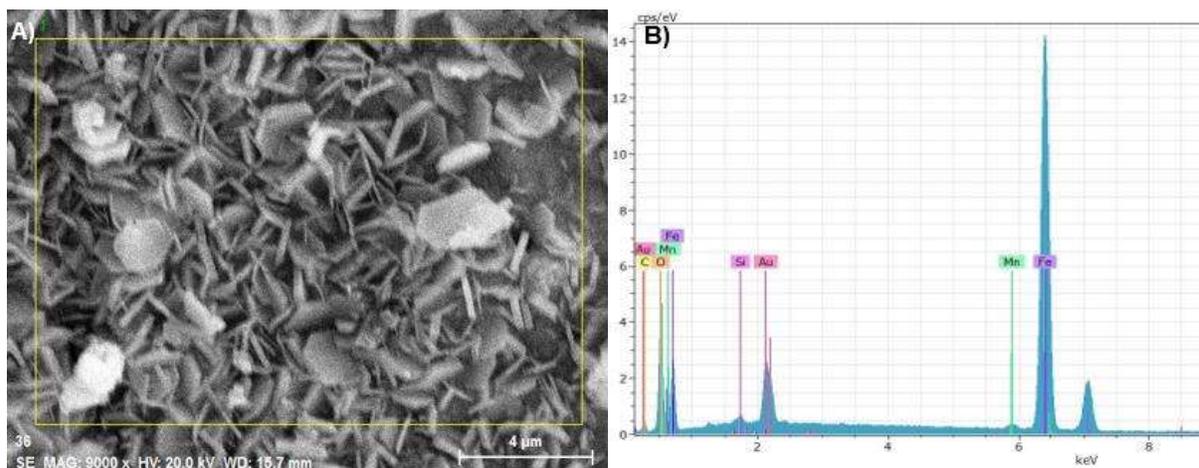


**Figura 44.** Zona límite de corrosión A) S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub>, B) S<sub>3</sub> FH B C<sub>2</sub>.

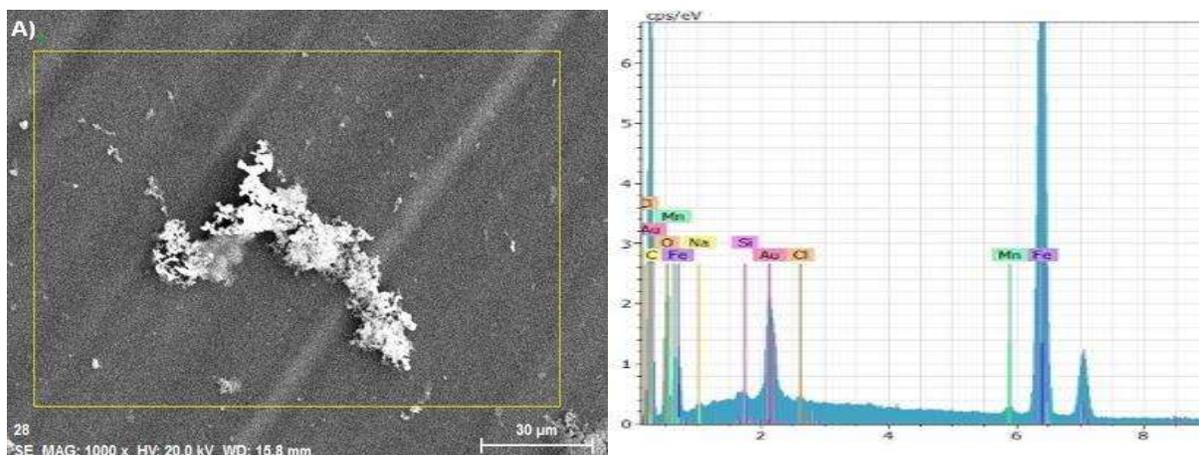


**Figura 45.** Zona Centro de corrosión: A) S<sub>1</sub> FH SR, B) S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub>, C) S<sub>3</sub> FH B C<sub>2</sub>.

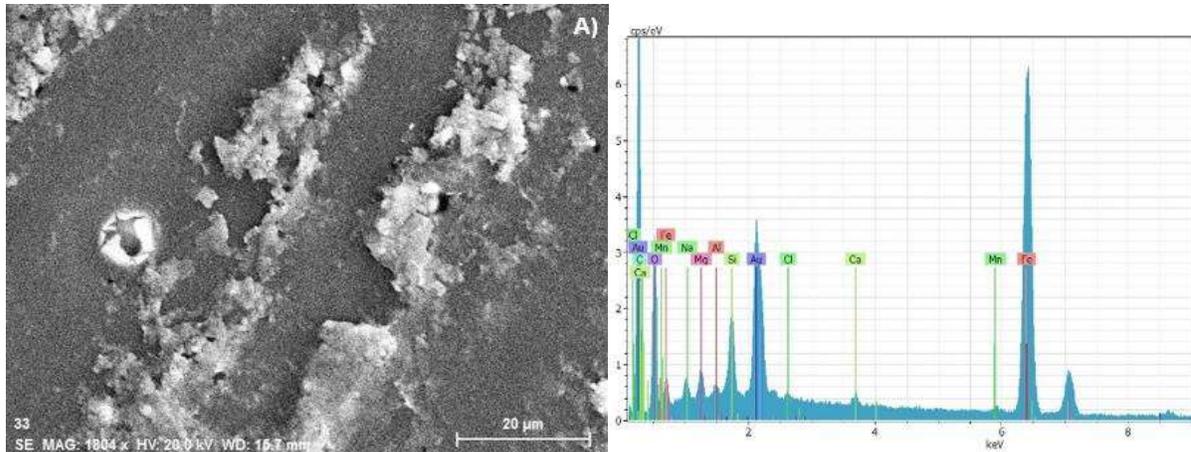
## Análisis Químico



**Figura 46.** Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S<sub>1</sub> FH SR amplificación x9000, B) Análisis químico correspondiente del sustrato S<sub>1</sub> FH SR.



**Figura 47.** Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub> amplificación x1000, B) Análisis químico correspondiente del sustrato S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub>.



**Figura 48.** Zona Centro de corrosión A) Micrografía del sustrato S<sub>3</sub> FH B C<sub>2</sub> amplificación tomada a x1804, B) Análisis químico del sustrato S<sub>3</sub> FH B C<sub>2</sub>.

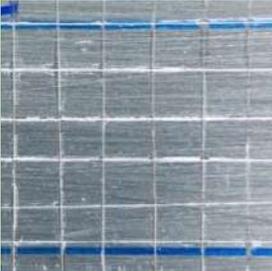
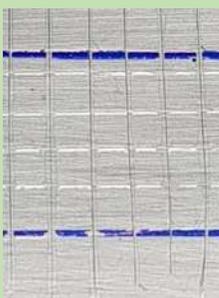
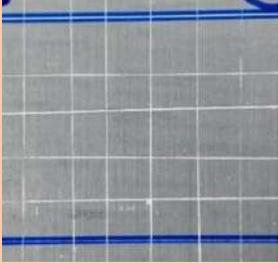
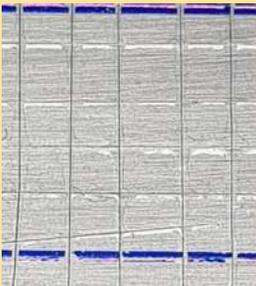
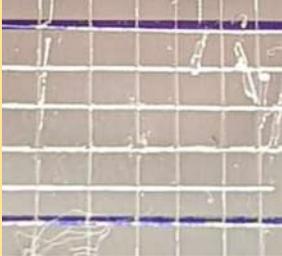
## Evaluación de la Adhesión

### Método de cinta bajo la norma ASTM D3359

La Norma ASTM D3359, “*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*” [67]. Presenta un rango comparativo con una escala de 6 valores en donde cada valor muestra el porcentaje de la superficie dañada de acuerdo a cada esquema que se encuentra en el nivel mostrado en la Tabla 10 del capítulo II.

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos de las evaluaciones de adhesión con el método de cinta, en donde se obtuvieron resultados positivos en el tratamiento de limpieza mediante fosfatado; debido a que el recubrimiento se encuentra en la categoría 4 en donde el área expuesta es menos del 5%, con respecto a lo establecido en la norma. Mientras que para los otros métodos de limpieza (electrolimpieza y fosfato de sodio) el recubrimiento presentó un nivel 3 equivale al área afectada de un 5 al 15 % y por último se presenta el recubrimiento sin tratamiento de superficie en donde se encuentra en la categoría 2 la cual equivale a una área afectada de entre 15 y 35%.

**Tabla 16.** Tabla comparativa de la evaluación del recubrimiento mediante diferentes métodos de acondicionamiento de superficie, mediante la prueba de adhesión de cinta.

Ensayos de adhesión		
Método de limpieza	Número de capas	
	1	2
Sin tratamiento		
Electrolimpieza		
Método de fosfato de hierro III		
Fosfato de sodio		

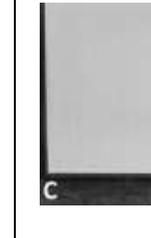
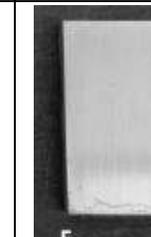
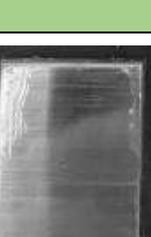
## **Pruebas de adhesión bajo la Norma ASTM D4541-09**

### *Método de brocha*

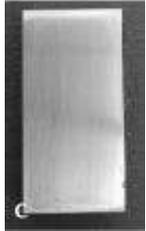
Los resultados son variables debido a que el procedimiento no está estandarizado, en la Tabla 17 y 18 se presentan las imágenes de 18 sustratos sometidos a la prueba de adhesión *APM* y *DPM*, en donde 9 fueron tratados superficialmente con *EL* y los otros 9 con limpieza de *F Na*, ambos fueron recubiertos por el método de *B*, se tienen 3 *R* con *C<sub>1,2,3</sub>* por replica.

El método de limpieza en la superficie que acondicionó mejor el sustrato para la aplicación del recubrimiento fue el método de *EL* debido a que el 55% (recuadro verde) de los sustratos tuvieron una buena adherencia del polímero al sustrato, provocando que el desprendimiento fuera solo parcial del recubrimiento, mientras que por el método de *F Na* solo un 11% (recuadro verde) de los sustratos tubo buena adherencia el 88% tuvo debilidad del polímero al sustrato provocando desprendimiento completo durante la prueba. La Tabla 14 muestra nomenclatura utilizada de las variables que definen las muestras.

**Tabla 17.** 1,2,3 R S 1,2,3 EL B C 1,2,3 recuadro verde sustratos que mejor adherencia presentaron.

Método de Electrolimpieza						
	1 R		2 R		3 R	
	APM	DPM	APM	DPM	APM	DPM
C <sub>1</sub> , B						
C <sub>2</sub> , B						
C <sub>3</sub> , B						

**Tabla 18.** 1,2,3 R S 1,2,3 F Na B C 1,2,3 recuadro verde sustratos que mejor adherencia presentaron.

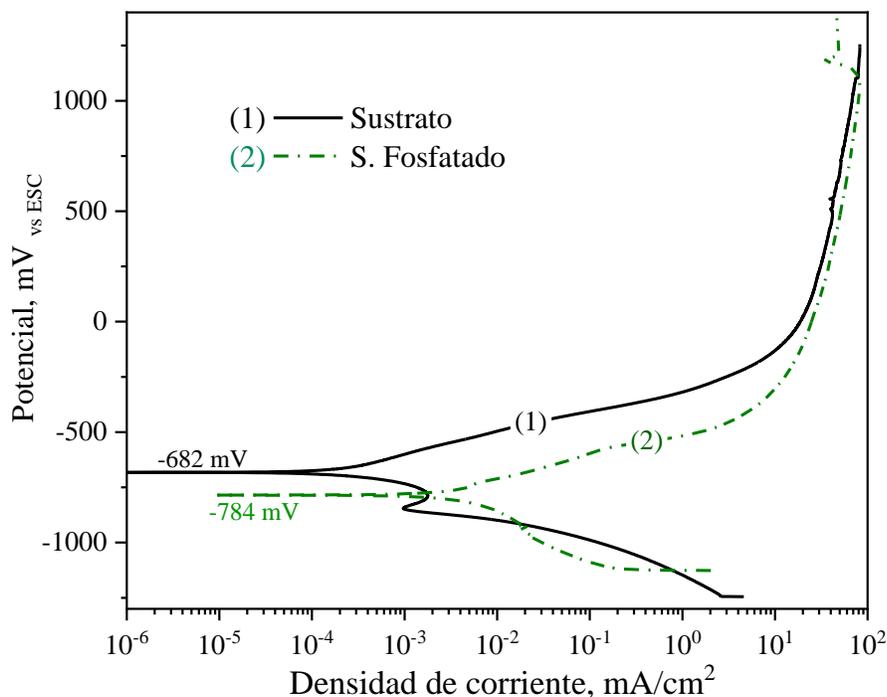
Método de limpieza de fosfato de sodio $\text{Na}_2\text{HPO}_4$						
	1R		2 R		3 R	
	APM	DPM	APM	DMP	APM	DPM
C <sub>1</sub> , B						
C <sub>2</sub> , B						
C <sub>3</sub> , B						

## Evaluaciones Electroquímicas

### Evaluaciones de corrosión Tafel y LPR

El comportamiento electroquímico de los sustratos y de los recubrimientos poliméricos (previamente aplicados sobre los sustratos de acero API 5L-X52) se presenta y analiza en esta sección. Los resultados potenciodinámicos de los sustratos se muestran en la figura 49. En la cual se presentan las curvas obtenidas por la inmersión del acero X52, sin tratamiento superficial y con tratamiento de fosfatado (descrito en el capítulo II); como una forma comparativa para observar el efecto del fosfatado aplicado previo a la aplicación de los recubrimientos.

La aplicación del fosfatado generó un incremento en la densidad de corriente en una orden de magnitud en la escala logarítmica (de  $6.75 \times 10^{-5}$  a  $9.86 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>) y una disminución de 100 mV a potenciales más negativos. En la Tabla 19 se presentan estos parámetros electroquímicos ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) obtenidos mediante el método de los interceptos. Este cambio en los parámetros representa un incremento de actividad electroquímica, la cual se asoció a la deposición de fosfatos de hierro en la superficie del sustrato, esta deposición represento la formación de zonas con composición química diferente, y la generación de sitios galvánicos que incrementaron la densidad de corriente medida, como se observa en la figura 49.



**Figura 49.** Curvas potenciodinámicas de los sustratos. Muestra X52 sin tratamiento superficial (1) y con tratamiento de fosfatado (2), muestras de referencia.

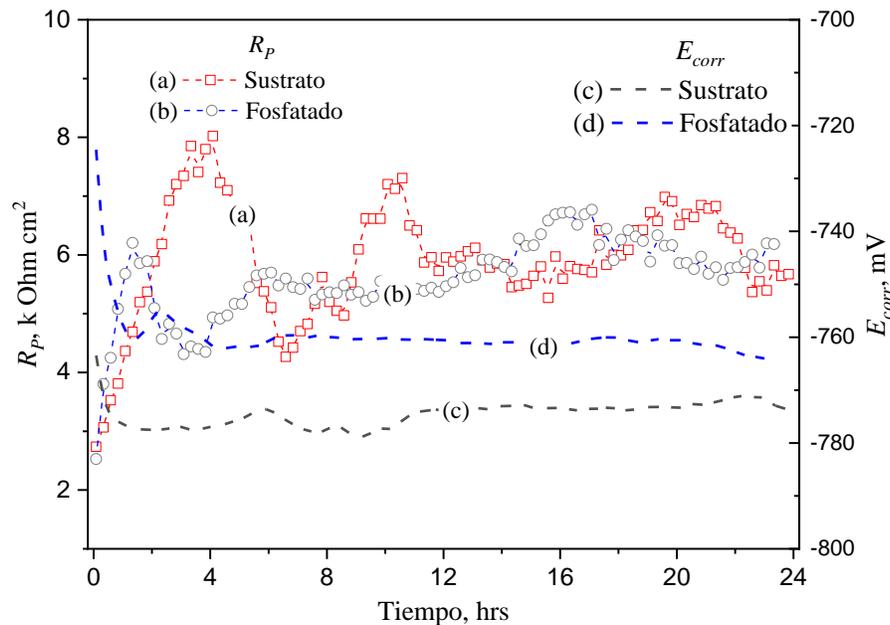
**Tabla 19.** Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de los sustratos obtenidas por el método de los interceptos.

Muestra	$i_{corr}$	$E_{corr}$	$\beta_a$	$\beta_c$
	mA/cm <sup>2</sup>	mV	mV <sub>Decada</sub>	mV <sub>decada</sub>
<b>Blanco ST-SR</b>	6.75 x10 <sup>-5</sup>	-682	32	29
<b>S FH SR</b>	9.86 x10 <sup>-4</sup>	-784	39	40

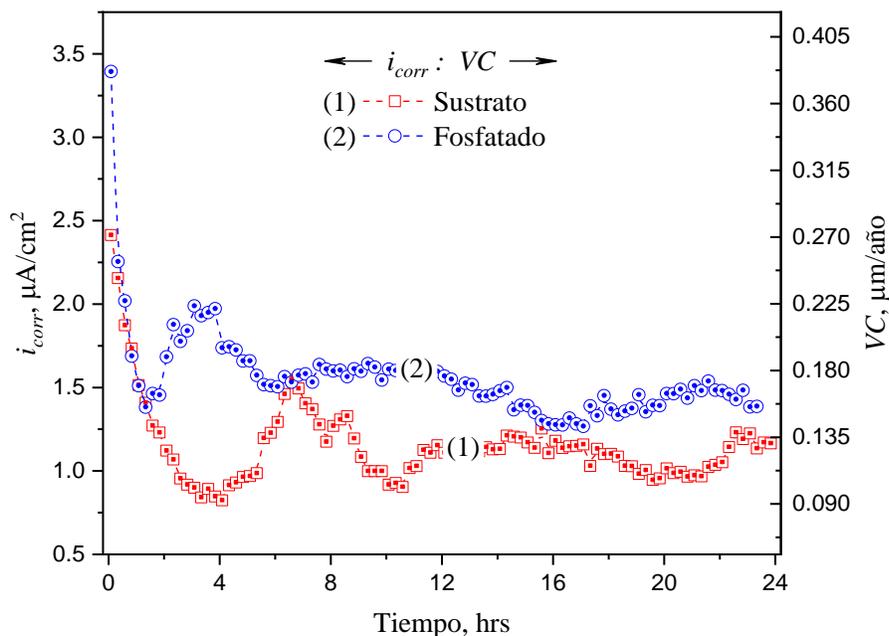
La deposición de fosfatos de hierro promovió el mejoramiento en la adhesión de los recubrimientos, debido a la formación de sitios de anclaje físico, este efecto, densificado por la morfología de la fase compuesta por los fosfatos adheridos en la superficie del acero. De acuerdo a estos resultados, y con la finalidad de establecer una línea base de referencia para la comparación de los resultados y análisis de los recubrimientos evaluados, se utilizó la curva del sustrato sin tratamiento de fosfatado, lo cual se describe más adelante. Similarmente, y derivado de las mediciones de resistencia a la polarización lineal (*LPR*) que se observan en las figuras 50 y 51, donde

se ilustran las cinéticas de  $R_p$ ,  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y  $VC$ , se identificó un comportamiento similar entre ambos sustratos (con y sin tratamiento superficial con fosfato de hierro).

Los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para ambas muestras se mantuvieron en un valor promedio de 6 k Ohm·cm<sup>2</sup> durante las 24 horas de inmersión; y los valores de potencial ( $E_{corr}$ ) se mantuvieron también en valores similares y constantes entre un rango de -760 a -780 mV mantenidos después de 2 horas de inmersión (Fig. 50). Las cinéticas de densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y velocidad de corrosión ( $VC$ ) inicialmente presentan valores altos los cuales describen una disminución durante las primeras 3 horas para mantenerse en un rango estable entre 0.8 y 1.7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y 0.09 y 0.180  $\mu\text{m}/\text{año}$  para la  $i_{corr}$  y  $VC$  respectivamente (Fig. 51); valores por debajo del máximo permitido en campo (0.005 mils/year, 0.127 mm/año), aunque no sea sostenible por un tiempo prolongado en servicio. Bajo estas condiciones se aplica protección por recubrimientos y protección catódica en función del ambiente presente.



**Figura 50.** Cinéticas  $R_p$  y  $E_{corr}$  de los sustratos de acero X52 sin y con tratamiento superficial.

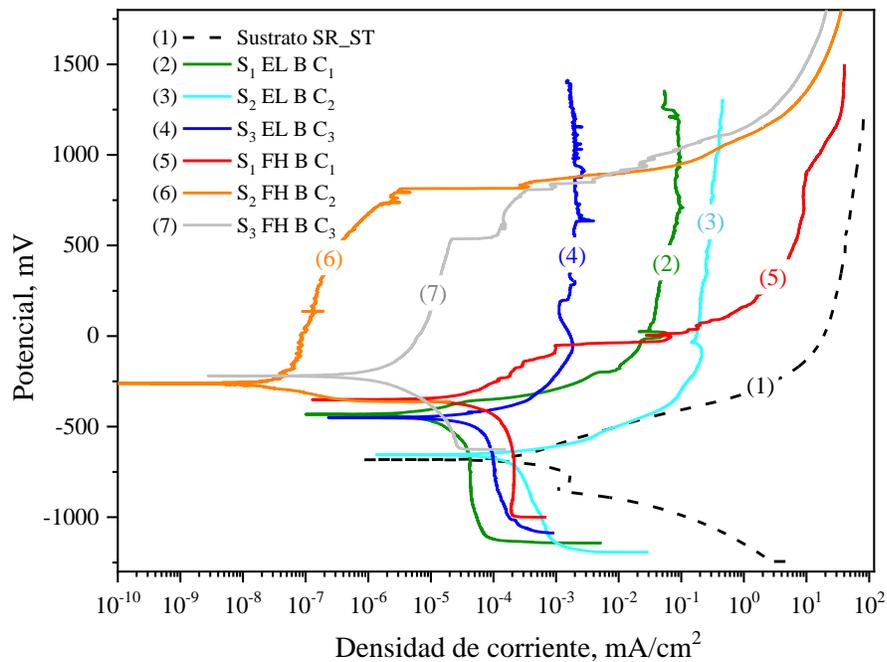


**Figura 51.** Cinéticas de  $i_{corr}$  y VC de los sustratos de acero X52 sin y con tratamiento superficial.

### Recubrimientos PMMA-SiO<sub>2</sub>

Los resultados de las mediciones potenciodinámicas de los recubrimientos aplicados con brocha y con inmersión se muestran en las figuras 52 y 53 respectivamente. Las mediciones se hicieron por triplicado, presentando reproducibilidad; de tal forma que se seleccionó solamente una curva por cada condición, y con estas, conformar las figuras de los resultados potenciodinámicos. En la figura 52, las curvas (2), (3) y (4) describen el comportamiento de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato acondicionado mediante electro-limpieza; y las curvas (5), (6) y (7) de los recubrimientos aplicados sobre el sustrato tratado con el fosfatado (ambos descritos en el desarrollo experimental del Capítulo II). Estos resultados de los recubrimientos aplicados con brocha, muestran que las densidades de corriente más bajas son presentadas por los recubrimientos aplicados sobre los sustratos fosfatados, principalmente con 2 y 3 capas (curvas 6 y 7) con valores de  $i_{corr}$  de  $9.69 \times 10^{-9}$  y  $4.42 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup> respectivamente parámetros presentados en la Tabla 20). La aplicación

de una sola capa mediante el uso de la brocha para este fin, no obtuvo los mejores resultados de protección ante la corrosión, y esto se explica debido a la presencia de microcanales formados en el polímero seco como huella de las cerdas de la brocha. En este sentido la presencia de defectos estructurales (poros y micro-canales) del recubrimiento de una sola capa y el efecto de concentración en estos defectos promovieron un menor resultado en la protección del sustrato.



**Figura 52.** Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos PMMA-SiO<sub>2</sub> aplicados mediante brocha, evaluados en una solución sintética de agua de mar.

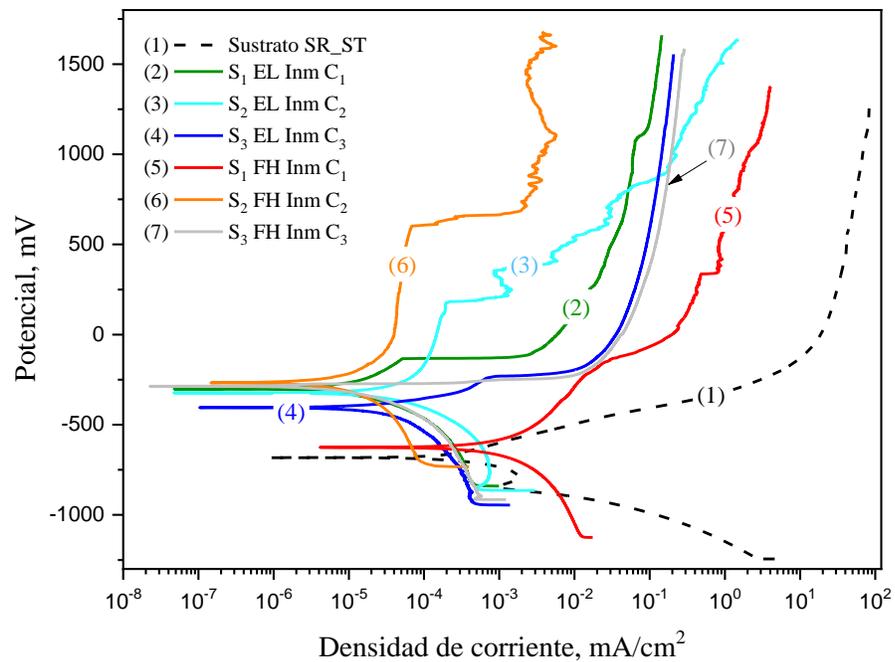
**Tabla 20.** Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas obtenidos por el método de los interceptos, de los recubrimientos aplicados con brocha.

Muestra	$i_{corr}$	$E_{corr}$	$\beta_a$	$\beta_c$
	mA/cm <sup>2</sup>	mV	mV	mV
<b>Blanco ST-SR</b>	6.75 x10 <sup>-5</sup>	-682	32	29
<b>S<sub>1</sub> EL B C<sub>1</sub></b>	5.25 x10 <sup>-6</sup>	-435	84	117
<b>S<sub>2</sub> EL B C<sub>2</sub></b>	7.27 x10 <sup>-5</sup>	-659	44	94
<b>S<sub>3</sub> EL B C<sub>3</sub></b>	2.07 x10 <sup>-5</sup>	-453	69	115
<b>S<sub>1</sub> FH B C<sub>1</sub></b>	7.79 x10 <sup>-6</sup>	-350	37	6
<b>S<sub>2</sub> FH B C<sub>2</sub></b>	9.69 x10 <sup>-9</sup>	-262	45	49
<b>S<sub>3</sub> FH B C<sub>3</sub></b>	4.42 x10 <sup>-7</sup>	-218	74	66

Las curvas potenciodinámicas presentadas en la figura 53, representan el comportamiento de los recubrimientos aplicados mediante el método por inmersión obteniendo capas con menor densidad de huellas en la superficie (como los obtenidos con la aplicación con brocha). El resultado evidente de la aplicación de los recubrimientos en sus diferentes espesores, fue de promover protección ante la corrosión. De acuerdo a estos resultados, la aplicación de 2 capas de recubrimiento promovió el mejor desempeño de protección (curvas 3 y 6 de la Figura 53), con una reducción de la corriente de corrosión de 6.06 x10<sup>-6</sup> y 3.65 x10<sup>-6</sup> mA/cm<sup>2</sup> para los recubrimientos con tratamiento en la superficie metálica de *EL* y *FH* respectivamente, y potenciales de corrosión más positivos (-324, -266 mV), Tabla 21 Estas características en potencial y densidad de corriente indican condiciones de menor actividad electroquímica y menor ocurrencia de reacciones anódicas en la interface metal-recubrimiento, como resultado del efecto de una barrera más homogénea y con menor densidad de defectos microestructurales de estos recubrimientos.

La lógica indicaría que la aplicación de una tercera capa incrementaría la resistencia del recubrimiento (con mayor espesor), pero de acuerdo a estos resultados preliminares, los parámetros electroquímicos; la  $i_{corr}$  y el  $E_{corr}$ , no son menores, ni más positivos respectivamente (curvas 4 y 7 de la figura 53). Sin embargo, ambos recubrimientos de 3 capas son muy similares en su comportamiento y presentan valores de corriente y potencial muy similares a los de dos capas. La diferencia

principal se observa en la rama anódica de las curvas, en donde los sistemas de recubrimientos de 2 capas presentan un rango amplio de potencial donde la densidad de corriente anódica está limitada por el efecto del recubrimiento uniformemente aplicado (sin variaciones microestructurales); mientras que la zona anódica del sistema de tres capas es de característica de mayor actividad. La explicación que se le da a este comportamiento se asoció a la formación de bandas de menor espesor de la tercera capa formadas durante el secado de esta última capa como un efecto de contracción de regiones de solidificación más rápida promoviendo una disminución en el polímero en estado líquido remanente al final del secado. El mecanismo descrito puede ser ilustrado como el ocurrido en la solidificación policristalina de las aleaciones metálicas durante un enfriamiento convencional.



**Figura 53.** Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos PMMA-SiO<sub>2</sub> aplicados mediante inmersión, evaluados en una solución sintética de agua de mar.

**Tabla 21.** Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas obtenidos por el método de los interceptos, de los recubrimientos aplicados por inmersión.

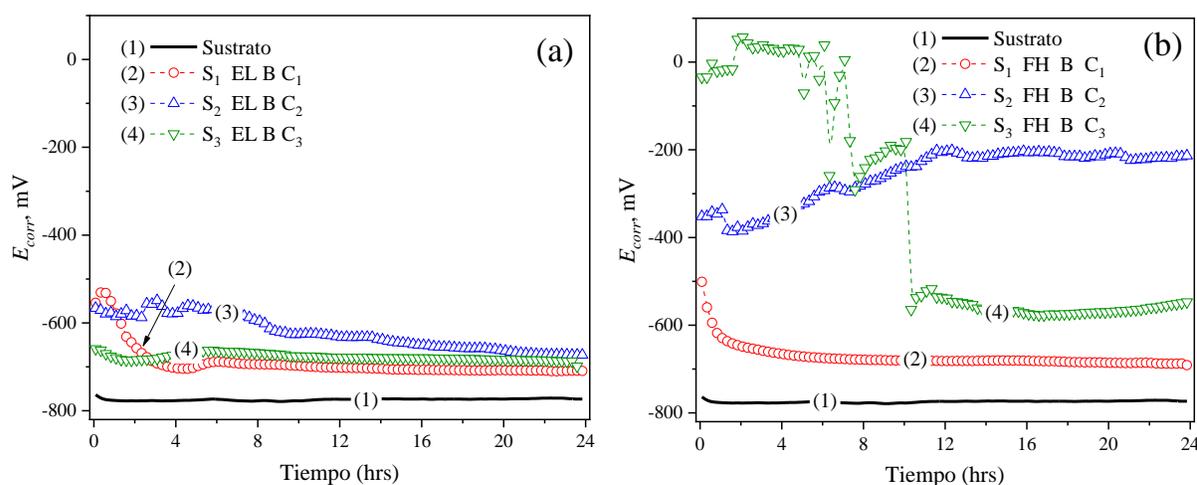
Muestra	$i_{corr}$	$E_{corr}$	$\beta_a$	$\beta_c$
	mA/cm <sup>2</sup>	mV	mV	mV
<b>Blanco ST-SR</b>	6.75 x10 <sup>-5</sup>	-682	32	29
<b>S<sub>1</sub> EL Inm C<sub>1</sub></b>	2.57 x10 <sup>-6</sup>	-302	52	47
<b>S<sub>2</sub> EL Inm C<sub>2</sub></b>	6.06 x10 <sup>-6</sup>	-324	35	38
<b>S<sub>3</sub> EL Inm C<sub>3</sub></b>	9.85 x10 <sup>-6</sup>	-406	45	70
<b>S<sub>1</sub> FH Inm C<sub>1</sub></b>	2.04 x10 <sup>-4</sup>	-626	53	54
<b>S<sub>2</sub> FH Inm C<sub>2</sub></b>	3.65 x10 <sup>-6</sup>	-266	109	110
<b>S<sub>3</sub> FH Inm C<sub>3</sub></b>	1.77 x10 <sup>-6</sup>	-286	40	41

Las cinéticas del potencial y resistencia a la corrosión ( $E_{corr}$  y  $R_p$ ); y de las cinéticas de la corriente y velocidad de corrosión ( $i_{corr}$  y  $VC$  respectivamente) de los sustratos con los dos tratamientos de la superficie previo a la aplicación de los recubiertos mediante el uso de brocha y por inmersión evaluados en la solución de agua de mar artificial, se analizan en las siguientes secciones y se muestran de la figura 54 a la figura 59. Similarmente a los resultados obtenidos por las evaluaciones potenciodinámicas, se tomó como referencia las cinéticas obtenidas sobre el sustrato sin aplicación de tratamientos químicos previos.

Las cinéticas del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de los recubrimientos aplicados mediante el uso de brocha y por inmersión y evaluados en la solución de agua de mar sintética, se muestran en las figuras 54 y 55. La referencia en el potencial de corrosión del sustrato sin recubrimiento (curva 1 de las figuras 54 y 55) presento valores alrededor de los  $-775 \pm 5$  mV de forma constante durante el tiempo de inmersión, el cual se tomó como línea base para el análisis del comportamiento de los recubrimientos. En este sentido, el efecto del tratamiento de electro-limpieza (EL) y la aplicación del recubrimiento con brocha no genero un efecto relevante en el cambio del potencial de corrosión de estas muestras. Inicialmente las muestras con 1 y 2 capas presentaron valores de  $E_{corr}$  cercanos a  $-550$  mV vs OCP ( $225$  mV más positivos que la referencia), indicando un menor grado de actividad de la interface metálica

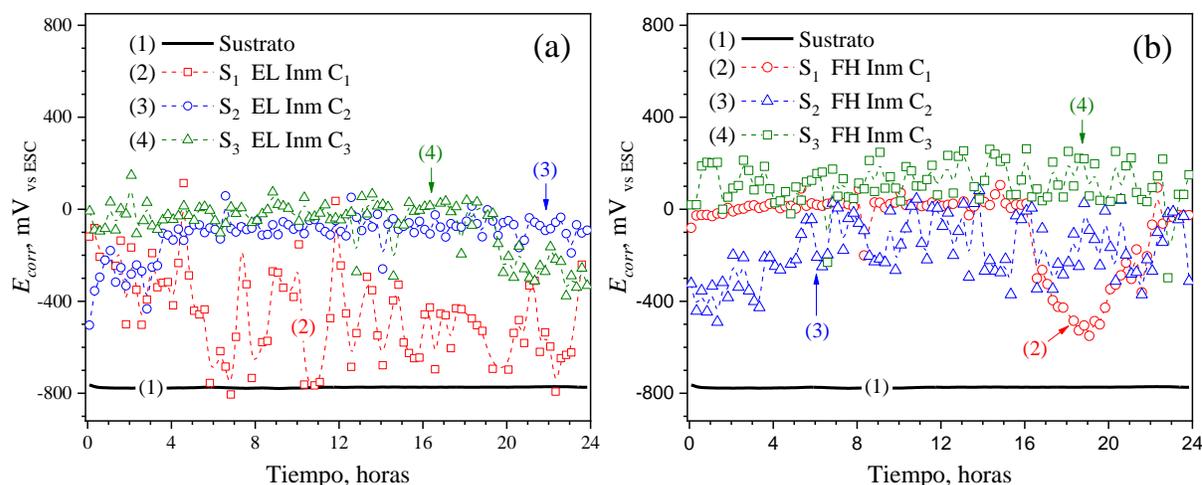
promovida por el efecto barrera del recubrimiento. Sin embargo estos valores de  $E_{corr}$  fueron disminuyendo paulatinamente durante el transcurso de la inmersión finalizando en valores muy similares para los recubrimientos con las diferentes capas en valores alrededor de  $-690 \pm 20$  mV (fig. 54 a).

De forma similar, este comportamiento fue observado por el recubrimiento de una capa aplicada y un tratamiento del sustrato mediante *FH* (curva 2, fig. 54 b); sin embargo, la aplicación de una o dos capas más, promovieron el desplazamiento a valores de  $E_{corr}$  más positivos (curvas 3 y 4, fig. 54 b) como un indicativo en la disminución de la actividad electroquímica y consecuentemente un mejor desempeño ante la corrosión. Aunque la aplicación de una tercera capa de recubrimiento indicaría una mayor disminución en la actividad electroquímica, esto no fue observado después de 10 horas de inmersión cayendo desde valores cercanos a 0 hasta  $-500$  mV (curva 4, fig. 54 b), lo cual se asoció a la formación de sitios de filtración de la solución promovida por el rompimiento de la cadena polimérica en sitios de alta concentración de esfuerzos residuales como efecto de la huella de las cerdas de la brocha. En resumen, de los recubrimientos aplicados con brocha, el tratamiento con fosfatado de hierro y la aplicación de dos capas (curva 3, fig. 54 b) presentó la menor actividad electroquímica durante todo el tiempo de inmersión en la solución de agua de mar artificial.



**Figura 54.** Cinéticas de  $E_{corr}$  de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH III.

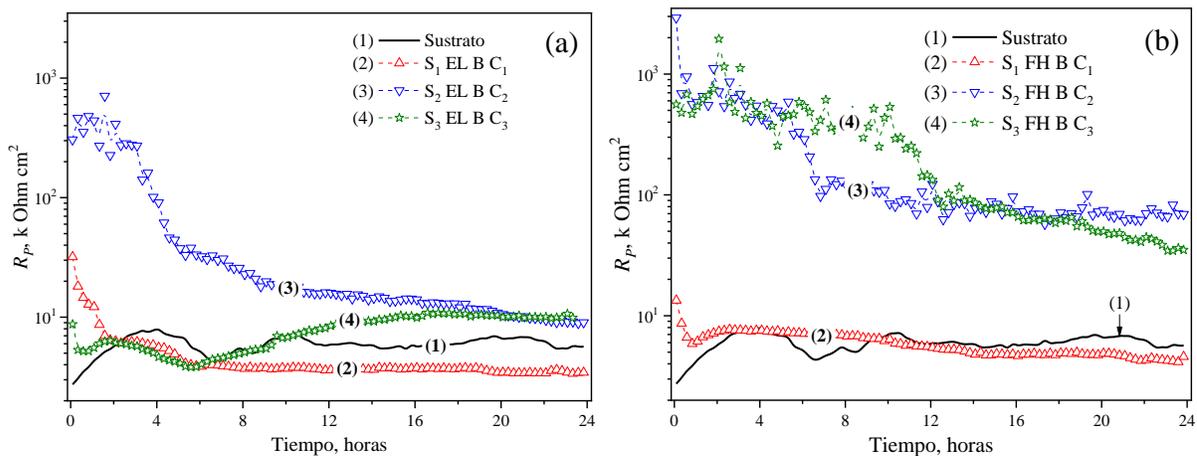
El efecto del tratamiento del fosfatado de hierro sobre la superficie del sustrato, fue evidente en las cinéticas de  $E_{corr}$  obtenidas (fig. 55). Con la mejor uniformidad en las capas del recubrimiento aplicado mediante la ruta de inmersión, los potenciales de corrosión medidos bajaron alrededor del valor de 0 mV vs OCP con una oscilación alrededor de  $\pm 100$  mV para los recubrimientos con la electro-limpieza del sustrato, y superiores al cero los recubrimientos con fosfatado de hierro del sustrato. Aunque, el recubrimiento de una capa con electro-limpieza y el recubrimiento con dos capas con el sustrato fosfatado presentaron variaciones de potencial muy amplias, la aplicación del recubrimiento mediante el método de inmersión promovió un mejor desempeño de protección contra la corrosión (asociado al desplazamiento de potenciales de corrosión más positivos) de un acero API 5L-X52 inmerso en agua de mar artificial. Este comportamiento es corroborado y discutido con las cinéticas de resistencia y velocidad de corrosión enseguida presentadas.



**Figura 55.** Cinéticas de  $E_{corr}$  de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH.

Las cinéticas de resistencia de polarización ( $R_p$ ) representan un comportamiento sobre la oposición a llevarse a cabo las reacciones electroquímicas de redox, particularmente las reacciones de oxidación ocurridas en las interfaces metal/recubrimiento/solución, son las que interesan en este estudio. En las figuras 56 y 57 se observa el

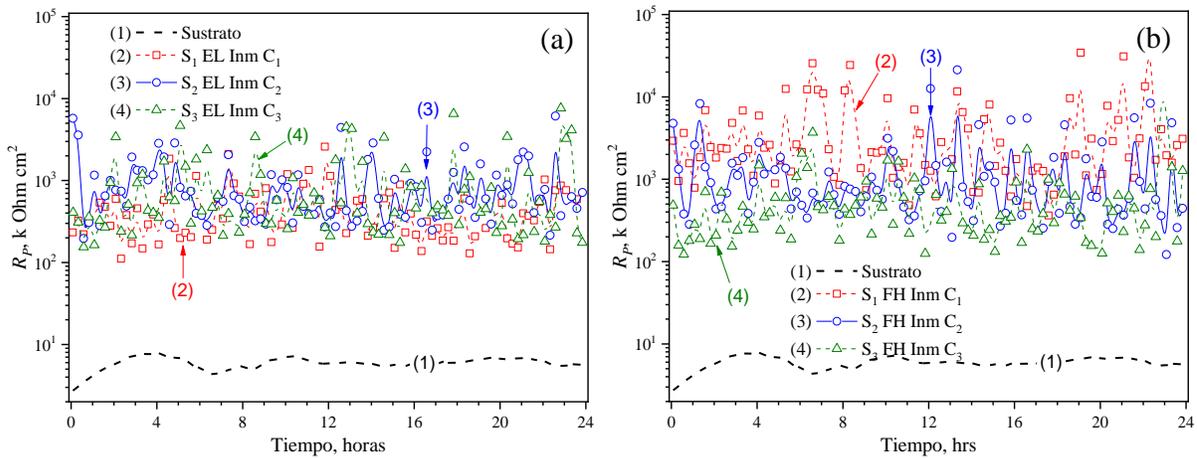
comportamiento de la  $R_p$  en 24 horas de inmersión de los recubrimientos PMMA-SiO<sub>2</sub> sobre un acero X52, en agua de mar artificial a temperatura ambiente. La aplicación del recubrimiento con 2 y 3 capas aplicadas con brocha sobre los sustratos con electro limpieza y fosfatados promovió un incremento en los valores de  $R_p$ , particularmente los aplicados sobre el acero fosfatado (fig. 56, b) presentando valores de resistencia alrededor de 730 k Ohm cm<sup>2</sup> en las primeras horas de inmersión disminuyendo durante la segunda parte de inmersión hasta los 650 k Ohm cm<sup>2</sup>, y comparados estos con los valores presentados por el sustrato (alrededor de 5 k Ohm cm<sup>2</sup>), este comportamiento es notorio. Sin embargo, la aplicación de una capa con brocha, no promovió un efecto sustancial en la resistencia a la corrosión, y esto se ha asociado a los defectos microestructurales que se presentan en la primera capa que permiten la permeación del electrolito hacia el sustrato, manteniendo una actividad electroquímica similar a la del sustrato no recubierto, como se ha estado describiendo previamente (fig. 54).



**Figura 56.** Cinéticas de  $R_p$  de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH.

En contraparte, la aplicación de los recubrimientos mediante inmersión para los tres espesores (1, 2, y 3 aplicaciones) incremento los valores de  $R_p$  sustancialmente (en un estimado de 2 órdenes de magnitud) hasta valores alrededor de una línea promedio de 1 M Ohm cm<sup>2</sup>, y fluctuaciones amplias (fig. 57), las cuales se asocian a la baja densidad de transporte iónico a través del espesor de los tres sistemas de recubrimientos (1, 2 y 3 capas) que incrementa la resistencia de acuerdo a la ley de Ohm. Este comportamiento de alta resistencia promovió por lo tanto valores de

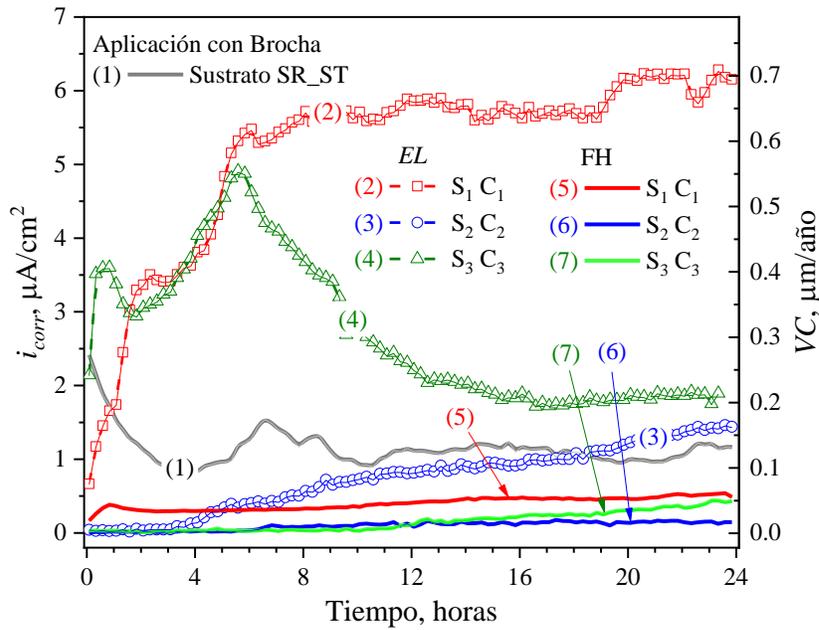
densidad de corriente muy bajos, lo cual es descrito enseguida, y son consistentes con los resultados observados mediante las evaluaciones potenciodinámicas.



**Figura 57.** Cinéticas de  $R_p$  de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con: a) EL, b) FH.

Los cálculos de las cinéticas de corriente y velocidad de corrosión ( $i_{corr}$  y VC) obtenidos mediante la ecuación de Stern and Geary y las expresiones descritas en la normativa ASTM G102 [75] se presentan en las figuras 58 y 59. La base para estos cálculos fueron los valores de  $R_p$  y pendientes de Tafel arriba descritos (figuras 50, 56, 59 y Tablas 19, 20, 21).

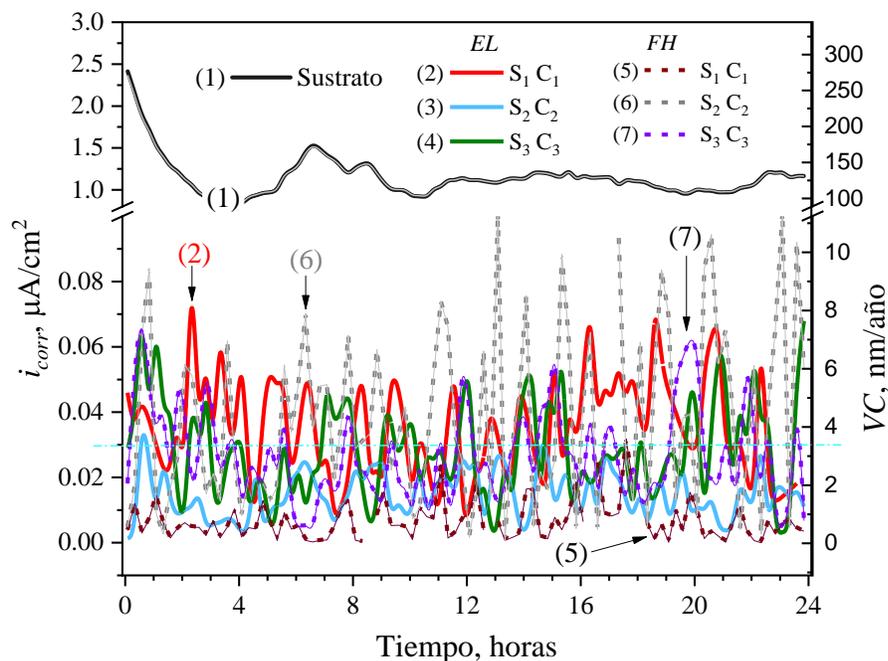
Las cinéticas de densidad de corriente de corrosión y de la velocidad de corrosión de las muestras tratadas con electro-limpieza y recubiertas utilizando brocha (curvas 2 y 4; fig. 58) presentaron valores de  $i_{corr} = 6 \mu A/cm^2$  y  $VC = 0.65 \mu m/año$ ; más altos que lo presentado por el sustrato (curva 1:  $1.2 \mu A/cm^2$  y  $0.13 \mu m/año$ ). También de este mismo sistema, la muestra con 2 capas (curva 3) presentó inicialmente valores bajos e VC durante las primeras 4 horas; pero el daño paulatino en el recubrimiento generó un incremento creciente de la densidad de corriente hasta valores superiores a los presentados por el sustrato alrededor de  $1.45 \mu A/cm^2$  ( $VC = 0.15 \mu m/año$ ). El comportamiento anterior, fue asociado a la mayor densidad de defectos microestructurales generados por las cerdas de la brocha y los formados durante el secado de las capas.



**Figura 58.** Cinéticas de  $i_{corr}$  y VC de los recubrimientos aplicados con brocha sobre el sustrato tratado con EL y FH.

La formación de fosfatos de hierro durante el tratamiento de fosfatado (descrito en capítulo II) adheridos a la superficie y funcionando como anclaje del recubrimiento, promovió un mejoramiento en la resistencia a la corrosión. Los valores de las velocidades de corrosión observadas, fueron más bajas de  $0.05 \mu\text{m/año}$  para la muestra con una capa, y de  $0.015 \mu\text{m/año}$  para la muestra de 2 y 3 capas de forma constante durante el tiempo de inmersión (una reducción al 10 % de la VC), figura 58. Un mayor efecto en el incremento en la resistencia a la corrosión fue obtenido modificando el método de aplicación, como se ha descrito en apartados previos, el uso de la técnica de inmersión (deep coating) produjo recubrimientos más uniformes eliminando la huella dejada por las cerdas de la brocha, como origen de los sitios de concentración de esfuerzos y formación de defectos durante el secado. En la figura 59 se observan los resultados de la  $i_{corr}$  y VC de estos recubrimientos. Para ambas rutas de preparación de la superficie metálica, las cinéticas de corriente y velocidad de corrosión fueron muy similares, variando sobre una línea base de  $0.03 \pm 0.025 \mu\text{A/cm}^2$

y  $3.4 \pm 2.4$  nm/año aproximadamente para la icorr y VC respectivamente. Lo anterior es congruente con las cinéticas de  $R_p$  presentadas previamente.



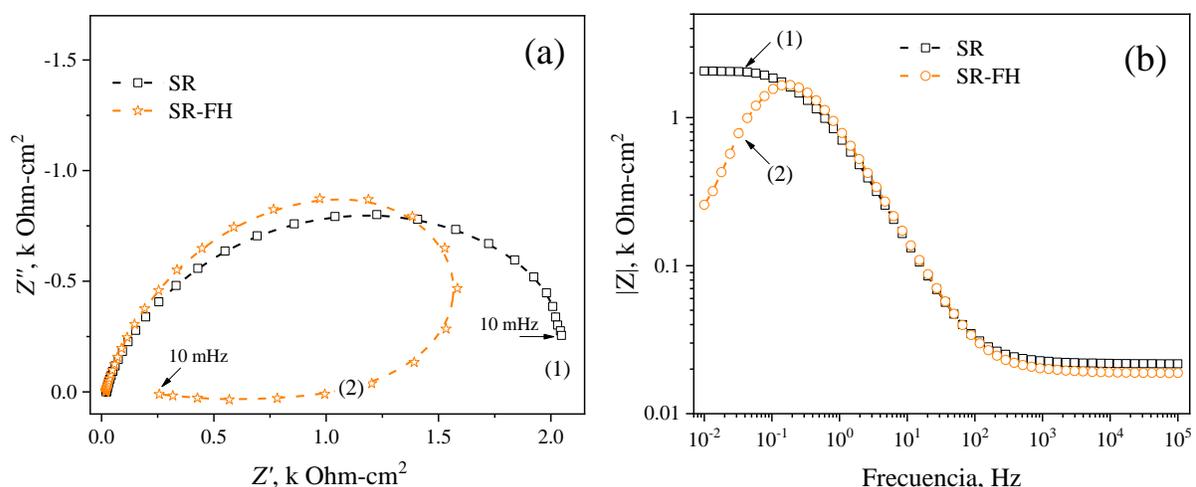
**Figura 59.** Cinéticas de  $i_{corr}$  y VC de los recubrimientos aplicados mediante inmersión sobre el sustrato tratado con EL y FH.

### Evaluaciones De Corrosión EIS

La figura 60 muestra los resultados de las mediciones de EIS sobre los sustratos del acero X52 sin recubrir, y uno de estos, cuenta con el tratamiento de fosfatado de hierro (FH). El diagrama de Nyquist (fig. 60a), muestra una geometría de la curva, para el sustrato sin tratamiento (SR), que forma un semicírculo, el cual representa un comportamiento de activación, asociado a mecanismos de corrosión controlados por activación, es decir, en un inicio la superficie (como se observa en la fig. 43) es altamente activa en contacto con el agua de mar sintética sin productos de corrosión protectores que limiten la corrosión.

Similarmente, el sustrato con tratamiento de fosfatado (SR-FH) presenta el semicírculo característico de un proceso controlado por activación (fig. 60a), sin embargo, también presenta un regreso en la curva a las bajas frecuencias, que indica un mecanismo de

adsorción o de reacciones intermedias que ocurren en la interface metal/electrolito promovidas por la formación de cristales de fosfato de hierro ahí formados, (como se observa en la fig. 46). El cambio del semicírculo presentado por la muestra *SR-FH* también se observa en el decaimiento de la curva del diagrama de bode del módulo de impedancia (fig. 60b) hacia los valores de frecuencia más bajos. Los sustratos muestran valores de impedancia ( $|Z|$ ) de 2060 y 250  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$  para las muestras *SR* y *SR-FH* respectivamente, y representan la resistencia a la corrosión en el agua de mar artificial que será tomada como referencia para el análisis de los recubrimientos aplicados sobre el sustrato de acero X52.

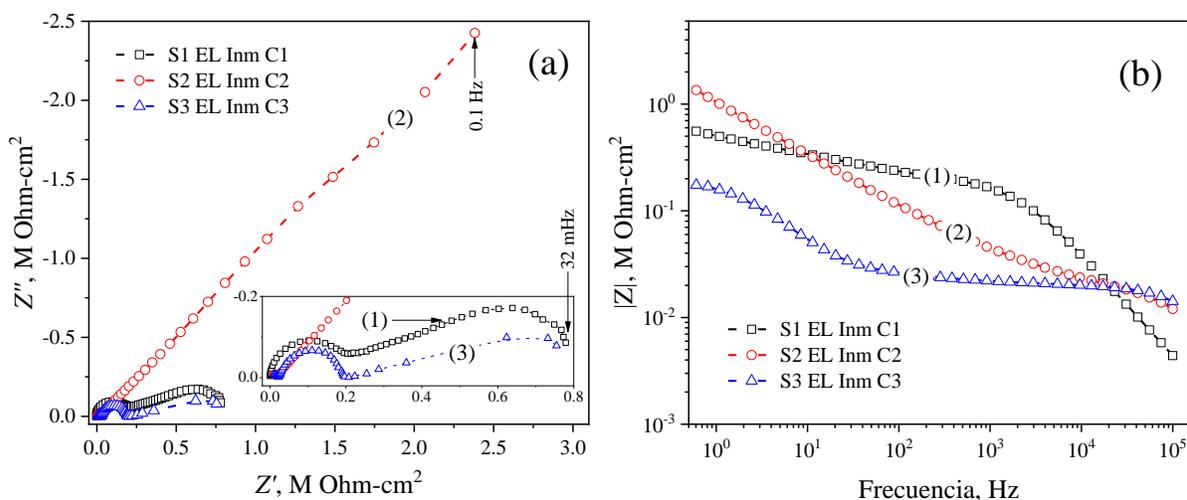


**Figura 60.** Resultados de EIS de los sustratos sin recubrimiento: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia.

Las figuras 61 y 62 muestran los resultados de EIS de los recubrimientos aplicados sobre el sustrato tratado mediante electrolimpieza (*EL*) y fosfatado de hierro (*FH*), respectivamente, y con diferentes capas aplicadas mediante el método de inmersión (“*dip coating*”, con 1, 2 y 3 capas). Los recubrimientos aplicados sobre el sustrato con electrolimpieza (fig. 61), presentan un mejoramiento de la protección contra la corrosión en el agua de mar artificial en las tres aplicaciones multicapas. El orden de incremento en la resistencia de impedancia (lo que representa una proporcionalidad directa en la resistencia a la corrosión) con la aplicación de una capa esta alrededor

de los 550 k Ohm cm<sup>2</sup> del módulo de impedancia ( $|Z|$ ; fig. 61b) lo cual es consistente con las cinéticas de  $R_p$  mostradas por el mismo sistema de recubrimientos (fig. 57a).

De forma similar el recubrimiento con tres capas aplicadas presenta un valor de  $|Z|$  alrededor de 180 k Ohm cm<sup>2</sup>, siendo el recubrimiento con dos capas (S2 EL Inm C2) el sistema que presenta el mejor desempeño de entre estos tres, con un valor de  $|Z|$  alrededor de 1370 k Ohm cm<sup>2</sup>. La diferencia entre las magnitudes del módulo de impedancia se asociaron a la mejor integración del recubrimiento al aplicar la segunda capa sobre la primera, cubriendo porosidades formadas durante el secado de la primera capa, con un incremento sustancial de la resistencia, sin embargo la aplicación de la tercera capa generó un exceso de concentración de esfuerzos y promoción de grietas en la multicapa disminuyendo la magnitud de impedancia hasta un estado similar al de el recubrimiento uni-capas.

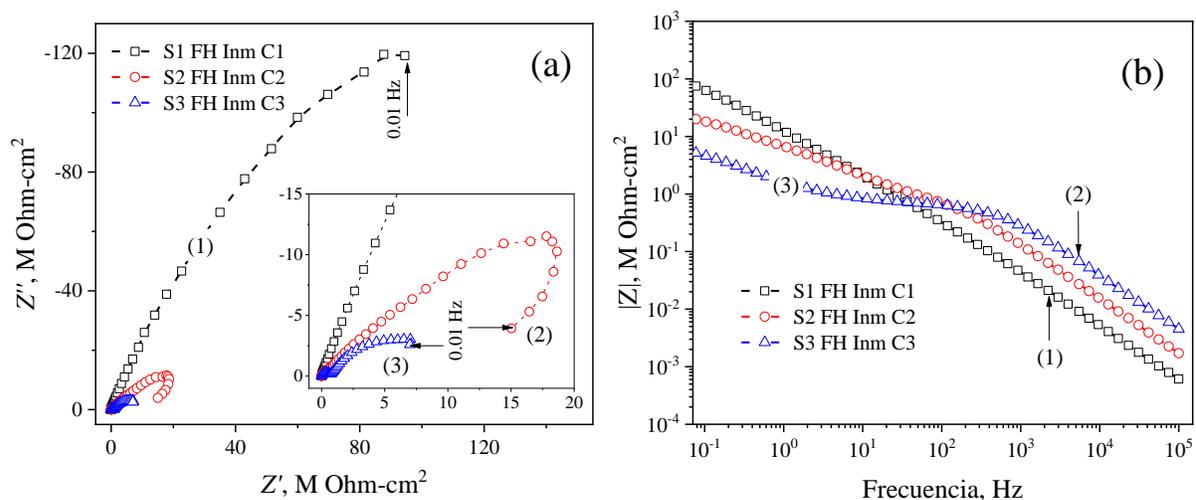


**Figura 61.** Resultados de EIS de los recubrimientos con el sustrato tratado con electrolimpieza (EL): a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia.

Los mecanismos de gobernantes de la resistencia a la corrosión se asociaron a un control dado por una capacitancia elevada asociada al recubrimiento y la discusión lenta de iones a través del recubrimiento, en este caso el efecto de la mejor integración de las capas del compuesto se ve reflejado en dos capas. La figura 62a ilustra las formas características de un recubrimiento protector por la formación de dos

semicírculos, uno asociado a la interface metal/recubrimiento y el más amplio al recubrimiento.

La modificación del método de preparación de la superficie del sustrato aplicando un fosfatado de hierro, promovió un mejoramiento aún mayor en la resistencia a la corrosión, tal como se presentó a través de los resultados de LPR descritos previamente (fig. 57b). Con la funcionalización de la superficie a través del fosfatado de hierro, el recubrimiento con una capa presento el valor de  $|Z|$  más alto alrededor de 152.11 M Ohm  $\text{cm}^2$  seguido del recubrimiento de 2 y tres capas con un valor aproximado de 15.53 y 7.44 M Ohm  $\text{cm}^2$  respectivamente (fig. 62b). Aunque la aplicación de las capas subsecuentes causó un efecto inverso al esperado, los valores de la impedancia total fueron aún superiores por más del 500% del recubrimiento con tres capas con respecto al recubrimiento S2 EL Inm C2 en el grupo de preparación con electrolimpieza (fig. 61).



**Figura 62.** Resultados de EIS de los recubrimientos con el sustrato tratado con fosfato de hierro (FH): a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo de impedancia.

La disminución del valor de impedancia por efecto de aplicación de capas sucesivas se asoció a la formación de valles de contracción del recubrimiento, formando zonas de espesor escalonado, como se observa en la figura 32 (descrita en el desarrollo

experimental), y a la concentración de esfuerzos microestructurales en el recubrimiento durante el secado y evaporación del solvente. Los mecanismos de corrosión observados relacionan un control dado por un elemento capacitivo recubrimiento compuesto y la difusión lenta de especies a través del mismo (fig. 62a). Una forma característica de adsorción o reacciones intermedias está representada por el diagrama de Nyquist del recubrimiento de dos capas por el regreso del semicírculo a bajas frecuencias (curva 2). Este efecto se atenúa con la aplicación de la tercera capa, en donde la curva característica formada por dos semicírculos se asocia a dos interfaces bien definidas y ubicadas en: la superficie del sustrato y en la capa externa del recubrimiento, curva 3.

El daño por corrosión de la infraestructura instalada y por construir en ambientes marinos es alto, y en la búsqueda de mitigar este problema de forma paralela a la aplicación de los métodos tradicionales (protección catódica y recubrimientos epóxicos), surgen los esfuerzos en el desarrollo de nuevos recubrimientos de con la incorporación de fases inorgánicas en la matriz polimérica, como se ha descrito previamente [2, 71]. El desarrollo de recubrimientos de materiales híbridos similares a los estudiados en este trabajo de investigación (PMMA-SiO<sub>2</sub>), han sido reportados previamente [2, 9, 71, 72].

La funcionalización previa del sustrato al cual se le aplique el recubrimiento híbrido es muy importante, la rugosidad, la limpieza y cuidados previos a la aplicación del recubrimiento, son pasos ampliamente reportados en los procedimientos y literatura. Sin embargo, son técnicas de tratamiento mecánico principalmente, y el acondicionamiento químico de la superficie metálica, provee un efecto adicional y sustancial en la adhesión de los recubrimientos. La aplicación de la electrolimpieza y el fosfatado de hierro generaron un incremento en la adhesión de los recubrimientos, descrito previamente [9] y en la sección de “*evaluación de la adhesión*” (Tabla 16), con un resultado sustancial en el mejoramiento en la integridad del recubrimiento y de gran efecto en los valores de resistencia y velocidad de corrosión (figuras 56 a la 59) y las impedancias medidas (figuras 61 y 62). Es claro que la calidad en el recubrimiento aplicado tiene un efecto directo en el comportamiento ante la corrosión, en este trabajo

la aplicación del recubrimiento mediante la técnica de inmersión promovió el mejor desempeño de resistencia comparado con la aplicación mediante brocha.

Adicionalmente, el efecto benéfico de la incorporación de una fase inorgánica a la matriz polimérica, que dé inicio es resistiva ante la corrosión, ha sido también reportada [2, 9, 72], y han reportado resultados del orden de los aquí obtenidos. En este trabajo se conjuntó un método de preparación de la superficie mediante fosfatado de hierro y la incorporación de nano-partículas de  $\text{SiO}_2$  a una matriz PMMA para mejorar eficientemente la adhesión y la resistencia a la corrosión sustancialmente con valores de velocidad de corrosión debajo de los 10 nanómetros de penetración por año y valores de impedancia electroquímica arriba de  $150 \text{ M Ohm cm}^2$ ; representando convenientemente en un método de protección eficiente sobre un acero X52 que en ambientes marinos sufre de corrosión acelerada.

## Conclusiones

Las pruebas de adhesión realizadas mediante la normativa ASTM D3359 "*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*" mostraron que los mejores recubrimientos fueron los que tuvieron 2 y 3 capas.

En el método de brocha se encontró que para tener un buen secado entre las capas debe durar 24 horas, mientras que por el método de inmersión el secado entre capas debe ser diferente, entre la primera y la segunda capa se debe dejar un tiempo de 3 horas y de la segunda capa a la tercera se debe dejar un tiempo de 15 a 20 minutos, con la finalidad de evitar los esfuerzos entre cada capa y así evitar el agrietamiento del recubrimiento. Cabe mencionar que el método de inmersión es el más apropiado debido a que el método de brocha deja microcanales haciendo que el esparcimiento del recubrimiento sobre la superficie no sea homogéneo.

Los resultados de las evaluaciones electroquímicas indican que los sustratos que con recubrimiento con las tres diferentes capas presentan un buen desempeño de resistencia a la corrosión, y el método de limpieza para acondicionar la superficie del sustrato que presentó los mejores resultados fue el método de fosfato de hierro III en comparación con la electrolimpieza. Esto, fue congruente con los resultados de las evaluaciones de adhesión del recubrimiento, presentando excelente adhesión, siendo el sustrato fosfatado el asociado con una mejor adherencia entre superficie recubrimiento.

La clasificación de la adherencia para este último se ubicó en la 5B, porcentaje de área removida 0%, y este, tuvo un efecto positivo en la resistencia a la corrosión de los sustratos. Mientras que los recubrimientos con el tratado electroquímico la solución A se clasificó en 4B (menos del 5%), teniendo en ambos casos una excelente adherencia.

El método de preparación de la superficie mediante fosfatado de hierro en conjunto con la incorporación de nano-partículas de SiO<sub>2</sub> a una matriz PMMA promovieron una adhesión eficientemente y un incremento de la resistencia a la corrosión sustancial, con valores de velocidad de corrosión debajo de los 10 nm/año y valores de  $|Z|$  arriba

de 150 M Ohm cm<sup>2</sup>; representando convenientemente en un método de protección eficiente sobre un acero X52 en ambientes marinos.

Los resultados presentan una respuesta a la corrosión importante, para ser considerados en aplicaciones potenciales en el sector industrial, principalmente en zonas costeras, donde se tienen problemas severos de corrosión.

## **Trabajo Futuro**

- Realizar pruebas de adhesión bajo la norma, con el método de limpieza de superficie (fosfatado y electrolimpieza) aplicando el recubrimiento por el método de inmersión.
- Medir la rugosidad de la superficie del sustrato después de realizar el método de limpieza de la superficie (electrolimpieza y fosfatado) así como medir la rugosidad una vez que el sustrato se haya recubierto por el método de (brocha e inmersión).

## **Recomendaciones**

Recubrir los sustratos por el método de inmersión con C<sub>1,2,3</sub> dejando un tiempo de secado descrito anteriormente con el fin de evitar grietas para poder realizar la prueba de rugosidad.

## Bibliografía

- [1] Uhlig, H. H. (1975). Corrosión y control de corrosión. España: Bilbao.
- [2] Y. Paul Virmani. (2002), "Corrosion Costs and preventive strategies in the united states". U.S. Department of Transportation, 16. Federal Highway Administration. Publication No. FHWA-RD-01-156.
- [3] J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garaniya, R. Ojeda. *Modelling of pitting corrosion in marine and offshore Steel structures- A technical review*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 37 (2015) 39-62.
- [4] J.M. Yeh, C.J.Weng, W.J. Liao, Y.W. Mau. *Anticorrosively enhanced PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid coatings prepared from the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent*. Surface and Coatings Technology, 201 (3-4) (2006) 1788-1795.
- [5] R. Réquíz, S. Camero, V. Aristizabal y A. Rivas. *Estudio del daño por hidrogeno en uniones soldadas de un acero API 5L X52*, Revista de metalurgia, 44 (2008) 101-112
- [6] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.*" Supplement to materials performance. (2002) FHWA-RD-01-156.
- [7] S. Guo, S. Zhou, H. Li, B. You, *Light diffusing films fabricated by strawberry-like PMMA/SiO<sub>2</sub> composite microspheres for LED application*, Journal of Colloid and Interface Science, 448 (2015) 123-129.
- [8] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot. Chapter 5: *Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites*, *Functional Hybrid Materials* (2003) 1969-1994.
- [9] F. Mammeri, L. Rozes, C. Sanchez, E.L. Bourhis, *Mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films*, *J. Sol-Gel. Sci. Technol*, 26 (2003) 413-417.
- [10] J. Wen, V.J. Vasudevan, G.L. Wilkes. *Abrasion resistant inorganic/organic coating materials prepared by the sol-gel method*, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 5 (1995) 115-126.
- [11] C. Sanchez, G.J.d.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil. *Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks*, *Chem. Mater*, 13 (2001) 3061-3083
- [12] J. Wen, G.L. Wilkes. *Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach*, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1667-1681.
- [13] M.D. Morales-Acosta, C.G. Alvarado-Belrán, M.A. Quevedo-López, B.E. Gnade, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, *Adjustable Structural, optical and dielectric characteristics in Sol-gel PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid films*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 362 (2012) 1124-135.

- [14] D.R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, G. Teowee, *Sol-gel derived coating on glass*, Journal of non-Crystalline Solids, 218 (1997) 113-122.
- [15] Z.H. Huang, K.Y. Qiu, *The effects of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process*, Polymer, 38 (3) (1997) 521-526.
- [16] M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, *PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid films as gate dielectric for ZnO based thin-film transistors*, Materials Chemistry and Physics, 146 (3) (2014) 380-388.
- [17] J.L. Hang Chau, C.C. Hsieh, Y.M. Lin, A.K. Li, *Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings*, Progress in Organic Coatings, 62 (4) (2008) 436-439.
- [18] S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto, L. Armelao, E. Tondello, *PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-k hybrid inorganic-organic Polymer films*, European Polymer Journal, 43 (3) (2007) 673-696.
- [19] L. Bergamonti, F. Bondioli, I. Alferi, S. Alinovi, A. Lorenzi, G. Predieri, P. Lottici, *Weathering resistance of PMMA/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings for sandstone conservation*, Polymer Degradation and Stability, 147 (2018) 274-283.
- [20] S. Li, M.M. Lin, M.S. Toprak, D.K. Kim, M. Muhammed, *Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications*, Journal Nano Reviews, 1 (1) (2010) 5214.
- [21] A. Singh, S.K. Kulkarni, C. Khan-Malek. *Patterning of SiO<sub>2</sub> nanoparticle-PMMA polymer composite microstructures based on soft lithographic techniques*, Microelectronic Engineering, 88 (6) (2010) 939-944.
- [22] H.H. Uhlig. (1970). Corrosión y control de corrosión. Bilbao, España: Ediciones Urmo.
- [23] F.M. Wilfredo, S.G. Fundora, B. Monzón Treto (2014). *Fundamentos de la corrosión y protección de Metales*. Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez”, Facultad de ingeniería. Cuba.
- [24] F.L. Cuesta Fernández, (2009). Análisis del fenómeno de la corrosión en materiales de uso técnico: metales. Procedimientos de Protección.
- [25] J. Salazar-Jiménez, *Introducción al fenómeno de la corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales*, Tecnología en marcha. 28 (3) (2015) 127-136.
- [26] J. Reza. (2008). *Microbiologically Influenced Corrosion –An Engineering Insight*. Edition number 1, Springer Verlag London, Number of Pages XIV, 164.
- [27] J.M. West, (1986). *Corrosión y oxidación. Fundamentos*. Editorial: Limusa. México.
- [28] M.G Fontana, N.D. Greene, (1983). *Corrosion Engineering*. 2<sup>nd</sup> ed. Ed. McGraw-Hill. New York, USA.

- [29] J.A. Domínguez, (1978) *Introducción a la protección y corrosión de metales*. 3° Ed. Editorial: ENPES. La Habana, Cuba.
- [30] J.A. González Fernández, (1984), *Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión*. Madrid. Editorial: CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Centro nacional de investigaciones Metalúrgicas.
- [31] S.P. Sandor, (1965). *Introducción al estudio de la corrosión y protección de los metales*. Santa Clara: Universidad Central de las villas.
- [32] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, (1988), *Corrosion for students of science and engineering*. Ed. Longman Scientific & Technical, New York.
- [33] R. M. Carranza, G. Duffo, S. Farina, (2010). *Nada es para siempre, química de la degradación de los materiales. Colección: las ciencias naturales y la matemática*. 1ª ed. Buenos Aires: Ministerio de educación de la nación. Instituto Nacional de educación Tecnológica
- [34] J.R. Galvele, G.S. Duffó, (2006), *Degradación de materiales. Corrosión*, Instituto Sabato, Universidad Nacional de Gral. San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.
- [35] Colectivo de autores. (1984). *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. CENIM. GRAFIMED. España.
- [36] D.R. Askeland, W.J. Wright. (2017), *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Editores 7th edition, ISBN: 978-607-526-062-4
- [37] N.D. Tomashov, (1971), *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Edición Revolucionaria, La Habana, Cuba.
- [38] L.L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, (1993). *Corrosion. Corrosion Control*, 3rd ed. Volume 2, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [39] D. Talbot, J. Talbot, 1998, *Corrosion Science and Technology*, USA, pp 1-13, 71-102.
- [40] National Association of Corrosion Engineers, (1984). *Corrosion Basics*, Houston Texas, pp 5, 11, 12, 99, 221-223.
- [41] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright. (2012), *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Editors 6th edition, ISBN: 978-607-481-620-4.
- [42] E. McCafferty, (2010), *Introduction to Corrosion Science*. New York, USA. Springer.
- [43] J. Ávila, J. Genescá, (1986), *Más allá de la herrumbre*. Fondo de cultura económica. La ciencia desde México, No. 9, Primera edición. México.
- [44] J. Genesca, J. Mendoza, R. Duran, E. García. (2012), *Conventional DC Electrochemical Techniques in Corrosion Testing*, Laboratorio de Corrosión, Facultad de Química, UNAM.

- [45] C. A. Pérez Cortázar Carlos Alfredo, (2015). *Estudio de la corrosión de recubrimientos polímero-Hidroxiapatita en soluciones de Hank para aplicaciones biomédicas*. Tesis grado Licenciatura, Universidad Michoacana, Facultad de Ingeniería Mecánica, Morelia, Michoacán.
- [46] P.A. Morales Amaro (2011), *Manual de apoyo para el laboratorio de electroquímica*. Universidad Veracruzana, Facultad de ciencias químicas, Veracruz, México.
- [47] Y. Uscanga Cruz. (2014). *Estudio electroquímico de un Acero X70 en agua de mar con inhibidor de Corrosión Bajo Condiciones de Flujo*. Tesis grado Maestría, Universidad Veracruzana, Instituto de Ingeniería, Boca del Río, Veracruz.
- [48] B. Valdés Salas, M.W. Schorr. *Corrosión y preservación de la infraestructura Industrial*, Omnia Science, Monographs
- [49] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. New York: Wiley; 1980: 86, 280
- [50] J.M. Bastidas, J.L. Polo, C.L. Torres, E. Cano, J. Botella, Passivity of Metals and Semiconductors. in The Electrochemical Society. Ives MB, Luo J.L, Rodda JR (Editors). USA: Pennington, Vol 99 (2001) 42.
- [51] G.E. Bade, A. Caraban, M. Sebesan, S. Dzitac, P. Cret, A.Setel, *Polarisation Measumentes Used for Corrosion Rates Determination*, Journal of Sustenable Energy 1 (2010) 1-4.
- [52] F. J. Rodríguez Gómez, *Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la velocidad de Corrosión, Resistencia a la polarización*, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.
- [53] J.H. Morgan, (1987), *Cathodic Protection, National Association of Corrosion Engineers (NACE)*. 2nd edition. Houston, Texas.
- [54] S. Rosario Francia, *Protección Catódica-Diseño de Ánodos de sacrificio*. Revista del instituto de investigaciones de la facultad de ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 7 (13) (2014) 37-44.
- [55] W.F. Smith, (1993). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2da Ed., McGraw Hill, Madrid, España
- [56] R.H. Perry, (1984). *Chemical Engineers´Handbook*. 7th edition. La Habana. Edition revolucionaria
- [57] R.M. Burns, W.W. Bradley, (1964). *Recubrimientos protectores de los metales*, Ediciones Interciencias, Madrid.
- [58] L. Jacobi, (1935), *Das Romerkastel Saalsburg bei Homburg vor der Hohe*, paginas 158, 201, 203, Homburg, 1897; Macchia, O.: Ind. Mecanica, 17, 617.
- [59] R.R. Tanner, (1934). Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc. 21, núm. 5, 29.

- [60] W. Francisco, S. Gil, R. Ernesto, (1991), *Recubrimientos Protectores*. Cienfuegos: Instituto Superior Técnico de Cienfuegos.
- [61] Metals Handbook, ASM. ASTM Standard, parte 1. SAE Handbook. Steel Products Manual. Por Harold E. McGannon
- [62] R E. Kirk. Enciclopedia de Ingeniería Química Tomo V.
- [63] Kirk-othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Volume 21
- [64] L. Marks, (1982). *Manual del ingeniero Mecánico*, 8° Ed. (ingles), 2° Ed. en español, McGraw-Hill. ISBN: 968-6046-67-4.
- [65] American Petroleum Institute. (2000). Specification for Line Pipe. API Specification 5L Forty-Second Edition. Washington, D.C. USA.
- [66] E.J. Villalobos, (2018). Recubrimientos nanoestructurados anticorrosivos aplicados sobre sustratos metálicos, Universidad Nacional Autónoma de México. Querétaro, Querétaro, México.
- [67] ASTM D3359. (2010). *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [68] A.M. Kumar, S.S. Latthe, P. Sudhagar, I.B. Obot, Z.M. Gasem, *In-Situ synthesis of hydrophobic SiO<sub>2</sub>-PMMA composite for Surface protective coatings: Experimental and quantum chemical analysis*. Polymer 77 (2015) 79-86.
- [69] J. Maya-Cornejo, F.J. Rodríguez-Gómez, A.G. Molina, J. Galindo-de-la-Rosa, J. Ledesma-García, A.R. Hernández-Martínez, R. Esparza, R. Pérez, M. Estévez M. *Electrochemical Study of a Hybrid Polymethyl Methacrylate Coating using SiO<sub>2</sub> Nanoparticles toward the Mitigation of the Corrosion in Marine Environments*. Materials, 12 (19) (2019) pii: E3216.
- [70] Apunte de metalografía, (2019). Obtenido de <http://www.fi.uba.ar/~jmoya/Metalografia.pdf>
- [71] Process of Cleaning Metal Surfaces, by Charles Lewton-Brain, <https://www.ganoksin.com/article/process-cleaning-metal-surfaces/>
- [72] ASTM D4541. (2009). *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- [73] A.R. Martínez Hernández, A. Aguirre Alonso, (2019). *Caracterización mecánica para evaluar la fuerza de adhesión de un recubrimiento base polimetilmetacrilato reforzado con nanopartículas de sílice*. Centro de Física y tecnología avanzada UNAM Campus Juriquilla. Querétaro. México.
- [74] ASTM D1141. (2013). *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States.

- [75] ASTM G102 Standard Practice for *Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. (1999) ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

## Bibliografía Figuras

- [1] Imagen recuperada de: Talbot David, Talbot James. (1998). *Corrosion science and technology*. USA, pp 1-13, 71-102.
- [2] Imagen recuperada de: Wilfredo F. M., Fundora S. G., Monzón Treto B. (2014). *Fundamentos de la corrosión y protección de Metales*. Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez”, Facultad de ingeniería. Cuba
- [3] Imagen recuperada de: Carranza, R. M., Duffo, G., Farina, S. (2010). Nada es para siempre, química de la degradación de los materiales. Colección: las ciencias naturales y la matemática. 1ª ed. Buenos Aires: Ministerio de educación de la nación. Instituto Nacional de educación Tecnológica.
- [4] Minor Juárez, C. (1996), *Electroquímica y electrólisis*. [Figura]. Recuperado de [http://www.pps.k12.or.us/district/depts/edmedia/videoteca/curso3/htmlb/SEC\\_83.HTM](http://www.pps.k12.or.us/district/depts/edmedia/videoteca/curso3/htmlb/SEC_83.HTM)
- [5] Imagen recuperada de: Pérez Cortázar Carlos Alfredo, *Estudio de la corrosión de recubrimientos polímero-Hidroxiapatita en soluciones de Hank para aplicaciones biomédicas*. Tesis grado Licenciatura, Universidad Michoacana, Facultad de Ingeniería Mecánica, Morelia, Michoacán, 2015
- [6] A.Madhan Kumar, Sanjay S.Latthe, P.Sudhagar, I.B Obot, Zuhair M. Gasem. (2015). In-Situ synthesis of hydrophobic SiO<sub>2</sub>-PMMA composite for Surface protective coatings: Experimental and quantum chemical analysis [imagen]. Recuperada de: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.030>
- [7] Imagen recuperada de: Martínez Hernández Ángel Ramón, Alfredo Aguirre Alonso. (2019). “Caracterización mecánica para evaluar la fuerza de adhesión de un recubrimiento base polimetilmetacrilato reforzado con nanopartículas de sílice”. Centro de Física y tecnología avanzada UNAM Campus Juriquilla. Querétaro. México.
- [8] Imagen recuperada de: Hernández, Ángel R. (2019). *Pruebas de Adhesión*. Centro de Física y tecnología avanzada UNAM Campus Juriquilla. Querétaro. México.
- [9] Imagen recuperada del: Centro de Física aplicada y tecnología avanzada. UNAM, <http://www.fata.unam.mx/>

## **Bibliografía De Tablas.**

- [1] Tabla obtenida de: Donald R. Askeland, Wendeling J. Wright. (2017), *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Editors 7th edition
- [2] Tabla obtenida de: *ASM Metals Handbook*, vol. 10, 8ª. Ed., ASM International, 1975.
- [3] La cubren especificaciones adoptadas por la American Society for Testing and Materials (ASTM), la Society of Automovie Engineers (SAE), la American Society of Mechanical Engineers (ASME) y otros grupos que incluyen organismos gubernamentales encargados de la adquisición de material militar.
- [4] Tabla obtenida de: *Manual del ingeniero Mecánico de Marks, L.* (1982). 8° Ed. (ingles), 2° Ed. en español, McGraw-Hill. ISBN: 968-6046-67-4.
- [5] Tabla obtenida de: Instituto Mexicano del Petroleó. (2002). *Tubería de acero al carbono con costura longitudinal por arco sumergido, API 5L 42. Edición grados: X-70 PSL1, X52 PSL1, X-60 PSL1 Y X-65 PSL2.* Productora mexicana de tubería, S.A. de C.V.
- [6] La cubren especificaciones adoptadas por: ASTM D3359. (2010). *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.