

Recubrimiento anticorrosivo tipo ormosil empleando DBTL como catalizador de policondensación

Carmen Salazar Hernández¹, Mercedes Salazar Hernández², Edgar E. Pérez González¹, Higinio Juárez Ríos¹, Marcelino Carrera Rodríguez²

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ing. Campus Guanajuato¹, Depto. en Ing. en Minas, Metalurgia y Geología²
Instituto Politécnico Nacional¹, Universidad de Guanajuato²

Silao de la Victoria¹, Guanajuato², Gto. México

msalazarh@ipn.mx, merce@ugto.mx, eeperez@ipn.mx, hijuarez@ipn.mx, mcarrerar@ipn.mx

Resumen— Three different Organic Modified Ceramics (ORMOSILs) base of TEOS/PDMS were studied as anticorrosive coatings. The ORMOSILs were synthesized using DBTL as polycondensation catalysts; it is an organometallic tin compound which has been little used in the sol-gel process. PDMS content in the coatings were varied from 15% to 40 % by weight; infrared spectroscopy indicated the chemical bonding between the polymer and the silica fragments formed by the TEOS. Moreover, optical microscopy showed that the ceramic coatings were deposited homogeneously on the metal substrate (aluminum). Galvanic corrosion tests indicate excessive wear on the metal surface; while ceramic coating avoided the corrosion.

Keywords: TEOS, PDMS, DBTL, anticorrosive coating numerarán.

Resumen— En este trabajo se estudiaron tres diferentes recubrimiento cerámico base TEOS/PDMS empleando como catalizador el dibutil-dilaurato de estaño (DBTL). El DBTL es un compuesto organometálico de estaño que ha sido poco empleado en el proceso sol-gel. El contenido de PDMS en los recubrimientos varió del 15% al 40% en peso, la espectroscopía de infrarrojo indicó la unión química entre el polímero y los fragmentos de sílice formados por el TEOS. Por otra parte, la microscopía óptica mostró que los recubrimientos cerámicos se depositaron homogéneamente sobre el sustrato metálico (Aluminio). Los ensayos de corrosión galvánica indicaron un desgaste excesivo en la superficie del metal; mientras que los recubrimientos cerámicos evitaron la corrosión.

Palabras claves: DBTL, TEOS, PDMS, recubrimiento cerámico

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de un material sintetizado por la metodología sol-gel dependen de los mecanismos de polimerización y agregación, que el precursor sufre en la formación de la estructura del sólido [1]. La Figura 1 muestra los diferentes pasos del proceso de gelificación del tetraetil-ortosilicato (TEOS); primeramente ocurre la formación de las partículas sol por medio de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) del precursor. Las partículas sol comienzan a crecer y a presentar interacciones de atracción y repulsión entre ellas hasta que las interacciones atractivas sean lo suficientemente grandes para inducir la formación de la red tridimensional del gel.

El gel contiene en su interior disolvente, por lo que comúnmente se le conoce como gel húmedo. La evaporación de dicho disolvente conduce al colapso de la estructura disminuyendo drásticamente la porosidad. Al material así formado se le conoce como xerogel. Existen diferentes estrategias para evitar el colapso de la estructura, tales como el secado a condiciones hipercríticas [2]. En este caso, se obtienen materiales poco densos y porosos que se les conoce como aerogeles.

Una de las aplicaciones del proceso sol-gel es la formación de recubrimientos, los cuales consiste en adicionar a la superficie una solución sol la cual a través del proceso de gelificación y secado se genera una película o recubrimiento delgado, el cual puede ser empleado como un agente anticorrosivo [3-5].

Sin embargo, las reacciones sol-gel (Esquema 1) son lentas y por ello se emplean catalizadores tales como ácidos minerales (HCl, HNO₃, H₂SO₄) o bases (NaOH, NH₄OH, KOH) [1,2].

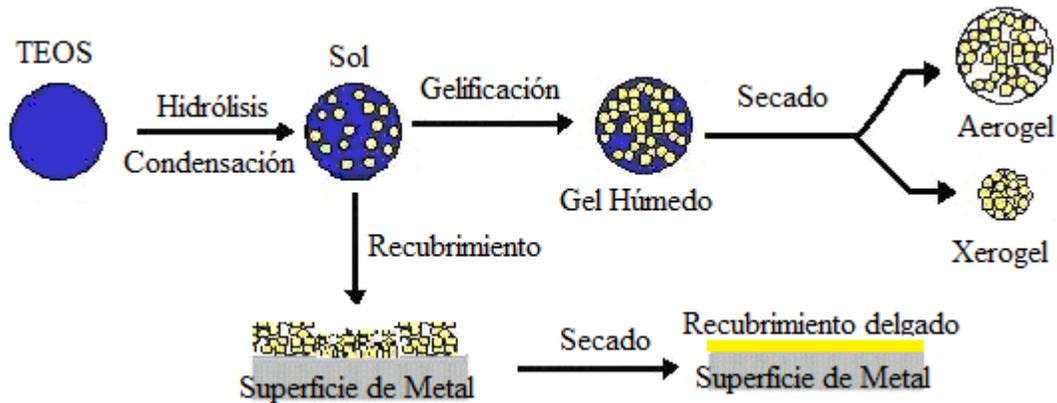
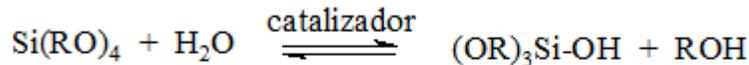
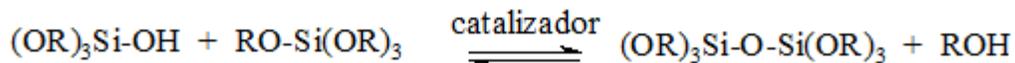
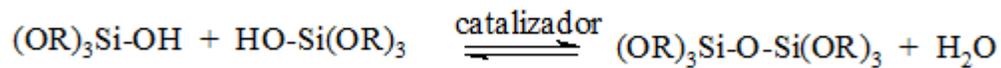


Fig. 1. Proceso de gelificación del TEOS.

Reacción de hidrólisis:

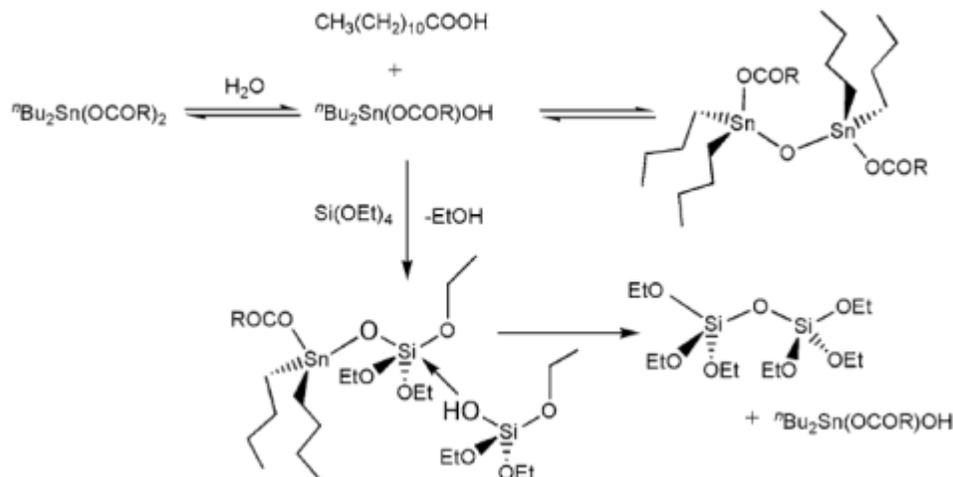


Reacciones de condensación:



Esq. 1. Reacciones del proceso Sol-Gel del TEOS.

Los catalizadores comunes empleados en el proceso sol-gel pueden actuar como agentes corrosivos cuando se desea obtener recubrimientos anticorrosivos tipo cerámicos. Recientemente, se ha propuesto un catalizador de estaño como sustituyente de los catalizadores comunes sol-gel; este compuesto es el di-butil-dilaurato de estaño (DBTL), el cuál actúa como un catalizador de policondensación neutro [6-8]. El Esquema 2 muestra el mecanismo de policondensación que promueve el DBTL con el TEOS, el compuesto de estaño debe ser hidrolizada de manera que el grupo -Sn-OH promueve la formación del enlace siloxano (Si-O-Si).



Esq. 2. Mecanismo de policondensación del TEOS catalizado por el DBTL

Por otra parte, la principal desventaja en la obtención de recubrimientos cerámicos base TEOS es la formación de fracturas en el recubrimiento durante la etapa de secado [9]. Para evitar las fracturas se ha propuesto la adición de fragmentos orgánicos como el polidimetildisiloxano (PDMS). La adición del PDMS ha permitido obtener materiales cerámico-orgánicos (ORMOSIL) con elasticidad similar a la de una goma [10,11]. En base a lo anterior, en este proyecto se obtuvieron recubrimientos anticorrosivos tipo cerámicos base TEOS/PDMS empleando DBTL como catalizador sol-gel, hasta la fecha la reacción de condensación entre el TEOS y el PDMS han sido catalizadas por ácidos o álcalis. Todos los recubrimientos fueron aplicados en sustratos de aluminio, la estructura química de los recubrimientos, así como el efecto de éste sobre las propiedades mecánicas del metal y el efecto anticorrosivo de los ORMOSILs obtenidos con DBTL son discutidos en este trabajo.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. Síntesis de recubrimientos cerámicos

La Tabla 1 indica las cantidades de reactivos empleados para la preparación de los recubrimientos cerámicos TEOS/PDMS. La síntesis consistió en un primer paso de prehidrólisis del TEOS (99%, Fluka) a temperatura ambiente por 6 hr; empleando DBTL (99%, Gelest) como catalizador y una relación molar de TEOS: H₂O de 1:4, posteriormente se adicionó el PDMS-12 (Gelest) de acuerdo con las cantidades reportadas en la Tabla 1.

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS TIPO ORMOSIL

	TEOS (gr)	PDMS-12*	Etanol (mL)	DBTL(gr)
Recubrimiento A	10	1.5	5	0.1
Recubrimiento B	10	2	5	0.1
Recubrimiento C	10	4	5	0.1

*Peso molecular de 400 a 700 Da, viscosidad de 16-32 cSt.

La mezcla de TEOS hidrolizado /PDMS/DBTL se realizó en un vaso de precipitado agitando magnéticamente por 2 hr a 25°C, antes de aplicarlo sobre el sustrato metálico. Para la obtención de las

curvas esfuerzo-deformación de los cerámicos TEOS/PDMS se obtuvieron los geles en probetas cilíndricas de 1cm de diámetro y 5 cm de largo, de acuerdo con la metodología descrita por Salazar y colaboradores [7].

B. Aplicación de los recubrimientos cerámicos en Aluminio

Los diferentes recubrimientos fueron aplicados sobre láminas de 2 X 8 cm de Aluminio. Los recubrimientos se aplicaron sobre las dos caras del metal por aspersion y el secado se llevó a cabo a 25°C y 36% de humedad relativa dejando las láminas inclinada a 45° por un periodo de 4 días. La inclinación de la lámina tiene como objetivo la eliminación de algún exceso de la solución sol aplicada sobre la lámina permitiendo así la formación de un recubrimiento más homogéneo sobre la superficie del metal.

C. Caracterización Química del Recubrimiento: Espectroscopia de Infrarrojo

La caracterización química de los recubrimientos fue realizada por espectroscopía de infrarrojo empleando la técnica de ATR (Atenuación Total de la Reflectancia) con ventana de diamante, se utilizó un equipo Perkin Elmer Spectrum 100. Los espectros reportados fueron el promedio de 32 scans, con resolución de 4 cm^{-1} y empleando una ventana espectral de 650 a 4000 cm^{-1} .

D. Caracterización Física del Recubrimiento: Ensayos de Compresión y Tensión.

Las curvas de esfuerzo-deformación se obtuvieron en un equipo Shimadzu-II Autograph AGS-J con un máximo de fuerza de 300 KN. Para los cerámicos TEOS/PDMS se realizaron las pruebas de compresión empleando una velocidad de compresión de 0.5 mm/min. Este ensayo se realizó para determinar el efecto de la adición del PDMS en el módulo de elasticidad y en los valores de esfuerzo máximo mostrados para los cerámicos. Los ensayos de tensión para las probetas de aluminio se realizaron empleando una velocidad de 5 mm/min. Las dimensiones de las probetas empleadas se muestran en la Figura 2. La prueba de tensión se realizó en probetas con y sin recubrimiento antes y después de someter al metal a la corrosión.

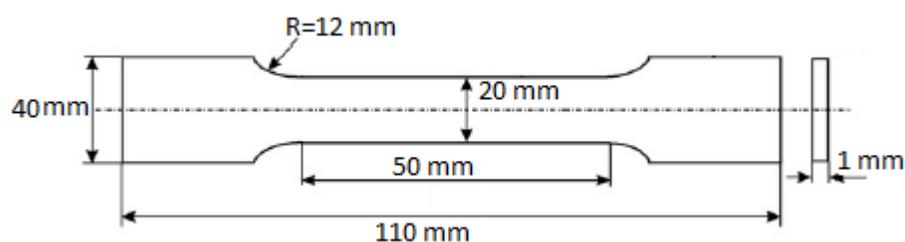


Fig. 2. Probeta utilizada para los ensayo de tensión en aluminio con y sin recubrimiento.

E. Ensayo de Corrosión Electroquímica.

Para realizar este ensayo se empleó el banco de corrosión Peak Tech modelo DIT-105 adaptado a un DC Power Supply 2250. Como cátodo se utilizó una varilla de grafito y el ánodo fueron las láminas de aluminio con y sin recubrimiento. El agente corrosivo empleado fue una solución de HCl al 10 % volumen manteniendo una corriente constante de 5A durante 150min. Cada 15 min fue registrada la

pérdida de peso en las láminas de aluminio debido al proceso de corrosión, para ello se empleó una balanza analítica Sartorius ED-124S con precisión de 0.1 mg.

F. Microscopía óptica

Los recubrimientos cerámicos depositados sobre la superficie de aluminio se observó empleando un microscopio electrónico de barrido. Además, el cambio en la microestructura del metal después de la corrosión fue observado empleando un microscopio metalográfico Mark V Laboratory. El espesor del recubrimiento fue determinado por microscopía electrónica de barrido empleando un equipo Hitachi TM-3030.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de los cerámicos

La Figura 3 muestra el espectro de infrarrojo del TEOS, PDMS-OH y los tres recubrimientos sintetizados. El TEOS empleado fue hidrolizado por 6 hr; las bandas de vibración correspondientes al enlace C-H de los grupo alcóxidos sin hidrolizar ($\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$) se observaron a 2910 cm^{-1} , mientras que los grupos siloxanos fueron observados a 1027 cm^{-1} (vas) y 793 (vs) . La presencia de silanoles libres (Si-OH) se identificó a 3100 y 972 cm^{-1} . Por su parte, el PDMS-OH empleado mostró a 3100 y 890 cm^{-1} dos picos pequeños que se asignaron a los grupos silanoles libre (Si-OH); a 1027 cm^{-1} (vas) y 793 (vs) se observaron los modos vibracionales correspondiente a los grupos siloxanos y el grupo Si-CH_3 fue identificado a 1250 cm^{-1} [7,12].

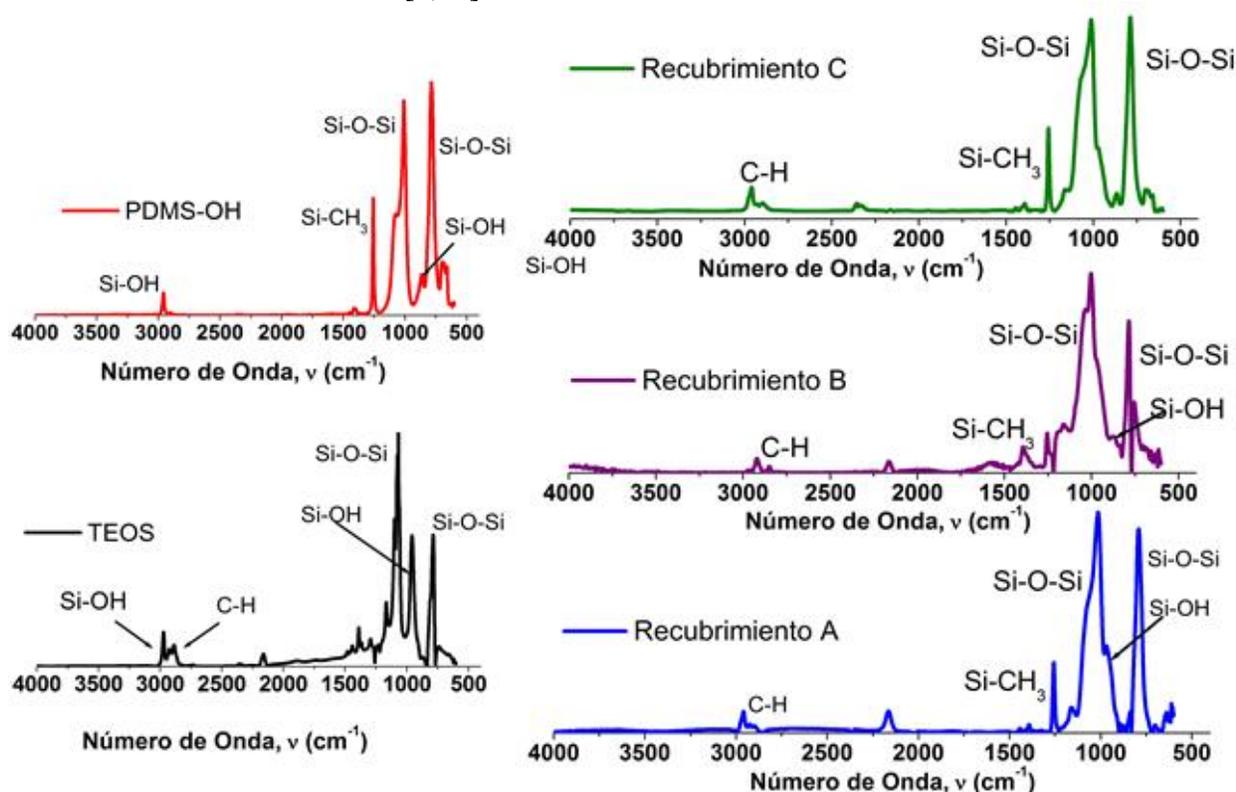


Fig. 3. Caracterización química por FTIR para el TEOS, PDMS-OH y los recubrimientos tipo ormosil.

Todos los recubrimientos tipo ORMOSIL no mostraron a 3100 cm^{-1} la señal correspondiente a los grupos silanoles libres presentes en el TEOS hidrolizado y PDMS-OH empleados como materiales de partida; mientras que el modo vibracional para estos grupos funcionales a 950 cm^{-1} se identificó en el recubrimiento A (15% de PDMS) como un hombro y para los otros dos recubrimientos prácticamente desaparece esta señal. El modo vibracional a 1250 cm^{-1} correspondiente a Si-CH₃ fue identificado para los tres cerámicos sintetizados. La señal a 1027 cm^{-1} (vas para Si-O-Si) fue más intensa y ancha para el cerámico obtenido con el 40 % de PDMS. Estos resultados indicaron que el DBTL permitió la reacción de condensación entre el TEOS y el PDMS-OH.

La Figura 4 muestra las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas por el ensayo de compresión para los cerámicos estudiados, en ellas se puede observar que la concentración del polímero incrementa la capacidad de deformación en los cerámicos. La deformación en el punto de ruptura para el recubrimiento A, con el 20% de PDM, fue del 3%; mientras que un 12% de deformación se observó en el recubrimiento C, con el 60% de polímero. Por otra parte, los módulos de elasticidad varían de 1.33 a 0.667 MPa para el cerámico con el 20% de PDMS y el cerámico con el 60% PDMS respectivamente. Además, la resistencia a la tensión incrementa de 6.7 a 7.2 MPa de acuerdo con el contenido de polímero en el cerámico.

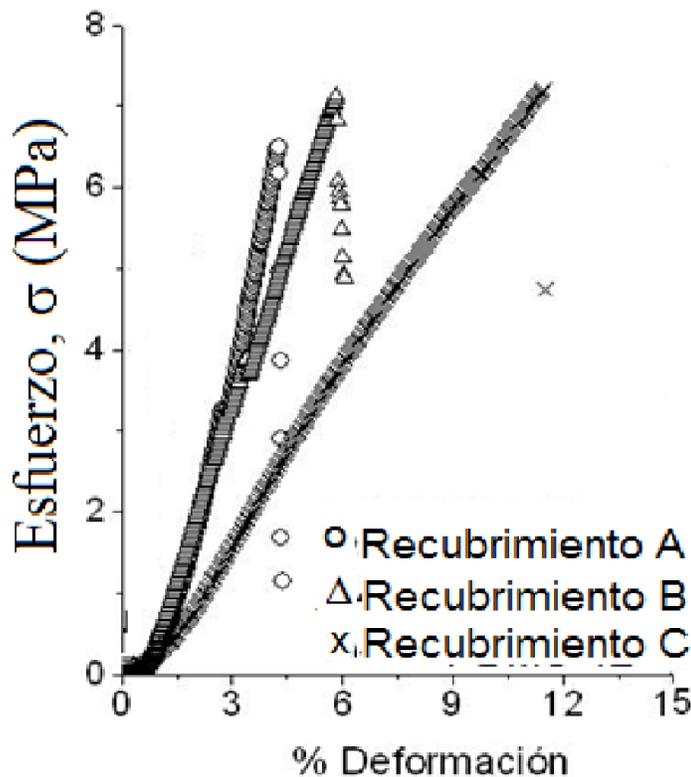
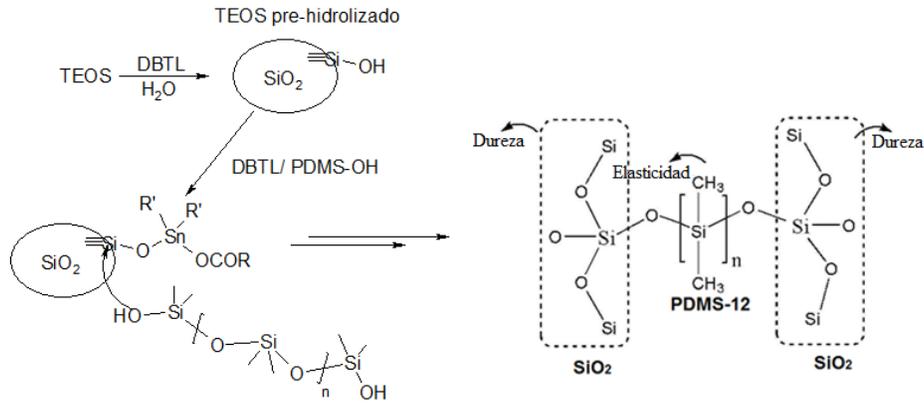


Fig. 4. Curvas de tensión-deformación para los ormosiles.

El comportamiento mecánico observado para los cerámicos así como los resultados de la espectroscopía de infrarrojo sugieren que el DBTL catalizó la reacción de condensación entre el TEOS pre-hidrolizado y el PDMS (Esquema 3); como producto final se obtuvo una estructura híbrida donde el polímero genera elasticidad en el material; mientras que la sílice formada por el TEOS induce rigidez al cerámico.



Esq. 3. Reacciones de policondensación de la sílice y el PDMS catalizada por el DBTL.

B. Recubrimiento tipo ORMOSIL depositado sobre Aluminio

La Figura 5a muestra los tres recubrimientos cerámicos aplicados sobre las probetas de aluminio, éstos recubrimientos no alteran físicamente a la lámina y forman un recubrimiento homogéneo transparente que no provocaron ningún cambio de coloración en la superficie. La Figura 5b muestra la micrografía de estos recubrimientos observada a 40x de aumento; antes de aplicar el recubrimiento sobre la superficie de aluminio, ésta sólo se limpió con etanol y acetona para eliminar partículas de polvo. La micrografía de las probetas con y sin recubrimientos muestra la superficie rayada del metal y sólo para el recubrimiento A se observaron pequeñas grietas en el ORMOSIL depositado.

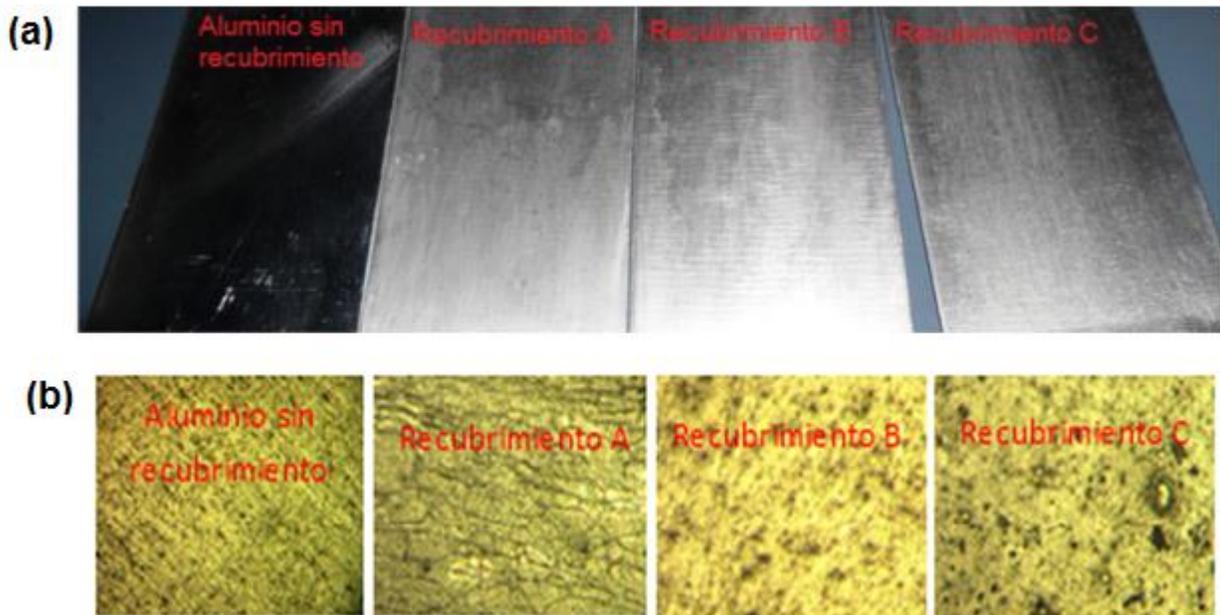


Fig. 5. (a) Probetas con recubrimientos tipo cerámico TEOS/PDMS y (b) Micrografías de las probetas de aluminio con y sin recubrimiento, observadas a 40x de aumento.

La Figura 6a muestra la microscopía electrónica de barrido para el recubrimiento C (40% en peso de PDMS). El recubrimiento se depositó sobre la probeta de aluminio de manera homogénea sin observarse fracturas debido al proceso de secado. Debido a que la superficie no fue pulida antes de aplicar el recubrimiento, éste adoptó la rugosidad de la superficie. La Figura 6b muestra una vista lateral del recubrimiento donde se puede observar que el espesor del recubrimiento fue de 16.6 μm .

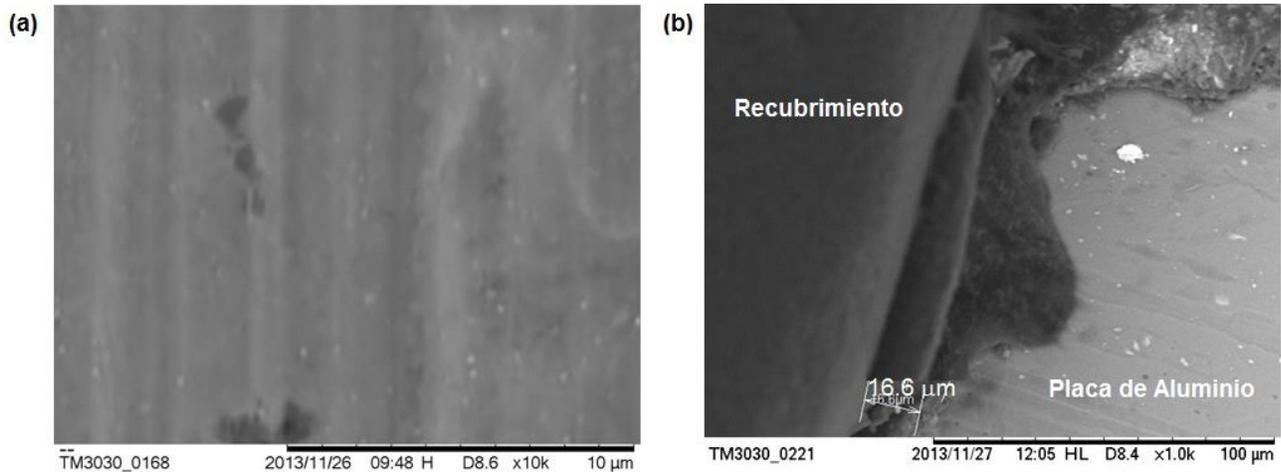


Fig. 6. Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento C, (a) Vista frontal, (b) Vista lateral.

C. Resistencia a la corrosión para el aluminio con y sin recubrimientos.

La Figura 7 muestra las probetas de aluminio después de haber sido expuestas a las condiciones de corrosión, de acuerdo con esta figura se provocó una corrosión elevada en la lámina de aluminio. La lámina de aluminio sin recubrimiento se oscureció y se depositó un sólido blanco, óxido de aluminio (Al_2O_3). Por otra parte, se puede observar que el recubrimiento A presenta notables daños de corrosión, esto debido a que el recubrimiento se encontraba fracturado permitiendo el contacto del agente corrosivo con la superficie del metal a través de las fracturas. El recubrimiento B comenzó a dañarse, es decir se comienza a disolver el recubrimiento sin presentar daños graves; para esta probeta en la parte superior se puede observar una zona de corrosión donde no se encontraba aplicado el recubrimiento. El recubrimiento C no presentó ningún tipo de daño, este recubrimiento contiene el 40% en peso de PDMS.



Fig. 7. Aluminio después de realizar el ensayo de corrosión.

La Figura 8 muestra la micrografía óptica observada a 40x de aumentos para las probetas después del ensayo de corrosión. La microestructura de la lámina sin recubrimiento fue similar a la observada para el recubrimiento A, ambas presentan el depósito de Al_2O_3 debido a la corrosión galvánica con la diferencia de observarse una mayor cantidad de óxido depositado en la lámina sin recubrimiento. La microestructura de la lámina con el recubrimiento B comienza a ser afectada; éste comenzó a disolverse presentando algunas zonas con óxido de aluminio, mientras que el recubrimiento C protege a la superficie de aluminio evitando por completo la presencia de corrosión, lo que indica que este recubrimiento es el más óptimo como protector anticorrosivo.

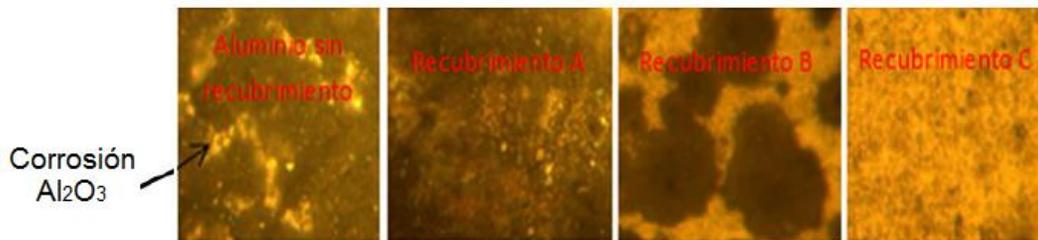


Fig. 8. Microscopía óptica a 40x de las láminas después de la corrosión.

Bajo las condiciones de corrosión empleadas se registró la pérdida de masa a diferentes tiempos para el aluminio con y sin recubrimiento, lo anterior permitió determinar la velocidad de corrosión. La Figura 9 muestra las curvas de pérdida de masa en las láminas debido al procesos de corrosión, donde se puede observar un decaimiento lineal para el aluminio sin recubrimiento. Los recubrimientos tipo ORMOSIL retardan la pérdida de peso hasta los 60 min de corrosión, después de este tiempo comenzó a ser más rápida la pérdida de peso del aluminio debido a la corrosión galvánica, pero siempre menor a la observada en el aluminio.

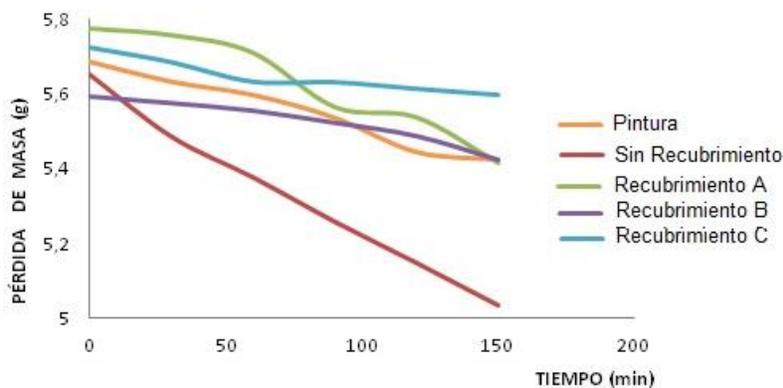


Fig. 9. Velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión para la lámina con y sin recubrimiento fue comparada con la observada para el aluminio tratado con una pintura anticorrosiva comercial. La Tabla 2 resume las velocidades de corrosión en mg/min observadas, la lámina sola mostró una velocidad de 4 mg/min; todos los recubrimiento tipo ORMOSIL disminuyen la velocidad de corrosión en el aluminio. El recubrimiento C (40% de PDMS) disminuye en el 82% la velocidad de pérdida de masa, mientras que el recubrimiento

B (20% de PDMS) en un 72.5% y el recubrimiento A (15% de PDMS) la disminuye en el 37.5%. La pintura comercial disminuyó la velocidad de corrosión del aluminio en un 52.5%, por lo cual se puede indicar que el recubrimiento B y C muestran una mejor protección a la corrosión que el recubrimiento comercial (pintura automotriz base cromato de zinc).

Tabla 2 Velocidades de Corrosión

Recubrimiento	Velocidad de corrosión (mg/min)
Aluminio sin recubrimiento	4
Recubrimiento A	2.5
Recubrimiento B	1.1
Recubrimiento C	0.7
Pintura Comercial base cromato de zinc	1.9

El efecto de la corrosión sobre las propiedades mecánicas del aluminio se estudió a través de las curvas esfuerzo-deformación (Figura 10). La Figura 10a compara las curvas esfuerzo-deformación para el aluminio con y sin recubrimiento, el esfuerzo máximo a la tensión se incrementa en un 15.78%, este se modifica de 128 MPa a 143 MPa en el aluminio al aplicar el recubrimiento C. Además, el módulo de elasticidad determinado como la pendiente de la zona elástica en las curvas esfuerzo-deformación se incrementó en el aluminio de 136 MPa a 141 MPa al aplicar el recubrimiento cerámico C. Los resultados anteriores indican un proceso de endurecimiento en el aluminio debido a la aplicación del recubrimiento cerámico.

La Figura 10b muestra la curva esfuerzo-deformación para el aluminio después del proceso de corrosión, el esfuerzo máximo a la tensión disminuye a 11.83 MPa. De acuerdo con este resultados se puede indicar que las condiciones de corrosión empleadas ocasionaron un daño excesivo en el metal ocasionando la pérdida de casi el 91% en la resistencia mecánica del metal, lo anterior se ve reflejado en la curva esfuerzo-deformación, donde se pueden observar diferentes etapas de ruptura en el material. Por otra parte, la Figura 10c muestra la curva esfuerzo-deformación para el aluminio con el recubrimiento C después de haberse sometido a las mismas condiciones de corrosión, este recubrimiento evitó satisfactoriamente la corrosión en el aluminio ocasionando la disminución en la resistencia mecánica del metal en un 12%, el esfuerzo máximo a la tensión disminuyó de 128 MPa a 111.64 MPa.

I. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por IR-TF indican una condensación total entre el alcóxido hidrolizado y el PDMS-12 empleado obteniendo recubrimientos que permiten incrementar la rigidez y el esfuerzo máximo a la tensión en el sustrato metálico, de acuerdo con los datos obtenidos de las curvas esfuerzo-deformación donde se determinó un incremento al esfuerzo máximo de tensión del 15.78%. Los resultados obtenidos de los ensayos de corrosión y en la determinación del efecto de la corrosión sobre el aluminio con y sin recubrimientos indican que el recubrimiento cerámico C es un excelente tratamiento para la protección a la corrosión del aluminio. Este recubrimiento se depositó homogéneamente en la superficie del metal evitando casi por completo el proceso de corrosión sobre el metal.

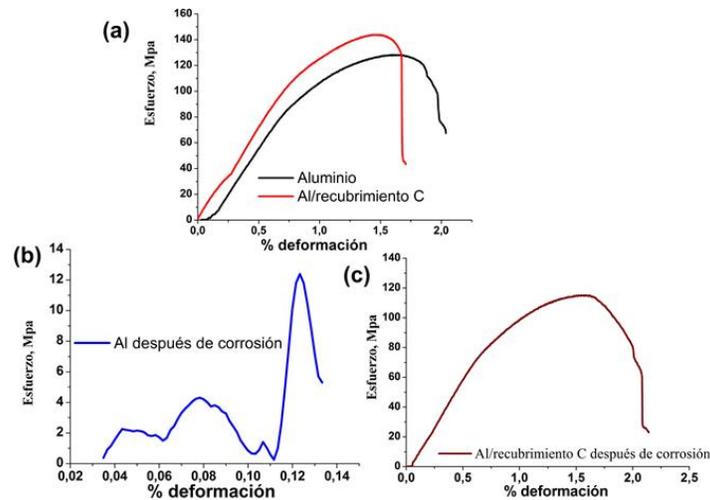


Fig. 10. Curvas de esfuerzo-deformación. (a) Aluminio con y sin recubrimiento. (b) Aluminio después de corrosión y (c) Aluminio con el recubrimiento C, después de la corrosión.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico brindado a través del proyecto CONACyT/CB-.186327-2012. Además, se agradece a la Ing. Alma Heidy Hernández Meléndez por su apoyo técnico en el desarrollo de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] J.Brinker, G.W. Scherer, "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press INC. San Diego CA, USA, 1990.
- [2] L.L. Hench, J. West, The sol-gel process, Chem Rev, 90, 1990, p.p.33-72
- [3] E. Roussi, A. Tsetsekou, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, A. Karantonis, "Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coating integrating corrosion inhibitor", Surface and Coatings Technology, 232, 2013, p.p. 131-141.
- [4] N. Elhalawany, M.M. Saleeb, M.K. Zahran, "Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles", Progress in Organic Coatings, 77(2), 2014, p.p. 548-556
- [5] A.F. Galio, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, I.L. Muller, M.G.S. Ferreira, "Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31", Surface & Coating Technology, 204, 2010, p.p. 1479-1486
- [6] J. Méndez-Vivar, "The interaction of dibutyltin dilaurate with tetraethyl orthosilicate in sol-gel system", J Sol-Gel Sci Technol, 38 (2), 2006, p.p. 159-164
- [7] C. Salazar-Hernández, R. Zárraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto, J. Cervantes, "Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation", J Sol-Gel Sci Technol, 49 (3), 2009, p.p. 301-310
- [8] C. Salazar-Hernández, S. Alonso, J. Cervantes, "Viscoelastic Characterization of TEOS Catalyzed by DBTL", J. Sol-Gel Sci. Technol, 54(1), 2010, p.p. 77-82
- [9] G.W. Scherer, "Crack-tip stress in gels", J Non-Cryst Solids, 144, 1992, p.p. 210-216

- [10] E.O.K. Chakrabarti, H.Y. Jung, C.M. Whang, "Microstructures and mechanical properties of organically modified silicate prepared under various process conditions", *Mater Sci Eng B*, 90, 2002, p.p. 60-66.
- [11] O. Foussaier, M. Menetrier, JJ. Videau, E. Duguet, "Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior", *Materials Letters*, 42, 2000, p.p. 305-310.
- [12] I.K. Battisha, A.El Beyally, S.E. Mongy; A.M. Nahrawi, "Development of the FTIR properties of nano-structure silica gel doped with different rare elements prepared by sol-gel route", *J Sol-Gel Sci Technol*, 41, 2007, p.p. 129-137