



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

**OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SiO<sub>2</sub> – POLIMERO E  
INVESTIGACIÓN DE SUS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS EN  
SUBSTRATOS DE COBRE**

**Tesis que presenta**

**NOEL ANTONIO GUERRERO GUERRERO**

**Para obtener el Grado de**

**Maestro en Ciencias**

**En la Especialidad de**

**Materiales**

**CINVESTAV  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

**Director de tesis:**

**Dr. JUAN FRANCISCO PEREZ ROBLES**

**Santiago de Querétaro, Qro.**

**Noviembre del 2004**

CLASIF.: TA404.1 .G87 2004  
ADQUIS.: SSI-041  
FECHA: 0-11-2005  
PROCED.: DOW.-2005

118854-1001

## **DEDICATORIAS.**

A mi familia, compuesta por grandes personas, que sin ellas quien sabe que seria de mí...

A mi "gorda" mi madre, Margarita y a mi viejo, mi padre, Emilio; que han sabido hacer de mí algo bueno, les debo mas que la vida.

A mis hermanas Magali, Laura, Naomi y "Naty", que siempre han sabido estar conmigo y saben que las quiero más de lo que se merecen.

A mi "manena" mi abuela Reyna y todos mis tíos y primos que siempre me han sabido querer y apoyar en todos los aspectos de mi vida.

Y al complemento de mi familia, Nancy; que ha sabido ganarse ese lugar y espero que siga siendo cada vez más importante para mi vida.

A todos ellos que ninguno es más ni menos importante, gracias por estar conmigo y por despertar este cariño y amor que nos ha sabido mantener unidos.... ¡MUCHAS GRACIAS!

También a mis amigos de toda la vida y más aun a mis amigos que he ido cultivando en mi aventura en el CINVESTAV, a aquellos que lo son (y lo saben) nunca olviden que cuentan conmigo así como yo cuento con ellos. En particular a mis compañeros de generación: Martha, Ramón, Alma, Josafat, Abel, Magali y Carlos, que sin ellos esto hubiera sido más difícil y aburrido de lo que fue. Gracias amigos y espero que la vida nos siga brindando más cosas juntos.

## AGRADECIMIENTOS.

Agradezco en este trabajo al CONACYT por la beca prestada durante el transcurso de mi maestría con una beca-crédito

A mi asesor el Dr. Juan Francisco Pérez Robles por su apoyo y cooperación durante todo este tiempo así como su amistad que se ha visto cultivada y aumentada con el tiempo. Gracias “doc”

A mis sinodales el Dr. Alejandro Manzano y Dr. Gabriel Luna por su apoyo y comprensión en el lapso que estuvimos cooperando, gracias y espero que esto no deje de pasar, manteniendo la amistad que guardamos hasta el momento. Al grueso de doctores que conforman el CINVESTAV Unidad Querétaro por su aporte a mi formación, que en gran medida se vio moldeada por ellos.

Al personal que labora y complementa esta unidad, a los técnicos y auxiliares de investigación que amablemente dan su tiempo, dedicación y conocimiento, tales como Ing. José Eleazar Urbina Álvarez (Eleazar en el SEM), M.C. Joaquín Márquez Marín (Joaquín, en el AFM), Q.A. Cynthia Ivette Zúñiga Romero (Cintia, en muchas cosas), Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (“Panchito” en el Raman), M.T. José Juan Veles Medina (“Juanito”), Q.F.B. Marcela Gaytán Martínez (Marcela), M.C. Edmundo Gutiérrez Arias (Edmundo), I.Q. Ma. del Carmen Delgado Cruz (“paisana”). Y mas aun a aquellos que además de dar lo necesario dan ese extra que se les agradece: su amistad incondicional; M. en C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano (“Luzma”, como siempre siendo amiga), Agustín Galindo Sifuentes (“Agus”, que gran ayuda das), Christian Daniel Jiménez Vargas (Cristian, ya sabes), Lic. Gerardo Quinto Pérez (Gerardo, de siempre), Q.A. Martín Adelaido Hernández Landaverde (Martín, siempre aconsejando), M.T. Rivelino Flores Farías (“Rive”,

incondicional), Ing. Pedro García Jiménez (“peter”, en todo), Dr. Eduardo Morales Sánchez (“Don Lalo”, gracias por sus consejos aunque ya no este).

Por la parte administrativa mi mayor agradecimiento por los problemas que suelen resolver al: C.P. Adrián Rugerio Rodríguez (Adrián), C.P. Sonia Gpe. Amaro Vargas (Sonia), Mónica Hernández Hernández (“Moni”), Ma. Eugenia Vázquez Chávez (“Maru”), Irene Amezcua Mungía (Irene), Raquel Badillo Barrera (Raquel), Elvia Araujo Gudiño (Elvia), Lic. Roberto Tapia Villaseñor (“Robert”), Margarita Escobosa Molina (“magui”), Ing. José Alfredo Muñoz Salas (Alfredo), Roberto Limón Campos (Roberto), Delfino Medina Becerril (Delfino), Sergio López Serrano (Sergio), Fernando Trejo Reséndiz (“Don Fer”), Maximiliano Nuñez Ramírez (“Max”), Gabriela Cassani Soto (Gabriela), C.P. David Rangel García (“David”).

Y agradecerles en forma muy especial por el apoyo brindado ya para finalizar la tesis y que seguirá de ahora en adelante al Dr. Omar Solozar F. y a su auxiliar el I.Q. Sebastián Citalan C., de CINVESTAV Zacatenco (Depto. Química); por todo el tiempo y dedicación que me brindaron y espero me sigan dando por mucho tiempo más.

Y finalmente a todas esas personas que han pasado por el CINVESTAV durante mi estancia aquí y que he tenido la oportunidad de conocer y aprender de ellos... a todos ellos ¡Gracias!

## INDICE.

DEDICATORIAS.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
INDICE.....	iv
RESUMEN.....	vi
SUMMARY.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix

I. INTRODUCCIÓN.....	1
----------------------	---

## 2. GENERALIDADES

2.1. Características y propiedades del cobre (Cu).....	5
2.1.1. Oxidación del cobre.....	8
2.2. Características y propiedades de la sílice (SiO <sub>2</sub> ).....	10
2.3. Características y propiedades del ácido acrílico (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ).....	15
2.4. Propiedades y características del agente tenso activo (TX).....	18

## 3. MARCO TEORICO.

3.1. Proceso sol gel.....	19
3.2. Corrosión.....	24
3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	31
3.4. Técnicas de caracterización.	
3.4.1. Microscopia óptica.....	34
3.4.2. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	36
3.4.3. Difracción de rayos X (XRD).....	39
3.4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	43
3.4.5. Perfilómetro.....	48
3.4.6. Espectroscopia Raman.....	50

<b>4. OBJETIVOS.....</b>	<b>53</b>
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	
5.1. Reactivos y equipos utilizados.	
5.1.1. Reactivos.....	54
5.1.2. Equipos.....	55
5.2. Metodología.	
5.2.1. Preparación de sustratos.....	56
5.2.2. Preparación de soluciones.....	57
5.2.3. Obtención de recubrimientos.....	58
5.2.4. Tratamiento térmico.....	59
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>60</b>
<b>7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>90</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>92</b>
<b>9. ANEXO.....</b>	<b>94</b>

## RESUMEN.

En el presente trabajo se buscó la obtención de recubrimientos base sílice ( $\text{SiO}_2$ ) por el proceso sol gel, agregándole un polímero (ácido acrílico) en diversos porcentajes (10%, 20% y 30%), para obtener lo que se denomina un “ceramero”, estos tipos de recubrimientos presentan la ventaja de combinan las propiedades de un cerámico y un polímero. Se aplicaron a sustratos de cobre comercial, para realizar posteriormente su caracterización por diversas técnicas para obtener la información morfológica, estructural y como barrera anticorrosiva.

Estos recubrimientos presentaron una fácil elaboración así como aplicación al sustrato, a temperatura ambiente y con tratamientos térmicos de  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Se ha reportado que los recubrimientos  $\text{SiO}_2$  por el proceso sol gel son buena barrera anticorrosiva, pero presentan cierta porosidad que se puede disminuir con la adición de otros elementos. Una finalidad de este trabajo fue disminuir esta porosidad por medio del ácido acrílico y esto se presentó en mayor medida con los recubrimientos tratados a  $100^\circ\text{C}$ , teniendo mejor comportamiento a una concentración de 30% de ácido acrílico. Esta evaluación se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia (EIS), por 10 horas de evaluación utilizando una solución electrolítica de 3.5% en volumen de  $\text{NaCl}$ , un electrodo de referencia calomel saturado y un contraelectrodo de platino.

### Palabras clave:

Proceso sol gel, ácido acrílico, ceramero, espectroscopia de impedancia, calomel saturado, contraelectrodo.

## SUMMARY.

Presently work you looks for the coatings obtaining it bases silica ( $\text{SiO}_2$ ) for the process sol gel, adding him a polymer (acrylic acid) in diverse percentages (10%, 20% and 30%), to obtain what is d denominated a "ceramero", these coatings types present the a dvantage of they combine the properties of a ceramic one and a polymer. They were applied to substrata of commercial copper, to carry out their characterization later on for diverse techniques to obtain the information morfology, structural and with anticorrosive barrier.

These coatings presented an easy elaboration as well as application to the substratum, to ambient temperature and with thermal treatments of  $100^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$  for 15 minutes. It has been reported previously that the coatings  $\text{SiO}_2$  for the process sol gel is good anticorrosive barrier, but they present certain porosity that can diminish with the addition of other elements. A purpose of this work was to diminish this porosity by means of the acrylic acid and it was obtained that this you presents in more measure with the coatings tried at  $100^\circ\text{C}$ , having better behavior to a concentration of 30% of acrylic acid. This evaluation one carries out by means of the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), for 10 hours of evaluation using an electrolytic solution of 3.5% in volume of NaCl, an reference electrode saturated calomel and a counter electrode of platinum,

### Words key:

Process sol gel, acrylic acid, ceramero, electrochemical impedance spectroscopy, reference electrode saturated calomel , counter electrode.

## LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Algunas propiedades del cobre.....	6
Tabla 2. Serie electroquímica.....	9
Tabla 3. Algunas propiedades del ácido acrílico.....	16
Tabla 4. Serie galvánica para agua de mar.....	25
Tabla 5. Medidas del obtenidas por el perfilometro.....	61
Tabla 6. Resultados del AFM.....	66
Tabla 7. Valores del potencial para diversos substratos.....	83

## LISTA DE FIGURAS.

Fig. 1. Materiales a disposición de la ingeniería.....	3
Fig. 2. Diagrama de la metalurgia del cobre.....	7
Fig. 3 Cinética electroquímica en el cobre.....	10
Fig.4. Arreglo del SiO <sub>2</sub> .....	11
Fig.5. a) SiO <sub>2</sub> en fases cristalina y b) en estado amorfo, representación bidimensional de estas fase.....	11
Fig.6. Estructura de la $\alpha$ -cristobalita (a) mostrando la red tipo diamante (b) de átomos de Si entre los cuales se insertan átomos de O.....	12
Fig. 7. Esquema del $\beta$ -cuarzo.....	13
Fig.8. Proceso sol gel.....	19
Fig.9. a) Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua, donde se muestran las composiciones para la formación de películas delgadas, fibras y monolitos. b) Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua.....	20
Fig.10. Polimerización de sílice.....	22
Fig.11. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión.....	24
Fig. 12. Proceso de corrosión.....	26
Fig. 13. Doble capa electroquímica.....	27
Fig.14. Circuito eléctrico equivalente de la interfase electrificada.....	31
Fig. 15. Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente.....	32
Fig. 16. Circuito de una interfase electrificada.....	33
Fig. 17. Esquema del sistema de iluminación de un microscopio óptico de fluorescencia.....	34
Fig. 18. Microscopio óptico marca Olympus modelo BX60.....	35
Fig.19. Imagen nanométrica del cantilever.....	36
Fig. 20. Comportamiento de fuerzas de repulsión y atracción en función de la distancia aguja-muestra.....	37
Fig. 21. Representación esquemática del funcionamiento del AFM.....	38
Fig. 22. Difracción de rayos X de los planos de átomos.....	39
Fig. 23. Difracción de haces por planos (001) para estructuras ortorrómbicas a) centrada en la base y b) centrada en el cuerpo.....	41
Fig. 24. Esquema de un goniómetro.....	42

Fig. 25. Corte transversal de una lámpara de rayos X mostrando sus partes componentes.....	42
Fig. 26. Difractograma de rayos X de diferentes tipos de estructuras de sílice obtenido por Warren et al.....	43
Fig. 27. Esquema de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.....	44
Fig. 28. Representación esquemática del SEM.....	45
Fig. 29. Esquema de los componentes de la lente electrostática.....	46
Fig. 30. Esquema de los componentes de una lente electromagnética.....	47
Fig.31. Esquema del perfilometro Dektar II.....	48
Fig. 32. Pantalla de resultados de la consola del perfilometro Dektar II.....	49
Fig. 33. Representación esquemática de la dispersión Raman.....	50
Fig. 34. Principio del espectro Raman.....	51
Fig. 35. Diagrama de flujo de la metodología del trabajo de tesis.....	56
Fig. 36. Cobre pulido en acabado “espejo”.....	57
Fig.37. Diagrama esquemático de una inmersión con velocidad controlada.....	59
Fig. 38. Imágenes de AFM del cobre pulido, a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C. ....	62
Fig. 39. Imágenes de AFM del cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C. ....	63
Fig. 40. Imágenes de AFM del cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C. ....	64
Fig.41. Imágenes de AFM del cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C. ....	65
Fig. 42. Imagen del microscopio óptico al cobre sin recubrir pulido en acabado espejo.....	67
Fig.43. Imágenes del microscopio óptico para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 10%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	67
Fig.44. Imágenes del microscopio óptico para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 20%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	68

Fig.45. Imágenes del microscopio óptico para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 30%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	69
Fig.46. Imágenes del SEM para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 10%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	70
Fig.47. Imágenes del SEM para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 20%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	71
Fig.48. Imágenes del SEM para SiO <sub>2</sub> -ácido acrílico al 30%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.....	72
Fig.49. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre sin recubrir a diferentes temperaturas.....	73
Fig.50. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico a temperatura ambiente y 200°C.....	74
Fig.51. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico a temperatura ambiente y 200°C.....	75
Fig.52. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico a temperatura ambiente y 200°C.....	75
Fig.53. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre a diversas condiciones.....	76
Fig.54. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> .....	77
Fig.55. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> .+ 10% de ácido acrílico.....	78
Fig.56. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> .+ 20% de ácido acrílico.....	78
Fig.57. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO <sub>2</sub> .+ 30% de ácido acrílico.....	79
Fig.58. Electrodo saturado calomel utilizado.....	80
Fig.59. Esquema de una celda electroquímica.....	81
Fig.60. Arreglo experimental para las mediciones de espectroscopia de impedancia.....	81
Fig.61. Cuadros de instrucciones del software para las mediciones de espectroscopia de impedancia.....	82
Fig.62. Grafica potencial\ECS Vs tiempo.....	84
Fig.63 Mediciones de SiO <sub>2</sub> con 100°C de tratamiento térmico.....	85

Fig.64. Mediciones de SiO <sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico con 100°C de tratamiento térmico.....	86
Fig.65. Mediciones de SiO <sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico con 100°C de tratamiento Térmico.....	86
Fig.66. Mediciones de SiO <sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico con 100°C de tratamiento térmico.....	87
Fig.67. Mediciones a las 10 horas de monitoreo entre los diferentes recubrimientos.....	87
Fig.68. Cobre pulido acabado “espejo”.....	88
Fig.79. Cobre pulido recubierto con SiO <sub>2</sub> .....	88
Fig.70. Cobre pulido recubierto con SiO <sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico.....	88
Fig.71. Cobre pulido recubierto con SiO <sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico.....	88
Fig.72 Cobre pulido recubierto con SiO <sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico.....	89

## 1. INTRODUCCION.

Desde que el hombre tuvo noción de la importancia de los metales en su vida cotidiana, se vio en la necesidad de buscar una forma de ampliar su vida útil, conservando sus características y propiedades.

Uno de los mayores problemas con que se enfrenta, es el fenómeno de la corrosión. Considerada por muchos como una "venganza" de la naturaleza hacia el hombre. La inmensa mayoría de los metales útiles para el hombre no se encuentran en la naturaleza en estado nativo, sino combinados con otros elementos químicos formando diversas combinaciones como óxidos, sulfatos, carbonatos, etc. Así el hombre requiere invertir un gran aporte energético para separar dicho metales y poderlos obtener en forma "pura" (o de utilidad).

Durante el uso normal de los metales, estos se encuentran expuestos a condiciones donde al reaccionar con su medio circundante, forman compuestos más estables (que requieren menos energía para su formación), como se encontraban originalmente en estado nativo.

Por esto, en cierto sentido se considera inevitable la corrosión en los metales. Los esfuerzos del hombre se han encaminado a retardar lo más posible el ataque del entorno. Una forma es hacer aleaciones de dos o más metales, para la obtención de nuevos y más resistentes metales. Otra es inhibir el efecto sobre el metal, esto se logra con recubrimientos que sirva de barrera protectora.

Por recubrir se puede entender al sobreponer a un material, otro material de naturaleza distinta para mejorar ciertas propiedades superficiales. En este campo se han venido utilizando diversos métodos, desde simples esmaltes o pinturas, hasta "películas" realizadas por sofisticados equipos y procesos.

Dentro del campo de recubrimientos, se ha tenido un gran auge en recubrimientos cerámicos que han presentado diversas ventajas y aplicaciones. Estos pueden obtenerse por diversas técnicas, en algunos casos estos recubrimientos son depositados bajo condiciones de alto vacío o de atmósferas controladas. Por medio de técnicas de evaporación térmica y pulverización catódica (sputtering), las cuales resultan en muchas aplicaciones muy costosas, además de requerir de mano de obra y equipo especializado.

Otro método para obtener recubrimientos cerámicos en forma más versátil, es mediante el proceso sol gel. Este proceso a través del tiempo ha comprobado ser un método muy eficiente en la obtención de películas delgadas, pudiendo controlarse ciertas propiedades de

los recubrimientos tales como su composición, espesor y densidad, entre otras. En general el proceso sol gel involucra la transición de un sistema desde la fase líquida “sol” (coloide) en una fase sólida “gel”. Se obtiene una red de un óxido del metal base del compuesto metalorgánico, mediante una serie de reacciones de polimerización. Los materiales base comúnmente utilizados son compuestos metalorgánicos, llamados alcóxidos de los metales. Presentando finalmente una hidrólisis seguida de una condensación. La variación de las condiciones bajo las cuales ocurre la polimerización en el proceso sol-gel, influye en la estructura del producto obtenido. Se pueden distinguir dos tipos de proceso sol gel: El llamado “convencional” (de interés en este trabajo) y el “modificado”.

En el proceso sol gel convencional se busca la formación de una red de óxido a partir de un alcóxido metálico, siendo usado el ortosilicato de tetraetil (TEOS)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , se ve involucrado<sup>[1]</sup>: La hidrólisis del alcóxido, que ocurre de la adición de agua o mejor de una solución de agua/alcohol, resultando en la formación de un grupo hidroxilo reactivo, SiOH (grupo silanol). La reacción de hidrólisis es la siguiente:



Donde R es un grupo alquil  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Una condensación, siendo este un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos silanol sean generados.

Este proceso ha arrojado buenos resultados sobre cobre, presentando además de la matriz de sílice adiciónantes tales como ácido bórico e hidróxido de aluminio<sup>[2]</sup> o alumina<sup>[3]</sup> Además de reportarse recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  en aluminio<sup>[4]</sup> y en aceros inoxidable<sup>[5]</sup>; en recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  para hojas de acero inoxidable<sup>[6]</sup>, entre otras aplicaciones.

Dentro de los avances de la ciencia en materiales se presenta la factibilidad de combinación de dos tipos de materiales con propiedades distintas para formar uno nuevo con características híbridas generadas de la combinación, a los cuales se le denomina compositos. (Fig. 1.)



Fig. 1. Materiales a disposición de la ingeniería.

Dentro de esta temática, en los últimos años se ha explorado la viabilidad para el desarrollo comercial de los denominados “cerameros” como vía para la formulación de recubrimientos [7]. La palabra ceramero se utiliza para describir materiales cuyo comportamiento puede tomarse como una combinación de propiedades de un cerámico con un polímero.

El concepto se ha desarrollado utilizando recubrimientos orgánicos con precursores realizados por el proceso sol gel. La porción inorgánica generada por el proceso sol gel reacciona con el metal protegiéndolo de la oxidación, mientras que el polímero orgánico provee un medio estable útil como vehículo para el recubrimiento. El sistema provee protección anticorrosiva mejorando la adherencia y una reducción de los poros inherentes al recubrimiento cerámico hecho vía sol gel. Reportándose recubrimientos satisfactorios por esta vía tales como en acero al carbón 1008 recubierto con  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(P (MMA-AMA))}$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-(P (MMA-AMA))}^{[7]}$ , entre otros.

El uso de los diversos materiales tiende a seguir con su importancia trascendental en la vida del ser humano, por eso se tiene que seguir buscando alternativas para obtener la mejor utilidad y aumentar su vida útil.

En este trabajo se utiliza la matriz de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) obtenida por el proceso sol gel y se adiciona como parte orgánica ácido acrílico ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) en sustrato de cobre comercial para mejorar las propiedades anticorrosivas de este. Evaluando el efecto anticorrosivo por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (por sus siglas en inglés, EIS), así como se evaluará las características y propiedades de los recubrimientos que se obtuvieron, por diversas técnicas de caracterización. Además de buscar protección anticorrosiva se pretende también que los recubrimientos presenten buena estética, fácil aplicación y elaboración para poderlos aplicar en forma comercial.

## 2. GENERALIDADES.

### 2.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL COBRE (Cu).

El cobre fue uno de los primeros metales usados por la humanidad. De símbolo Cu (del latín Cuprum), número atómico 29 y masa atómica de 63,546. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC). Tiene dos isótopos naturales estables  $^{63}\text{Cu}$  y  $^{65}\text{Cu}$ ; además se conocen nueve isótopos inestables (radiactivos). La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables.

El cobre es el primer elemento del subgrupo IB de la tabla periódica que incluye los otros metales de acuñación, plata y oro. Su átomo tiene la estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$  ([Ar]  $3d^{10} 4s^1$ ). El electrón exterior  $4s^1$  no tiene una capa de ocho electrones debajo de él, así la energía de este electrón es bastante cercana a la de los electrones 3d y por lo tanto ambos son atraídos hacia el núcleo cargado positivamente. Por esta razón se considera un metal noble, o sea, un metal resistente a la corrosión.

El color rojo del cobre se debe a la absorción selectiva del espectro de la luz blanca por interacción con los electrones 3d.<sup>[8]</sup>

El bajo potencial de ionización del electrón  $4s^1$  da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso,  $\text{Cu}^+$ ; el cobre(II), o ion cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa 3d. El cobre no quema al aire, pero se convierte gradualmente en óxidos cuprosos ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y cúprico ( $\text{CuO}$ ) sobre su superficie cuando es calentada al rojo vivo.

Es un metal comparativamente pesado, el cobre sólido puro tiene una densidad de  $8.96\text{g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ . Su punto de fusión es de  $1083^\circ\text{C}$  y de ebullición normal es de  $2595^\circ\text{C}$ . No es magnético, es un poco paramagnético. Su conductividad térmica y eléctrica es muy alta. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste. Su fuerza está acompañada de una alta ductibilidad. Se caracteriza por su baja actividad química, se combina químicamente en alguno de sus posibles estados de valencia.

**Tabla 1. Algunas propiedades del cobre.** <sup>[9]</sup>

Energía de ionización (KJ.mol <sup>-1</sup> )	785	Entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	3.17
Afinidad electrónica (KJ.mol <sup>-1</sup> ):	118	Entalpía de vaporización ( $\Delta H_v$ ) (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	72.74
Radio atómico (Å)	.128	Radio covalente (Å)	1.17
Radio iónico (pm) (carga del ion)	96(+1), 72(+2)	Volumen atómico (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	7.09
Electronegatividad	1.9 (+1), 2.0 (+2)	Potencial de ionización (eV)	7.73 (+1) 20.29(+2)
Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1} m^{-1}$ )	60.7 10 <sup>6</sup>	Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , a 25°C)	401
Resistividad eléctrica ( $\Omega cm^{-1}$ a 0°C)	1.6 10 <sup>-6</sup>	Resistencia a la tracción (Mpa)	200
Calor específico (J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	385	Limite elástico (Mpa)	69
Modulo de elasticidad (PSI)	16 10 <sup>6</sup>	Fuerza electromotriz térmica contra el platino (mV)	+ 0.76

El cobre ocupa el 25 lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre (con un 6x10<sup>-3</sup>% en peso). Algunas veces se presenta nativo. Las menas más importantes son los sulfuros, óxidos y carbonatos, tales como: calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), cuprita (Cu<sub>2</sub>O), malaquita (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>), azurita (Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), bornita (Cu<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>), atacamita [CuCl<sub>2</sub>.3Cu(OH)<sub>2</sub>], brochantita [Cu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>], calcantita [CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O], enargita [Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>], tetraedrita [(Cu<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Fe,Zn,Hg)<sub>3</sub>(Sb,As,Bi)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>], cubanita (Fe<sub>2</sub>CuS<sub>3</sub>), covelina (CuS), calcosina (Cu<sub>2</sub>S). El hierro y el aluminio lo desalojan fácilmente de sus soluciones, por estar antes que el en la serie electroquímica; el fenómeno se llama cementación. <sup>[10]</sup>.

La metalurgia del cobre usa como menas principales los sulfuros dobles de cobre y hierro (calcopirita y bornita). Los pasos que se efectúan en el proceso son:

- Concentración. Los minerales son concentrados a fin de eliminar la ganga (residuos de hierro).
- Tostación y sinterizado. Aquí se obtiene el mineral en trozos de tamaño adecuado.
- Fundición en hornos. En estos hornos se consigue un producto intermedio, llamado mate o mata de cobre (conteniendo: cobre, hierro y azufre).
- Convertidor. El mate fundido procedente de los hornos pasa al convertidor, donde es batido con aire comprimido, quemándose el hierro y el azufre, quedando el cobre (cobre blister o cobre ampollado).

- **Refinación electrolítica.** El cobre blister debe sufrir una refinación, haciéndose en cubas electrolíticas. Donde se funde el blister y se moldean ánodos de cobre que se introducen en las celdas, en un baño de solución ácida. Al pasar una corriente eléctrica, el ánodo se disuelve y en el cátodo se deposita el cobre. Al final del proceso se obtiene cobre electrolítico de gran pureza que se funde en forma de barras. En las celdas electrolíticas quedan como residuos unos lodos que contienen una fuerte cantidad de oro y plata (asociadas con el cobre), los que se someten a fundición y afinación para recuperarlos.

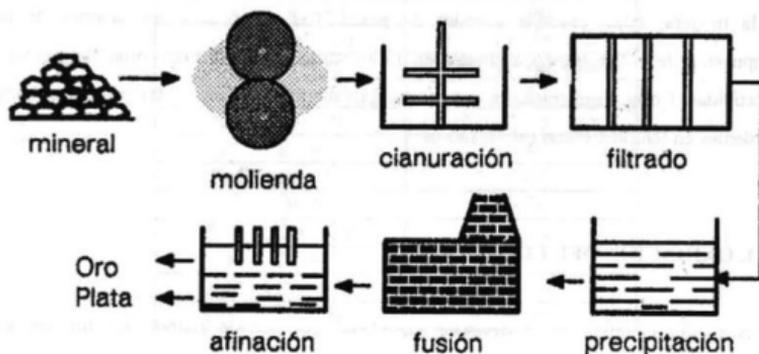


Fig. 2. Diagrama de la metalurgia del cobre. <sup>[10]</sup>

Después de hierro, el cobre es el metal mas utilizado debido a su excelente conductividad (solo superada por la plata); el uso mas extendido se da en la industria eléctrica. Su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro, desde 0.025 mm en adelante. A lo largo de la historia, se ha utilizado para acuñar monedas, confeccionar utensilios domésticos (ollas, cazuelas, etc); además de objetos ornamentales tales como jarrones y diversas artesanías.

También se utiliza para la fabricación de alecciones, tales como: latones (Cu 84%, Zn 10%, Sn 3%, Pb 3%); bronces (Cu 89%, Sn 10%, Zn 0.5%, Pb 0.5%). Así como tipos de aleaciones de color blanco, como: cuproníquel, plata alemana, alpaca. Y como aleante para la plata y el oro.

Los compuestos de cobre (II) son estables. Algunas soluciones de cobre tienen la propiedad de disolver la celulosa, por lo que se usan grandes cantidades en la fabricación de rayón.

También se emplea en muchos pigmentos, en insecticidas como el verde de Schweinfurt, o en fungicidas como la mezcla de Burdeos, aunque para estos fines está siendo sustituido ampliamente por productos orgánicos sintéticos.

De los cientos de compuestos de cobre, sólo unos cuantos son fabricados de manera industrial en gran escala. El más importante es el sulfato de cobre (II) pentahidratado o azul de vitriolo,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Otros incluyen la mezcla de Burdeos,  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuSO}_4$ ; verde de París, un complejo de metaarsenito y acetato de cobre; cianuro cuproso,  $\text{CuCN}$ ; óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; cloruro cúprico,  $\text{CuCl}_2$ ; óxido cúprico,  $\text{CuO}$ ; carbonato básico cúprico; naftenato de cobre, el agente más ampliamente utilizado en la prevención de la putrefacción de la madera, telas, cuerdas y redes de pesca. Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre las encontramos en la agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas. Como pigmentos, en soluciones galvanoplásticas, en celdas primarias, como mordentes en teñido y como catalizadores.

### 2.1.1. OXIDACIÓN DEL COBRE.

La corrosión metálica es el desgaste superficial que sucede cuando los metales son expuestos a ambientes reactivos. A temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , existe una reactividad significativa de la mayoría de los metales en aire seco y la rapidez y magnitud de la reacción aumentan gradualmente conforme se incrementa la temperatura. El grado de desgaste depende principalmente de las propiedades de conducción iónica del producto de corrosión, en el caso en que este presente como una capa sólida; y por la resistencia mecánica y adherencia al metal subyacente.

A temperaturas en que el agua es líquida, la corrosión que predomina es del tipo electroquímico, el desgaste metálico se produce por disolución anódica. A temperatura ambiente, este tipo de corrosión está determinada por diferentes factores, siendo el primordial la naturaleza (agresividad y concentración) de cualquiera de los reactivos oxidantes que estén presentes.

A diferencia de la corrosión a temperatura elevada, la rapidez de la corrosión electroquímica no está determinada por las propiedades conductoras de las capas superficiales formadas, sino también por factores cinéticos, tal como reacciones de transferencia de electrones, la cual ocurre muy lentamente a bajas temperaturas.

El cobre esta debajo del hidrógeno en la serie electroquímica y por lo tanto no reacciona con los ácidos a menos que sean sustancias oxidantes. Este reacciona rápidamente con el ácido nítrico, formándose óxidos de nitrógeno.

**Tabla 2. Serie electroquímica.** <sup>[16]</sup>

<b>Reacción en equilibrio</b>	<b>E<sub>H</sub> (volts)</b>
$Au^{2+} + 2e^{-} = Au$	+ 1.7
$1/2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = H_2O$	+ 1.23
$Pt^{2+} + 2e^{-} = Pt$	+ 1.20
$Hg^{2+} + 2e^{-} = Hg$	+ 0.85
$Ag^{+} + e^{-} = Ag$	+ 0.80
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$	+ 0.34
$2H^{+} + e^{-} = H$	+ 0.00 por definición
$Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb$	- 0.13
$Ni^{2+} + 2e^{-} = Ni$	- 0.25
$Cd^{2+} + 2e^{-} = Cd$	- 0.40
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	- 0.44
$Cr^{3+} + 3e^{-} = Cr$	- 0.70
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$	- 0.76
$Ti^{2+} + 2e^{-} = Ti$	- 1.63
$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$	- 1.66
$Mg^{2+} + 2e^{-} = Mg$	- 2.38

El cobre, comparativamente inactivo, se corroe lentamente con el agua y el aire en presencia de ácidos débiles como la disolución de dióxido de carbono en agua (que posee propiedades ácidas), produciendo carbonato de cobre básico; a la intemperie es oxidado por el aire húmedo, transformado primero en hidróxido y después en carbonatos que constituye la capa verdosa y porosa que cubre a los objetos de este metal.

Los productos de corrosión verdes, conocidos como cardenillo o pátina, aparecen en aleaciones de cobre como el bronce y el latón, o en el cobre puro, y se aprecian con frecuencia en estatuas y techos ornamentales.

En la figura siguiente se esquematiza la cinética que presenta una placa de cobre observando las reacciones anódicas y catódicas propias de este proceso.

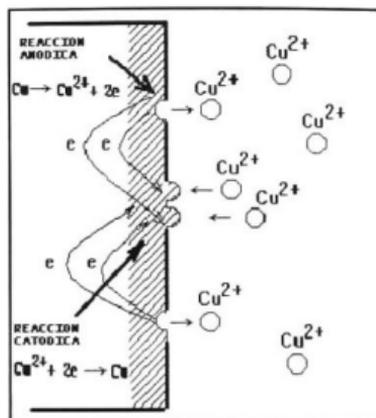


Fig. 3 Cinética electroquímica en el cobre<sup>[16]</sup>.

## 2.2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA SÍLICE ( $\text{SiO}_2$ ).

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, después del oxígeno. A diferencia del carbono, se encuentra siempre combinado, de forma casi exclusiva, con el oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice),  $\text{SiO}_2$ , o de silicatos, constituyendo el 75% en peso de la corteza terrestre. Al silicio le es más ventajoso termodinámicamente formar cuatro enlaces de tipo  $\sigma$  con el oxígeno. Por ello el  $\text{SiO}_2$  forma redes tridimensionales (enlaces covalentes sencillos extendidos) dando lugar a un compuesto con un alto punto de fusión ( $1660^\circ\text{C}$ ) y ebullición ( $2000^\circ\text{C}$ ). La extraordinaria fuerza del enlace Si-O se debe en parte a la posibilidad que tiene el silicio de reforzarlo mediante interacciones del tipo  $d\pi-p\pi$ ., (EE (Si-O) =  $452 \text{ kJmol}^{-1}$ )

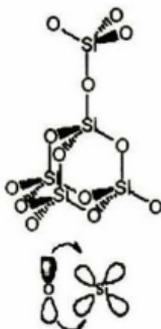


Fig. 4. Arreglo del  $\text{SiO}_2$

Podemos encontrar la sílice en forma amorfa en la que no hay orden a larga distancia y que se utiliza para la construcción de muchos aparatos de laboratorio debido a su inercia química. Es inerte a ataques químicos excepto por el flúor, el HF y álcalis concentrados.

El  $\text{SiO}_2$  cristalino es polimórfico. Se han descrito más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes. Las principales son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita. Cada una de ellas adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas.

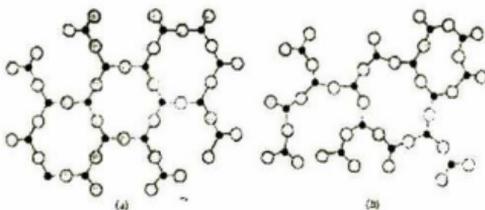


Fig. 5. a)  $\text{SiO}_2$  en fases cristalina y b) en estado amorfo, representación bidimensional de estas fase.

A  $575^\circ\text{C}$  cuarzo- $\alpha$  sufre una transformación a cuarzo- $\beta$ . Esta transformación esta considerada como una expansión en la que tan solo, la red cristalina sufre un estirado entre ligaduras de los átomos de la red. Si el material sigue siendo calentado se observa otro cambio a  $870^\circ\text{C}$  y este pasa a cristobalita el cual muestra una estructura cúbica a altas temperaturas. En estas transformaciones no se observa ninguna pérdida de átomos de silicio u oxígeno, simplemente una reorientación. Después de esta transformación de cuarzo a

cristobalita, existe otra conversión y esta es tridimita, se sabe que para que exista esta transformación tiene que existir un rompimiento de las ligaduras de Si-O-Si seguido de un acomodado de tetraedro de  $\text{SiO}_4$ . Esta ultima conversión es mas lenta que los otros, tal como cuarzo  $\alpha$ - $\beta$  en cual requiere de pequeñas alteraciones por la presencia de mezclas mineralizantes tal como 1.5%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 1.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la que a  $1400^\circ\text{C}$  promueve la transformación en un lapso de 2 hr, mientras que en la ausencia de la mezcla, dicha transformación ocurre en 2 hr a  $1550^\circ\text{C}$ . Se ha observado que si la cristobalita- $\beta$  es mantenida por una cantidad de tiempo apreciable en el rango de temperatura de  $870$ - $1470^\circ\text{C}$ , este material tiende a cambiar a tridimita. <sup>[11]</sup>

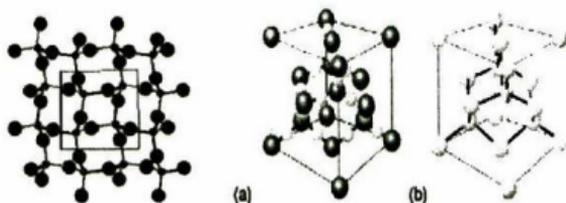
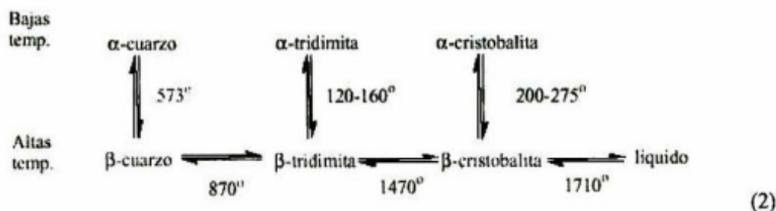


Fig. 6. Estructura de la  $\alpha$ -cristobalita (a) mostrando la red tipo diamante (b) de átomos de Si entre los cuales se insertan átomos de O.

La forma más frecuente e importante es el cuarzo. El cuarzo puro es duro y transparente, funde a  $1705^\circ\text{C}$ . El cuarzo es un material piezoeléctrico. Los cristales de cuarzo aparecen a menudo coloreados por la inclusión de trazas de otros elementos: amatista, onyx, jaspe, etc. También puede aparecer en forma a morfa: ágata y ópalo. Su estructura es un poco más compleja que la de la cristobalita. En ella los tetraedros  $\text{SiO}_4$ , que comparten vértices, forman una sucesión helicoidal que puede girar a derecha o a izquierda, por lo que es ópticamente activo (gira el plano de la luz polarizada). Las formas de alta y baja

temperatura tienen ángulos SiOSi ligeramente distintos ( $144^\circ$  para el  $\alpha$ -cuarzo y  $155^\circ$  para el  $\beta$ -cuarzo) y ambas formas son piezoeléctricas.

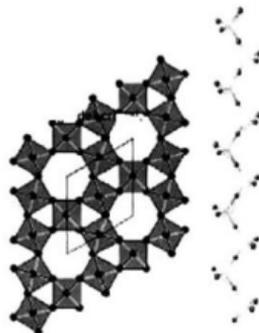
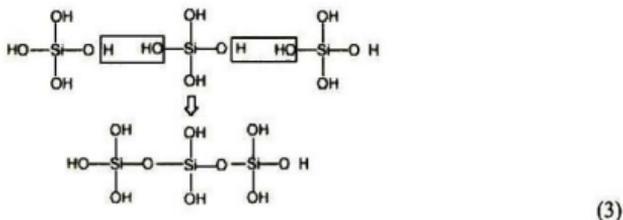


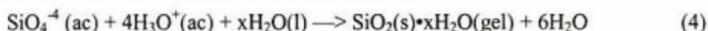
Fig. 7. Esquema del  $\beta$ -cuarzo.

El sistema  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es extremadamente complejo y da lugar a numerosas fases y estructuras tanto cristalinas como amorfas. Por fusión del cuarzo finamente pulverizado con carbonato sódico, potásico o hidróxido sódico, se obtienen silicatos alcalinos solubles en agua. Contienen junto a los iones ortosilicato  $\text{SiO}_4^{4-}$ , los iones  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  y otros. Cuando se acidifica una de estas disoluciones de silicatos alcalinos, se solidifica al cabo de algún tiempo para formar una mezcla densa denominada "jalea". Las moléculas de ácido formadas a partir de los grupos  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , etc, por aceptación de protones, se condensan en los ácidos polisilícicos que se estructura en cadenas o redes.



Por tanto, por deshidratación sucesiva del  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se pueden obtener por tanto diversas especies  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ácido ortosilícico,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (ácido disilícico,  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ácido metasilícico,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ),  $\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (ácido metadisilícico,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) etc. El más importante de estos es el ácido ortosilícico. A  $\text{pH} > 3$  condensa rápidamente con

eliminación de moléculas de agua, formando varios ácidos polisilícicos con enlaces -Si-O-Si- y otros terminales -Si-O-H. El número de estos últimos disminuye conforme pasa el tiempo. La reacción de polimerización lleva primero a la formación de partículas muy grandes que forman una dispersión coloidal (sol de sílice) y por la eliminación de moléculas de agua a la formación de un gel (gel de sílice). Este gel es una forma amorfa de  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  muy porosa de la que es posible eliminar el agua que contiene. Cuando una disolución de ortosilicato sódico se acidifica, en vez de obtener de nuevo el ácido ortosilícico, se obtiene el precipitado de gel de sílice:

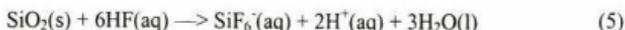


Una vez seca, el gel de sílice obtenido tiene una gran superficie específica ( $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lo cual la hace útil para los siguientes usos:

- Agente desecante habitual. En paquetes dentro de ciertos aparatos electrónicos o incluso en los viales de algunas medicinas. Es reutilizable tras eliminar el agua por calentamiento suave. Si añadimos un indicador interno como el  $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$  puede servir como higrómetro. En condiciones anhidras este complejo es rosa pero su forma hidratada  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  es azul.
- Soporte de catalizadores. Debido a su gran superficie activa.
- Adsorbente cromatográfico.
- Antiapelmazante en productos alimenticios en polvo (cacao,  $\text{NaHCO}_3$ , azúcar molido y especias).
- Para dar aspecto mate a lacas y barnices, así como a los plásticos vinílicos y a las fibras sintéticas.

Una forma natural de gel de sílice es la tierra de diatomeas (algas microscópicas con caparazón de  $\text{SiO}_2$ ), utilizadas para la fabricación de dinamita.

En cualquiera de sus formas cristalográficas el  $\text{SiO}_2$ , es muy poco reactivo. Es un óxido ácido y no reacciona con los ácidos. Sólo reacciona con el HF en una reacción que se utiliza a nivel práctico para dibujar sobre el vidrio:



Por ser un óxido ácido reacciona con bases aunque de forma lenta (por eso las disoluciones de NaOH no se deben guardar en botellas de vidrio). Reacciona mucho más rápidamente con el hidróxido sódico fundido formando silicatos



Reacciona también con el F<sub>2</sub>:



El vidrio se define como un material no cristalino (amorfo) en los que los átomos se encuentran empaquetados entre sí de forma que no existe orden de largo alcance. Cuando la sílice sólida se calienta por encima de su punto de fusión (aprox. 1700°C), muchos de sus enlaces Si-O se rompen. Después de enfriarse, los enlaces comienzan a formarse de nuevo, pero incluso a temperaturas significativamente por debajo de su punto de fusión, el estado cristalino no se puede restablecer con facilidad. En su lugar se forma un vidrio subenfriado, es decir es un estado homogéneo no cristalino parecido al de aquellos líquidos cuya viscosidad es tan elevada que permanecen rígidos durante largos periodos de tiempo. Al no existir orden a largo alcance la luz no se refleja sino que pasa a su través por lo que son materiales transparentes.

La facilidad para formar vidrio a partir de sílice y silicatos se favorece por la capacidad del sistema de enlaces -Si-O-Si- para mantener, una estructura desordenada. Cada silicio mantiene un entorno tetraédrico de oxígenos pero los ángulos entre los tetraedros pueden variar en un intervalo considerable. Su estructura consiste en redes irregulares de -Si-O-Si- variables en cuanto a su tamaño y con una estructura desordenada. El vidrio consistente en SiO<sub>2</sub> amorfo puro es un material muy apreciado como material óptico debido a que es transparente a la luz visible y UV y su bajo coeficiente de dilatación térmico. Con sílice de extrema pureza (exento de metales y de materiales con H), también se pueden fabricar fibra óptica. Estas se utilizan en la actualidad como portadoras de láseres o señales de teléfono digitalizadas etc.

### 2.3. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL ACIDO ACRÍLICO (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>).

El ácido acrílico es un líquido incoloro que desprende un olor característico (acreirritante) a temperatura y presión ambiente. Su umbral de olor es bajo (0,20-3,14 mg/m<sup>3</sup>).

Con formula H<sub>2</sub>C=CHCOOH (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), peso fórmula de 72.06 y densidad de 1.0511 g/cm<sup>3</sup> a 20°C. Con nombres alternos: ácido 2-propenoico/ ácido etilencarboxílico/ ácido acroleico. N° CAS: 79-10-7.r

**Tabla 3. Algunas propiedades del ácido acrílico.** <sup>[9]</sup>

Presión de vapor (KPa a 20°C)	413	Densidad relativa de vapor (aire = 1):	2.5
Punto de ebullición (°C)	141	Punto de fusión (°C)	14
Referencia de Beilstein	2,397	Punto de destello	54
Índice de refracción (línea de sodio a 589.6mm) a 20 °C	1.4224	Viscosidad (mN s m <sup>-2</sup> )	1.3
Entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) (Kcal.mol <sup>-1</sup> ), l	-80.36	Entalpía de vaporización ( $\Delta H_v$ ) (Kcal.mol <sup>-1</sup> ),	11.21
Calor específico (Cp) (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> , a 400 K)	22.94	Entalpía de sublimación ( $\Delta H_s$ ) (Kcal.mol <sup>-1</sup> , a 25°C)	12.98

Es miscible en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos (etanol, éter etílico, acetona, benceno, entre otros). Este ácido está disponible en el comercio en dos calidades: técnica y glacial. Se polimeriza fácilmente si se expone al calor, a la luz o a metales; así como con agentes oxidantes tales como peróxidos u otros activadores (ácidos, sales de hierro) con peligro de incendio y explosión. Por esto, los productos comerciales contienen un inhibidor de la polimerización. Se ha notificado la presencia natural de ácido acrílico en algas marinas, y se le ha encontrado en el líquido ruminal de las ovejas.

Principalmente se utiliza como materia prima en la producción de ésteres acrílicos, como monómero para ácidos y sales poliacrílicos, y como comonómero con acrilamida para polímeros que sirven de agentes de floculación, con etileno para polímeros de resina intercambiadora de iones, con éster metílico para polímeros y con ácido itacónico para otros copolímeros. Por ser miscible en agua, no cabe prever que el ácido acrílico se adsorba de manera significativa en el suelo o en los sedimentos. En el suelo, las

el agua; descargado en grandes cantidades en una masa de agua, puede agotar el oxígeno. Se ha demostrado que la degradación se produce en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. No se dispone de datos cuantitativos sobre niveles de ácido acrílico en el aire ambiente, el agua potable o el suelo. Sin embargo, se sabe que el ácido acrílico está presente en los efluentes de su producción por oxidación del propileno. La población residente en las cercanías de fábricas productoras de ácido acrílico o de sus ésteres o polímeros puede estar expuesta al ácido acrílico en el aire ambiente. Una posible fuente de exposición interna puede ser el metabolismo de los ésteres del ácido acrílico absorbidos. La inhalación y el contacto con la piel son importantes vías de exposición ocupacional. Los residuos de ácido acrílico en el aire y en otros medios pueden cuantificarse mediante técnicas de cromatografía de gases, cromatografía líquida de alta resolución y polarografía. Los límites de detección de esos métodos son de 14 ppm en el aire y 1 ppm en otros medios. Independientemente de la vía de exposición, el ácido acrílico se absorbe y metaboliza con rapidez. Se metaboliza ampliamente, sobre todo en ácido 3-hidroxipropiónico,  $\text{CO}_2$  y ácido mercaptúrico, que se eliminan en el aire expirado y por la orina. Debido a su rápido metabolismo y eliminación, la semivida del ácido acrílico es breve (minutos), por lo que no tiene potencial de bioacumulación. Aunque se ha notificado una amplia gama de valores de  $\text{DL}_{50}$ , la mayor parte de los datos indica que el ácido acrílico tiene una toxicidad aguda de baja a moderada por vía oral, y moderada por inhalación o por vía cutánea. El ácido acrílico es corrosivo o irritante para la piel y los ojos. No se sabe con certeza a qué concentración no es irritante. También irrita fuertemente las vías respiratorias. En cuanto a la sensibilización de la piel al ácido acrílico, se han notificado resultados positivos y negativos, pero es posible que los positivos se deban a una impureza. Los estudios de reproducción disponibles indican que el ácido acrílico no es teratogénico, ni tiene efecto alguno en la reproducción. En las pruebas de genotoxicidad *in vitro* se han obtenido resultados tanto positivos como negativos. Los datos disponibles no indican que el ácido acrílico sea carcinógeno, pero esos datos son insuficientes para concluir que no existe ningún riesgo de carcinogenicidad. Puesto que la toxicidad del ácido acrílico afecta al lugar en que se produce el contacto, se recomiendan valores de orientación distintos para la exposición oral y por inhalación. Para la población general se proponen valores de orientación de 9,9 mg/litro para el agua potable y de  $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el aire ambiente.

## 2.4. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL AGENTE TENSO ACTIVO TX.

Para mejorar la adherencia del sustrato con la solución se ha venido utilizado el agente tenso activo Triton®-X 100 surfactante no iónico (TX). Que presenta como fórmula molecular:  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  donde el medio número de unidades de óxido de etileno por la molécula está alrededor de 9 o 10, y nombres alternos: etoxilato fenol octílico, polioxietilén octil fenil éter. Contiene una apariencia líquida, así como soluble en alcohol de isopropil de etilo, el tolueno, el xilano y la mayoría trató con cloro los solventes.

Contiene un pH de 6.0 a 8.0 en una solución acuosa al 5%. El surfactante no iónico Tritón-X 100 tiene diversas aplicaciones en diferentes disciplinas. Como agente humectante, en microscopía y laboratorio de histología en la limpieza de navajas de diamante utilizando soluciones diluidas.

En la industria electrónica, se usa como un agente humectante en obleas para reforzar y acelerar ciertos procedimientos y funcionamientos. El Tritón X-100 deja una película delgada en la superficie de la oblea que puede quitarse usando normas estándar de resistencia al despojamiento, o bien, SPI Plasma Prep II plasma etcher que usa oxígeno grave. En la vida científica, se utiliza generalmente como una ayuda para la disolución de proteasa en agua; sin embargo debe usarse a la concentración más baja posible con el fin de no contaminar el espécimen. También es normalmente usado en algunas formulaciones para polimerizaciones en emulsión. Como es un surfactante no iónico, puede usarse además como un detergente 100% "activo" y biodegradable en su forma líquida. Dentro de sus múltiples aplicaciones se usa generalmente como agente humectante, emulsificante y en algunos casos como detergente pasivo.

### 3. MARCO TEORICO.

#### 3.1.PROCESO SOL GEL.

El proceso sol gel comprende una serie de etapas durante las que se forma un gel después de un cierto periodo de tiempo llamado tiempo de gelación (tg). El proceso sol-gel usa precursores orgánicos o metalorgánicos y solventes orgánicos o acuosos. Los precursores son hidrolizados y polymerizados en forma de polímeros inorgánicos con enlaces tipo M-O-M.

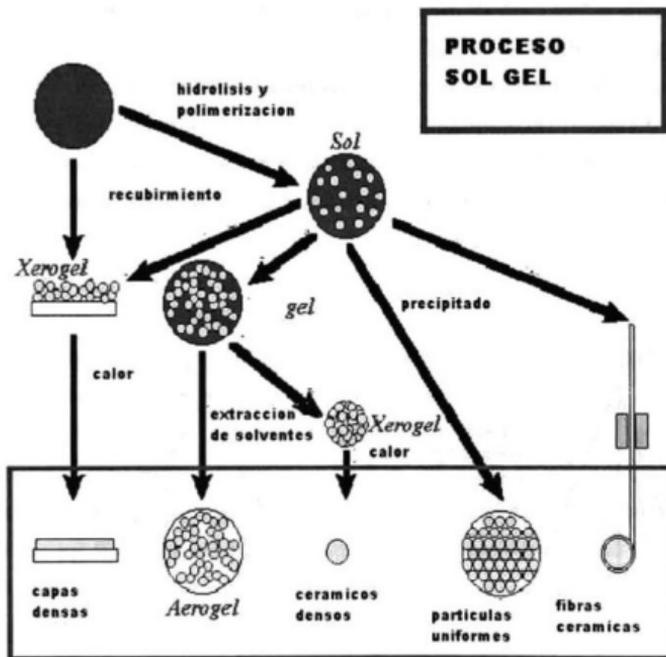


Fig.8. Proceso sol gel. <sup>[13]</sup>

Dentro de los compuestos metalorgánicos (conocidos como alcóxidos de un metal), el más utilizado para la obtención de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  es el ortosilicato de tetraetilo, (conocido como TEOs [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ]). Este compuesto reacciona muy lentamente con el agua utilizada en el proceso, de modo que se puede controlar la velocidad de la reacción en

la producción del óxido. Además del TEOS y el agua se utiliza etanol ( $C_2H_5OH$ ) u otro solvente orgánico que sirva como solvente mutuo entre el TEOS y el agua, debido a que estos 2 últimos reactivos son inmiscibles. En el proceso deben utilizarse también catalizadores para retardar o acelerar las reacciones. Las relaciones molares entre los diversos componentes del proceso se seleccionan de acuerdo al producto que se desee obtener a partir de un diagrama ternario. En la Fig. 9 se muestra el diagrama ternario para el sistema TEOS-etanol- agua en el que se muestran tres líneas trazadas a partir del vértice del etanol al binario de agua: TEOS. A lo largo de esta línea se muestra la relación molar etanol: TEOS es 4:1 que es en la que se trabaja para la obtención de recubrimientos. Experimentalmente se ha encontrado que los puntos de intersección de las líneas constantes del agua: TEOS con la del etanol: TEOS corresponden a las composiciones con las cuales se pueden obtener películas delgadas. Para el presente trabajo a partir del diagrama, se tomó la razón molar del etanol: TEOS constante igual a 4 y se definieron 2 puntos con diferentes razones molares de agua/TEOS: el punto 1 con relación molar de 4:1 y el punto 4 con relación de 11.67:1. Este último punto no se utilizó por la poca adherencia de los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos acabado espejo.

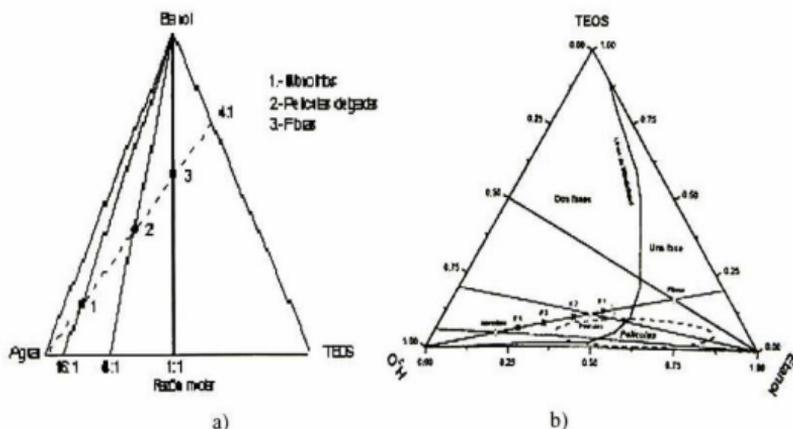


Fig. 9. a) Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua, donde se muestran las composiciones para la formación de películas delgadas, fibras y monolitos. b) Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua,

El proceso sol gel involucra una reacción de hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio. En el caso de los alcóxidos de silicio, los cuales son el interés del presente trabajo, el estado de oxidación +4 es el más importante del silicio en los sistemas que ocurren naturalmente, y el número de coordinación, N, más frecuente es 4, el silicio también es más electropositivo que los metales de transición. Estos factores dan como resultado que la cinética de hidrólisis y condensación sea mucho más lenta que la que se observa para los metales de transición.

El silicio se hidroliza aún pH moderadamente ácido, como se puede esperar de su pequeño radio iónico (0.42 Å), y el ácido silícico, Si(OH)<sub>4</sub>, es la especie mononuclear predominante en solución a un pH abajo de 7. Arriba de pH 7, la hidrólisis adicional produce especies aniónicas de acuerdo a la siguiente ecuación:

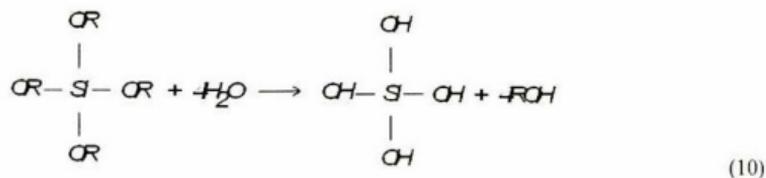


Donde Si(OH)<sub>3</sub> es la especie mononuclear predominante arriba de pH 7. Puesto que esta especie es un ácido débil, la especie SiO<sub>2</sub>(OH)<sup>-2</sup> se observa en cantidades apreciables solamente arriba de pH 12

Los grupos alcóxidos (OR) electronegativos, hacen que el átomo metálico sea altamente prótico para el ataque nucleofílico.<sup>[12]</sup> Los alcóxidos metálicos son por tanto extremadamente reactivos en agua, conduciendo a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos. La reacción total puede escribirse como sigue:

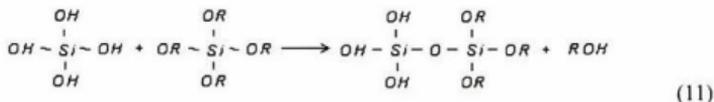


Donde M es un metal (Si, Ti, Zr, etc.) y R un radical alquil, esta reacción es mucho más compleja de lo que parece. Los procesos químicos que están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de los alcóxidos metálicos son: la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis del alcóxido ocurre de la adición de una solución de agua/alcohol, resultando en la formación de un grupo hidroxilo reactivo, MOH, mejor conocido como grupo silanol, donde M es el Si.<sup>[13]</sup> La reacción es la siguiente:



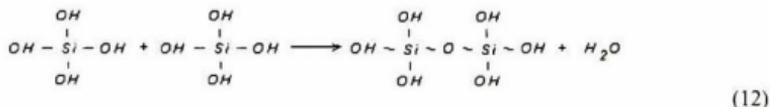
La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos silanol son generados. Dependiendo de las condiciones experimentales, existen dos mecanismos que tienen que ser considerados:

- Condensación con regeneración de una molécula de alcohol. Esta reacción se lleva a cabo entre un grupo silanol ya formado y un grupo alcoxi del precursor, regenerando una molécula de alcohol de acuerdo a la siguiente reacción:



La termodinámica y la cinética de esta reacción son gobernados por los mismos parámetros que la hidrólisis.

- Condensación entre dos grupos silanol. Esta reacción se lleva a cabo por un mecanismo parecido al anterior con la formación de una molécula de agua, de acuerdo a la siguiente reacción:



Las reacciones de hidrólisis y condensación están involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente las condiciones experimentales las cuales están relacionadas con los parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y de los grupos alquílicos, estructura de los precursores moleculares) y externos (relación agua/alcóxido, catalizador, concentración, solvente, temperatura).

Un pH comprendido entre 2-7 favorece un esquema de polimerización que da como resultado la producción de polímeros lineales; con un pH > 7 resulta la formación de partículas de gran tamaño. En la Fig. 10 se muestra de manera esquemática dicho comportamiento.

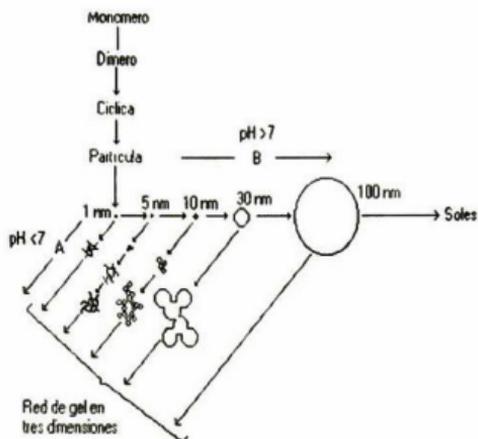


Fig.10. Polimerización de sílice.

La inmersión es una forma muy utilizada para recubrimientos realizados mediante el proceso sol gel. Consta de un simple contacto con el sustrato a recubrir, que permite a las propiedades de la solución controlar la deposición. El sustrato se hace descender hacia un recipiente que contiene al recubrimiento en solución. Apareciendo un menisco al contacto del líquido y el sustrato. Conforme se retira el sustrato a recubrir, se genera una película continua en él. El proceso se puede dividir para su comportamiento en cinco etapas: <sup>[14]</sup>

1. Inmersión
2. extracción
3. Deposición y escurrimiento
4. evaporación
5. escurrimiento (Secado)

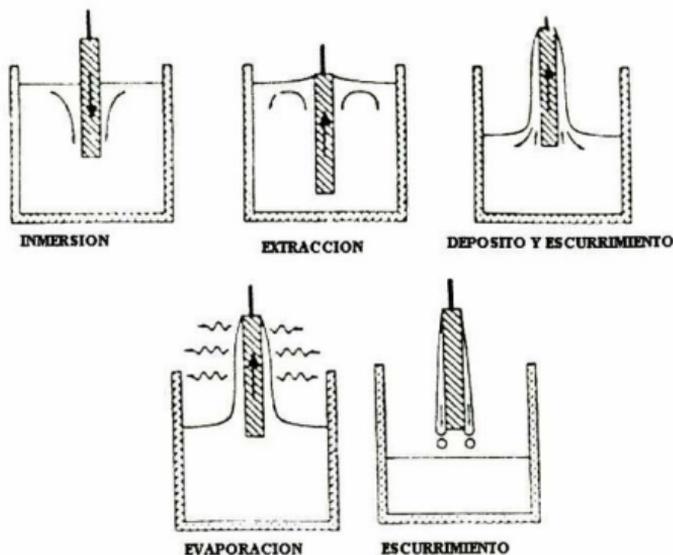


Fig.11. Etapas del proceso de recubrimiento por inmersión.

Si se trabaja con solventes volátiles (por ejemplo etanol) la evaporación normalmente acompaña las etapas de extracción, depósito y escurrimiento.

### 3.2. CORROSION.

Se entiende por corrosión a la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Mientras que la corrosión química simple requiere solo del metal y del oxígeno para que la reacción pueda ocurrir, la corrosión electroquímica es más compleja.

Cada metal tiene un potencial eléctrico particular determinado por su estructura atómica, que le da una tendencia a atraer o perder electrones. Es por el flujo de estos electrones que se atraen en un metal y se pierden en otro por lo que se genera una corriente eléctrica. Este potencial se expresa en voltaje. La tabla de la serie galvánica de los metales ordenados en tendencia creciente para perder electrones es una manera rápida de predecir como dos metales actuarán recíprocamente y quién de ellos ganará o perderá electrones. Los metales

ordenados en lo mas alto de la serie galvánica se llaman "nobles" o negativos (-) y siempre están dispuestos a ganar electrones en contraposición con los más bajos o "bases" positivos (+) de la escala, que tienden a perder electrones. Cuando un metal pierde electrones se corroe y disminuye su masa. El potencial eléctrico de cada metal y su lugar en la tabla galvánica puede variar dependiendo de la composición exacta de la aleación que contenga el metal y del ambiente en el que está expuesto. Aún cuando una corriente eléctrica fluye bajo variadas condiciones, fluirá mucho mejor a través de un electrolito. Un electrolito es una solución de agua y sales diferentes que contienen iones que son átomos o moléculas que poseen una carga eléctrica para captar los electrones libres y así permitir dicho flujo en forma continuada desde el ánodo al cátodo.

Los metales más "nobles" (el oro y el platino), son los menos "activos" A estos metales se les refiere como metales relativamente catódicos. En cambio los metales "bases" (aluminio y cobre), son más "activos" se les conoce como metales que son relativamente anódicos. <sup>[15]</sup>

**Tabla 4. Serie galvánica para agua de mar.**

Extremo noble	oro
	acero inoxidable (pasivo)
	níquel (pasivo)
	cobre
	bronce al aluminio
	níquel (activo)
	latón naval
	estaño
	acero inoxidable (activo)
	hierro forjado
Extremo base	cinc
	magnesio

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión. Así pues tenemos:

- **Ánodo.** Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (proceso de corrosión). En este proceso hay una pérdida o liberación de

electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción:



- **Cátodo.** Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.



Siendo M un metal de valencia n,  $M^{n+}$  su forma iónica y e el número de electrones cedidos, figura siguiente.

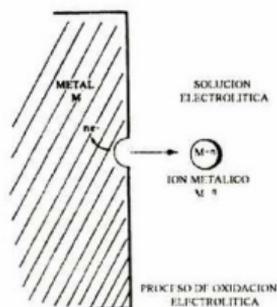


Fig. 12. Proceso de corrosión.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción. La frontera entre un metal y un electrolito recibe el nombre de interfase y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En la interfase (o doble capa electroquímica) se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las fases (metal y electrolito) que limita, pero es eléctricamente neutra. Vista la interfase como la porción de una celda galvánica, es la zona comprendida entre la superficie del electrodo metálico y la disolución electrolítica o electrolito. La diferencia de potencial en una interfase es la que existe entre los potenciales de la fase metálica y de la fase disolución.

A la reacción química heterogénea que ocurre en la interfase metal/disolución, con la consecuente transferencia electrónica con producción neta de corriente, se le denomina proceso electrodródico.

La interfase entre un metal y su disolución podría ser visualizada como una línea con un exceso de cargas negativas en la superficie de metal por la acumulación de la carga de los electrones y un número igual de cargas pero positivas en la disolución cuando está en contacto con el metal. Y aunque cada fase tiene un exceso de cargas, la interfase es eléctricamente neutra. La separación de cargas en la interfase metal/disolución resulta de un campo eléctrico en el espacio entre la capa cargada y la diferencia de potencial a través de los extremos y aunque la diferencia de potencial sea relativamente pequeña, la mínima distancia de separación de las capas cargadas produce un campo eléctrico intenso, que facilita el paso de los electrones en la interfase durante las reacciones de electrodo. Un pequeño cambio en el exceso de cargas en la interfase puede tener un significativo efecto en la diferencia de potencial y la velocidad del proceso de electrodo. En la disolución se forman tres zonas iónicas, esto es para compensar el exceso de cargas en el electrodo metálico <sup>[16]</sup>

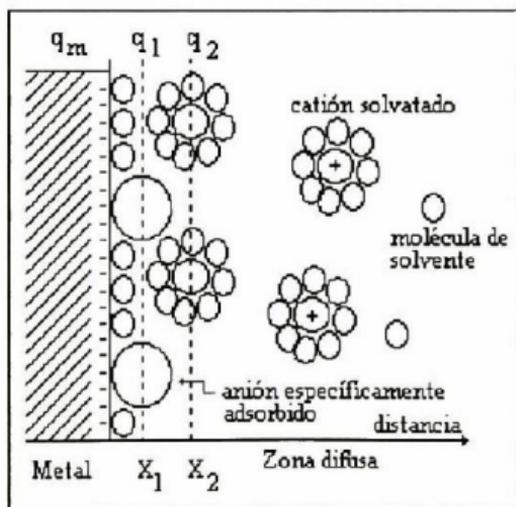


Fig. 13. Doble capa electroquímica.

Presentándose los siguientes aspectos:

1. Una capa de iones, que se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo metálico es el plano de la mayor aproximación, llamado plano interno de Helmholtz (IHP) ( $q_1$ ).
2. La siguiente capa, es donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Este plano pasa por los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica y es llamado plano externo de Helmholtz (OHP) ( $q_2$ ).
3. La otra capa contiene cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución y se le denomina zona difusa ( $q_d$ ).

La suma de cargas  $q$  de estas tres capas de la solución debe ser igual, pero de signo opuesto a la carga del electrodo metálico  $q_m$ . A la carga de la capa difusa se denomina  $q_d$ , mientras que la  $q_i$  es una densidad de carga adsorbida en la zona interna y colocada sobre la superficie metálica la cual es una densidad superficial expresada en  $\mu\text{coulomb/cm}^2$ . El IHP, contiene principalmente moléculas de disolvente, o sea moléculas de agua, que pueden ser desplazadas por iones (del siguiente plano) que no han sido bien solvatados y penetran al IHP como iones adsorbidos, mientras que los iones que están perfectamente solvatados, permanecen en el OHP. Los planos interno y externo de Helmholtz constituyen la capa compacta y son independientes de la concentración del soluto, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y su espesor varía con la concentración, ya que al aumentar la carga y la concentración del electrolito, disminuye el espesor de la interfase, mientras que un aumento de la temperatura y de la permitividad (constante dieléctrica) aumentará el espesor.

Las variables que pueden influir sobre la estructura de la interfase son:

- Concentración. Un aumento de la concentración iónica en la disolución favorece la formación de una estructura rígida (o de Helmholtz); si la concentración iónica disminuye la estructura será de tipo difuso.
- Carga o potencial. Si aumenta la  $q_m$  (carga del electrodo) o potencial, se originará con mayor facilidad una estructura de Helmholtz, debido a las interacciones entre la  $q_m$  y los iones de la disolución.
- Temperatura. Un aumento de la temperatura favorece la agitación térmica y por lo tanto la estructura difusa.

Se consideran dos tipos básicos de interfases:

- La interfase polarizable idealmente, es la que tiene un sistema que al aplicarle una corriente varía su potencial. No existe paso de cargas a través de ella, por lo cual no puede ser utilizado como sistema de referencia. Su resistencia de transferencia es muy grande y tiende a infinito, el caso ideal es  $R = \infty$ .
- La interfase no polarizable idealmente, es el sistema que al hacerle pasar una corriente no afectará su potencial, existe paso de cargas a través de ella, está en equilibrio termodinámico y puede ser empleada como sistema de referencia, tiene una resistencia de transferencia muy pequeña, el caso ideal es  $R = 0$ . Este tipo de interfase es la que tienen los electrodos de referencia.

La corriente que circula a través de una interfase polarizable idealmente es corriente capacitiva, es decir que al no aceptar pasó de corriente, las cargas se almacenan, constituyendo lo que es el condensador o doble capa.

La corrosión se puede clasificar de acuerdo a la apariencia del metal corroído, dentro de las más comunes están:

- Corrosión uniforme: Donde la corrosión química o electroquímica actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal
- Corrosión galvánica: Ocurre cuando metales diferentes se encuentran en contacto, ambos metales poseen potenciales eléctricos diferentes lo cual favorece la aparición de un metal como ánodo y otro como cátodo, a mayor diferencia de potencial el material con mas activo será el ánodo.
- Corrosión por picaduras: Aquí se producen hoyos o agujeros por agentes químicos.
- Corrosión intergranular: Es la que se encuentra localizada en los límites de grano, esto origina pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de los granos.
- Corrosión por esfuerzo: Se refiere a las tensiones internas luego de una deformación en frío.

También se debe de tener en cuenta que la humedad  $> 80\%$  aumenta la corrosión, con humedad  $< 40\%$  disminuye la corrosión y a temperatura cambiante con grandes diferencias aumenta la corrosión

Se puede inhibir la corrosión aislando el material del medio ambiente externo, mediante recubrimientos de diferentes tipos de materiales, los cuales se pueden dividir en las siguientes categorías:

- a.- Aceites y grasas.
- b.- Recubrimientos de conversión, incluyendo recubrimientos anodizados.
- c.- Vidrios y porcelanas vítreas.
- d.- Recubrimientos orgánicos, incluyendo pinturas y lacas.
- e.- Recubrimientos metálicos.

En la industria se utilizan principalmente 3 métodos de medición o evaluación de la corrosión:

- En el método electroquímico el potencial de corrosión es determinado o es mediante el cambio de resistencia causado por la formación de óxido o hidróxido sobre resistencias calibradas fabricadas del mismo material que el equipo involucrado.
- En el método gravimétrico se emplean testigos fabricados del mismo material del equipo que se desea evaluar. Estos testigos se colocan en el medio corrosivo que afectan al equipo y se extraen a intervalos predeterminados, pesándolos y evaluando el grado de oxidación experimentado.
- En el método químico el producto de corrosión (provocado por el medio corrosivo) se detecta analíticamente basándose generalmente en la cantidad del ion que entra en la solución, por ejemplo, hierro disuelto se detecta y cualquier aumento o disminución de ese elemento indicará consecuentemente un aumento o disminución de la corrosión.

### 3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La técnica de impedancia es una herramienta que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. El uso de la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, en la década de los '70, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes <sup>[16]</sup>

Un circuito eléctrico equivalente es una aproximación a elementos eléctricos de los componentes de la interfase, como se muestra en la figura siguiente. La R1 representa la resistencia del electrolito (Re); R2 es la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) y C1 es la doble capa compacta en los límites de las fases. La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por lo tanto, originen una menor caída de potencial. Si la corriente circula por R2, se dice que es un sistema resistivo y por lo tanto la interfase estará activa, es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando R2 adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso, se habla de una interfase pasiva, en consecuencia, de baja velocidad de corrosión.

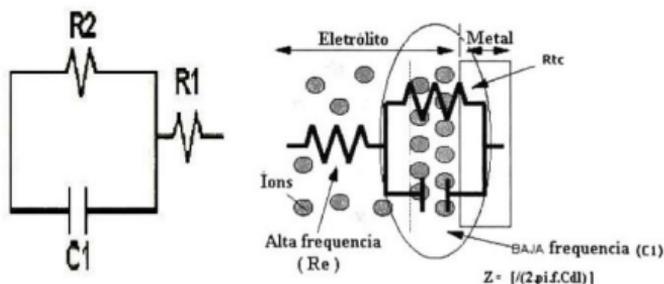


Fig.14. Circuito eléctrico equivalente de la interfase electrificada.

Se conoce como polarización de una interfase al cambio de potencial que experimenta inducido por un paso de corriente. Se llaman curvas de polarización a los gráficos obtenidos de algunos ensayos electroquímicos. La corriente alterna tiene como una ventaja

ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de KHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Retomando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores.

En el caso, más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (Cdl); el electrolito (zona difusa) a una resistencia al paso de corriente y a la resistencia a la transferencia de carga (Rtc) la resistencia característica de un metal (Fig. 15.).

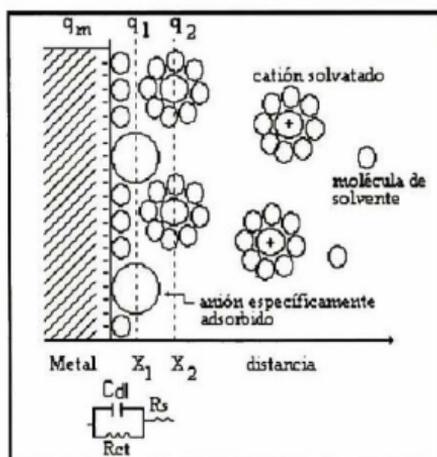


Fig. 15. Similitud de la interfase electrificada y un circuito eléctrico equivalente.

Es necesario para el análisis de un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia ( $Z$ ) es una oposición al paso de la señal eléctrica. La analogía con la corriente directa se da como un límite en el que la frecuencia es cero. <sup>[17]</sup>

Siguiendo la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (15)$$

En corriente alterna

$$Z = V(\omega) / I(\omega) \quad (16)$$

$Z$  es la impedancia del circuito,  $V(\omega)$  es el potencial como función de la frecuencia y la

$I(\omega)$  es la corriente como función de la frecuencia. Cuando se aplica una señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones:

$$V = V_{\max} \text{ sen } \omega t \quad (17)$$

$$I = I_{\max} \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (18)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias. Cuando se aplica un voltaje, la señal circula a través de la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) y del capacitor  $C_{dl}$ , y se registra la  $R_{tc}$ . El ángulo de fase toma valores cercanos a cero e indica que la  $Z$  (impedancia) medida corresponde a una resistencia; al disminuir la frecuencia, el capacitor tarda más en permitir el flujo de corriente y tendrá una caída de potencial. Si esa caída de potencial es menor que la  $R_{tc}$  (resistencia a la transferencia de carga), la corriente circulará por el capacitor iniciándose un decremento en el ángulo de la fase. Al continuar disminuyendo la frecuencia, la pérdida de potencial será mayor en el capacitor y llegará el momento en que compita con la  $R_{tc}$ ; a estos valores de frecuencia, el ángulo de fase alcanza un máximo y toma valores menos negativos. (Fig. 16.)

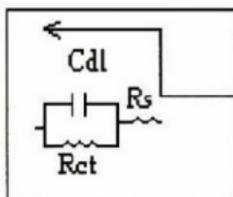


Fig. 16. Circuito de una interfase electrificada.

Con estos principios y análisis de respuesta a una señal de corriente alterna, investigadores de diversas partes del mundo han elaborado modelos para explicar el fenómeno de corrosión en diferentes sistemas, como en recubrimientos orgánicos (pinturas) y corrosión en concreto.

### 3.4. TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron utilizando las técnicas que se mencionan enseguida.

1. Microscopia óptica
2. Microscopia de fuerza atómica (AFM).
3. Difracción de Rayos X. (XRD)
4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).
5. Perfilometría
6. Espectroscopia Raman

Las técnicas de caracterización mencionadas se describen de manera breve a continuación.

#### 3.4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA. <sup>[18]</sup>

Una de las formas de estudiar y conocer la morfología de una superficie es utilizando algún tipo de microscopio. Los microscopios de fluorescencia de luz reflejada tienen un espejo dicróico en el cual se dirige la luz de excitación a través del objetivo, en el área de muestra, proveyendo suficiente iluminación. El microscopio óptico es un microscopio común que se usa para ver las imágenes de la superficie de los materiales. Fig. 17.

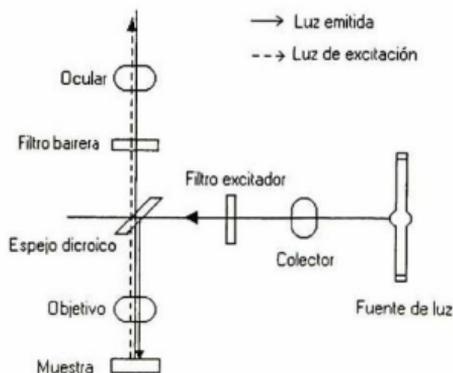


Fig. 17. Esquema del sistema de iluminación de un microscopio óptico de fluorescencia.



### 3.4.2. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

El microscopio de Fuerza Atómica (por sus siglas en ingles, AFM), también llamado microscopio de fuerza de barrido (por sus siglas en ingles, SFM), se utiliza para estudiar la topografía de las superficies conductoras y no-conductoras. No se necesita ninguna preparación especial de las muestras, pudiendo medirse las muestras al aire o en ambiente líquido. Esto presenta la ventaja que las fuerzas aplicadas puedan descender hasta los piconewtons, lo cual es muy importante para estudiar material biológico. Normalmente dependiendo de la dureza de la muestra, la medida no es destructiva. Otra bondad es su capacidad para analizar tanto áreas muy pequeñas de unos pocos nanómetros, donde se puede obtener resolución atómica (si la preparación de la muestra los permite) como áreas muy grandes, del orden de  $0.01\text{mm}^2$ . Permite la obtención de información cuantitativa sobre la rugosidad de la superficie y la altura de las estructuras visualizadas; así como la estimación de las dimensiones laterales de las mismas. Además se pueden detectar cambios estructurales mínimos en la superficie del objeto con una resolución temporal de unos pocos milisegundos. De esta manera se pueden conocer y entender las relaciones entre las propiedades de las películas delgadas como cristalografía, defectos, topografía, entre otras. Cuenta con una aguja muy fina en el extremo de un soporte flexible (cantilever) para hacer un barrido sobre la superficie de la muestra (ver Fig.19.). Cuando la aguja se acerca a unos cuantos ángstroms de la superficie de la muestra, las fuerzas repulsivas de Van der Waals entre los átomos de la punta de la aguja y aquellos que están en la muestra causan que el cantilever se flexione. <sup>[19]</sup>

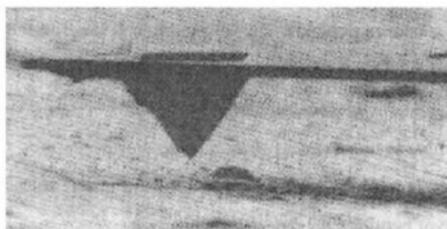


Fig.19. Imagen del cantilever.

Los materiales en general cuentan con electrones de valencia que hacen que presenten una fuerza de repulsión (muy baja), pero de gran influencia en esta técnica. Este tipo de fuerzas

de repulsión y atracción entre los átomos de la superficie y el átomo de la aguja son de gran utilidad para conocer la topografía de los materiales. La aguja de este microscopio es de Cd-Sn Cd e idealmente debe ser de un átomo en la punta.

Cabe señalar que los átomos tienen niveles de energía donde los electrones están girando alrededor del núcleo. Cuando se acercan dos átomos entre sí, las capas exteriores de estos se empiezan a traslapar originando que los átomos entren a un estado de transición. Esto no es estable y para volver a su estado basal, los átomos se repelerán entre ellos mismos, originando la fuerza de repulsión. El AFM utiliza este principio tomando en cuenta las fuerzas de repulsión. Si existiera una atracción entre la aguja y la muestra, entonces no se realizaría el barrido, sino que solamente se analizarían puntos de la muestra, lo cual no sería representativo para un análisis topográfico. Utilizando los conceptos descritos se realizan barridos en un área determinada y en diferentes puntos de la muestra para de esta manera obtener una imagen topográfica de la muestra. En la Fig.20 se muestra la interacción de las fuerzas de una gráfica distancia en Å (ángstrom  $10^{-7}$ mm) vs. Fuerza Nanonewtoniana de 0.9 nN de fuerza de repulsión. Estos datos son experimentales y comprobados y por comodidad son utilizados.

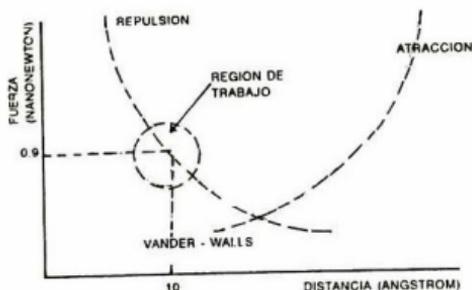


Fig. 20. Comportamiento de fuerzas de repulsión y atracción en función de la distancia aguja-muestra.

El AFM utiliza un dispositivo piezoeléctrico al que se le aplica un voltaje para generar un desplazamiento de este en las dirección X, Y y Z, mientras que la aguja en el cantilever examina la superficie de la muestra, monitoreando la cantidad de deflexión (usando interferometría óptica, rayos reflejados o métodos de tunelamiento) para medir la cantidad de fuerzas que actúan sobre la aguja.

Cuando el agua se encuentra en una cresta o valle de la muestra el cantilever se deflecta debido a la fuerza de Van der Waals. La reflexión es proporcional a la dimensión del pico o valle. Esta deflexión se detecta por medio de un haz láser que incide en la parte superior del cantilever (que se encuentra cubierta por una película de oro) y es reflejada hacia un doble detector óptico el cual envía una señal a la computadora. La cual procesa la información y la transforma en una imagen. A esta se le puede procesar posteriormente para obtener datos de la superficie de la muestra como rugosidad y distancia valle-pico. En la figura siguiente se muestra un diagrama esquemático del funcionamiento de este equipo.

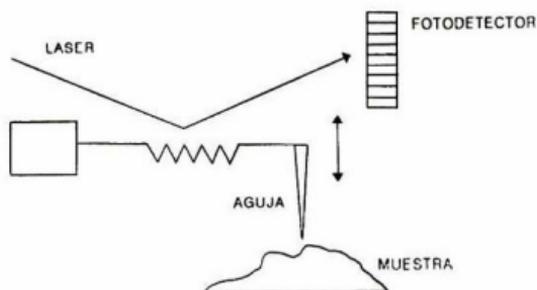


Fig. 21. Representación esquemática del funcionamiento del AFM.

El microscopio de fuerza atómica utilizado consiste en una cabeza para examinar la muestra. Esta contiene un dispositivo piezoeléctrico, un cantilever, un haz láser, un panel de control, una computadora y un microscopio óptico convencional para seleccionar con facilidad el área de interés.

En las mediciones de AFM objeto de este estudio se utilizó un equipo marca Park Scientific instruments, modelo SFM-BD2-210. Se prepararon substratos de cobre de 1cm X 1cm, dándole un barrido de  $1\mu \times 1\mu$  a una frecuencia de barrido de 0.3Hz.

### 3.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

La difracción de rayos X es muy utilizada para determinar el orden atómico o molecular de la materia. Esto se debe a que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas y las distancias entre los diferentes planos cristalográficos. W. L. Bragg dio una sencilla explicación para los haces difractados de un cristal. La forma reducida por Bragg es simple, pero resulta conveniente porque reproduce los resultados correctos <sup>[20]</sup>. El método de difracción de rayos X no mide directamente las posiciones de los átomos individuales sino que mide las distancias entre planos de átomos. Para dos dimensiones se toma una celda unitaria sencilla ABCD (Fig.22), determinando la distancia entre los planos paralelos que contienen AB y CD y la distancia entre los planos paralelos que contiene AC y BD.

Cuando hay difracción, el haz de rayos X penetra por debajo de la superficie, así cuando llega a los átomos, estos reemiten la radiación con la misma longitud de onda. Pero si las radiaciones emitidas no están en fase, se anularán mutuamente y no habrá un rayo difractado. Si las radiaciones están en fase habrá un rayo, que para obtenerlo se debe tener una cierta relación entre el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y la distancia interplanar ( $d$ ). Así el camino recorrido por el haz de rayos X (1-1'), que penetra una distancia entre planos por debajo de la superficie es mas largo que el del rayo difractado por los átomos de la superficie (2-2') en una distancia  $2d\sin\theta$ . Para que las radiaciones estén en fase,  $2d\sin\theta$  debe ser igual a la longitud de onda  $\lambda$ , o a un múltiplo,  $n\lambda$ , A esto se conoce como la "ley de Bragg" y se escribe

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

entonces conociendo  $\theta$  y  $\lambda$ , se puede encontrar  $d$ .

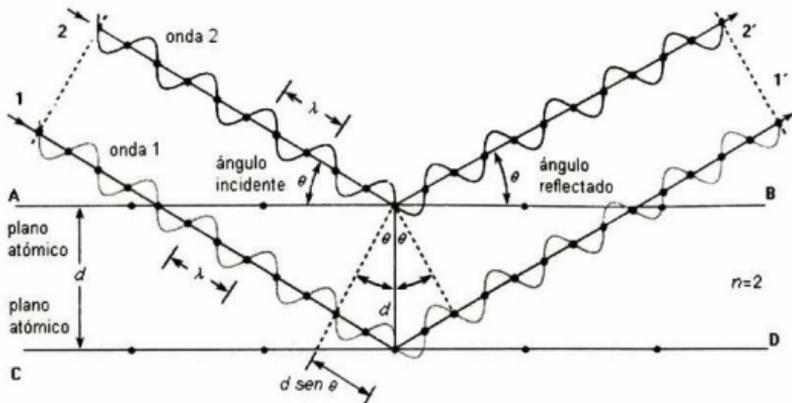


Fig. 22. Difracción de rayos X por los planos de átomos.

En la Fig. 23 se muestra un experimento de difracción de rayos X, donde se hace incidir un haz de radiación electromagnética sobre un plano cristalino. En este caso interesan los haces  $d$  dispersados elásticamente, esto es, haces de luz que conservan su energía  $h\nu$  y la magnitud de su momento  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$  cuando son difractados. Estas condiciones aseguran que la radiación electromagnética conserva su frecuencia  $\nu$  y su longitud de onda  $\lambda$  durante la difracción y que el haz de luz solo cambió de dirección, de tal forma que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción cuando estos son medidos a partir del plano cristalino. La ley de Bragg asegura que si dos (o más) haces difractados por planos cristalinos paralelos construyen interferencias positivas, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico ( $2d \sin \theta$ ) recorrido por esos haces (Fig.23.a) debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, esto es,  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Si se cumple la ley de Bragg entonces las ondas dispersadas estarán en fase y en el lugar donde se coloca el detector interferirán constructivamente. Cuando la luz es difractada por otro plano y se cumple allí la ley de Bragg, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de difracción. Por lo tanto, cada plano (o conjunto de planos paralelos) donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

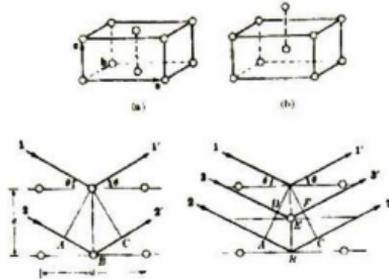


Fig. 23. Difracción de haces por planos (001) para estructuras ortorrómbicas a) centrada en la base y b) centrada en el cuerpo.

En la práctica solamente difractarán planos específicos, ya que la ley de Bragg se deriva del soporte mutuo de la radiación X. Finalmente la radiación X de una longitud de onda fija, debe estar disponible para el estudio del fenómeno de la difracción. Esta radiación se denomina radiación monocromática. Los patrones de difracción de rayos X se dividen en dos zonas: ángulos grandes y ángulos pequeños. La primera zona ofrece información sobre el arreglo espacial de los átomos, mientras que la segunda, sobre periodicidades mayores.

Así mismo la estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. En el caso de longitudes de onda de tipo óptico, como las de  $5000 \text{ \AA}$ , la superposición de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos aislados de un cristal da origen a la refracción óptica ordinaria. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de red, aparecen haces difractados en direcciones muy diferentes a las correspondientes al haz incidente.

El difractómetro utilizado consta de varias partes principales entre las que se pueden distinguir el transformador y fuente de alto voltaje, la lámpara de rayos X, el goniómetro, las rejillas monocromadoras, el detector de rayos X y su computadora (Fig.24).

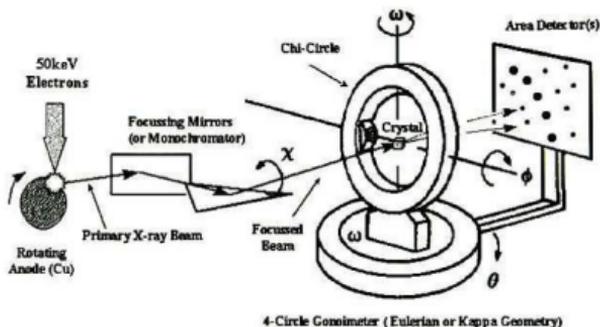


Fig. 24. Esquema de un goniómetro.

Los rayos X son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas, como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Un tubo de rayos X tiene integrado una fuente de electrones (filamento de tungsteno o iridio-torio) y dos electrodos metálicos (Fig.25). En la parte trasera del cátodo, al cual se le hace un orificio, se coloca la fuente de electrones. Si existe un alto voltaje, entre 10 y 60 KV, entre estos electrodos, entonces el electrón es acelerado rápidamente hacia el ánodo (target), donde este es golpeado por los electrones de alta velocidad. Los rayos X son producidos en el punto del impacto y radián en todas direcciones. Solo menos del 1% de la energía cinética electrónica total se transforma en rayos X.

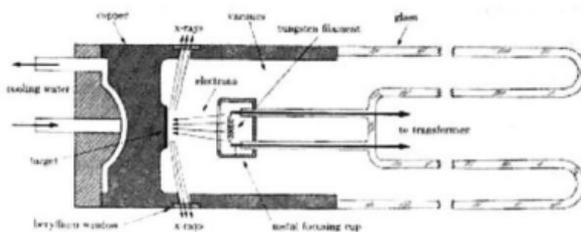


Fig. 25. Corte transversal de una lámpara de rayos X mostrando sus partes componentes.

Warren y colaboradores obtuvieron los difractogramas correspondientes a la sílice vítrea, cristobalita y gel de sílice (Fig. 26); de los cuales se puede observar una banda común

alrededor de  $23^\circ$  en la escala de  $2\theta$  que es mas o menos ancha dependiendo del orden en la estructura. Mientras más orden exista más estrecha será la banda mencionada, como se muestra en la figura para la cristobalita, que es un cristal de sílice, por ende tiene una estructura ordenada y por tanto presenta una banda delgada. Por otro lado, observando el difractograma del gel de sílice, se puede concluir que tiene un poco más de orden estructural que la sílice vitrea.

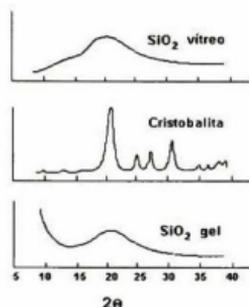


Fig. 26. Difractograma de rayos X para diferentes tipos de estructuras de sílice obtenido por Warren *et al.*

#### 3.4.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

Esta técnica es una de las mas versátiles para visualizar y analizar las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.<sup>[21]</sup>

En este equipo se estimula a la muestra por un haz de electrones, que es acelerado por una diferencia de potencial que va generalmente desde 1 KeV a 30 KeV. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se produce una gran variedad de señales en respuesta a dicho estímulo (Fig. 27) y para detectar todas estas señales se debe contar con detectores sensibles a cada una de estas. Por lo general los instrumentos solo cuentan con dos o tres detectores. Las imágenes principales producidas por el SEM son de tres tipos: de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y graficas de rayos X elementales.



Fig. 27. Esquema de los principales resultados de la interacción de un haz de electrones con una muestra.

Cuando un electrón del haz incidente pasa cerca de un núcleo atómico y es dispersado inelásticamente, pierde energía que aparece como “ruido” y se llama Bremsstrahlung (radiación de frenado). Esos rayos X pueden tener cualquier valor y aparecen en el espectro como un conjunto.

Si el electrón es dispersado elásticamente no pierde energía y no produce la radiación de frenado. Si el electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo se produce un hueco en una órbita interna, el cual trata de ser ocupado por un electrón de una capa superior. Si el electrón que lo ocupa es de la segunda capa este electrón tiene que perder energía para pasar a un nivel más bajo; esta energía en exceso se emite como rayos X. Como los niveles de energía están definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo X es único (denominado “característico”). Si al salir el rayo X característico golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces ese electrón se lleva el exceso de energía y como el rayo X tenía una energía bien definida, el electrón saliente (llamado Auger), tendrá una energía característica. Este electrón a su vez puede usarse para hacer análisis químico, siempre y cuando se tenga el detector sensible a estos elementos.

En el SEM un haz de electrones se enfoca (en vacío) en una fina sonda que es arrastrada sobre la superficie de la muestra. Conforme los electrones penetran la superficie, ocurren diversas interacciones que producen la emisión de electrones o fotones de (o a través de) la

superficie. Una fracción razonable de los electrones emitidos pueden colectarse por detectores apropiados y el resultados puede se utilizarse para modular el brillo de un tubo de rayo catódicos (CRT) cuya entradas X y Y son sincronizadas con los voltajes X y Y del haz de electrones. De esta forma se produce una imagen en el CRT, cada punto de la muestra que el haz golpea, produce un punto correspondiente en la pantalla. Los elementos principales del instrumento son: la columna de electrones que contiene la fuente de electrones, los lentes magnéticos de enfoque, la cámara de vacío y la plataforma donde se coloca la muestra. En la Fig.28 se muestra un diagrama esquemático del SEM.

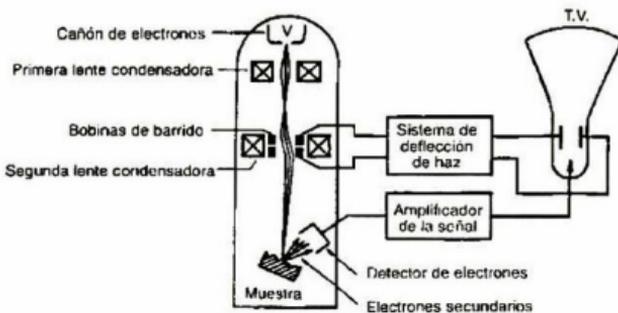


Fig. 28. Representación esquemática del SEM.

La lente electrostática (Fig. 29), como es el caso del cañón de electrones del microscopio electrónico, se compone de un conjunto de placas mantenidas a diferente potencial. Esta acelerará cualquier partícula cargada de un lado a otro dependiendo del signo de la carga eléctrica. Las placas tienen un orificio en el centro, permitiendo el paso de éstas y la curvatura del campo eléctrico provoca una acción de enfoque. Así, cuando una partícula cargada pasa a través de una lente electrostática experimenta una fuerza dirigida en la dirección del campo eléctrico, que tiene una componente hacia el eje óptico y gana un impulso en esa dirección, enfocada en algún punto.

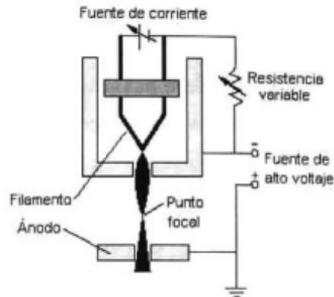


Fig. 29. Esquema de los componentes de la lente electrostática.

Para una lente electromagnética (Fig. 30), se aprovecha el hecho de que una partícula cargada que viaja dentro de un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección de movimiento y la dirección del campo magnético. Así pues, cuando el electrón alcanza la región del campo siente un impulso hacia el eje óptico más una rotación alrededor del mismo. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, que permiten hacer la caracterización estructural y química de esta (electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos). Los electrones secundarios son producidos por un electrón incidente que pasa cerca de un átomo de la muestra lo suficientemente cerca para transferir algo de su energía a un electrón de más baja energía. Esto causa una pérdida ligera de energía y esto cambia la trayectoria del electrón incidente además de que produce la ionización del átomo. El electrón expulsado del átomo posee una energía cinética aproximada de 5 eV (electrón secundario). Cada electrón incidente puede producir gran cantidad de electrones secundarios.

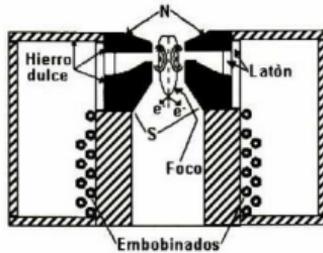


Fig. 30. Esquema de los componentes de una lente electromagnética.

De la manera descrita se utilizan los electrones para bombardear la imagen de una muestra. Los electrones barren a través de la muestra, pudiendo obtenerse las imágenes de alta resolución, debido a la energía y a la longitud de onda de los electrones usados para crear la imagen a una gran profundidad del campo y alcanzando una alta resolución. De esta manera se pueden obtener detalles muy finos en la morfología y la topografía de muestras biológicas así como de materiales orgánicos e inorgánicos. Las ampliificaciones pueden extenderse a partir de 10 a 300000 veces alcanzando resoluciones nanométricas. Proporcionando la información tridimensional que es importante en la interpretación organización estructural y permitiendo identificar mediante las imágenes obtenidas diferentes fases del material, morfología de estas fases, fronteras de grano, porosidad de puntos de fractura, etc.

Una vez que se tiene la muestra a analizar, se procede a la introducción de la muestra en la cámara de l microscopio, se acciona la bomba de vacío, cuando se logran las condiciones ambientales dentro de l a cámara, se procede a enfocar la muestra, ajustando el nivel de voltaje de acuerdo a los requerimientos específicos o nivel de análisis que se desea obtener de la muestra, de acuerdo a la topografía y rugosidad. Con la imagen obtenida se analiza la composición del espécimen a través de microanálisis.

En el presente trabajo se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, SEM, marca Phillips modelo XL 30. Se analizaron substratos de cobre de 1cm X 1cm; que son colocadas en una plataforma que trae el equipo para después ser sometidas a las condiciones que maneja el equipo. El rango de aumentos que se manejan es muy variado

pero en estas pruebas se manejaron los aumentos en función de la calidad de las imágenes que se obtenían.

### 3.4.5. PERFILÓMETRO.

Este equipo se utiliza para medir el espesor de recubrimientos. Funciona con una aguja con punta de diamante con 12.5 micrones de radio que tiene una sensibilidad de 10 Å a 655,000 Å. En este se puede colocar cualquier tipo de sustrato siempre y cuando esté perfectamente plano. Si el sustrato es metal tiene que pulirse hasta obtener un acabado espejo para evitar que la aguja se desequilibre, ya que realiza un barrido en la muestra desde 100 micrones hasta 30 mm y aplica una fuerza de 50 mg. Para tener mejores resultados cuenta con un microscopio de 70X que permite ver la rugosidad de la muestra y así determinar la mejor posición para realizar la medición. Con este mismo propósito cuenta con una base giratoria para el mejor acomodo de la muestra. La Fig. 31 se muestra un esquema del perfilometro utilizado.<sup>[22]</sup>

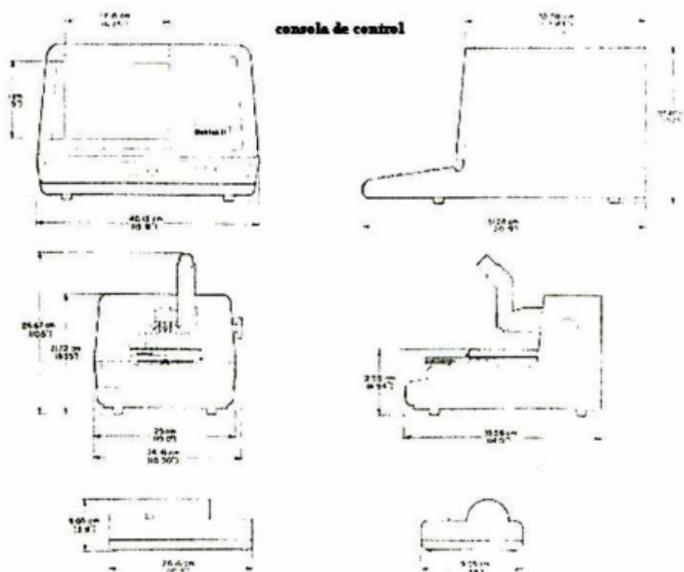


Fig. 31. Esquema del perfilometro Dektar II.

Para la realización de las mediciones primero se recubre un vidrio porta objetos hasta la mitad, procurando hacer un escalón con cera en la parte recubierta para que la medición sea más exacta. El Dektar II opera con corriente de 115 VAC y consta de 3 partes que son una consola de control, una cabeza de escaneo de precisión y una impresora de papel térmico. Tiene un rango de medida (en escala completa) de 500 a 655000 Angstroms, resolución vertical de 50 nm a 65500 nm, distancia de descenso de 10 Angstroms, distancia de escaneo de 100 micrones a 30 mm, tiempo de escaneo de 6 a 50 segundos dependiendo de la velocidad y el área. El espesor máximo de la muestra es de 19 mm y cuenta con una aguja de diamante de 12.5 micrones. Los resultados del perfilómetro se muestran en una pantalla cuadrículada (Fig. 32.) Con una grafica donde se observan 2 líneas punteadas: la de referencia (R) en la parte inferior y la de medida (M) en la parte superior. El espesor se obtiene a partir de la diferencia que existe entre las dos.

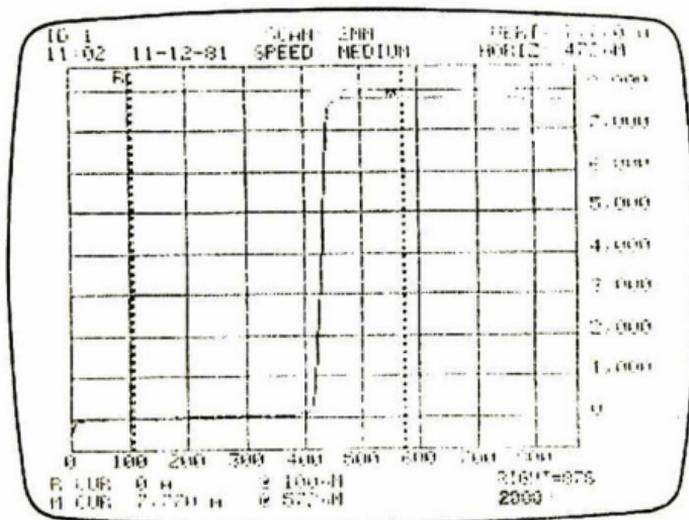


Fig. 32. Pantalla de resultados de la consola del perfilómetro Dektar II.

### 3.4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia Raman es una microscopía óptica especializada. Esta espectroscopia estudia la dispersión inelástica de radiación monocromática, donde la dispersión de luz de un láser provoca la excitación de los modos normales de vibración en el material. Cada material tiene modos de vibración característicos, de tal manera que su espectro puede ser utilizado para identificarlo. Esta técnica tiene la característica de identificar capas muy delgadas, es capaz de detectar espesores de pocos nanómetros ( $>10$  nm).

El mecanismo de la espectroscopia Raman se puede representar por un diagrama de energías (Fig. 33).

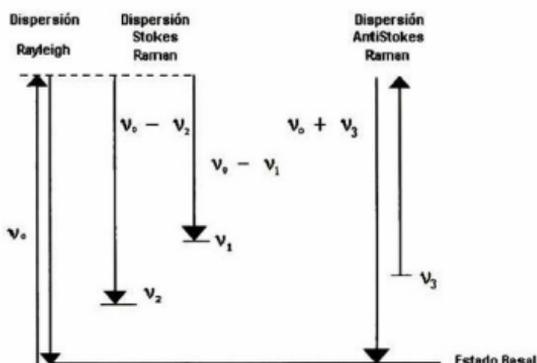


Fig. 33. Representación esquemática de la dispersión Raman.

Un fotón incidente con energía  $h\nu_0$  interactúa con una molécula que tiene niveles energéticos vibratoriales  $\tilde{\nu}_1, \nu_2, \nu_3$ . Casi toda la radiación incidente no cambia en energía. Es transmitida, refractada, reflejada o dispersada, pero con la misma energía (dispersión Rayleigh). Una pequeña porción de energía, se pierde en los diferentes niveles, apareciendo como  $h(\nu_0 - \nu_1)$ ,  $h(\nu_0 - \nu_2)$ ; es decir la radiación Raman dispersada (dispersión Stokes y dispersión anti-Stokes). Las moléculas se excitan en sus estados vibratoriales y pueden interactuar con la radiación incidente y retornar a su estado basal. Esto resulta en energías de  $h(\nu_0 + \nu_1)$ ,  $h(\nu_0 + \nu_2)$ . Los cambios a energías altas o bajas se conocen como dispersiones Stokes y anti-Stokes respectivamente. Las dos difieren de la radiación

Rayleigh por su frecuencia que corresponde a  $\pm \Delta E$ , la energía del primer nivel vibracional del estado fundamental. [23]

La intensidad y potencia de un pico Raman normal depende en forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración de grupos activos además de otros factores. En ausencia de absorción la potencia de la emisión Raman aumenta con la cuarta potencia de la fuente. Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de las especies activas.

Las medidas Raman proporcionan además de la información respecto a la frecuencia y a la intensidad, un parámetro adicional (a veces de utilidad en la determinación de estructuras moleculares), que se denomina cociente o razón de despolarización.

La espectroscopia Raman se ha aplicado al análisis cualitativo y cuantitativo de sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos. Los instrumentos para la espectroscopia Raman están constituidos por una fuente láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrofotómetro adecuado como se muestra en la Fig.34.

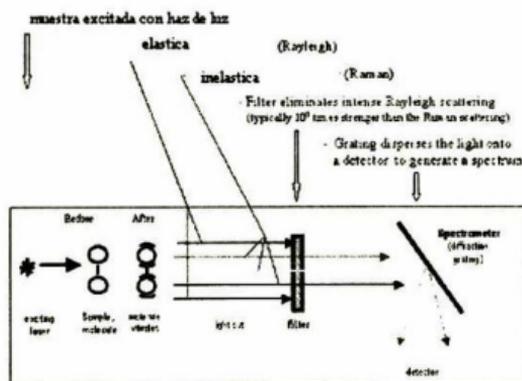


Fig. 34. Principio del espectro Raman.

La fuente más utilizada para la espectroscopia Raman es probablemente el láser de Helio/Neon, que opera en forma continua con una potencia de 50 mW. La radiación láser se produce a 632.8 nm. La línea principal está acompañada de varias líneas de menor intensidad y de distinto origen, que deben eliminarse mediante filtros adecuados de banda

estrecha. También se utilizan láseres de iones Argón con líneas a 488.0 y 514.5 nm, en especial cuando se requiere una mayor sensibilidad.

#### 4. OBJETIVOS.

##### a) OBJETIVO GENERAL.

Obtener recubrimientos SiO<sub>2</sub>-polímero por el proceso sol-gel sobre sustratos de cobre, estudiar las características estructurales y las propiedades anticorrosivas de los mismos.

##### b). OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Obtener recubrimientos con matriz SiO<sub>2</sub> adicionada con ácido acrílico al 10, 20 y 30%.
- Establecer las condiciones óptimas para obtener adherencia al sustrato de cobre en acabado “espejo”
- Evaluación de los recubrimientos obtenidos por medio de las técnicas de:
  - ✓ Microscopia óptica.
  - ✓ Microscopia de fuerza atómica (AFM).
  - ✓ Difracción de rayos X (XRD).
  - ✓ Microscopia electrónica de barrido (SEM).
  - ✓ Perfilómetro.
  - ✓ Espectroscopia Raman.
- Elaboración de una celda electroquímica.
- Evaluación de los recubrimientos obtenidos por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En esta sección se describen las características y la metodología que se siguió para la obtención de las soluciones, así como la preparación que se les dio a los substratos. Mencionando los reactivos que se utilizaron; los equipos que fueron necesarios para preparar y caracterizar los recubrimientos finalmente obtenidos.

### 5.1. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS.

#### 5.1.1. REACTIVOS.

Los reactivos utilizados para este trabajo fueron:

- Cobre comercial, para caracterización de 1X 1 cm y para EIS de 2.5 x 2.5 cm.
- Vidrios portaobjeto (Corning) de 7.5 X 2.5 cm y espesor de 0.8-1.1 mm.
- Agua destilada.
- Etanol absoluto al 99.8% (Merk).
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 5% (v / v), (Merk).
- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS, ) grado analítico 98% (Aldrich).
- Ácido acrílico ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ ) con pureza de 98%(Aldrich).
- Triton X-100 (Sigma).
- Lijas de carburo de silicio, #800, #1200, #2400, #4000 (Struers).
- Paño para pulir (Struers).
- Alúmina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de alta pureza, tamaño de partícula 1 micra (Taimicron)
- Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ , cristal) 99.8% de pureza (Baker), para solución electrolítica.

En todos los reactivos aquí enlistado, se buscó que fueran de grado industrial para su fácil adquisición, para futura aplicación de índole comercial.

### 5.1.2. EQUIPOS.

Los equipos requeridos para el desarrollo de este trabajo los podemos mencionar como:

#### a). PARA PREPARACIÓN DE LOS SUBSTRATO.

- Cortadora Labotom-3 con disco de carburo de silicio para metales duros a 3350 RPM.
- Pulidora Rotopol-25 utilizada a 250 RPM (hacer pulido inicial).
- Pulidora Dap-7 utilizada a 250 RPM (realizar acabado “espejo”).

#### b). PARA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.

- Agitador mecánico (Yamato Scientific) .
- Balanza analítica (Ohaus).
- Evaporador comercial.

#### c).PARA PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

- Equipo de inmersión de velocidad variable hecho en CINVESTAV-Unidad Querétaro.
- Estufa Felisa programable a temperatura variable.

Los equipos antes mencionados se encuentran de uso en el laboratorio de química de materiales del CINVESTAV-Unidad Querétaro.

## 5.2. METODOLOGÍA.

La metodología que se siguió en este trabajo se muestra a continuación:

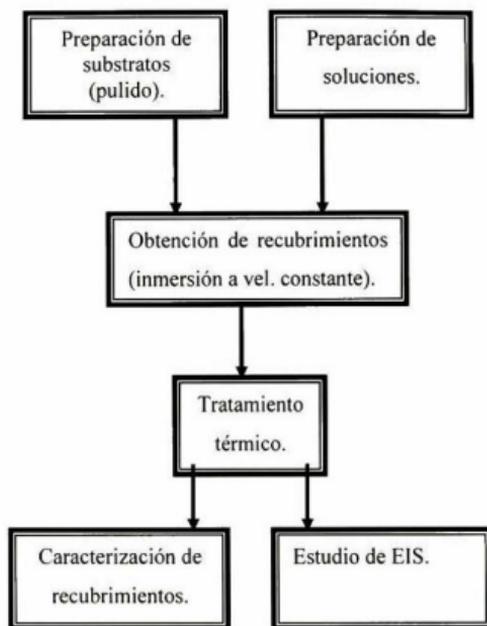


Fig. 35. Diagrama de flujo de la metodología del trabajo de tesis.

### 5.2.1. PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS.

Se cortan los substratos de cobre para caracterización de 1X1 cm y para EIS de 2.5X2.5 cm., en la cortadora Labotom-3 (a 3350 RPM), después se quitan las imperfecciones que llegaran a quedar después del corte ("rebabas" perimetrales). Lo que se busca es obtener una superficie conocida como acabado "espejo", esta se conoce así porque su aspecto es muy similar a un espejo (un reflejo muy bueno y sin ralladuras). Para lograr esto se empieza con el pulido aplicando agua corriente, este se realiza en la pulidora Rotopol-25 (a 250 RPM); primero con lija carburo de silicio (Struers), #800 y #1200 para quitar las

imperfecciones que presentes en el cobre y, del #2400 y #4000 para obtener una superficie pre-acabado "espejo". Para completar este acabado, se utiliza un paño especial y Alúmina alfa (tamaño de partícula 1 micra) en una pulidora Dap-7 (a 250 RPM), después se limpia el sustrato con agua corriente y se pasa a una solución de ácido nítrico al 5% v/v para asegurar una remoción de impurezas. Finalmente es limpiado con agua destilada y etanol, para terminar secándolo con paño de papel y listo para sus recubrimiento.



Fig. 36. Cobre pulido en acabado "espejo"

En el caso de los vidrios portaobjetos (de 2.5X7.5 cm y espesor de 0.8-1.1 mm), estos solo requieren una limpieza superficial primero con agua destilada y finalmente con etanol, para después solo secarlos con paño de papel, quedando listos para su utilización.

### 5.2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

Como ya se mencionó con anterioridad para el punto designado como Punto 1 en el proceso sol-gel, la razón molar de agua/TEOS es de 4:1. Para este punto en la preparación de 30 ml solución se utilizaron las siguientes cantidades: 12.90 ml de TEOS, 13.50 ml de etanol, 3.40 ml de agua y 0.25 ml de ácido nítrico a partir de una solución al 5.0% v/v. La solución se preparó de acuerdo al siguiente procedimiento. En un vaso de precipitados se mezclan las cantidades de TEOS y de etanol con agitación constante utilizando un agitador magnético. En otro vaso de precipitados se miden las cantidades necesarias de agua y de ácido nítrico. Esta última solución se agrega a la primera, comenzando entonces la reacción de hidrólisis. Cuando esta reacción se inicia, se eleva ligeramente la temperatura de la solución, lo cual es notorio. La solución preparada de acuerdo a la metodología anterior se transfiere a un evaporador comercial, con el fin de eliminar una cierta cantidad de solventes (etanol y agua) para de esta manera incrementar la concentración de  $\text{SiO}_2$ . En este trabajo

se determino que era necesario evaporar alrededor de un 50.0 % en volumen de la solución para conseguir excelentes recubrimiento. Para conseguir lo anterior se requieren aproximadamente 20 minutos de operación del evaporador a una cierta potencia previamente establecida.

La sílice se agregó en las cantidades necesarias para tener un 10, 20 y 30 % w/w en la solución final de ácido acrílico.

Después de obtener la solución evaporada, se deposita en un vaso de precipitado la cantidad necesaria de la suspensión para tener un 10, 20 y 30 % w/w en la solución final y se agrega la cantidad necesaria de ácido acrílico. Esta suspensión se deja reposar por un día y posteriormente se agrega el Triton X (TX) con el propósito de mejorar la adherencia al sustrato. Con la suspensión preparada de la manera descrita se recubren sustratos de cobre par las pruebas de corrosión y de vidrio para el resto de la caracterización. Se observó que esta suspensión puede mantenerse en forma líquida aproximadamente una semana, despues de la cual se presenta la gelacion.

### **5.2.3. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.**

Los sustratos pulidos y limpios se recubrieron introduciendo la muestra en la suspensión y sacándola a velocidad de 15 cm/min, utilizando un equipo de inmersión de velocidad variable hecho en CINVESTAV-Unidad Querétaro. El sustrato se monta en un vidrio portaobjetos, previamente limpiado con agua y etanol y con paño de papel; fijándose a este con cinta adhesiva “doble cara”, manteniendo la superficie a recubrir totalmente expuesta a la solución, este vidrio se fija con cinta adhesiva al equipo de inmersión para realizar la operación y obtener el recubrimiento deseado.

En la siguiente la Fig.37 se aprecia un diagrama esquemático del equipo utilizado para la obtención de los recubrimientos.

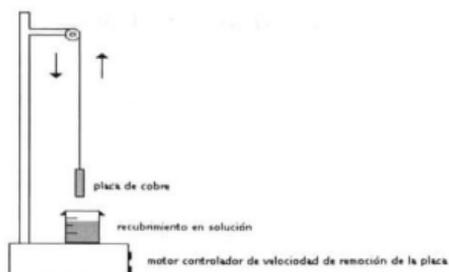


Fig.37. Diagrama esquemático del equipo de inmersión par la obtención de recubrimientos.

#### 5.2.4. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Los recubrimientos como se describe arriba, se dejan escurrir un tiempo razonable (de 10 a 15 min) para eliminar el exceso de material y posteriormente se someten a tratamiento térmico en estufa de secado. Los recubrimientos se sometieron a temperaturas de 100 y 200°C por 15 minutos. Otro lote de muestras se expuso a temperatura ambiente (aproximadamente un día) con el fin de comparar los comportamientos de los materiales tratados a las diferentes condiciones. Los tratamientos anteriores se realizaron para recubrimientos depositados sobre sustratos de cobre y de vidrio portaobjetos. Los materiales preparados se almacenaron en bolsas de plástico para su posterior caracterización.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se mostrarán los resultados de la caracterización y evaluación de los mejores recubrimientos obtenidos.

### A). PERFILOMETRO.

Para medir el espesor de las películas obtenidas se utilizó un perfilómetro Dektar II. Las mediciones se realizaron de la siguiente manera: se recubre un vidrio portaobjetos por la solución, después se recubre una parte de este con cera líquida (esta se calienta previamente para mantenerla líquida), se deja secar la cera. Ya seca, se corta una parte del vidrio portaobjeto con el fin de tener una parte del vidrio recubierta con cera y otra sin ella. Hecho esto, la parte sin recubrir se sumergen en una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 1% en volumen, por unos minutos para que este ataque y “elimine” el recubrimiento. Así solo tener el vidrio portaobjeto en una parte y en otra la cera. Ya que se aprecia que el recubrimiento se “elimino”, se quita la cera con algún disolvente y se limpia perfectamente el vidrio portaobjeto. Finalmente se observa un vidrio portaobjeto con recubrimiento (donde estaba la cera) y otra parte sin recubrir (la parte atacada por el HF), generándose un “escalón” que es el que se mide en el perfilómetro.

Aquí solo se coloca el vidrio portaobjeto y con un microscopio que presenta el equipo, se busca colocar una aguja que “barre” la superficie midiendo la diferencia en ella, o sea el “escalón” que se formo, el equipo muestra esta medida y se anota enlistando los siguientes resultados.

**Tabla 5. Medidas del obtenidas por el perfilometro.**

<b>RECUBRIMIENTO</b>	<b>ESPESOR (Å)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	
Temp. Amb.	6111
100°C	5583
200°C	6892
<b>SiO<sub>2</sub> + 10 % de ácido acrílico</b>	
Temp. Amb.	6591
100°C	4445
200°C	4102
<b>SiO<sub>2</sub> + 20 % de ácido acrílico</b>	
Temp. Amb.	5666
100°C	6473
200°C	4383
<b>SiO<sub>2</sub> + 30 % de ácido acrílico</b>	
Temp. Amb.	6443
100°C	6644
200°C	5087

Para los materiales recubiertos utilizando el 20% y 30% de ácido acrílico se observa que el espesor es mayor para el tratamiento a 100°C. Para el caso de SiO<sub>2</sub> con 10% de ácido acrílico, el mayor espesor se presenta a temperatura ambiente. En los tres casos, el menor espesor se da a 200°C, ocasionado tal vez por la degradación del ácido acrílico.

## **B). MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM).**

En esta sección se muestran el sustrato de cobre sin recubrir (con pulido acabado "espejo") a temperatura ambiente (Fig. 38. a.) y enseguida el cobre (con el mismo pulido) tratado a 100°C (Fig. 38. b.) y 200°C (Fig. 38. c.), respectivamente.

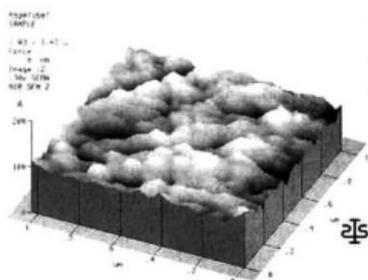


Fig.38.a.

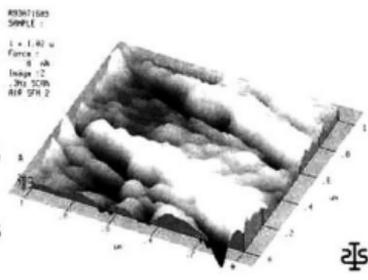


Fig. 38. b.

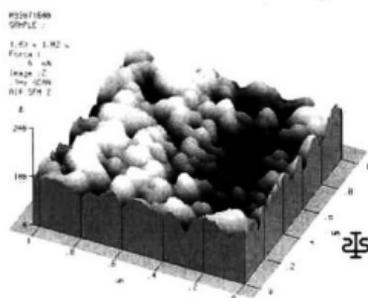


Fig. 38. c.

Fig. 38. Imágenes de AFM del cobre pulido, a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C.

Estas mediciones se hicieron con el fin de tener una idea de las condiciones superficiales que presenta el cobre antes de ser recubierto y como se ven afectadas estas por efecto de la oxidación. Se nota como el tratamiento térmico afecta la superficie del cobre, por la presencia de los óxidos que se van formando.

A continuación se muestran los recubrimiento de matriz SiO<sub>2</sub>-ácido acrílico al 10% a temperatura ambiente (Fig.39. a), 100°C (Fig. 39. b.) y 200°C (Fig. 39. c.)

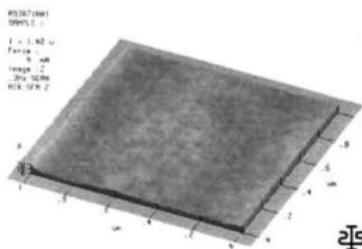


Fig. 39.a.

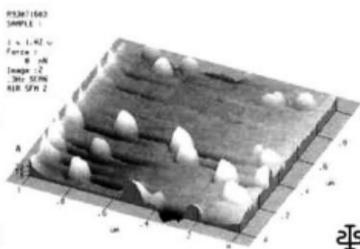


Fig. 39.b.

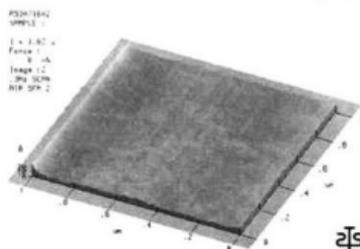


Fig. 39. c.

Fig. 39. Imágenes de AFM del cobre recubierto con SiO<sub>2</sub> y 10% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de 100°C y c) con un tratamiento térmico de 200°C.

En estas vistas se aprecia que el recubrimiento mejora notablemente la superficie del sustrato, solo en el caso de 100°C se nota ciertos cúmulos probablemente ocasionados por la salida del solvente durante el tratamiento térmico. Estos cúmulos desaparecen con el efecto de la temperatura cuando el material se trata a 200°C.

En la Fig.40. Se observan los recubrimientos SiO<sub>2</sub>-ácido acrílico al 20% a temperatura ambiente.

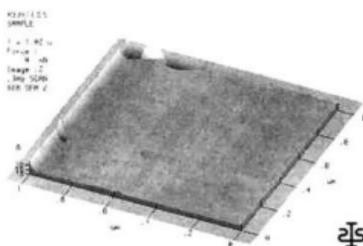


Fig. 40.a.

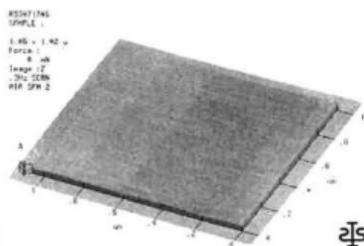


Fig. 40.b.

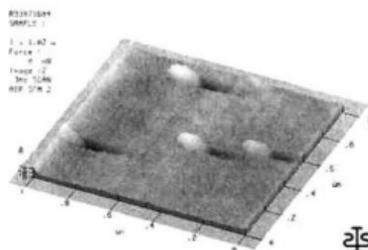


Fig. 40.c.

Fig. 40. Imágenes de AFM del cobre recubierto con  $\text{SiO}_2$  + 20% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de  $100^\circ\text{C}$  y c) con un tratamiento térmico de  $200^\circ\text{C}$ .

Igualmente que en el caso de 10%, aquí se muestran mejoras notorias en la superficie con ciertos cúmulos de salida de solventes.

Finalmente en la Fig. 41., se tienen los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 30% a temperatura ambiente (Fig. 41. a.),  $100^\circ\text{C}$  (Fig. 41. b.) y  $200^\circ\text{C}$  (Fig. 41.c.).

RESULTS  
SAMPLE 1  
L = 1.82  $\mu$   
Force =  
W = 46  
Image -2  
TM 1200  
HTF SPA 2

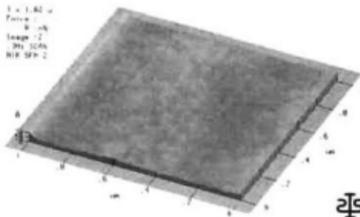


Fig. 41.a.

RESULTS  
SAMPLE 1  
L = 1.82  $\mu$   
Force =  
W = 46  
Image -2  
TM 1200  
HTF SPA 2

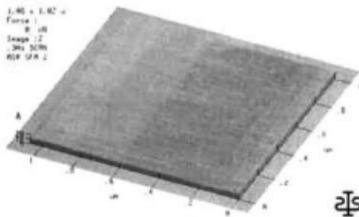


Fig. 41.b.

RESULTS  
SAMPLE 1  
L = 1.82  $\mu$   
Force =  
W = 46  
Image -2  
TM 1200  
HTF SPA 2

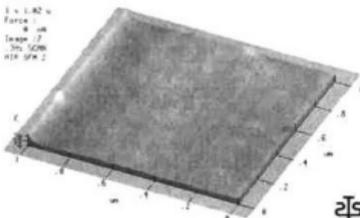


Fig. 41.c.

Fig. 41. Imágenes de AFM del cobre recubierto con  $\text{SiO}_2$  + 30% de ácido acrílico a) a temperatura ambiente, b) con un tratamiento térmico de  $100^\circ\text{C}$  y c) con un tratamiento térmico de  $200^\circ\text{C}$ .

Como se viene presentando aquí también se da una mejora en la superficie del sustrato, de lo anterior se puede concluir que el recubrimiento mejora la topografía del sustrato de manera notable.

Se observa también una excelente adherencia del recubrimiento al sustrato de cobre; además de la protección superficial, ya que el color el cobre no cambia en función de la temperatura y con el paso del tiempo. A continuación se muestra un resumen a manera de tabla con los resultados obtenido por AFM.

**Tabla 6. Resultados del AFM.**

<b>Composición recubrimiento en cobre</b>	<b>Rugosidad promedio (Å)</b>	<b>Distancia valle a pico (Å)</b>
SiO <sub>2</sub> + 10% Ácido Acrílico		
Temp. Amb.	0.0078	5.3459
100 <sup>o</sup> C	0.0198	4.6542
200 <sup>o</sup> C	0.0095	5.7544
SiO <sub>2</sub> + 20% Ácido Acrílico		
Temp. Amb.	0.0436	3.6748
100 <sup>o</sup> C	0.0094	5.6473
200 <sup>o</sup> C	0.0456	4.7586
SiO <sub>2</sub> + 20% Ácido Acrílico		
Temp. Amb.	0.0345	5.6478
100 <sup>o</sup> C	0.0099	3.6573
200 <sup>o</sup> C	0.0543	4.7025
Cobre sin recubrir		
Temp. Amb.	2.845	12.2250
100 <sup>o</sup> C	3.564	12.5670
200 <sup>o</sup> C	3.789	13.9874

**C). MICROSCOPIO ÓPTICO.**

En esta parte y continuando con la caracterización superficial se presentan los resultados de microscopía óptica. Las imágenes que se presentan son procesadas por un software en una computadora conectada al microscopio. En la Fig. 42 se muestra la fotografía del sustrato de cobre sin recubrir (pulido acabado "espejo"). Nótese de manera clara las imperfecciones del cobre antes de ser recubierto.



Fig. 42. Imagen del microscopio óptico al cobre sin recubrir pulido en acabado espejo.

Ahora se observa el cobre ya recubierto con el material híbrido  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 10% a temperatura ambiente (Fig.43.a.), 100°C (Fig.43.b.), y 200°C (Fig.43.c.).



Fig.43.a.

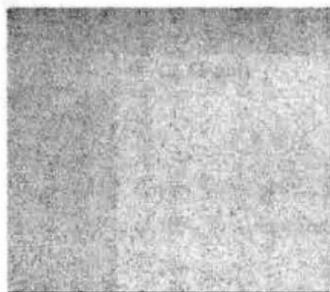


Fig.43.b.



Fig.43.c.

Fig.43. Imágenes del microscopio óptico para  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 10%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.

Se observa una clara disminución en la rugosidad que presentaba el cobre sin recubrir, además de disminuir las imperfecciones del mismo.

En la Fig. 44 se observan las fotografías del cobre recubierto con  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 20% a temperatura ambiente (Fig.44.a.), 100°C (Fig.44.b.) y 200°C (Fig.44.c.).



(Fig.44.a.)



(Fig.44.b.)



(Fig.44.c.)

Fig.44. Imágenes del microscopio óptico para  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 20%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.

También aquí se muestra una disminución en las imperfecciones originales del cobre. Finalmente se presenta el cobre recubierto de matriz  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 30% a temperatura ambiente (Fig.45.a.), 100°C (Fig.45.b.) y 200°C (Fig.45.c.).

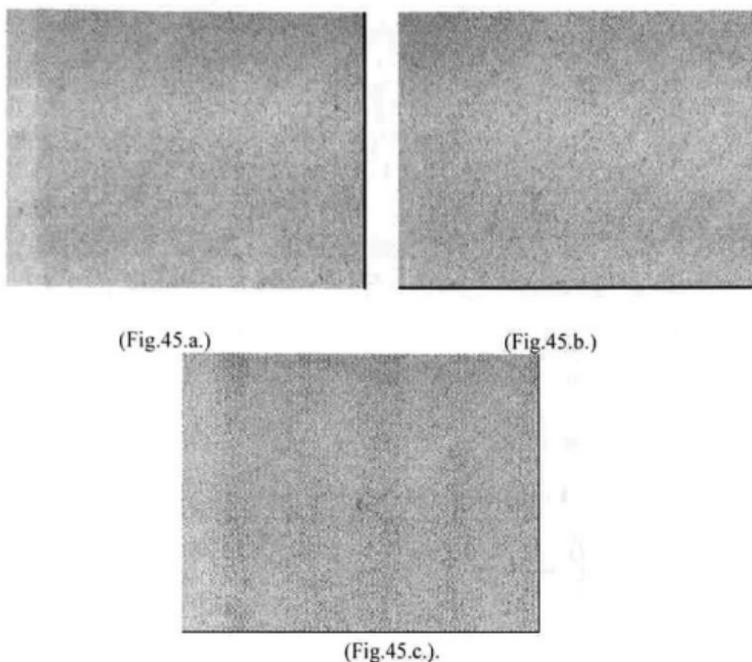


Fig.45. Imágenes del microscopio óptico para  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 30%, a) A temperatura ambiente, b) a  $100^\circ\text{C}$  y c) a  $200^\circ\text{C}$ .

En este caso se aprecia una notable mejoría con respecto a las formulaciones anteriores. Para esta formulación la superficie del cobre se aprecia con nula presencia de poros y una homogeneidad superficial que le dan un buen acabado final.

#### **D). MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).**

Para concluir con la caracterización superficial, en esta parte del trabajo se tienen los resultados arrojados por el Microscopio Electrónico de Barrido, SEM. Aquí también se presentan los resultados de los materiales recubiertos con  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 10% a temperatura ambiente (Fig. 46. a.),  $100^\circ\text{C}$  (Fig. 46. b.) y  $200^\circ\text{C}$  (Fig. 46. c.).

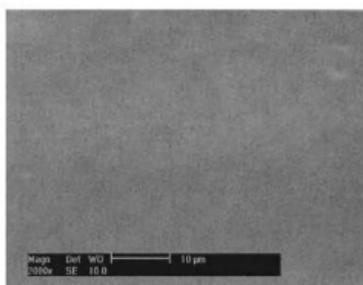


Fig. 46.a.

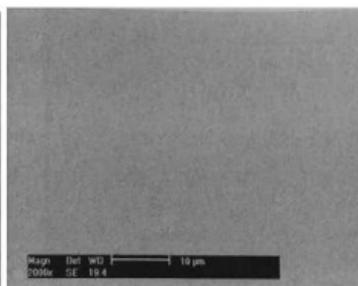


Fig. 46.b.

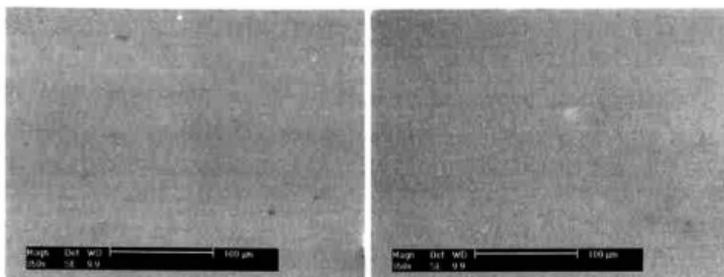


Fig. 46. c.

Fig.46. Imágenes del SEM para SiO<sub>2</sub>-ácido acrílico al 10%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.

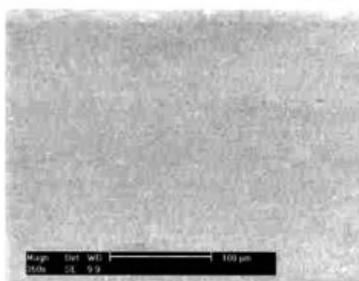
Aquí como ya se había observado en las pruebas anteriores se nota una superficie notoriamente homogénea con ligeras imperfecciones pero con buena presentación superficial.

En la Fig. 47 se muestran los recubrimientos sobre cobre recubierto con SiO<sub>2</sub>-ácido acrílico al 20% a temperatura ambiente 100°C y 200°C.



(Fig. 47.a.)

(Fig. 47.b.)



(Fig. 47.c.)

Fig.47. Imágenes del SEM para SiO<sub>2</sub>-ácido acrílico al 20%, a) A temperatura ambiente, b) a 100°C y c) a 200°C.

Nótese que en este caso se mejoran de manera substancial las imperfecciones que se aprecian en el material preparado utilizando el 10 % de SiO<sub>2</sub>.

Finalmente en la Fig. 48 se tiene el cobre recubierto utilizando el 30% de SiO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, 100°C y 200°C.

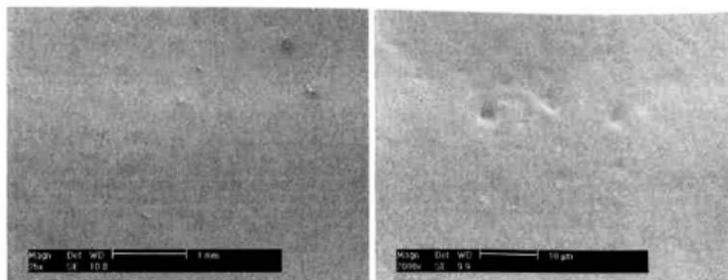


Fig. 48.a.

Fig. 48.b.

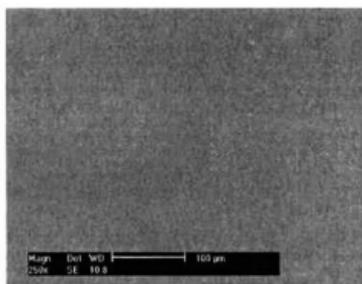


Fig. 48. c.

Fig.48. Imágenes del SEM para  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico al 30%, a) A temperatura ambiente, b) a  $100^\circ\text{C}$  y c) a  $200^\circ\text{C}$ .

En estas pruebas se puede observar con mas detalle ciertos cúmulos que se presentan en algunas partes de la superficie. Posiblemente sean aglomerados del ácido acrílico que no llegaron a integrarse en su totalidad con la sílice en el recubrimiento híbrido. Además se nota ciertos huecos (quizás poros pequeños) tal vez ocasionados por la salida del solvente. No se aprecia la presencia de facturas, pudiendo considerarse una superficie aceptable y de buena calidad.

## E) DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

En la Fig.49. Se presentan los difractogramas de los recubrimientos sobre sustratos de cobre pulidos acabado “espejo”, tratados térmicamente durante 15 minutos a 200°C y 300°C; así como sin tratamiento térmico (a temperatura ambiente).

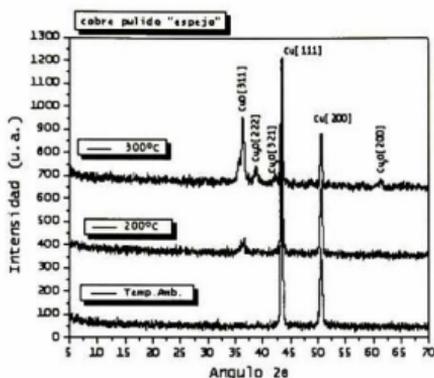


Fig.49. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre sin recubrir a diferentes temperaturas.

Los materiales tratados a temperatura ambiente presentan los patrones principales característicos del Cu [111] y Cu [200] alrededor de 43° y 50° en la escala de 2θ respectivamente. Estos patrones se mantienen conforme se da el tratamiento térmico a temperaturas más altas.

En el caso del tratamiento térmico a 200°C, comienza a notarse la formación del óxido cúprico (CuO [311]), como se aprecia por el pico que alrededor de los 37.5° en la escala 2θ en el patrón de difracción. Esto puede deberse a que el recubrimiento comienza a deteriorarse, dando paso a la oxidación del superficial de sustrato de cobre.

Cuando el tratamiento se realiza a 300°C, el óxido cúprico (CuO [311]) comienza a manifestarse de forma notoria y al mismo tiempo empieza a formarse el óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O [222]), de acuerdo con los picos a 38°, 42° y 61° en la escala 2θ en el patrón de difracción correspondiente. Las mediciones para el cobre pulido (sin recubrimiento) se hicieron con la finalidad de poder apreciar la formación de los óxidos que se forman y tener una referencia cuando se tenga el sustrato de cobre recubierto.

Para el caso del sustrato recubierto con  $\text{SiO}_2 + 10\%$  de ácido acrílico (Fig.50.) se aprecia que se siguen presentando los patrones principales del cobre en  $43^\circ$  y  $50^\circ$  en la escala de  $2\theta$ . También levemente se nota el patrón de la sílice amorfa alrededor de  $23^\circ$  en la misma escala.

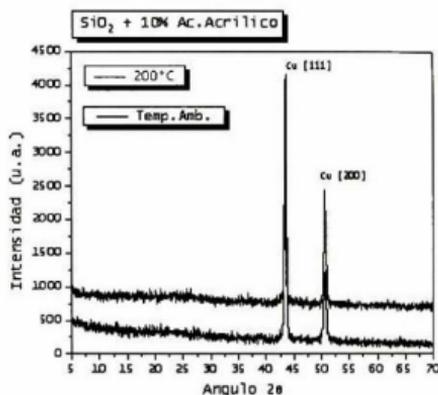


Fig.50. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con  $\text{SiO}_2 + 10\%$  de ácido acrílico a temperatura ambiente y  $200^\circ\text{C}$ .

Para el sustrato de cobre recubierto ahora con  $\text{SiO}_2 + 20\%$  de ácido acrílico, se hicieron las mismas mediciones a temperatura ambiente y  $200^\circ\text{C}$ . Se encontró (Fig.51.) que presenta resultados similares al caso anterior, mostrando los patrones ya conocidos para el cobre y la sílice amorfa.

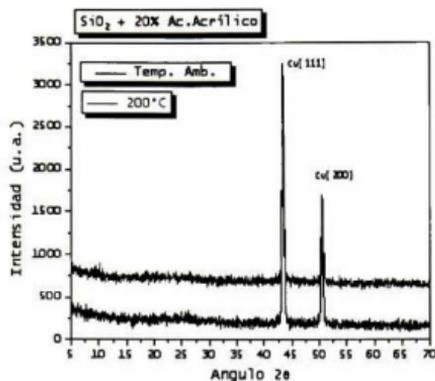


Fig.51. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico a temperatura ambiente y 200°C.

Finalmente para el caso del sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico, tratado bajo las mismas condiciones, se repitieron los resultados de los 2 casos anteriores como se muestra en la Fig.52.

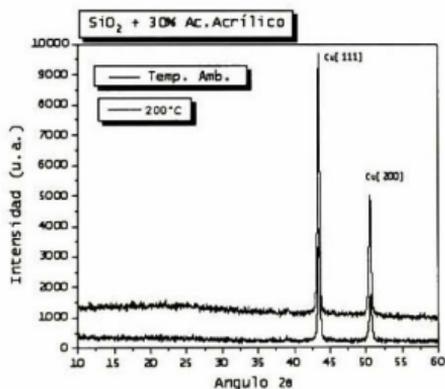


Fig.52. Difractograma de rayos X para el sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico a temperatura ambiente y 200°C.

De los resultados anteriores se puede concluir que el sustrato de cobre recubierto con las diferentes composiciones mantiene una protección y comportamiento aceptable como barrera anticorrosiva en las condiciones de tratamiento seleccionadas.

#### F). ESPECTROSCOPIA RAMAN.

El equipo empleado utiliza un láser de argón de excitación de 488 nm, con un objetivo de 50X y un diámetro de  $2\mu$  (en el puntote medición), con 1800 mm de la rejilla de difracción, que trabaja a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Las mediciones se realizaron primero sobre sustratos de cobre con dimensiones de  $2.5 \times 2.5$  cm y se midieron sustratos de cobre sin recubrir a temperatura ambiente y con diferentes tratamientos térmicos. Así como sustratos recubiertos con  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  + 10% de ácido acrílico,  $\text{SiO}_2$  + 20% de ácido acrílico y  $\text{SiO}_2$  + 30% de ácido acrílico; a temperatura ambiente y tratados térmicamente a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos.

Se obtuvo primeramente el espectro Raman del cobre pulido acabado “espejo” y del mismo pero posteriormente limpiado en una solución de ácido nítrico al 5.0 %. Los espectros se obtuvieron con los sustratos a temperatura ambiente y también tratándolos a las temperaturas de 100, 200 y  $300^{\circ}\text{C}$  durante el mismo tiempo a que serían sometidos los sustratos recubiertos; es decir 15 minutos.

Con esta metodología se esperaba encontrar los patrones característicos que debe presentar el sustrato en condiciones extremas de oxidación.

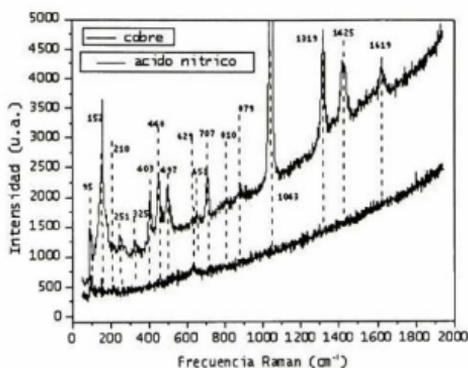


Fig.53. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre a diversas condiciones.

En la Fig. 53. Puede observarse el patrón obtenido para los sustratos de cobre pulido y un cobre igualmente pulido inmersión en ácido nítrico. Las bandas presentadas nos sirven para dar una idea de los picos característicos de los óxidos de cobre siendo el más intenso el que se encuentra alrededor de  $1050\text{ cm}^{-1}$  del nitrato de cobre<sup>[24]</sup> Donde se aprecia que el cobre no presenta señal considerable en Raman, solo una leve alrededor de los  $620\text{ cm}^{-1}$ .

Se evaluaron los sustratos recubiertos con  $\text{SiO}_2$  a temperatura ambiente y tratados térmicamente a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , Fig.54.

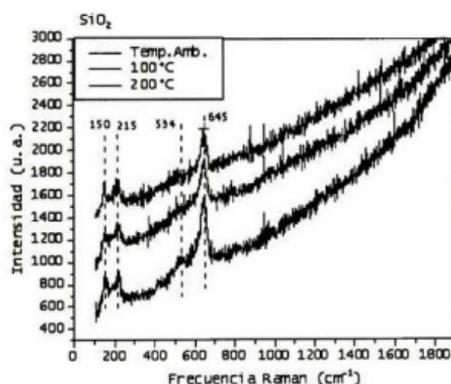


Fig.54. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con  $\text{SiO}_2$ ,

Se presentan los picos característicos de la  $\text{SiO}_2$ , siendo la señal mayor alrededor de los  $640\text{ cm}^{-1}$  que es correspondiente a silicatos de la matriz .

A continuación se muestran para el sustrato recubierto con  $\text{SiO}_2 + 10\%$  de ácido acrílico a temperatura ambiente y tratados térmicamente a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , Fig.55.

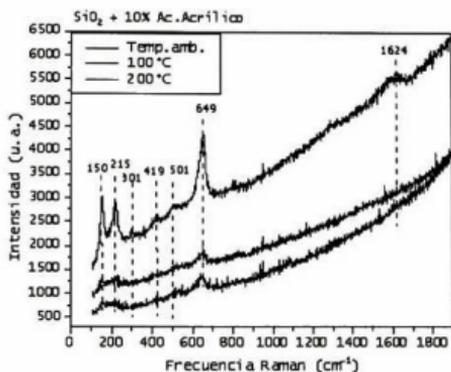


Fig.55. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub>+ 10% de ácido acrílico.

Se continúa con el sustrato recubierto con SiO<sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 100°C y 200°C, Fig.56.

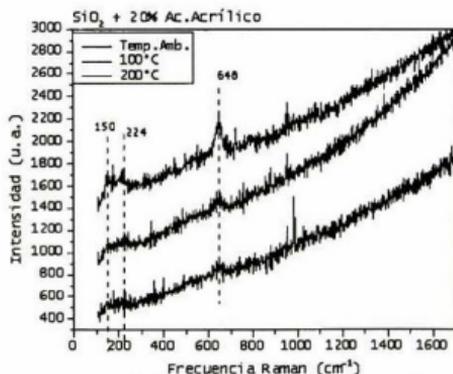


Fig.56. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub>+ 20% de ácido acrílico.

Finalmente tenemos el sustrato recubierto con SiO<sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico a temperatura ambiente y tratados térmicamente a 100°C y 200°C, Fig.57.

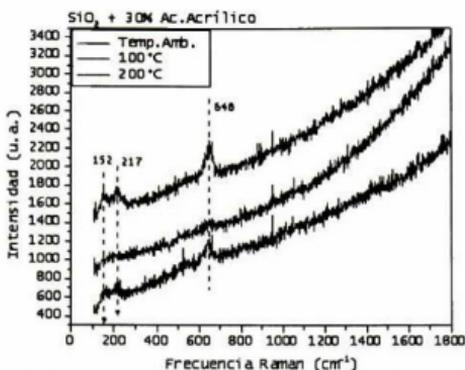


Fig.57. Resultados de la espectroscopia Raman para el sustrato de cobre recubierto con SiO<sub>2</sub>+ 30% de ácido acrílico.

En los tres casos se, muestran señales Raman similares a la matriz en el orden de 215 y 640 cm<sup>-1</sup>; lo cual apunta a que la parte de ácido acrílico puede estar inmersa dentro de esta y por eso no es detectable por la microscopia Raman. Resaltando que a mayor temperatura de tratamiento térmico estas señales se hacen más intensas, tal vez adjudicado a la formación de fase cristobalita de la sílice. La señal que se presentan en todos lo casos de 150 cm<sup>-1</sup> se puede pensar que es un oxido originado por la aplicación de ácido nítrico que se le da a los sustratos antes de ser recubiertos para asegurar su limpieza y que esta señal se presentan claramente en el cobre inmerso en este ácido (Fig.53). Solo en el caso de 10% de ácido acrílico se presenta señales que se asimilan alas obtenidas en la Fig.53 que se pueden suponer son oxido que se formaron acentuándose a 200°C en una señal aproximada de 1620 cm<sup>-1</sup>.

## G). ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA (EIS).

Para la evaluación como barrera anticorrosiva de los recubrimientos realizados se utilizó un equipo Voltalab 40 de Radiometer, con electrodo de referencia de calomel, un contraelectrodo de platino (en forma de malla) de  $8.5 \text{ cm}^2$ . El material de prueba fue utilizado como electrodo de trabajo (cobre) con un área efectiva de medición de  $0.7854 \text{ cm}^2$  (un diámetro de 1 cm). Como electrolito para la realización de las pruebas se utilizó una solución de NaCl al 3.5% en volumen. Las mediciones se realizaron cada hora empezando con el tiempo 0 hasta 10 hr de exposición. Durante las pruebas se mantuvo un flujo de gas nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno en la solución. El flujo de nitrógeno se mantuvo previamente por espacio de aproximadamente 30 min. En la Fig.58 se muestra la fotografía del electrodo de calomel utilizado.



Fig.58. Electrodo saturado calomel utilizado.

Se diseñó y fabricó una celda electroquímica que se acoplara a las dimensiones del sustrato utilizado para de esta manera satisfacer los requerimientos para el presente trabajo de tesis.

La celda electroquímica utilizada constó de:

- ✓ **Electrodo de referencia.** Con el propósito de convertir los portadores de carga en un metal (electrones) a portadores de carga en la solución (iones) de manera reproducible. Este tipo de electrodos debe ser prácticamente reversible. Dentro de la gama de electrodos utilizados se tiene el electrodo saturado de calomelanos (SCE) que es el usado comúnmente en estudios de corrosión. El electrodo de Ag/AgCl es muy conveniente por pequeño y barato; pero sensible a los cloruros.

- ✓ **Contraelectrodo (electrodo secundario o auxiliar).** Este debe ser inerte para evitar la contaminación de la solución. Los más comunes son el platino y el grafito. Se recomienda que debe ser un área mayor comparada con el electrodo de trabajo. Este electrodo debe ser capaz de pasar suficiente corriente en la solución sin necesidad de un excesivo voltaje en la celda o crear una distribución de corriente no uniforme en el electrodo de trabajo.
- ✓ **Electrodo de trabajo.** En realidad este es el material que se quiere evaluar y que debe mantener un área de medición constante y conocida durante todo el proceso.

Se muestra a continuación un esquema de una celda electroquímica típica (Fig.59) y de la celda utilizada en este experimento, así como el arreglo del sistema de espectroscopia de impedancia (Fig.60).

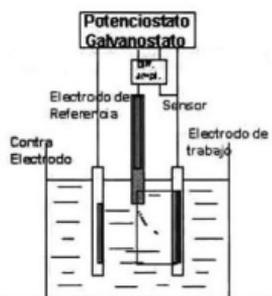


Fig.59. Esquema de una celda electroquímica.

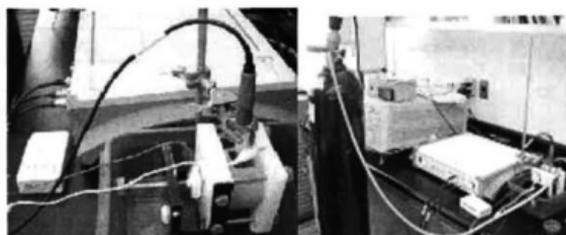


Fig.60. Arreglo experimental para las mediciones de espectroscopia de impedancia.

Como se puede ver en la última figura, las conexiones al potenciostato no deben estar demasiado lejos; es decir los cables no deben ser demasiado largos. Se recomienda la

menor distancia posible para evitar un posible "ruido" que intervenga en la medición y también mantener el flujo de nitrógeno de manera permanente.

En la parte experimental primero se midió el cobre pulido acabado espejo sin tratamiento térmico y posteriormente se realizaron las mediciones de los substratos de cobre recubiertos con el híbrido. Todas las muestras medidas se trataron a una temperatura de 100°C por 15 minutos. Se monitoreó cada hora comenzando en tiempo cero, midiendo el potencial de sistema. Con esa medida del potencial se midió la impedancia del sistema, con una señal senoidal de 10 mV de amplitud, en un rango de frecuencia de 100 KHz a 100 mHz y tomando 10 puntos por década. A continuación se muestran los cuadros de instrucciones del software del equipo.

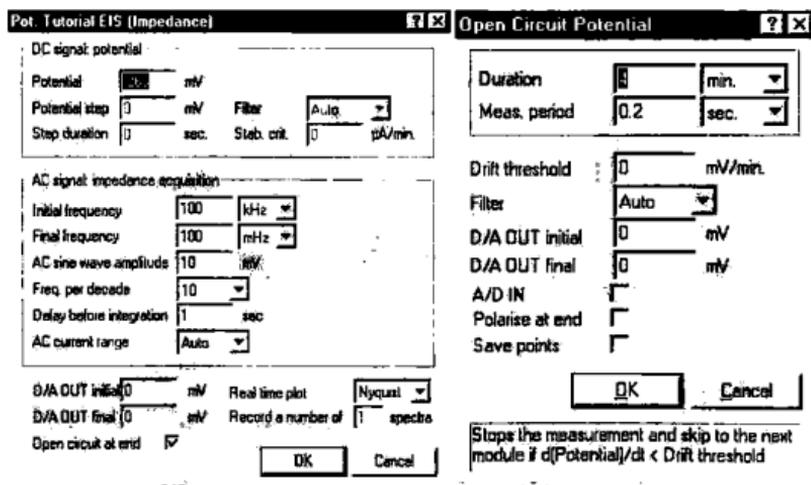


Fig.61. Cuadros de instrucciones del software para las mediciones de espectroscopia de impedancia.

En la tabla siguiente se muestran los resultados de potencial para los substratos medidos durante 10 horas de monitoreo.

**Tabla 7. Valores del potencial para diversos sustratos.**

TIEMPO (Hr)	POTENCIAL (mV)				
	Cobre pulido	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico	SiO <sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico	SiO <sub>2</sub> + 30% de ácido acrílico
0	-263	-170	-206	-205	-171
1	-240	-211	-228	-191	-181
2	-252	-237	-246	-195	-182
3	-256	-262	-252	-198	-186
4	-257	-270	-260	-203	-161
5	-268	-273	-261	-204	-157
6	-270	-272	-262	-207	-175
7	-271	-270	-263	-209	-190
8	-272	-270	-266	-211	-185
9	-273	-274	-262	-213	-187
10	-272	-273	-260	-212	-191

Ya obtenidos cada uno de estos valores, se obtenga además el valor de impedancia, para graficar el potencial en función del tiempo, se tiene que sumar el valor de potencial de electrodo de calomel saturado que esta en el orden de 242 mV. Hecho esto se presentan las tendencias encontradas en este experimento, figura siguiente.

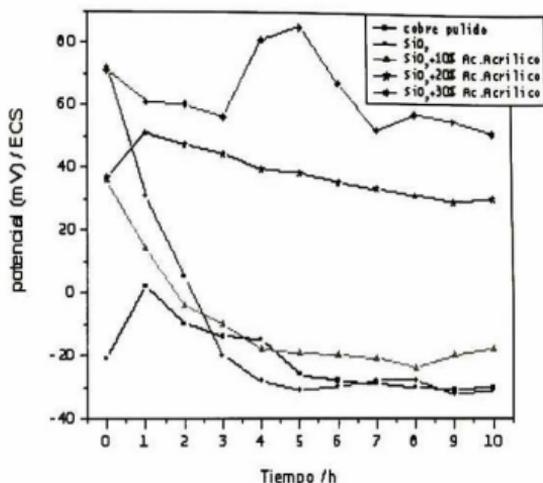


Fig.62. Grafica potencial\ECS vs tiempo.

Los diagramas de diferencia de potencia-tiempo (“estabilidad”) se observa que después de 6 horas el cobre mantiene un potencial constante que se sigue presentando hasta cumplir las 10 horas de experimento. Los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> + 10% ácido acrílico, tienen la misma tendencia del potencial que la del cobre, lo que indica que la solución está recubriendo el sustrato y que este no se protege adecuadamente. Cuando el recubrimiento es de SiO<sub>2</sub> + 20% ácido acrílico el potencial se modifica ligeramente con respecto al del cobre estabilizándose después de las 8 horas. No se puede decir con certeza que no exista difusión de la solución a través del recubrimiento. Una situación semejante se observa con SiO<sub>2</sub> + 30% ácido acrílico solo presentando cierta anomalía en la tendencia entre 3 y 6 horas, para después estabilizarse. Bajo esta situación uno esperaría que los recubrimientos fueran mejores después del recubrimiento al 20% de ácido acrílico.

Ya obtenidos los potenciales para los diversos sustratos, se realizó con cada medida de potencial una medición de impedancia electroquímica arrojando los resultados siguientes que se presentan en diagramas de Nyquist. A intervalo de 0 horas, 5 horas y 10 horas de monitoreo y a temperatura de tratamiento de 100 °C.

Mediciones de SiO<sub>2</sub> con 100°C de tratamiento térmico. En esta se comprueba lo obtenido por las mediciones de potencial vs. Tiempo, que el recubrimiento de este material no presenta una barrera protectora adecuada, al mostrarse un proceso difusional considerable en la doble capa electroquímica, porque la variación de  $Z_{\text{img}}$  vs  $Z_{\text{real}}$  tiene una pendiente a un ángulo de 45° bien definido, lo que me esta indicando que hay una difusión posiblemente de la solución por el recubrimiento hasta la superficie del cobre. Presentándose esto a mayor tiempo de monitoreo.

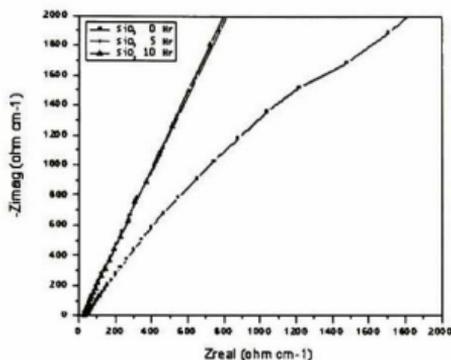


Fig.63. Mediciones de SiO<sub>2</sub> con 100°C de tratamiento térmico.

Mediciones de SiO<sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico con 100°C de tratamiento térmico. En este caso se sigue presentando un proceso difusional en la doble capa electroquímica. También se observa que a altas frecuencias el semicírculo capacitivo esta cambiando con el tiempo, lo que indica que hay una modificación de la capacitancia de la doble capa, asociado al proceso difusional. Lo que nos confirma que el recubrimiento se vuelve poroso y con más tiempo este se destruye, lo que nos había predicho la medición de potencial vs. Tiempo, que se observo que este recubriendo estaba presentando poca protección al sustrato.

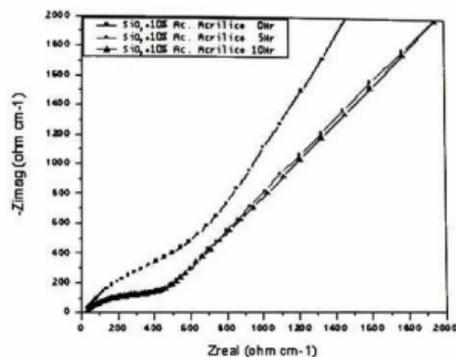


Fig.64. Mediciones de  $\text{SiO}_2$  + 10% de ácido acrílico con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico.

Mediciones de  $\text{SiO}_2$  + 20% de ácido acrílico con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico. Como en los casos anteriores se presentan un leve proceso difusional que se acentúa con el paso del tiempo y el aporte capacitivo de la doble capa electroquímica es mucho mayor a altas frecuencias que nos indica un mayor aporte protector para el cobre pero que podría estar degradándose con mayor tiempo de exposición.

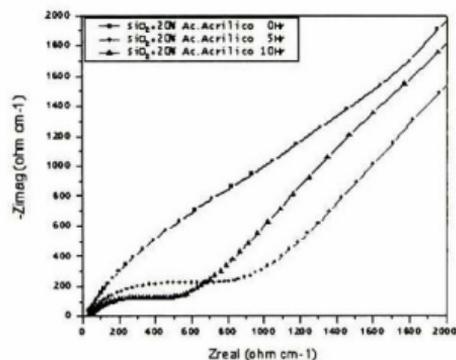


Fig.65. Mediciones de  $\text{SiO}_2$  + 20% de ácido acrílico con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico.

Mediciones de  $\text{SiO}_2$  + 30% de ácido acrílico con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico. Finalmente en este recubrimiento se presenta un comportamiento totalmente diferente a los anteriores, donde se puede pensar que el recubrimiento es más compacto y que no existe un proceso

difusional a ese tiempo, tal vez con mayores tiempos este proceso seria notorio presentándose un degradamiento del recubrimiento ocasionado por porosidad del mismo.

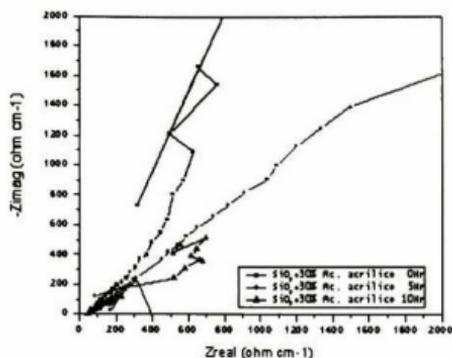


Fig.66. Mediciones de  $\text{SiO}_2 + 30\%$  de ácido acrílico con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico.

Se obtiene un comparativo entre todos los sustratos a 10 horas de monitoreo. Donde se nota como los recubrimientos se comportan en comparación con el cobre sin recubrir que como se espera es una pendiente con un ángulo de  $45^\circ$ , y como nos mostró en las curvas de potencial vs. Tiempo, los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2 + 10\%$  ácido acrílico no presentan mayor protección anticorrosivo al cobre. Y que los recubrimientos con mayor porcentaje de ácido acrílico mejoran sustancialmente la protección anticorrosiva.

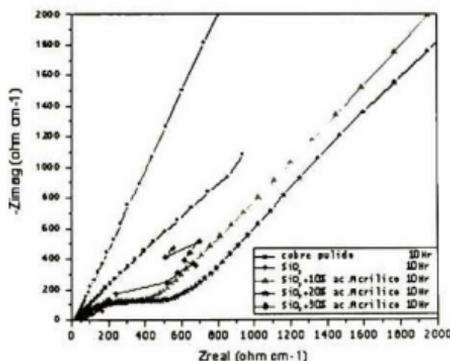


Fig.67. Mediciones a las 10 horas de monitoreo entre los diferentes recubrimientos.

Se muestran las fotografías de los recubrimientos antes y después de la evaluación por espectroscopia de impedancia. Donde se puede observar el ataque que sufren los sustratos ya terminada la evaluación, y que con mayor porcentaje de ácido acrílico este ataque es ligeramente menor. Solo en el caso del cobre sin recubrir se nota que el ambiente es muy agresivo con este, presentándose una oxidación notoria en todo el sustrato, que no se da en los ya recubiertos.

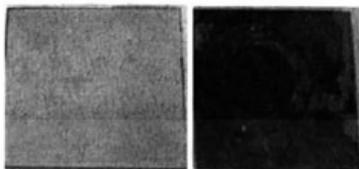


Fig.68. Cobre pulido acabado "espejo"

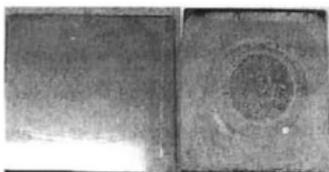


Fig.60. Cobre pulido recubierto con SiO<sub>2</sub>.

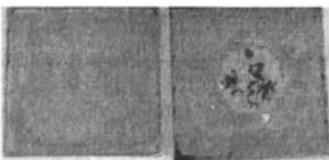


Fig.70. Cobre pulido recubierto con SiO<sub>2</sub> + 10% de ácido acrílico.



Fig.71. Cobre pulido recubierto con SiO<sub>2</sub> + 20% de ácido acrílico.

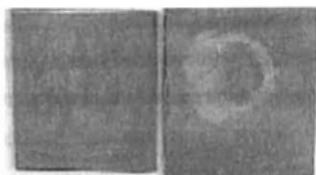


Fig.72. Cobre pulido recubierto con  $\text{SiO}_2$  + 30% de ácido acrílico.

## 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

De los resultados obtenidos se encontró que la adición a la matriz de  $\text{SiO}_2$  del ácido acrílico, se realizo de forma satisfactoria y no se necesito de alguna sustancia adicional para realizarla. Aunque se puede suponer que con un iniciador o entrecruzante, esta "unión" de  $\text{SiO}_2$ -ácido acrílico se pueda dar de forma más significativa, solo bastaría buscar la adecuada para esto. Puesto que en la caracterización hecha no se pudo detectar el ácido acrílico, solo la espectroscopia Raman nos da idea de su presencia.

De los resultados obtenidos en la microscopia óptica y SEM se puede observar que la superficie del cobre al ser recubierto mejora notablemente, siendo la de concentración de 30% de ácido acrílico la que da las mejores presentaciones. Y en algunos casos se llega a apreciar como el ácido acrílico se "sobrepone" a la matriz de  $\text{SiO}_2$  generando con esto la disminución de poros que se observaron en el cobre pulido sin recubrir.

Del AFM colaboramos la homogeneidad de la superficie obtenida por la aplicación de los recubrimientos aun con la aplicación del tratamiento térmico, que podemos suponer favorece la eliminación de solventes (como se aprecia en algunos casos) que ocasiona la formación de poros en recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ .

De los difractogramas podemos concluir, que aun en la temperatura mas elevada , que es  $200^\circ\text{C}$ , no se presentan indicios de algún óxido. Pero esto no es concluyente del todo, puesto que no se sabe que ocurrirá a un tiempo mayor de los 15 minutos, aunque podemos suponer que a un tiempo mas prolongado o a mas temperatura el ácido acrílico empiece a degradarse y tal vez a disminuir su función como barrera anticorrosiva.

Se obtuvo que los recubrimientos son del orden de 4000 a 6000 Å, siendo el espesor mas grueso es obtenido con  $100^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico en cualquiera de los recubrimientos  $\text{SiO}_2 + \text{ácido acrílico}$ .

De la espectroscopia de impedancia se presento lo esperado, que el recubrimiento con mayor resistencia como barrera anticorrosiva fue el de 30% de ácido acrílico, que no presento la estabilidad a las 10 Hr de evaluación sino que se veía que tardaría mas tiempo, en comparación con el resto, solamente el de 20% presento un comportamiento similar, aunque no tan marcado y su tendencia se veía que se estabilizaría con el paso del tiempo.

Se puede suponer que si se aumenta la velocidad de inmersión se generara un recubrimiento más grueso, que presentaría una mejor barrera anticorrosiva que la obtenida por los recubrimientos elaborados. Así como si se adicionara algún tipo de elemento, oxido o ion (como los adicionados en trabajos anteriores) se podría llegar a mejorar la calidad del recubrimiento

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Ralph K. Ileir; "The chemistry of Silica"; A Wiley interscience publication, John Wiley and Sons, New York 1979.
- [2] Tesis de maestría "Preparación y caracterización de recubrimientos cerámicos compuestos anticorrosivos". Maria luisa Mendoza López, CINVESTAV-Querétaro. Octubre de 2000.
- [3] Tesis Doctoral "Recubrimientos anticorrosivos sobre sustratos de cobre por el proceso sol-gel: Caracterización estructural y propiedades" Luis Alfonso García Cerda, Instituto Tecnológico de Saltillo. Marzo del 2000.
- [4] Kato, K., journal of materials science (1 Aug. 1993) Vol.28, No.15, p.4033-6.
- [5] Atik, M. et. al., Journal of materials science letters (1-Aug.-1994) Vol.13, No.15, p. 1081-5.
- [6] Atik, M. et. al., journal of materials Science letters (1-Sept.-1994) Vol.13, no.17, p.13101-4.
- [7] A. Martínez-Villafañe, G. Carbajal de la Torre, et. al , British corrosion journal 2002 Vol.37, No.4 p.1-5.
- [8] Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, "Materiales de ingeniería y sus aplicaciones"; Ed. McGraw-Hill, 3a edición, México 1991, pp.188-339.
- [9] John A. Dean, "Manual de Química", tomo I y IV, Ed. McGraw-Hill ,13a edición
- [10] Mario Medina Valenzuela, "Química 3", Ed. Kapelusz mexicana S.A. de C.V. México 1991, pp. 123-126.
- [11] Apuntes de materiales compuestos, Dr. Alejandro Manzano Martínez.
- [12] C. Jeffrey-Brinker and Alan J. Hard; "Fundamental of sol-gel dip coating"; J. Phys. III France (1994)1231-1242, July 1994. classification physuc abstracts 81.15.
- [13] M. Buckley, and M. Greenblatt; "The sol-gel preparation of silica gels"; journal of chemical education Vol. 71, No. 7, July 1994, pp.599-602.
- [14] Scriven, L.E..Better "Ceramics through chemistry III"; Ed. Mat. Res. Soc., pp. 717 -729, 1988 Pittsburgh,Pa.
- [15] Joan Genescá y Javier Ávila, "Más allá de la herrumbre" ciencia 9, fondo de cultura económica, S.A. de C.V. México, 1996.
- [16] Angélica del Valle Moreno, Tezozómoc Pérez-López, Miguel Martínez-Madrid, "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado" Publicación Técnica No.

182, Secretaría de comunicaciones y transportes, Instituto Mexicano del transporte, Sanfandila, Qro, México. 2001.

[17] J. Ross Macdonald. "Impedance spectroscopy"; Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1987.

[18] Manual Microscopio Óptico.

[19] Manual de Microscopio de Fuerza Atómica.

[20] Antonio Jiménez González, P.K. Nair, Verónica Estrella y Airel Núñez, "Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku modelo DMAX 2000"; Centro de Investigación en Energía-UNAM, México DF. Marzo del 2003.

[21] C. Richard Bruidle, Charles A. Evans, Jr. Shaun Wilson, "Encyclopedia of materials characterization"; Managing Editor Lee E. Fitzpatrick.

[22] manual de operación del perfilometro.

[23] Hobar H Wilard, Lynne L. Merritt, Frank A. Settle.; "Métodos Instrumentales de Análisis"; Ed. Ibero América, México 1991, pp. 333, 749.

[24] Tesis Doctoral "Evolución de partículas coloidales en matrices de SiO<sub>2</sub> preparadas por sol gel". Francisco J. García R., Universidad autónoma de Querétaro. Octubre del 2001.

## 9. ANEXO.

### Potenciales estándar de reducción a 25 °C.

Semirreacción	$E^{\circ}$ (volts)
$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{K}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.41
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.23
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	0.13
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{ac})$	0.15
$\text{ClO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	0.17
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{ClO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	0.35
$\text{IO}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^-(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	0.49
$\text{Cu}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.52
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$	0.54
$\text{ClO}_2^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^-(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	0.59
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	0.77
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.80
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80

$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0.85
$\text{ClO}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	0.90
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	0.90
$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$	1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	1.36
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	1.44
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.49
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}^+$	
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.77
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	1.82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	2.01
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$	2.87

Para todas las semirreacciones la concentración de las especies disueltas es 1 M y la presión es 1 atm para los gases.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. NOEL ANTONIO GUERRERO GUERRERO TITULADA: "OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS  $\text{SiO}_2$  - POLIMERO E INVESTIGACIÓN DE SUS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS EN SUBSTRATOS DE COBRE", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTICINCO DIAS DEL MES DE OCTUBRE DEL DOS MIL CUATRO.



Dr. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES.



Dr. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ.



Dr. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS.



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000007801