



**2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

**EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN EL PROCESO SOL-GEL Y SU
INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE
RECUBRIMIENTO POLIMÉRICOS DE CIRCONIA**

P. Meneses¹, L. Díaz¹, E. Vargas², M. Páez²

¹ Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y Medio Ambiente, Universidad Tecnológica Metropolitana.

² Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile.
Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.
e-mail: pamelamenessilva@gmail.com

Introducción

La metodología con más trascendencia en la protección de aluminio AA-2024 es el recubrimiento multicapas, que comprenden tres capas individuales. La primera capa puede ser aportada por cromatizado la cual es una capa inorgánica de óxido de aluminio con cromato o por anodizado en ácido crómico. El segundo recubrimiento, que generalmente en el primer, la cual se compone de una resina de matriz orgánica que contiene como ingrediente activo cromatos de estroncio, para reducir la velocidad de corrosión. Finalmente se aplica una capa superior, como barrera física principal en contra el medio ambiente, esta capa corresponde a la pintura de terminación, que generalmente consiste de resinas de poliuretano ^[1].

Aunque los recubrimientos multicapas han resultado ser un proceso altamente eficaz en términos de la protección anticorrosiva de aleaciones de Aluminio para aplicaciones aeronáuticas, las soluciones del proceso en cuestión contienen elevadas concentraciones de ión Cr^{6+} ^[2-3,5], especie altamente tóxica y carcinogénica. Las nuevas regulaciones medioambientales demandan su reemplazo, lo que motiva la búsqueda de nuevas alternativas, como son aquellos desarrollados mediante la técnica sol-gel.

Técnica sol-gel

La técnica de sol-gel es un método de síntesis, que permite la obtención de materiales vítreos y cerámicos, lo que involucra la preparación de un sol, gelación del sol y remoción del solvente ^[6,7]. Además, la técnica permite desarrollar recubrimientos protectores de características particulares en composición y estructura.

El proceso inicialmente contempla una serie de reacciones de hidrólisis y condensación a partir de alcóxidos metálicos precursores del tipo $\text{M}(\text{OR})_4$, en este trabajo se utilizó n-propóxido de circonio, que presenta una característica de barrera protectora ^[8].



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

La figura N° 1, esquematiza el proceso siguiendo los modelos propuestos por los investigadores E. Pope, H Schimidt, R. Assink^[9-12].

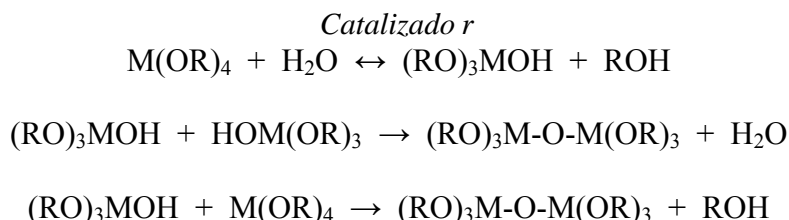


Figura N° 1: Resumen de reacciones del proceso sol-gel.

Dado que el tipo catalizador utilizado en la obtención del polímero inorgánico por la técnica sol-gel afecta la cinética del proceso global de polimerización, en este trabajo se estudia la influencia del tipo de catalizador en la síntesis de ZrO_2 obtenido por la técnica sol-gel. El estudio está enfocado particularmente a evaluar el efecto del tipo de catalizador en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento polimérico obtenido, para la protección de AA-2024.

Parte Experimental

Electrodos y celda electroquímica

En este trabajo se utilizaron placas de una aleación de aluminio AA-2024 de dimensiones de 40x10x1 mm. con un área de exposición de 10 mm². La composición de la aleación de aluminio AA-2024 se presenta en la tabla N° 1. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelano saturado (ECS, $E_{ENH} = 0.242 \text{ V}$)^[13] y como contraelectrodo un espiral de platino, que posee una gran área superficial. Para realizar las medidas electroquímicas los electrodos descritos se dispusieron en una celda electroquímica de 3 compartimientos.

Tabla N° 1: Composición química de aleación de aluminio 2024.

Elemento	Cu	Mg	Si	Mn	Cr	Zn	Ti	Fe	Al
% peso	3.8-4.9	1.2-1.8	0.5	0.3-0.9	0.1	0.25	0.15	0.5	93.2-90.9



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Síntesis de recubrimiento polimérico inorgánico

El recubrimiento de circonia se preparó utilizando la relación molar 1:15:1:5 de propóxido de circonio, propanol, catalizador y agua. La síntesis se llevó a cabo mediante agitación de la mezcla de propóxido de circonio, propanol, posteriormente la adición del catalizador y agua. Los catalizadores utilizados fueron ácido nítrico 69%, ácido acético glacial 98%, y amoníaco 30%.

Preparación de la superficie metálica

Las placas de aleación de aluminio 2024 recibieron un tratamiento superficial de pulido mecánico, con papel de SiC de distintas granulometría, N° 800, 1200, 2500. Las placas pulidas mecánicamente fueron sonicadas durante 2 minutos y luego desengrasadas con acetona. La activación de la superficie metálica se realizó por inmersión en NaOH 0.03 % y un tenso activo, lavándolas posteriormente con abundante agua destilada.

Aplicación del recubrimiento polimérico inorgánico

Las placas metálicas fueron recubiertas por inmersión en la solución sol-gel durante 15 minutos y tratadas térmicamente en un equipo VacuCell 22 a 80 ° C.

Resultados y Discusión

Estudios Electroquímicos

En la figura N° 4, se observa que la presencia del recubrimiento polimérico de circonia, utilizando distintos catalizadores ácidos, desplaza el potencial de corrosión (E_{corr}) en sentido anódico y disminuye la corriente de corrosión (I_{corr}). La disminución de ésta última aparece asociada con la disminución de las corrientes catódica y anódica.

Aunque el comportamiento E-I en la región catódica no muestra dependencia con el tipo de ácido utilizado como catalizador, la respuesta E-I en la región anódica sí la muestra. Las corrientes anódicas son claramente menores cuando se utiliza como catalizador ácido nítrico. Lo anterior se evidencia en los valores de densidad de corriente medidos al potencial de corrosión, representa en la tabla N° 2. El recubrimiento polimérico de circonia catalizado con ácido acético ($I_{\text{corr}} = 13.41 \text{ i/Acm}^{-2}$) protege menos, comparado con el recubrimiento polimérico de circonia catalizado con ácido nítrico ($I_{\text{corr}} = 4.59 \text{ i/Acm}^{-2}$).



**2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

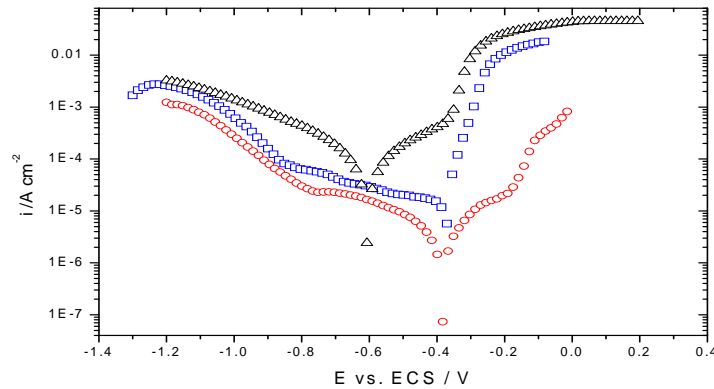


Figura N ° 4: Curvas de polarización del aluminio AA- 2024 sin y con recubrimientos en solución de Harrison diluida. (Δ) sin recubrimiento (□) Recubrimiento polimérico catalizado con ácido acético (○) Recubrimiento polimérico catalizado con ácido nítrico.

Tabla N° 2: Parámetros electroquímicos del aluminio AA-2024 sin y con recubrimiento, asociados a curvas de polarización.

AA-2024	E_{corr} (mV)	I_{corr} (i/Acm^{-2}) $\times 10^6$
Sin recubrimiento	-588.7	96.67
Recubrimiento polimérico inorgánico catalizada con ácido acético	-333.0	13.41
Recubrimiento polimérico inorgánico catalizada con ácido nítrico	-393.3	4.590

Análisis Espectroscópico FT-IR

Los espectros FT-IR realizados en la caracterización del polímero inorgánico de circonia, utilizando los distintos catalizadores ácidos -ácido nítrico y ácido acético- muestran diferencias entre ellos a los distintos tiempos de gelificación, se representan en las figuras N° 5 y N° 6.

Los resultados obtenidos en la espectroscopia FT-IR con el polímero inorgánico de circonia catalizado con ácido nítrico, envejecido a cero horas, no presenta la señal característica a los 2968 cm^{-1} , en el cual la hidrólisis no se ha producido en su totalidad, en comparación del polímero inorgánico de circonia catalizado con ácido acético, que presenta una señal ancha, pero difusa, esto es debido por las presencia de grupos hidroxilos, que favorece que la hidrólisis se forme con mayor velocidad.

Al realizar un seguimiento cinético-estructural del proceso de polimerización de circonia mediante FT-IR, se observó, como era de esperarse, que el grado de entrecruzamiento del



**2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

polímero varíe con el tiempo de envejecimiento. En etapas muy iniciales del proceso se la reacción de polimerización no se completa en su totalidad. En cambio, para un tiempo de envejecimiento de 24 horas la reacción es completa. Esto se aprecia claramente al comparar los espectros FT-IR obtenidos después de un tiempo de envejecimiento de 24 h con aquellos obtenidos después de 48 horas de envejecimiento, donde no se parecían diferencias significativas.

En el análisis espectroscópico FT-IR, el polímero de circonia catalizado con ácido acético revela señales (1760 cm^{-1} - 1378 cm^{-1}) permanentes a través del tiempo. Las señales son características del ácido carboxílico, lo que hace surgir la interrogante de si el ácido acético actúa como catalizador ó interactúa en la formación del polímero de circonia, como reactivo.

Lo explicado con anterioridad se correlaciona con los resultados obtenidos en las curvas de polarización, ya que el recubrimiento polimérico de circonia catalizado con ácido acético tiene baja protección anticorrosiva

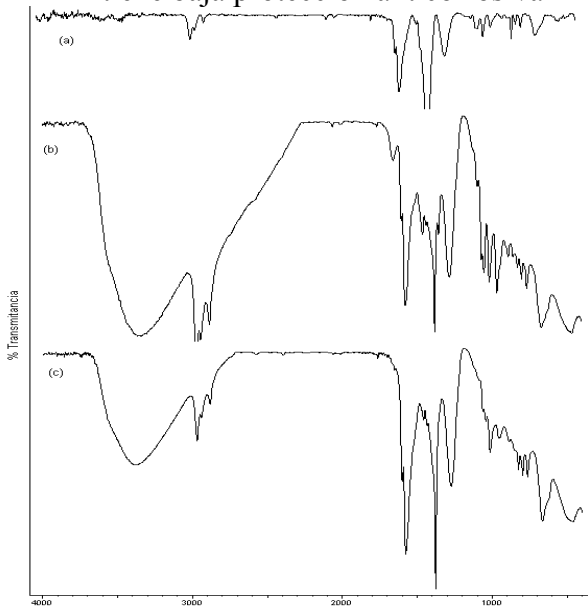


Figura N° 5: Espectroscopia FT-IR del polimérico de circonia catalizado con ácido nítrico a distintos tiempo de envejecimiento. a) 0 hrs. b) 24 hrs. c) 48 hrs.

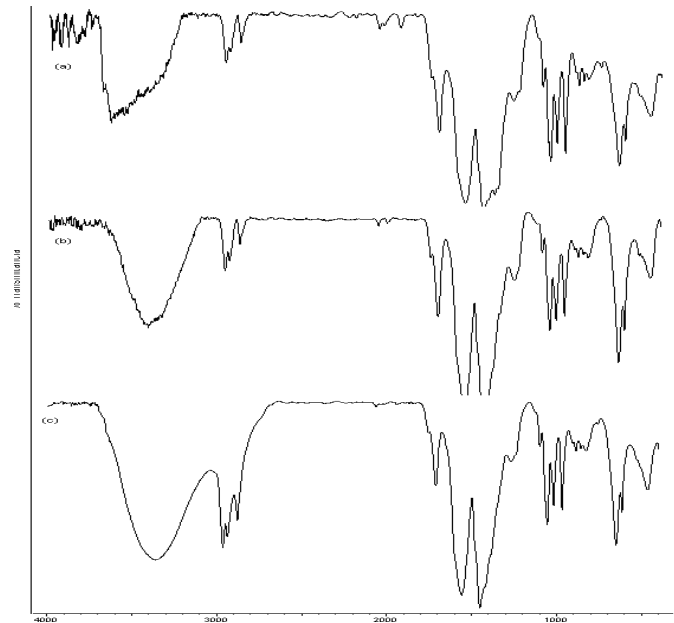


Figura N° 6: Espectroscopia FT-IR del polimérico de circonio catalizada con ácido acético a distintos tiempo de envejecimiento. a) 0 hrs. b) 24 hrs. c) 48 hrs.

Conclusiones



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

En base a los resultados obtenidos en la investigación es posible concluir lo siguiente:

- El polímero inorgánico de circonia catalizado con amoníaco no es adecuado como recubrimiento anticorrosivo para aluminio AA-2024. Esto, por la formación de partículas de óxidos de circonia, que precipitan en la placa y en solución.
- El recubrimiento polimérico de mejores propiedades anticorrosivas es el obtenido utilizando como catalizador ácido nítrico.
- La caracterización del polímero inorgánico de circonia a través de la técnica espectroscópica FT-IR permite afirmar que mientras mayor es el grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica, mejor es su propiedad anticorrosiva para la protección de aluminio AA-2024.

Referencias

1. Dennis E tallaman, G Spinks, J Solid State Electrochem, 6, 73, (2002).
2. N.N Voevodin, V.N. Balbyshev. Progress in Organic Coating 47 (2003) 416-423.
3. A. Venkateswara Rao, S.D. Bhagat. Solid State Science (2004) 945-952.
4. A. González Fernández, "Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, Grafipren (1989) p.1.
5. A. Monsalve. "Corrosion y Selección de Materiales". Universidad de Santiago de Chile. 2003.
6. Z.W.Wich, F.N. Jones, and S.P. Pappas. *Organic Coating: Science and Technology*. Wiley- Interscience, 1992.
7. S. Pa. Surface Coating Science and Technology. John Wile and Sons, 1996.
8. E.S.Gonzalez, A.Pajares, Efecto de los recubrimientos sol-gel de zirconia sobre la fracturas de los materiales frágiles (2005) p 242.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

9. S.R Holmes-Farley and L.C Yano. Adhesion promotion and corrosion prevention using thin anisotropic coating. *J. Adh . Sci. Technol.*, 5(2): 131-
10. H. Schimdt, G. Philipp. *Journal of Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 283-292.
11. K. C. Chen, T. Tsuchiya. J. D. *Journal of Non-Crystalline Solids* 81 (1986) 227-237.
12. E. J. A Pope, J. D. Mackenzie. *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 (1986) 185-198.
13. E. Otero Huerta. *Corrosión y degradación de materiales*, (1997) pp 27-29,39