



**Universidad**  
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

# **SILANIZACIÓN SOBRE SUPERFICIES METÁLICAS PARA EVITAR LA CORROSIÓN**

## **SILANISATION ON METAL SURFACES TO PREVENT CORROSION**

Autor: Sergio Celimendiz Gascón

Directoras: Reyes Mallada Viana; María Bernechea Navarro

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Curso: 2022/2023

# RESUMEN

Este trabajo estudia como evitar la corrosión que se produce en metales (acero, acero al carbono), gracias al tratamiento de silanización y su comparación con el tratamiento clásico de fosfatado utilizado por Herval S.L. en aspectos visuales y en las medidas corrosivas. Para este estudio se realizan diversas pruebas como el ángulo de contacto para ver la hidrofobicidad, pruebas como la microscopia electrónica de barrido y perfilómetro para ver espesores y por último medidas electroquímicas para conocer la resistencia y velocidad de corrosión. Para llevar el tratamiento a cabo se tienen chapas metálicas de 2,5\*2,5 cm, que se sumergen en la disolución de silano (agente de silano, alcohol, agua) para formar la película protectora, donde se variará el porcentaje de agente de silano para comprobar su correcto funcionamiento en el metal. Finalmente se analizarán los resultados, y se concluirá si la silanización obtiene mejores resultados frente al fosfatado, también se observará como funcionan ambos tratamientos para el acero y acero al carbono.

# INDICE

<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
1.1 CORROSIÓN: TIPOS Y TRATAMIENTOS	3
1.1.1 TIPOS DE CORROSIÓN	3
1.1.2 TRATAMIENTOS CLÁSICOS PARA EVITAR CORROSIÓN	4
1.1.2.1 INMERSIÓN DE LA MUESTRA EN LA DISOLUCIÓN	4
1.1.2.2 ELECTRODEPOSICIÓN	5
1.1.2.3 CAPA QUÍMICA	6
1.2 SILANIZACIÓN DE SUPERFICIES	7
1.2.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE SILANIZACIÓN	7
1.2.2 AGENTES DE SILANO	9
1.2.3 PRETRATAMIENTOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE SILANIZACIÓN	12
1.2.4 TRATAMIENTOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE SILANIZACIÓN	12
1.4 OBJETIVOS	13
<b>2 SISTEMA EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
2.1 MATERIALES	13
2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
<b>3 RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>19</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ANÁLISIS QUÍMICO.	19
3.2 MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO	29
3.3 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS	30
4 CONCLUSIONES	39
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>40</b>

# 1 Introducción

## 1.1 Corrosión: Tipos y tratamientos

La corrosión es el principal problema asociado a las superficies de los metales. En general la corrosión es el deterioro de una sustancia (normalmente un metal) debido a una reacción química o electroquímica de un metal o aleación con el medio con el deterioro de las propiedades. Los cambios pueden verse de manera visual o fallos repentinos en la estructura interna. Es el resultado del ataque del oxígeno, aire o agua al material. Todos los metales son susceptibles a ser corroídos sin importar la composición de cada uno. Los metales nobles (plata, platino, oro) al ser poco reactivos y el acero inoxidable son difíciles de corroer respecto a los demás metales como acero o hierro.<sup>1</sup> En este trabajo los materiales a tratar son de tipo ferroso como el acero limpio oxidable y el acero al carbono.

Existen pérdidas económicas respecto a la corrosión: - Interrupciones en la producción  
- Pérdidas de producto      - Pérdidas de rendimiento      - Pérdidas por contaminación  
- Pérdidas por accidentes derivados

La rugosidad en las muestras indica como se encuentra la superficie de la muestra y de la manera que actúa la corrosión en el caso del posible contacto con un líquido ya que cuanto mayor sea la rugosidad, se pueden formar más grietas en la superficie y con ello atacar a la muestra oxidándola.

Para fijarse en cómo el recubrimiento se enlaza y actúa con el metal existen 3 opciones visuales :

1) Aparición de óxido en la superficie del metal revestido

2) Perforación del metal revestido

3) Área de óxido en el metal revestido

De esta manera se observará de una manera más sencilla como puede llegar a afectar la corrosión al metal.

### *1.1.1 Tipos de corrosión*

Los tres tipos de corrosión generales, clasificados en función de cómo afecta esta a los metales, son corrosión general, corrosión localizada y la corrosión galvánica.<sup>1</sup>

1. Corrosión general: ataca toda la superficie de un metal a causa de una reacción química. Se extiende de manera homogénea por toda la superficie metálica, la penetración es similar en todos los puntos. Suele tratarse en su mayoría de un problema estético. Se suele dar en entornos marinos (lugares cercanos al mar) y medios corrosivos con altas humedades.<sup>2</sup>
2. Corrosión galvánica: el metal se corroer al encontrarse en contacto con un metal (más noble) en un medio húmedo. Al estar presente este medio, los iones

metálicos se pueden desplazar de un metal a otro y con ello provocar la oxidación del menos noble.

3. Corrosión localizada: afecta solo a una zona del metal. Se distingue en 3 categorías:

- a) Corrosión por picadura: se forman pequeños agujeros en el metal, con una velocidad de crecimiento elevada y muy destructiva pudiendo destruirlo de manera rápida. Se encuentra en entornos con elevada temperatura y altos en cloruros. Suele suceder en materiales pasivados.
- b) Corrosión por hendidura: se da en espacios con mala ventilación y reducidos donde puede existir un líquido estancado.
- c) Corrosión filiforme: suele aparecer en recubrimientos orgánicos como la pintura, solo en la superficie pudiendo afectar a la estructura del metal.

Lo importante de conocer la corrosión es evitar que los metales se deterioren y por ello se pierdan propiedades físicas o químicas. Si la corrosión es leve puede ser recubierto por pintura, pero si la corrosión aumenta cabe la posibilidad de tener gastos y posibles tragedias dentro de la industria.

### *1.1.2 Tratamientos clásicos para evitar corrosión*

Existen varias maneras de evitar la corrosión desde un punto de vista general, sin aplicar ninguna capa para su protección. Una de ellas es mantener un ambiente seco para evitar el contacto y reacción con el agua o el uso de barreras contra la humedad, otra opción es pintar los materiales para aislar de una manera leve el metal de la superficie.<sup>2</sup>

Existen varios factores que influyen en la corrosión como:

- Condición en la que se encuentra la superficie
- Temperatura: un aumento de esta incrementa la corrosión
- Diferencia de potencial: a mayor potencial de oxidación existe mayor corrosión
- Tiempo: a medida que transcurre el tiempo mayor será la corrosión.

Los tratamientos habituales que se emplean para proteger frente a la corrosión consisten en depositar una capa sobre la superficie metálica, las técnicas clásicas son:

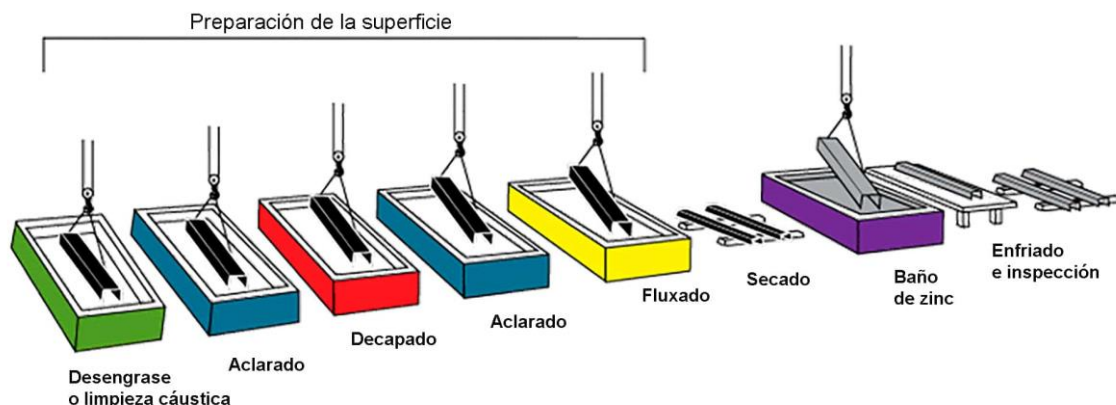
- Inmersión      -Electrodeposición      -Capa química

#### *1.1.2.1 Inmersión de la muestra en la disolución*

Consiste en sumergir el sustrato en un baño de metal protector fundido donde posteriormente se produce un lavado en agua para disminuir y volver el espesor uniforme (35-100  $\mu\text{m}$ ). Los más utilizados son el galvanizado y el estañado.

El galvanizado mostrado en la Ilustración 1 es utilizado para evitar la corrosión en aceros al estar formado por Zinc y aluminio, otorgando este último la resistencia a largo plazo en el metal mientras que el zinc aporta la protección galvánica. La capa de zinc suele ser gruesa. Este proceso consiste en la inmersión de piezas de acero en zinc fundido

a una temperatura aproximada de 450°C. Cuando se forma esta aleación se crea la capa con buena adherencia, muy resistente y con gran dureza para soportar ambientes húmedos en el exterior.<sup>3</sup>



*Ilustración 1: Proceso de galvanizado*

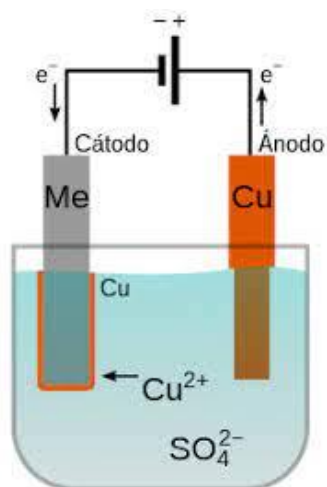
El estañado es el recubrimiento del sustrato en un baño de estaño. El estaño es un metal catódico respecto al acero y por ello en los poros se puede producir gran corrosión. Suele ser usado en tuberías de cobre y utensilios de cocina.

**-Ventajas :** Gran resistencia a la corrosión y soporta bien la humedad. Proceso sencillo.

**-Desventajas:** Espesor muy grande. Baños a mucha temperatura y necesidad de controlarla en el proceso. Proceso lento.

#### 1.1.2.2 Electrodeposición

Se trata de un proceso electroquímico donde se logra el recubrimiento de un metal con una capa o película de otro, para producirse este recubrimiento se necesita un flujo electrónico desde el ánodo (metal que realiza el recubrimiento) al cátodo (superficie metálica a recubrir). Los cationes metálicos del ánodo se llevan a una disolución con agua para su reducción con el fin de precipitar sobre la superficie de cátodo para formar las capas o las películas en ella tal y como se muestra en la Ilustración 2.<sup>4</sup>



*Ilustración 2: Esquema de la electrodeposición<sup>4</sup>*

Se busca que en el metal de recubrimiento se produzca oxidación con el fin de aportar sus cationes a la disolución acuosa. Existe una carga eléctrica positiva y al estar sumergidos en la disolución acuosa, los cationes que estén liberados son atraídos hacia el metal a recubrir depositándose en su superficie. Comparado con la inmersión se trata de un sistema más complejo de efectuar, aunque es más efectivo que la inmersión.<sup>4</sup>

**-Ventajas:** Temperatura baja para su control. Alta velocidad del proceso. Bajo coste de los reactivos. Efectivo para piezas de gran tamaño.

**-Desventajas:** Puede no llegar a obtener espesores buscados. Gran área de trabajo. Proceso complejo de realizar.

### 1.1.2.3 Capa química

Dentro de este tipo se encuentran como más habituales la fosfatación y la cromatación, donde reacciona el metal con el agente químico para formar esa capa. Estas capas son formadas en la superficie con poco espesor (4-12  $\mu\text{m}$ ) y siendo protectoras para el sustrato.

El fosfatado es una solución formada por sales de fosfato y ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) donde las sales se añaden de dos maneras distintas, aspersión o inmersión donde ambas reaccionan químicamente con la superficie del metal para formar una capa o película cristalina de fosfato, esta película no es soluble en agua. La película tiene una estructura porosa – absorbente y cuando se aplica se ancla al metal con grandes propiedades anticorrosivas y gran resistencia. Para que todo esto ocurra deben de existir condiciones adecuadas. Los principales tipos de fosfatos son de manganeso, hierro y zinc. El fosfato de manganeso es utilizado para mejorar la lubricación del metal y prevenir la corrosión, la única manera de aplicación es por inmersión a temperatura. El fosfato de hierro se utiliza como base para recubrimientos posteriores y es aplicado por inmersión o aspersión. El fosfato de zinc se usa como protector del óxido y como capa base ya sea como lubricante o para los recubrimientos posteriores, también es aplicado por aspersión e inmersión como los demás.

Este proceso tiene como mayor aplicación la pintura ya que se le da una base más adherente prolongando su duración.<sup>5</sup>

*Tabla 1 : Tipos de fosfatado*<sup>6</sup>

Tipos de fosfatado	Aplicaciones industriales
Fosfato de hierro	Previa pintura automóviles, electrodomésticos
Fosfato de zinc	Deformación en frío acero plano, trefilado alambres
Fosfato de zinc-calcio	Tratamiento previo al pintado industrial
Fosfato de zinc-níquel	Tratamiento previo pintado bobinas de acero
Fosfato de manganeso	Tratamiento antifricción en roscas y transmisiones
Fosfato trica tiónico	Tratamiento previo en líneas de acero para automóvil

El cromado es un proceso de galvanizado que se basa en electrolisis, donde se deposita una capa fina de cromo metálico sobre otros metales. El cromo duro es un depósito electrolítico con espesores grandes ( 0,1 mm) depositados en piezas que soportan grandes desgastes . El cromo como elemento posee poco poder de protección del material, las capas delgadas que se depositan tienen menor protección. Todas las superficies que van a ser cubiertas por cromado deben estar bien pulidas, brillantes y desengrasadas. <sup>7,8</sup>

-Ventajas: Mayor adhesión a la superficie. Gran resistencia a la corrosión y proceso sencillo.

-Desventajas: Se necesitan desengrases y decapados ácidos para el proceso. Cambio de color metalizado a negro.

## 1.2 Silanización de superficies

La silanización consiste en el recubrimiento de la superficie de un material (suele ser un metal) con silanos organofuncionales. Para que los materiales se puedan silanizar deben existir grupos hidroxilos en la superficie que atacan y desplazan los grupos alcoxi formando enlace  $-O-Si-O$ . En el sustrato se coloca en una solución de silano para su reacción, no se necesita catalizador para llevar a cabo la reacción de unión ya que sucede de manera espontánea. Este método suele aumentar la hidrofobicidad en el material por lo que es de gran ayuda para evitar que el agua pueda corroer los metales y gracias a esto se consigue repeler el agua depositada en la superficie. Las aplicaciones de la silanización aparte de ser para recubrimientos para evitar la corrosión y ciencia de materiales, tiene uso biomédico para aleaciones .

La silanización es aplicada a la mayoría de los metales, pero los típicos en los que se realizan son :

-Acero, ya sea limpio, galvanizado, inoxidable, templado o al carbono donde se puede aplicar de manera precisa.

-Aluminio y todas sus aleaciones

-Aleaciones de magnesio y níquel

-Hierro

### 1.2.1 Aspectos generales sobre silanización

Las películas de silanos mejoran las propiedades frente a la corrosión si se depositan en potenciales catódicos, pero si son depositados en potenciales anódicos aparece un efecto adverso. Este tipo de películas son orgánicas y no tienen superficies rugosas ni porosas lo que se trata de una gran ventaja ya que el agua no podrá atravesar las grietas formadas o introducirse a través de los poros. <sup>9</sup>Si el silano se encuentra al 5% en



volumen en la disolución, este se absorbe muy fácil en el sustrato de metal, si aumenta la cantidad de silano el espesor de la película también aumenta<sup>10</sup>.

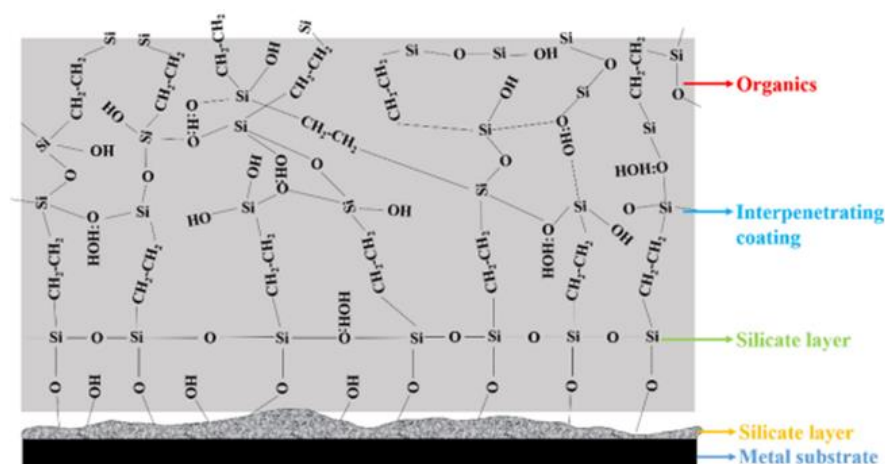


Ilustración 3 : Proceso de formación de la película de silano <sup>9</sup>

En la Ilustración 3 se muestra la zona cercana a la superficie del metal donde existen varios enlaces diferentes hasta llegar al sustrato de metal que se encontrará unido al agente de silano empleado.

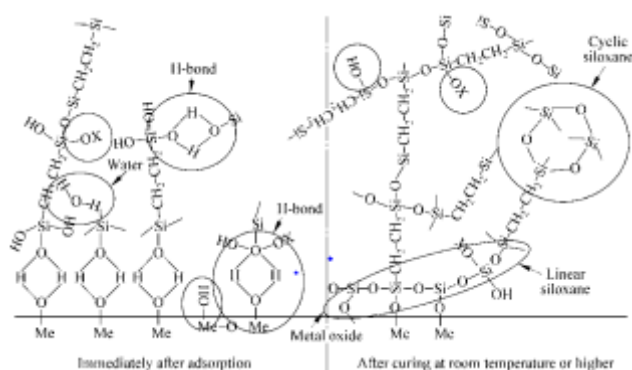


Ilustración 4: Adsorción del silano hidrolizado en el metal limpio <sup>10</sup>

En la Ilustración 4: Adsorción del silano hidrolizado en el metal limpio <sup>10</sup> se observa cómo se adsorbe el silano en el metal y los diferentes enlaces que existen en la cadena y los formados con los grupos hidroxilos de la superficie.

El agente de silano habitualmente se disuelve en mezclas de etanol/agua en distintas composiciones ya que ambos son solubles y el etanol no se trata de un alcohol con toxicidad, si no se dan este tipo de disolventes existen diferentes disoluciones de silano donde suelen ser de etanol o agua pura o mezcla de agua con alcoholes, en este último caso se buscan que no tengan elevada toxicidad. <sup>10</sup>

Las películas de cromato tienen capacidad de autocuración y es por ello por lo que para las películas de silano también se busca que tengan esta capacidad para recubrir los defectos en los recubrimientos una vez ya se han acoplado de manera correcta y ha transcurrido el tiempo. <sup>11</sup>

Para otorgarle este efecto de autocuración a la película se puede llegar a modificar la película de silano con inhibidores y con ello lograr autocuración de la superficie.

La eficacia de los inhibidores depende de :-Solubilidad

- Lixiviación

- Compatibilidad con silano

- Permeabilidad de recubrimiento de silano <sup>11;12</sup>

Una de las opciones en diferentes sustratos es la adición de nitrato de cerio o cerio como inhibidor para evitar la corrosión en el material.

A partir de pH=11 el nitrato de cerio se libera generando iones hidroxilos. El nitrato de cerio reduce la densidad de corrosión y el voltaje de corrosión. <sup>12</sup>

Una de las maneras de aumentar el grosor de la película y mejorar las propiedades anticorrosivas es la adición de nanopartículas de sílice en ppm a la disolución de silano. El exceso de adición de nanopartículas puede traer defectos en la superficie del metal, por lo que se intenta ver la concentración óptima a añadir. <sup>13,14</sup>

Si se quiere comparar visualmente la fosfatación y la silanización se sumerge la película con colorante para ver sus efectos a simple vista y poder comparar los efectos visuales con el fosfatado ya que las películas de silano son de color transparente y no se pueden llegar a comparar de la misma manera en aspectos visuales. Este colorante tiene que ser soluble en agua y alcohol, que no reaccione con disolución de silano, ser insoluble al ser curada. <sup>15</sup>

Los bi-silanos suelen tener mejores características frente a la corrosión que los nano-silanos. Los baños no tienen que estar contaminados con ningún agente diferente al buscado.

El rendimiento de la película va a depender de una serie de factores que afectarán a la corrosión mostrada en el sustrato :

- Hidrofobicidad

- Espesor película

- Densidad enlace

- Humedad metal

### *1.2.2 Agentes de silano*

Para la selección de los agentes de silano hay que fijarse en el tipo de sustrato que se tiene ya que hay algunos que se aplican mejor sobre unas superficies que en otras. En este caso todos los agentes nombrados en la Ilustración 5 son óptimos para los sustratos usados en el laboratorio que son acero y acero al carbono. En las pruebas experimentales solo se va a utilizar BTSE (1,2- bis(triethoxysilyl)ethane).

El compuesto más utilizado y general es BTSE (1,2- bis(triethoxysilyl)ethane). Este agente se trata de un bi-silano ya que cuenta su molécula con dos silicios unidos a oxígeno y estos a grupos etilo como se puede apreciar en la Ilustración 5 a. Esto lo hace diferente a las demás moléculas con una mayor hidrofobicidad. Esto ayuda a que la

película sea más resistente a la corrosión por humedad al evitar la difusión del agua por el sustrato<sup>16</sup>. Una de las desventajas que tiene es el tiempo de curado ya que se necesita un mayor tiempo que para los monosilanos, aunque no es una gran diferencia.<sup>10</sup> Esta molécula tiene una veloz unión con alcoholes como etanol y metanol formando enlaces con ellos. Se trata de la molécula más diferente de las 4 ya que es la única bi-silano.

En el caso de BTSE la disolución más típica se encuentra en torno al 5% en volumen con 5% de agua y 90% de etanol y con un pH en torno a 4 o 5 donde tiene una mayor estabilidad, uniformidad y absorción en el sustrato.<sup>10,17</sup> En las pruebas de laboratorio a realizar se utilizará el BTSE, aunque existen tres agentes más que son útiles para este tratamiento que se nombran a continuación.

Otro de los agentes de silano que se puede utilizar es APTES (3-Aminopropyl)triethoxysilane que corresponde a la Ilustración 5 b. Como se puede observar este agente es un monosilano encontrándose el silicio central enlazado a 3 grupos etoxi y un grupo amino. Este agente tiene una muy buena adhesión al sustrato. La desventaja de los monosilanos es que resultan en una menor hidrofobicidad que de los bi-silanos y los enlaces formados con el sustrato son más débiles.<sup>10,17</sup>

El siguiente agente de silano que se suele emplear es TEOS tetraethylorthosilicate, este corresponde a la Ilustración 5 c. Como el APTES este agente se trata de un monosilano, pero en este caso suele juntarse con otros agentes en la disolución como APTES y GPTMS. Esta es la diferencia entre TEOS y los otros dos monosilanos. La estructura es muy similar al BTSE, pero con un solo silano al estar unido a oxígeno y este a grupos etilo. Cuenta con la misma desventaja que el APTES y los monosilanos respecto a la fuerza de enlace con los bi-silanos como el BTSE.

El último agente que se podría usar se trata del GPTMS 3-glycidoxypyltrimethoxysilane, este corresponde a la Ilustración 5 d, se trata de otro monosilano con similares características a los anteriores. En este caso el silicio se encuentra enlazado a 3 grupos metoxi y a un grupo epoxi variando en cierta manera la estructura respecto al APTES.

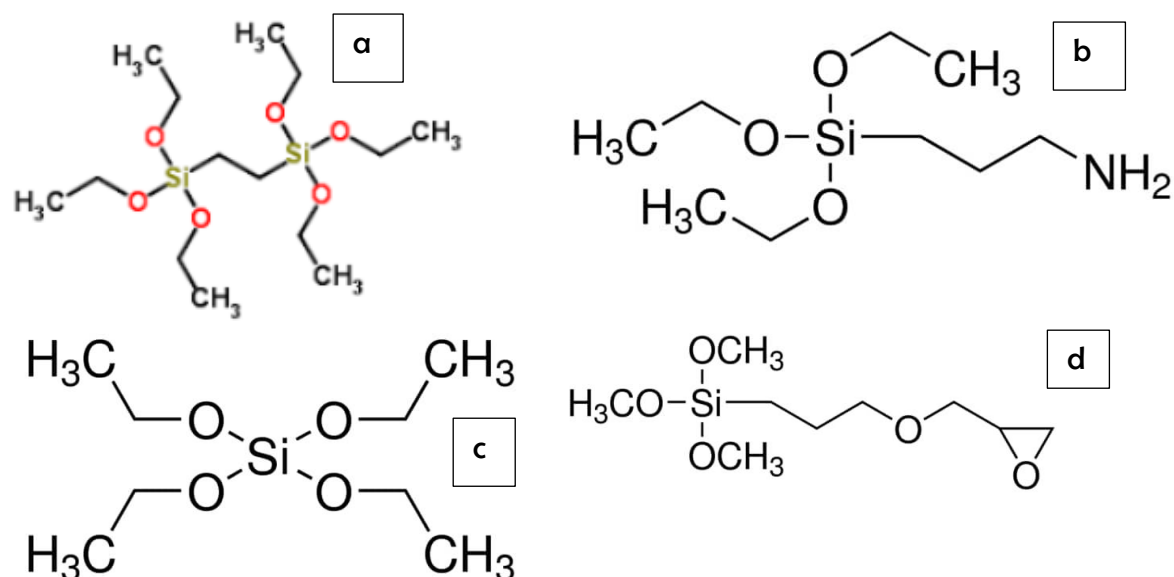


Ilustración 5: Agentes de silano: a) BTSE (1,2- bis(triethoxysilyl)ethane <sup>17,18</sup> b) APTES (3-Aminopropyl)triethoxysilane <sup>17,18</sup> c) TEOS tetraethylorthosilicate <sup>12,19</sup> d) GPTMS 3-glycidypropyltrimethoxysilane <sup>12,18,19</sup>

En la Tabla 2 se recogen los agentes de silano utilizados en la bibliografía con sus respectivas referencias y el material al que recubren .

Tabla 2: Agentes de silanización para cada referencia y materiaAgentes de silanización para cada referencia y material

Material	Nombre	Abreviatura	Referencia
Acero	(1,2- bis(triethoxysilyl)ethane	BTSE	17
Acero	(3-Aminopropyl)triethoxysilane	g-APS	17
Acero al carbono	Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine	BSTPA	13
Acero al carbono	3-glycidypropyltrimethoxysilane	GPTMS	19
Acero al carbono	tetraethylorthosilicate	TEOS	19
Acero al carbono	tetraethylorthosilicate	TEOS	12
Acero al carbono	3-glycidypropyltrimethoxysilane	GPTMS	12
Acero	(3-Aminopropyl)triethoxysilane	g-APS	18
Acero	(1,2- bis(triethoxysilyl)ethane	BTSE	18
Acero	Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine	BSTPA	18
Acero	3-glycidypropyltrimethoxysilane	GPTMS	18

En la actualidad existen bastantes agentes de silano diferentes, por ejemplo, hay varios que se encuentran modificados como lo son BTSPA y BTSPS que cuentan con una

amina y un sulfuro respectivamente. BTSE tiene una ventaja ya que se combina con silanos funcionales para aumentar propiedades, pero no son válidos para todos los metales en este caso.

### *1.2.3 Pretratamientos utilizados en el proceso de silanización*

Uno de los pretratamientos más exitosos en la formación de películas de silano para aumentar la protección frente a la corrosión es una hidrólisis a las películas previo a la inmersión de las piezas metálicas. Se busca captar la mayor cantidad de iones OH<sup>-</sup> en la superficie para formar enlaces Si-OH en la superficie metálica. Para que la captación de OH<sup>-</sup> sea óptima se necesita que la hidrólisis sea alta y la condensación de los compuestos sea lo más baja posible. Con ello las propiedades contra la corrosión serán elevadas ya que existirá menor cantidad de agua en la película, ya que puede causar corrosión si existen grietas o poros en la superficie del metal.<sup>18</sup>

El otro pretratamiento al que se puede someter el sustrato metálico es la inmersión en diferentes disoluciones acuosas de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. La disolución de ácido sulfúrico se encuentra a pH=3 con 1mM de benzotriazol, se sumerge el sustrato metálico en dicha disolución del ácido durante 1 min para aumentar las propiedades del metal<sup>19</sup>. La disolución de ácido fosfórico se encuentra al 2% en volumen y se sumerge durante 10 min a T<sup>a</sup> ambiente.<sup>12</sup> Esto aumenta la resistencia del sustrato metálico y las propiedades anticorrosivas.

### *1.2.4 Tratamientos utilizados en el proceso de silanización*

Los procesos de silanización siguen el siguiente orden:

- 1 Limpieza de las chapas metálicas para evitar suciedades.
- 2 Pretratamientos: Para otorgar al sustrato mejores condiciones de captación de enlaces o eliminación de impurezas.
- 3 Preparación de la disolución de silano: Se utiliza agente de silano que puede variar entre el 1 y 5%, alcohol (etanol o isopropanol) y agua destilada en porcentajes que pueden ser similares o en su mayoría alcohol.<sup>10;20</sup>
- 4 Inmersión en la disolución: El metal se sumerge en la disolución de silano ya preparada entre 30 s y 30 min<sup>10</sup>. En el caso del acero y acero al carbono los tiempos de inmersión en la disolución se encuentran entre 1 y 2 min<sup>12;17;;21</sup>
- 5 Curado: Se produce curado en el horno para reducir el espesor de la película en el sustrato y alcanzar las propiedades finales, alcanzando la resistencia definitiva en un rango de temperaturas de 0 a 250°C y hasta 180 min<sup>10</sup>. En las pruebas a realizar el curado se produce a 120°C y 30 min o temperaturas y tiempos muy similares pudiendo variar los tiempos en función de la temperatura para ver las posibles modificaciones

que se tienen en la superficie de las muestras<sup>12;17;21</sup>. Finalmente, con la muestra ya seca se lleva a realizar las pruebas finales y observar el comportamiento de la corrosión para conocer si la silanización es correcta.

## 1.4 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la silanización en dos tipos de metales (acero y acero al carbono) para evitar la corrosión. Se busca explorar un método alternativo al fosfatado que es el comercializado actualmente por la empresa Hervel S.L. El fosfatado requiere una temperatura elevada en su inmersión (80°C) y produce una capa gruesa, del orden de micras, y de aspecto negro. Con la silanización se persigue la deposición de una capa fina, del orden de nanómetros, en un tratamiento más corto y a temperatura ambiente en la inmersión con una mejor apariencia visual, proporcionando al mismo tiempo una resistencia a la corrosión.

De esta manera se han marcado ciertos objetivos para cumplir que son los siguientes:

- Estudio bibliográfico sobre los procedimientos y la formación de las películas de silano en los sustratos metálicos
- Realización del proceso de silanización de manera experimental en el laboratorio y realización de las pruebas para observar la corrosión.
- Análisis de los resultados obtenidos y establecer las conclusiones

## 2 Sistema experimental

### 2.1 Materiales

Para realizar las pruebas de laboratorio se han seleccionado chapas metálicas de acero y acero al carbono:

-Hoja de acero sin alear espesor 0,1mm referencia D77520000100. Se tratan de hojas de acero oxidables. (UNCETA)

-Hoja de acero clase C espesor 0,1mm referencia D77550000100. Se tratan de hojas de acero al carbono. (UNCETA)

Los reactivos para realizar los tratamientos han sido:

-BTSE 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, (ref. 447250-25ML, Sigma Aldrich) 96% pureza.

-Reactivos del laboratorio como agua destilada, etanol (96% pureza) e isopropanol( (2,5L, VWR) 99,9% pureza.)

- Reactivos de Hervel S.L. como la solución alcalina desengrasante (Cleanol D101F), solución ácida acuosa al 50% HCl (decapado Fe), disolución del fosfatado (Fosfather), activado (afinador de grano, sólido añadido en agua), aceite ANTIKOR OXI.

## 2.2 Procedimiento experimental

Para comparar ambos procesos, el de silanización y el clásico de fosfatación se han realizado en el laboratorio de EINA las muestras de silanización y en las instalaciones de Hervel S.L. las muestras fosfatadas. Ambos procesos se han realizado en el respectivo laboratorio y con el mismo tipo de acero para que el tratamiento se vea correcto y se puedan diferenciar correctamente ambos procesos. La tabla 3 se muestra los dos métodos utilizados, que se describen a continuación y los principales parámetros.

*Tabla 3 : Tratamientos de silanización y fosfatación*

	Silanización	Fosfatación
Disolución	1-4% Agente de silano, resto con mismo% agua y alcohol	Fosfather (Ácido fosfórico, ácido nítrico, manganeso(15-20%) en base acuosa)
Pretratamientos	Desengrase alcalino Sin tratar	Desengrase alcalino, decapado ácido, desengrase + decapado, activado
Tiempo inmersión	2 min	20 min
Temperatura	Ambiente	80-85 °C
Post-inmersión	Curado químico en estufa a 120°C y 15 min	Aclarado en aceite Antikor y secado

### Silanización

Previamente a la inmersión de las chapas en la disolución de silano, se realiza un pretratamiento que consta de dos etapas.

1-Lavado de las chapas con jabón y secado con una pistola de nitrógeno.

2- Desengrase con el producto al 10% en base acuosa durante 10 min, al terminar el desengrase se aclara la muestra con agua y después se introduce en la disolución de silano.

Para la silanización se utiliza una disolución que compone el agente BTSE, con agua destilada y con un alcohol, etanol e isopropanol. Los porcentajes de BTSE se encuentran entre el 1 y 4%, el resto de la disolución son agua y alcohol en el mismo porcentaje cada uno hasta completar el 100%. Para la realización de este proceso se produce una

inmersión de la chapa a temperatura ambiente con agitación durante 2 minutos.<sup>12;17;22</sup> Al terminar la inmersión se saca la chapa y se aclara en agua, después se seca con la pistola de nitrógeno. Finalmente se lleva a la estufa a 120°C durante 15 min para el curado químico. Esta temperatura y tiempo se seleccionaron ya que son similares a los que utiliza Hervel S.L.

### Fosfatado

Previo al fosfatado se realizan las siguientes etapas de pretratamiento

- 1- Desengrase alcalino al 10% durante 15 min
- 2- Lavado en agua de la muestra
- 3- Decapado ácido al 50% de HCl en un tiempo de 3 a 5 min.
- 4- Lavado con agua

A continuación, se lleva la chapa a la disolución de activado que es un afinador de grano, consta de 2 componentes sólidos añadidos al agua por agitación por aire a 1-2g/L, la pieza se sumerge de 30 segundos a 5 minutos. Al salir del activado se lleva sin previo lavado a la disolución de fosfatado que se encuentra entre 80 y 85 °C, esta disolución tiene el nombre de Fosfather y se formula al 15-20% en agua destilada y con un tiempo de trabajo que se sitúa entre los 15 y 20 min donde se produce la inmersión de la pieza. Al acabar se aclara la chapa ya finalizada introduciéndose en un aceite final llamado Antikor Oxi donde se busca perfeccionar la superficie.

## 2.3 Técnicas de caracterización

**-Ángulo de contacto:** Es el ángulo que forman el líquido con la superficie de contacto de un sólido, en nuestro caso se ha utilizado como líquido el agua destilada y como sólidos el acero y acero al carbono. Dependiendo de su valor se clasifican en hidrofílicas ( menos de 90°), hidrofóbicas (90 a 120°) y superhidrofóbicas (más de 120°). En el ángulo de contacto se tiene en cuenta la tensión superficial y se basa en la ecuación de Young explicando todos los términos de la  $\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$  Ecuación 1 en la Ilustración 6.<sup>23</sup>

$$\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde los parámetros de la  $\cos \theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$  Ecuación 1 son los siguientes: -  
 $\gamma_{sv}$ : tensión superficial entre sólido y gas      -  $\gamma_{sl}$ : tensión superficial entre sólido y líquido  
 $\gamma_{lv}$ : tensión superficial entre líquido y gas      -  $\theta$ : ángulo de contacto



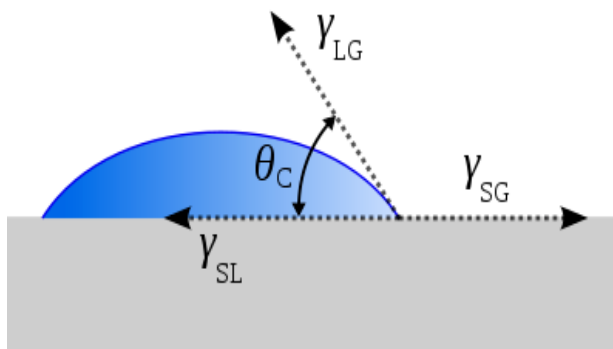


Ilustración 6: Ángulo de contacto

El mojado de las superficies y el ángulo de contacto tienen relación ya que a mayor ángulo de contacto es mojado es peor, las superficies hidrofílicas presentan un ángulo de contacto pequeño mientras que las superficies hidrofóbicas tienen un ángulo de contacto alto. En las superficies hidrofóbicas la adhesividad es baja mientras que en las hidrofílicas es buena, en el caso de la energía libre superficial del sólido son las superficies hidrofílicas las que su energía es alta ocurriendo lo contrario en las hidrofóbicas.<sup>24</sup>

La medida del ángulo de contacto aparente ( $\Phi$ ) depende de la rugosidad.

$$\cos\phi = \frac{A_r}{A_a} \cdot \cos\theta$$

Ecuación 2: Relación rugosidad y ángulo de contacto

$A_r$ : área real del sustrato sólido en  $m^2$

$A_a$ : área aparente del sustrato sólido, basado en la suposición de una superficie plana ideal en  $m^2$

$\theta$ : ángulo de contacto

El ángulo de contacto en sistemas con muy baja mojabilidad aumenta con el incremento en la rugosidad del sustrato. Por el contrario, en sistemas con un buen mojado, el incremento de la rugosidad del sustrato conduce a menores ángulos de contacto. La rugosidad está relacionada con la porosidad del sustrato sólido donde una mayor porosidad disminuye  $\theta$  en sistemas con un buen mojado.

Para la realización de la medida se colocan las muestras en una superficie lisa. Se utiliza una jeringuilla con agua destilada donde se dispensa gota a gota para las medidas. Al caer la gota se queda en la superficie y se graba el paso del tiempo en la gota de la superficie. Se ha realizado el mismo procedimiento en diversas zonas de la superficie para ver si existen diferencias. El equipo utilizado es "Instrumento de medida del ángulo de contacto TT-U805" de HAIDA EQUIPMENT CO., LTD.

**-Perfilómetro:** Se utiliza para medir el perfil topográfico de las superficies. En este caso es usado para medir la rugosidad (Medida empleada para caracterizar la textura de la superficie. La rugosidad evalúa las pequeñas desviaciones verticales de la superficie) de las muestras, como son la rugosidad media (valor promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias del perfil de rugosidad a la línea intermedia

de la longitud de medición), o rugosidad media cuadrática (Está definido como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las ordenadas del perfil efectivo en relación a la línea media en un módulo de medición). En este caso se utiliza la rugosidad media que se calcula como:

*Ecuación 3: Rugosidad media*

$$Ra = \frac{1}{Lm} \int_0^{Lm} |y| dx$$

donde Lm: longitud de medición; y=ordenada de la gráfica (μm)

Para la realización de esta técnica se introduce la muestra en el aparato donde con una platina (instrumento metálico fino y alargado que mide la diferencia de alturas de la muestra en toda la superficie), donde mide todos los parámetros durante un tiempo determinado (10 segundos a 1 min) y se obtienen los valores buscados.

**-Microscopia electrónica de barrido (SEM):** Esta técnica utiliza un haz de electrones para enfocar la imagen y gran parte de la muestra. Se realiza el barrido de una muestra con un haz de electrones que permite obtener imágenes, en blanco y negro, de alta resolución, por encima de 100.000 aumentos, que posibilitan estudiar detalles de su morfología, pudiendo también obtener el análisis elemental de la superficie, proporcionando información sobre las formas, texturas y la composición química de los elementos. En este caso se quiere obtener la composición de la superficie mediante EDX para ver si existe capa de silano que es lo que protege al metal de la corrosión, ver la cantidad de silicio encontrada y su espesor formado en la superficie. El sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión. En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.<sup>25,26</sup> Las muestras de BTSE al 4% se embutieron en resina para realizar un análisis químico (ver los compuestos químicos de la muestra) e intentar ver el espesor de la película de silano. El equipo utilizado para dichas pruebas es El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo INSPECT-F50.

### **Ensayos electroquímicos**

**-Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS):** La espectroscopia de impedancia electroquímica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. En la ecuación 4 se muestra cómo se calculan las impedancias. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida.<sup>27</sup>

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \phi)}$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad de corriente,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el desfase. La impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\phi$ .<sup>27</sup>

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados: 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por  $-1(-Z'')$ , frente a la parte real ( $Z'$ ). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan las gráficas.

2) Diagramas de Bode, donde se representan la impedancia en forma logarítmica ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función de la frecuencia en forma logarítmica ( $\log \omega$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Las frecuencias utilizadas en este trabajo para obtener la resistencia de polarización en el diagrama de Nyquist se encuentran entre 100000Hz y 0,01 Hz.

Para el cálculo de las velocidades de corrosión y todos los parámetros eléctricos de los metales y las muestras tratadas con la película de silano se ha utilizado un potencióstato galvanostato GAMRY (modelo 1010E). Para llevar a cabo las medidas se utiliza un electrodo de referencia de Ag/AgCl, como contra electrodo es utilizado un hilo de platino y finalmente se utiliza como electrodo de trabajo la chapa de acero donde se delimita la misma área de trabajo ( $7,5 \text{ cm}^2$ ) para todas las muestras. Todo es sumergido en una disolución acuosa de NaCl al 3,5% en peso. Para mostrar distintas condiciones se ha probado a medir las muestras con una inmersión previa de 2, 24 y 144 horas.

**- Resistencia de polarización lineal (LPR):** La resistencia de polarización lineal es un método electroquímico utilizado para conocer y controlar la corrosión. El método de montaje es el mismo que para el EIS donde se sumerge la muestra, en nuestro caso son las chapas metálicas, se sumerge también un contraelectrodo (hilo de platino) junto a un electrodo de referencia (Ag/AgCl). Para realizar todas las pruebas se han marcado las mismas condiciones de medida como un área en concreto ( $7,5 \text{ cm}^2$ ), el peso equivalente del material, la densidad del material y las constantes de Tafel (0,12 cada constante). Estas constantes tienen que ver con la velocidad de reacción. Cuanto más pronunciada sea la pendiente (Voltaje vs Intensidad), mayor será la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción y más lenta será la velocidad de reacción. Se trata de un método rápido para obtener la velocidad de corrosión.

El valor de la resistencia de polarización puede obtenerse además a partir de la intensidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) y con las constantes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) con la **!Error! No se encuentra el origen de la referencia.**<sup>28</sup>

$$R_p = (\beta_a * \beta_c) / (2,3 * i_{corr} * (\beta_a + \beta_c))$$

A partir de la intensidad de corrosión (obtenida previamente) y otros parámetros del material a medir su corrosión se obtiene la velocidad de corrosión expresada en

mils/año llamado MPY. Se tiene en cuenta el peso específico del material ( $EW=27,92$ ), en este caso el acero y acero al carbono. También se tiene en cuenta la densidad( $d=7,85$ ) del material a medir en g/cm.<sup>28</sup>

$$MPY = (0,13 * I_{corr} * (EW))/d$$

*Ecuación 6: Cálculo de la velocidad de corrosión en los materiales*

## 3 Resultados experimentales

### 3.1 Caracterización morfológica y análisis químico.

En la Tabla 4 se muestran los ensayos realizados con BTSE utilizando dos alcoholes etanol e isopropanol y diferentes pretratamientos. El código utilizado en las muestras es el siguiente: Material\_Pretratamiento\_agente silano y %\_disolvente. Material puede ser Acero; Ac o Acero al carbono; Ac.C., el pretratamiento puede ser B:blanco es decir sin pretratamiento ; Des:desengrase ; H:ácido, el agente de silano es BTSE y varía entre el 1 y 4% y el disolvente puede ser etanol, ETOH o isopropanol IPA.

Tabla 4 : Muestras y técnicas utilizadas

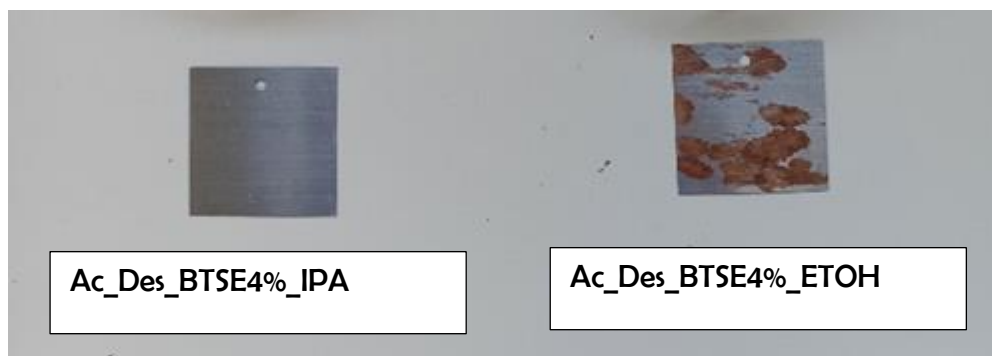
Muestra	Num muestras	Ang contacto	Perfilómetro	SEM-EDX-FIB	LPR y EIS
Ac_B_BTSE4%_ETOH	5	✓	✓	✓	
Ac_Des_BTSE4%_ETOH	5	✓	✓	✓	
Ac_B_BTSE4%_IPA	5	✓	✓	✓	✓
Ac_Des_BTSE4%_IPA	5	✓	✓	✓	✓
Ac_Des_BTSE3%_IPA	3	✓			✓
Ac_Des_BTSE2%_IPA	3	✓			✓
Ac_Des_BTSE1%_IPA	3	✓			✓
Ac_H_Fosf	1	✓	✓		
Ac_Des_Fosf	1	✓	✓		
Ac_Des+H_Fosf	1	✓	✓		✓
Ac.C_B_BTSE4%_ETOH	5	✓	✓	✓	
Ac.C_Des_BTSE4%_ETOH	5	✓	✓	✓	
Ac.C_B_BTSE4%_IPA	5	✓	✓	✓	✓
Ac.C_Des_BTSE4%_IPA	5	✓	✓	✓	✓
Ac.C_Des_BTSE3%_IPA	3	✓			✓
Ac.C_Des_BTSE2%_IPA	3	✓			✓
Ac.C_Des_BTSE1%_IPA	3	✓			✓
Ac.C_H_Fosf	1	✓	✓		
Ac.C_Des_Fosf	1	✓	✓		
Ac.C_Des+H_Fosf	1	✓	✓		✓

En el aspecto visual los dos tratamientos son muy distintos como se aprecia en la Ilustración 7. En el caso de la silanización las chapas siguen con el color metálico inicial mientras que en el caso de la fosfatación las chapas se vuelven negras, esto puede influir en la “belleza” visual que busque el cliente para las piezas industriales, pudiendo verse mejor en color metalizado que en negro para los compradores.

Muestra Silanizada	Muestra Fosfatada
	

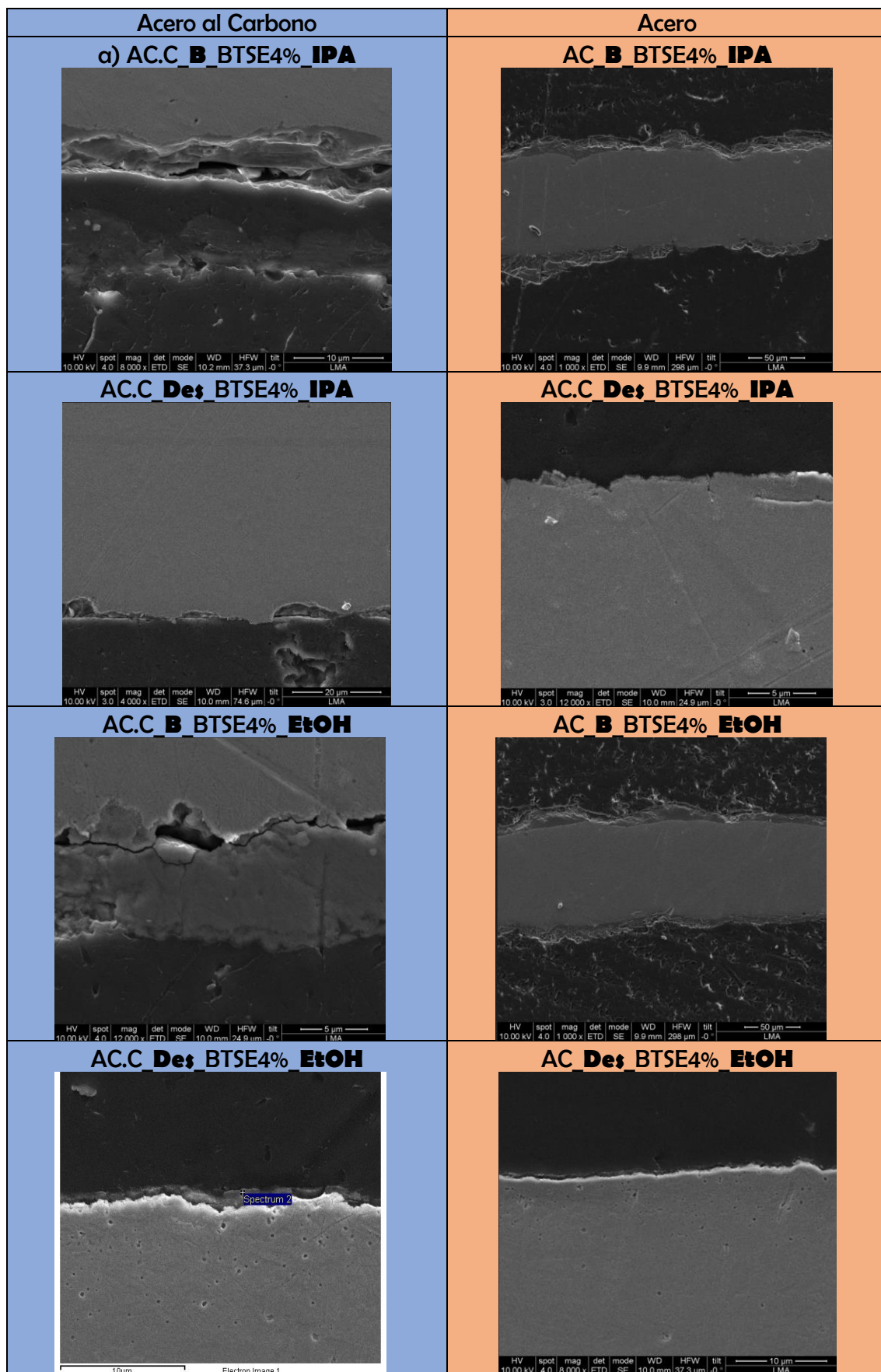
Ilustración 7: Aspecto visual silanización vs fosfatación

En el caso de las muestras preparadas con etanol, se observó en algunos casos oxidación, cuando esto nunca ocurrió en las muestras con IPA. La Ilustración 8 muestra un ejemplo. Esto puede ser debido a que la pureza del etanol utilizado era del 96% frente al 99,9% de IPA. Por otra parte, según la empresa Hervel, para los clientes es más habitual utilizar isopropanol, que no necesita permisos especiales por parte de la agencia tributaria. Por estos motivos, se decidió continuar con IPA.



*Ilustración 8: Exposición al aire durante 138 días etanol e isopropanol.*

La Ilustración 8 muestra la sección transversal de las muestras de acero y acero al carbono, tratadas y embutidas en resina. En primer lugar, se observa que en las muestras que no se ha realizado el pretratamiento de desengrase el espesor de la capa sobre el metal es en torno a 3-4 micras y las muestras sin desengrase es difícil apreciar la capa. Al realizar análisis EDX sobre un punto situado en las capas de las muestras sin desengrase aparece fósforo y manganeso, mientras que en las muestras tratadas con desengrasante previo al tratamiento no aparecen estos elementos (Ilustración 10 y Tabla 5 ). Esto puede deberse a que el material bruto utilizado puede tener una capa de tratamiento para evitar la corrosión que se elimina con el tratamiento alcalino del desengrase. Podemos concluir que el tratamiento de desengrase es necesario para eliminar la capa existente en la lámina de los metales comerciales y así realizar únicamente la capa de silano sobre el metal.



*Ilustración 9: Imágenes SEM de acero y acero al carbono silanizadas y posteriormente embutidas en resina*



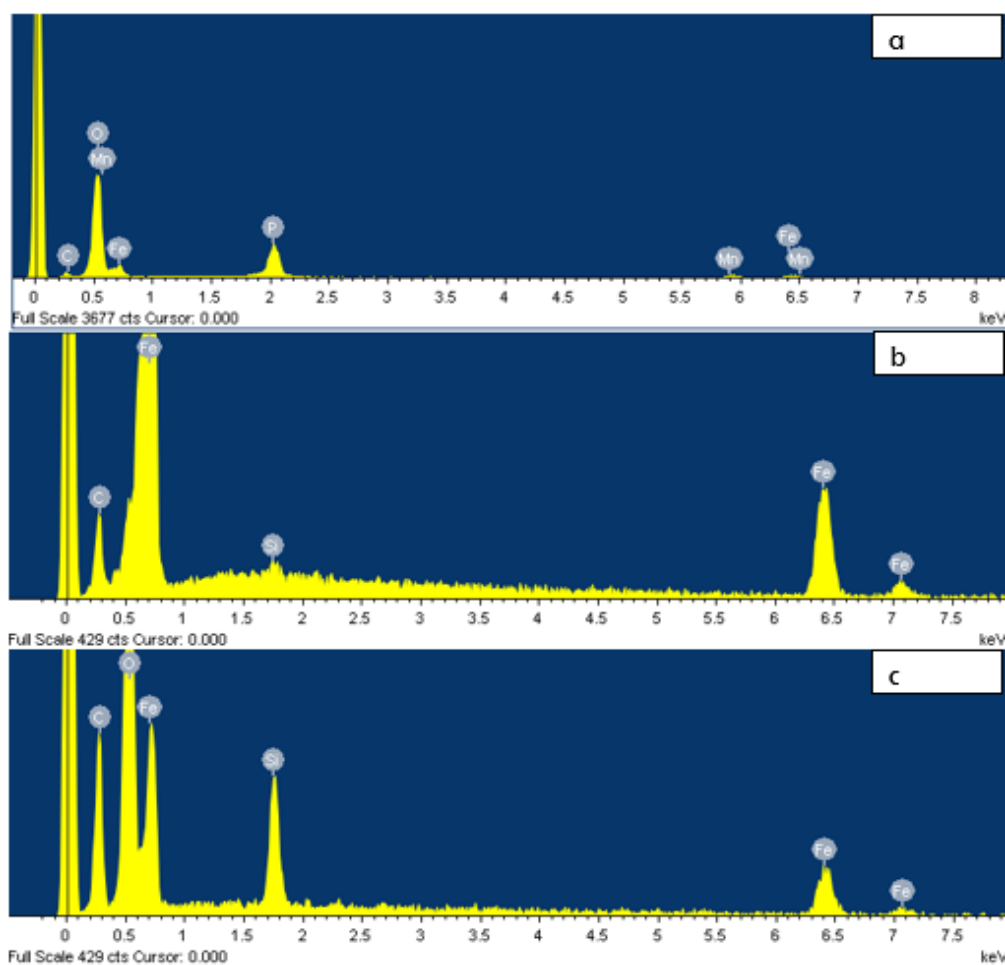


Ilustración 10: a)EDX de AC.C\_B\_BTSE4%\_ETOH b) EDX de AC.C\_Des\_BTSE4%\_IPA c) EDX de AC\_Des\_BTSE4%\_IPA

Tabla 5: Porcentaje en peso en los puntos analizados por EDX para las muestras con análisis químico.

Elemento	AC.C_B_BTSE4%_ETOH	AC.C_B_BTSE4%_IPA	AC.C_Des_BTSE4%_IPA	AC_Des_BTSE4%_IPA
C	3,95±0,61	3,19±0,51	15,27±0,75	6±0,53
Fe	21,65±1,71	8,09±2,07	51,81±1,42	91,54±0,64
Cl				
O	41,13±1,23	31,55±1,24	27,12±0,93	1,96±0,53
Si			5,8±0,3	0,5±0,16
P	15,46±0,61	18,2±0,83		
Mn	17,81±1,3	38,97±1,79		



Se observaron las superficies para ver la cantidad de silicio que se obtiene en cada muestra. En la Ilustración 11 se recogen las superficies para cada muestra realizada. El silicio se encuentra en las zonas con un color más oscuro.

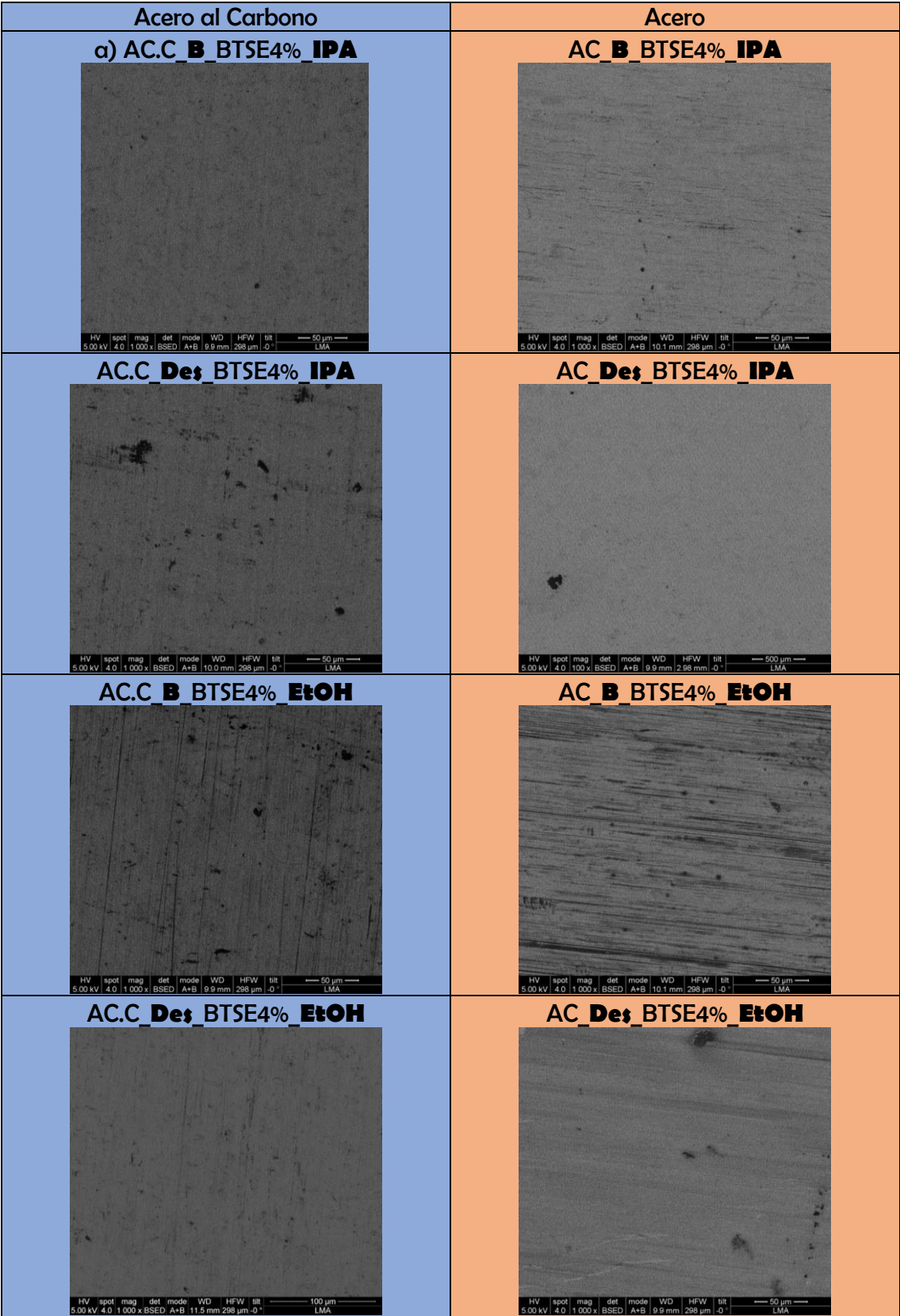


Ilustración 11: Imágenes SEM de la superficie de acero y acero al carbono

En la Tabla 6 se recoge la cantidad de silicio detectada en la superficie. Los resultados del % en peso son el promedio de la medida de 4 espectros aleatorios en un área de 100\*100 micras. Los valores de silicio no son muy elevados en las muestras al ser la gran mayoría Fe y C. En el caso del acero existe una gran diferencia entre las muestras con etanol e isopropanol, donde los valores con etanol son más elevados y los de isopropanol la desviación es mayor que el valor del silicio.

Tabla 6: Porcentaje en peso de silicio de la superficie por EDX para las muestras con análisis químico.

Muestras	% en peso silicio
AC.C_B_BTSE4%_IPA	0,66±0,49
AC.C_De\$ BTSE4%_IPA	1,06 ±0,18
AC.C_B_BTSE4%_ETOH	1,57±0,21
AC.C_De\$ BTSE4%_ETOH	0,87±0,11
AC_B_BTSE4%_IPA	0,18±0,36
AC_De\$ BTSE4%_IPA	0,16±0,32
AC_B_BTSE4%_ETOH	2,65±0,06
AC_De\$ BTSE4%_ETOH	2,59±0,19

Se llevaron dos muestras a observar al SEM-FIB (microscopio de haz de iones enfocados) para ver el espesor de la capa de silicio ya que en las muestras embutidas no se pudo realizar correctamente. En la Ilustración 12 y la Ilustración 13 se observan varios espesores medidos en la capa de silano (color negro) donde se diferencia perfectamente la capa de silano respecto a la muestra.

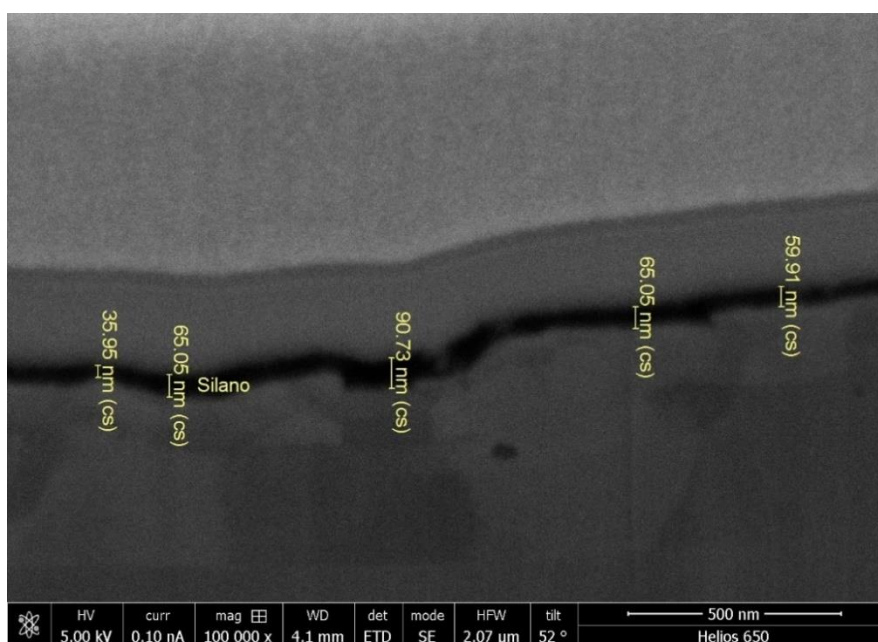


Ilustración 12: SEM-FIB Ac\_De\$ BTSE4%\_ETOH

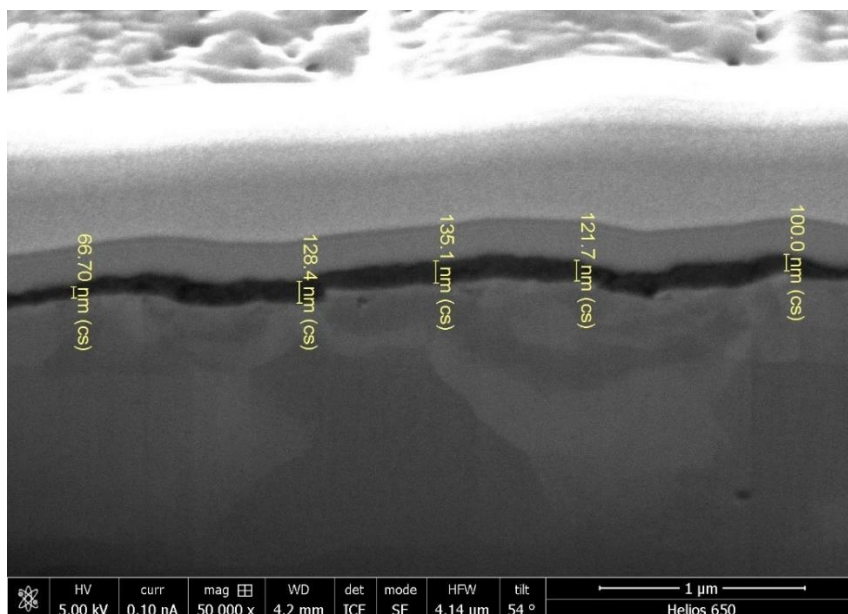


Ilustración 13: SEM-FIB Ac\_Des\_BTSE4%\_IPA

En este caso se observa la superficie de una mejor manera y más uniforme siendo de tamaño nanométrico, las muestras con isopropanol tienen un espesor más elevado que las muestras con etanol. Finalmente, esta técnica resulta ser para conocer el espesor de la capa de silano. Al ser nanométrica la capa se utiliza menor cantidad de espesor para proteger la corrosión en la silanización que en el fosfatado (valores medidos en micras).

Tabla 7: Espesores de las muestras al FIB

Muestras	Espesor (nm)
Ac_Des_BTSE4%_ETOH	63,34±19,48
Ac_Des_BTSE4%_IPA	110,38±27,7

Tabla 8: Espesor de las muestras fosfatadas

	Espesor (nm)	
	Ac.C	Ac
H	10631±5091	12588±3185
Des	9690±3578	12544±6878
Des+H	10941±4505	20076±6893

Por último, se evaluó la rugosidad de la superficie con un perfilómetro. Los valores de la rugosidad superficial de las muestras de silano Ilustración 15 son más elevados que en el caso de las muestras sin tratar, las rugosidades de las muestras con isopropanol son mayores que en el caso del etanol. Los resultados del fosfatado Ilustración 16 son mucho mayores que para la silanización siendo lo esperado al ser la superficie fosfatada visualmente más rugosa. Los últimos resultados Ilustración 17 e Ilustración 18 muestran la comparación de las rugosidades en los diferentes porcentajes de BTSE para cada material (1,2,3 y 4%) pretratados solo con desengrasante.

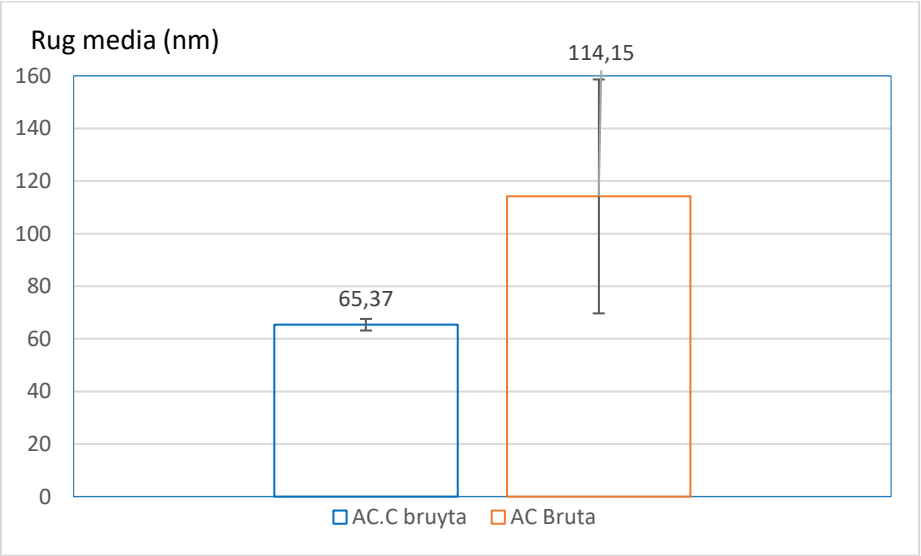


Ilustración 14:Rugosidades de muestras sin tratar AC.C vs AC

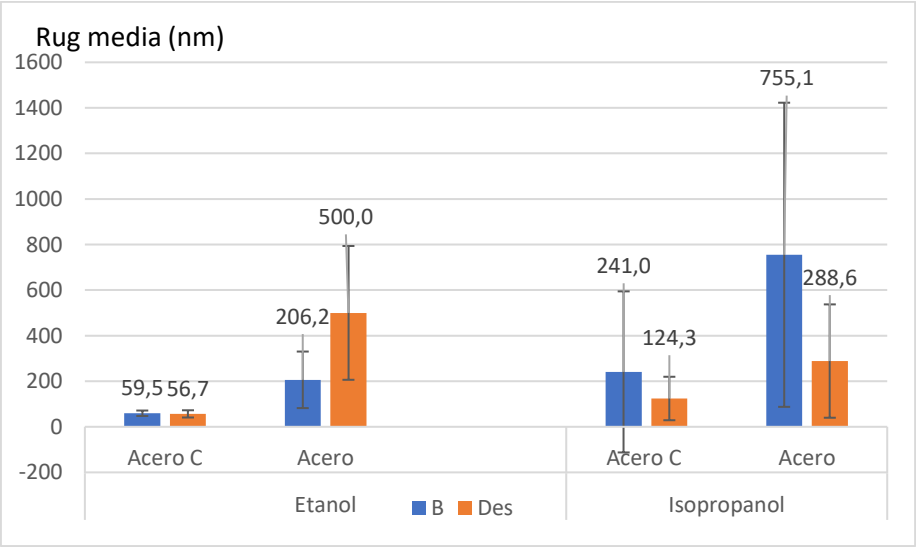


Ilustración 15: Rugosidades de las muestras de BTSE 4%

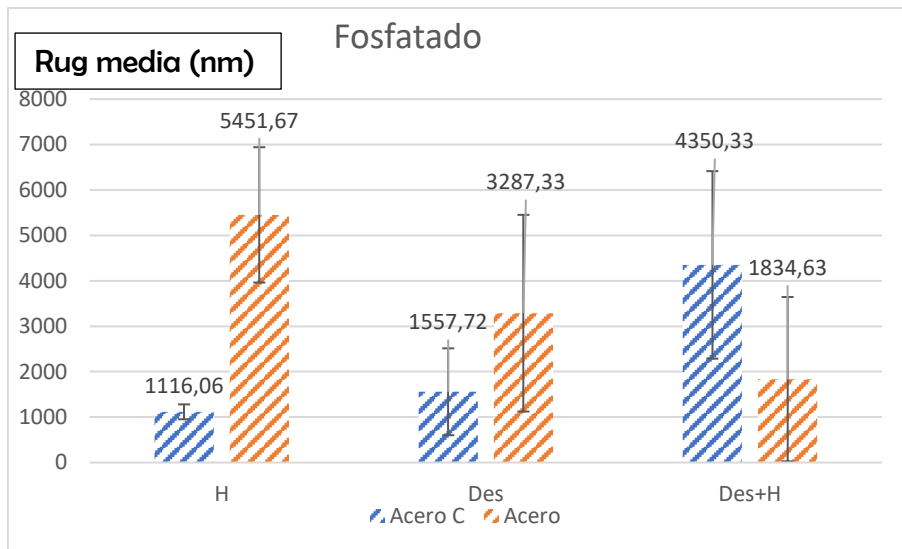


Ilustración 16: Rugosidades de las muestras de fosfatado

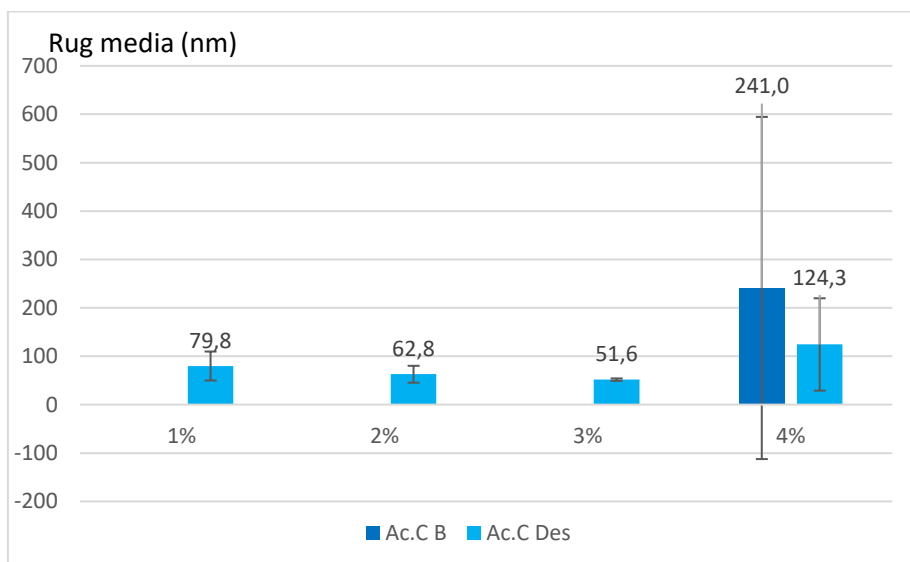


Ilustración 17: Rugosidad de distintos % de BTSE para el acero al carbono

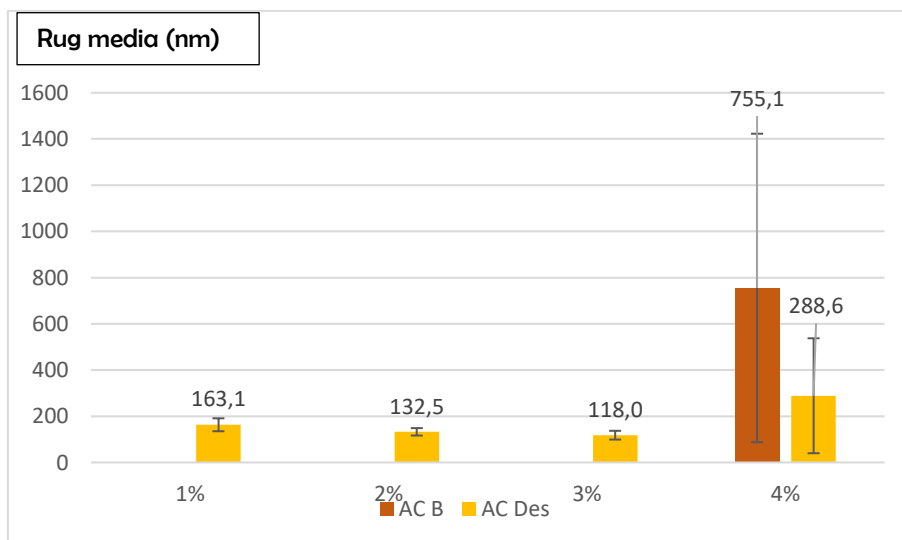


Ilustración 18: Rugosidad de distintos % de BTSE para el acero

Las medidas de perfilometría se realizaron para obtener el espesor al ser económica, pero debido a las grandes diferencias de medidas entre las muestras observando la desviación estándar de todas, se optó finalmente por utilizar el SEM-FIB para observar la superficie para encontrar un espesor más uniforme y preciso.

### 3.2 Medidas de ángulo de contacto

El ángulo de contacto como se explica en la parte experimental mide el grado de hidrofobicidad de la superficie metálica, cuanto mayor sea el ángulo de contacto existe una mayor repelencia de la superficie al agua. En este caso se han sacado resultados de las muestras de BTSE al 4% con desengrase y sin desengrase mientras que, en las muestras de 3,2,1 % solo se realizó con desengrase.

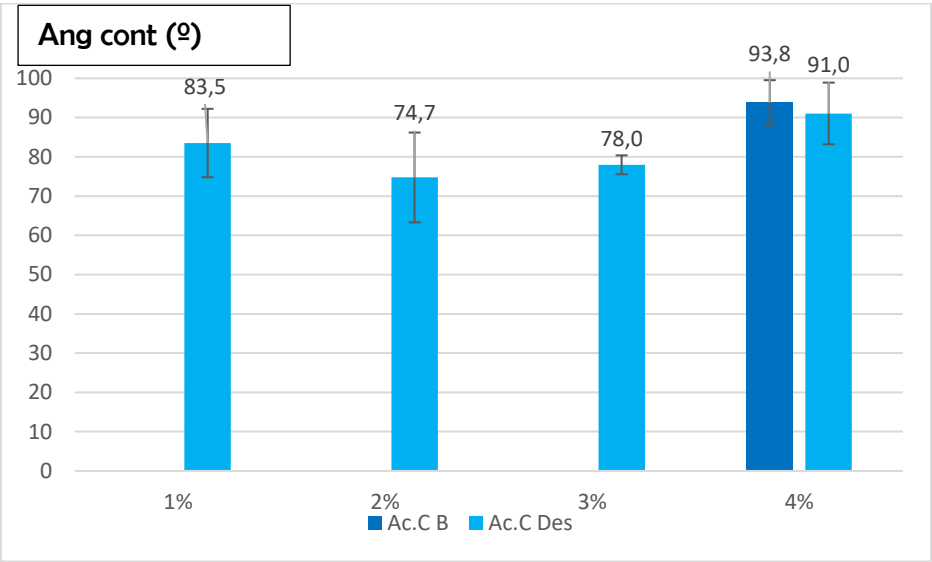


Ilustración 19:Ángulo de contacto para las muestras de acero al carbono distintos % BTSE

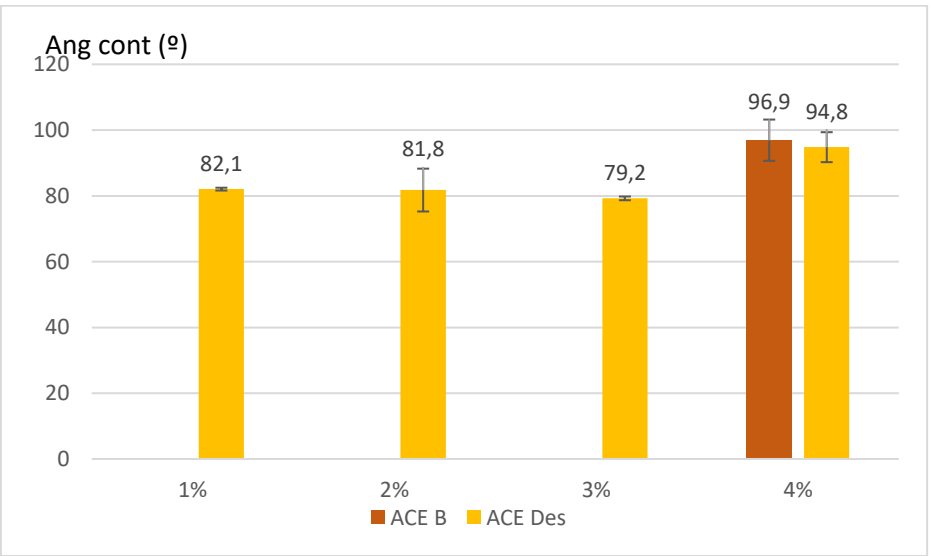


Ilustración 20: Ángulo de contacto para las muestras de acero distintos % BTSE

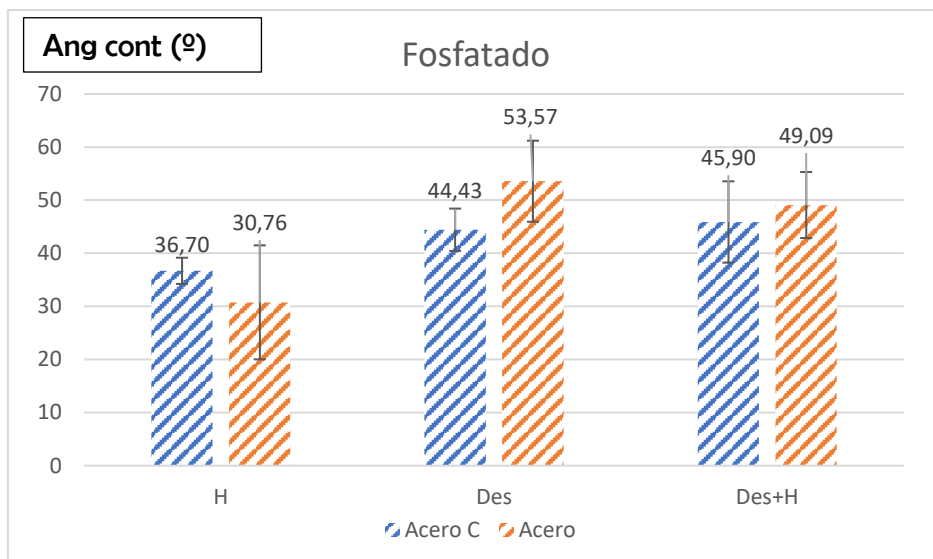


Ilustración 21: Ángulo de contacto muestras fosfatadas

Los valores del ángulo de contacto de las muestras de BTSE son muy similares si se comparan los dos metales y los porcentajes entre sí, los porcentajes del 4% son algo más elevados que el resto. La gran diferencia se encuentra en la comparación con el fosfatado, en las muestras de BTSE el ángulo es casi el doble. Esto indica una menor hidrofobicidad en el fosfatado. Al no existir una gran diferencia de valor para los distintos porcentajes de BTSE se tiene que realizar una evaluación económica respecto a los resultados de los clientes con respecto al gasto de realizar el tratamiento de silanización.

### 3.3 Resultados electroquímicos

Las últimas pruebas para realizar son el EIS y el LPR para calcular la velocidad de corrosión, la resistencia de polarización y la intensidad de corrosión. Las muestras medidas son: -Muestras sin tratar - Muestras BTSE 4% -Muestras fosfatado. Se han realizado 3 tipos de inmersiones en una disolución acuosa de 3,5% NaCl en peso para comprobar el daño que causa la corrosión: - 0 h de inmersión - 24 h de inmersión -144h de inmersión. Inicialmente se compararon los valores de una muestra sin tratar respecto a una con tratamiento de silanización para observar si la corrosión es menor.

Tabla 9: LPR acero al carbono y acero 0h y 24 h

	0 h		24 h	
	Resist Pol ( $\Omega$ )	Vel corr (MPY)	Resist Pol ( $\Omega$ )	Vel corr (MPY)
AC.C Bruto	88,78	18,00	23,3	68,3
Ac.C_Des_BTSE4%_IPA	633,30	2,87	84,61	18,84
AC Bruto	278,68	5,95	23,22	68,52
Ac_Des_BTSE4%_IPA	432,93	4,01	136,60	12,01

Como se aprecia la resistencia de polarización frente a la corrosión para la muestra de silano a las 0 y 24 horas es mayor que para la muestra bruta y la velocidad de corrosión del BTSE es menor que para la muestra bruta para ambos materiales. Los valores sin inmersión previa no son tan dispares, pero cuando se sumerge 24h en la disolución las velocidades de corrosión aumentan considerablemente para las muestras brutas. También se observa visualmente en la Ilustración 22 como afecta de una mayor manera la corrosión a las muestras brutas que a las de silano, esto indica que el tratamiento funciona correctamente.



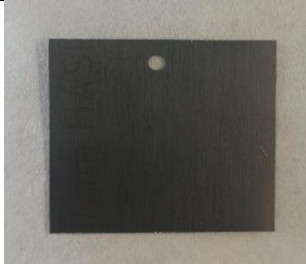


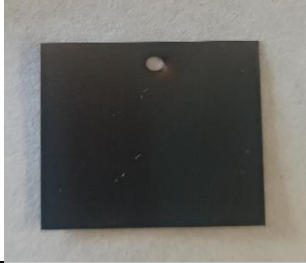

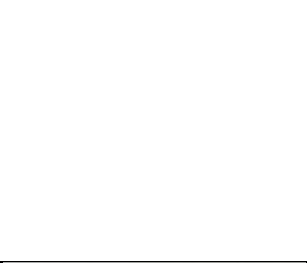
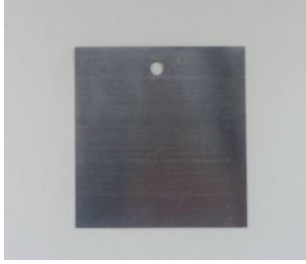





Muestras	0h	24h	144h
AC.C_Bruta			
AC_Bruta			
AC.C_Des_BTSE4%_IPA			
AC_Des_BTSE4%_IPA			

Ilustración 22: Imágenes de las muestras 0h,24h,144h

También se realizaron medidas de impedancia a las muestras de acero al carbono sumergidas en una disolución acuosa de NaCl 3,5% en peso durante 24 y 144 horas mostrando los resultados en la Ilustración 23.

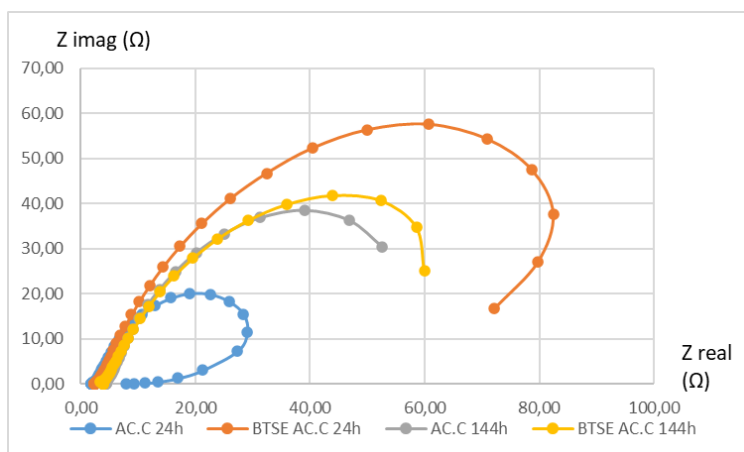


Ilustración 23: Representación Nyquist (EIS) de Acero al carbono BTSE vs Bruta

Tal como se observa en la Ilustración 23 existe una gran diferencia entre la muestra de 24 horas ya que los valores de las impedancias son mucho mayores para el BTSE (línea naranja, respecto al acero al carbono bruto, línea azul). En las muestras de 144 horas siguen siendo las impedancias mayores para el BTSE respecto a la muestra bruta y por ello la resistencia es óptima.

Con el conocimiento que la silanización funciona se han realizado más pruebas de LPR para comparar los diferentes porcentajes de BTSE, las muestras brutas y el fosfatado. Los resultados se recogen en la Tabla 10 y en la Ilustración 24 y la Ilustración 25.

*Tabla 10: LPR de las muestras brutas, muestras BTSE 4, 3, 2, 1% y muestras fosfatadas.*

	0 h		24 h	
	Resist Pol ( $\Omega$ )	Vel corr (MPY)	Resist Pol ( $\Omega$ )	Vel corr (MPY)
Ac.C limpio	88,78	18,00	23,3	68,3
Ac.C_Des_BTSE4%_IPA	633,30	2,87	84,61	18,84
Ac.C_Des_BTSE4%_IPA_envejec	272,3	5,8		
Ac.C_Des_BTSE3%_IPA	288	5,525	83,16	19,13
Ac.C_Des_BTSE2%_IPA	388	4,101	84,15	18,91
Ac.C_Des_BTSE1%_IPA	514	3,096	101,1	15,74
Ac.C_Des_fosf	780,35	2,0835	1293	1,23
Ac.Limpio	278,68	5,95	23,22	68,52
Ac_Des_BTSE4%_IPA	432,93	4,01	136,60	12,01
Ac_Des_BTSE4%_IPA_envejec	233,4	6,8		
Ac_Des_BTSE3%_IPA	656,9	2,422	189,6	8,391
Ac_Des_BTSE2%_IPA	440,2	3,615	93,76	16,97
Ac_Des_BTSE1%_IPA	638,7	2,492	213,1	7,469
Ac_Des_fosf	1106	1,4395	1353	1,176

Envejecida 138 días expuesta al aire



Ilustración 24: Resistencia de polarización y velocidad de corrosión para acero y acero al carbono con 0 h de inmersión previa

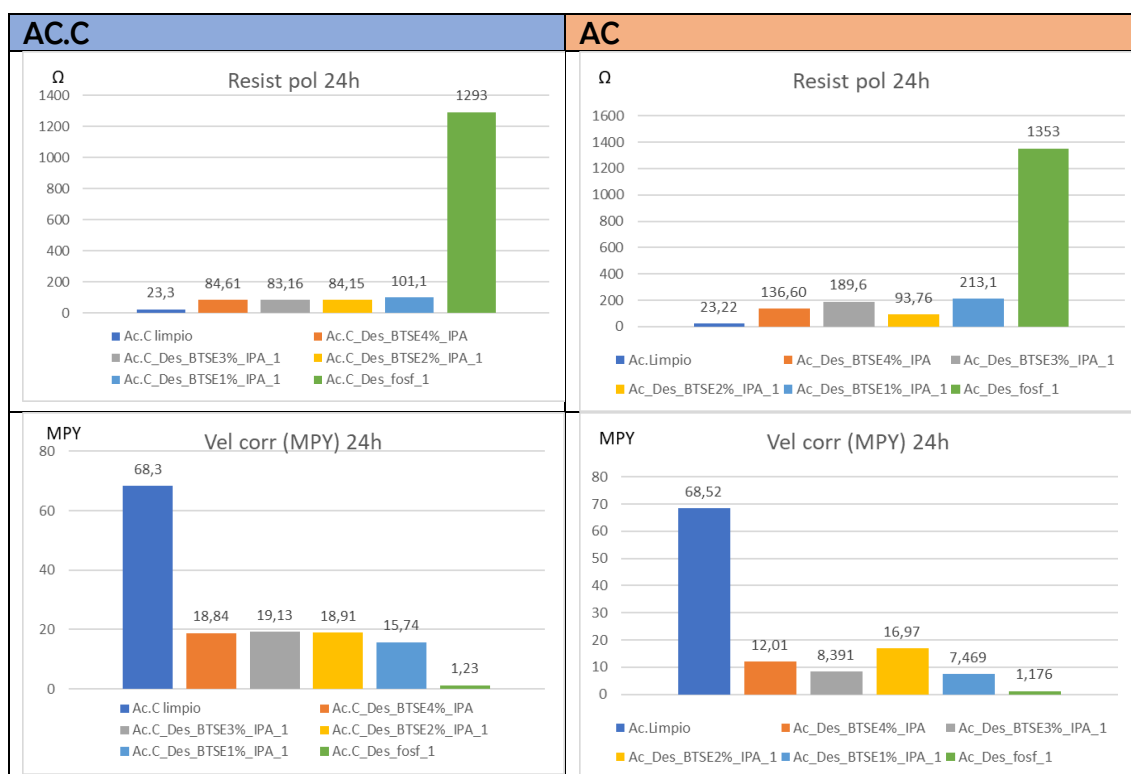


Ilustración 25: Resistencia de polarización y velocidad de corrosión para acero y acero al carbono con 24 h de inmersión previa

Los valores de resistencia de polarización y velocidad de corrosión sin envejecimiento en disolución acuosa de NaCl 3,5% en peso para el tratamiento de silanización (Tabla 10) y el tratamiento de fosfatado (Tabla 10) son similares siendo algo más bajos los de fosfatado (Ilustración 24 e Ilustración 25). El objetivo es ver cómo evoluciona la corrosión con el paso del tiempo para saber cuál da una mayor protección frente a

ambientes extremos. Se observa en la Ilustración 25, tras 24 h de inmersión previa los valores de la resistencia de polarización y velocidad de corrosión entre la silanización y el fosfatado cambian bastante, con una mayor protección contra la corrosión el fosfatado clásico frente a la silanización, donde los valores de la silanización. Como era de esperar al estar más expuesto a condiciones extremas han aumentado, mientras que en el fosfatado sus valores son incluso menores que sin inmersión previa. Los valores obtenidos de la resistencia de polarización para las muestras con silano son similares a los obtenidos en la bibliografía ( $122 \Omega \text{ cm}^2$ )<sup>20</sup>. Los valores del fosfatado son mucho mayores que los de la bibliografía ( $13 \Omega \text{ cm}^2$ ), siendo en esta mayor la silanización que el fosfatado, al contrario que en los resultados de laboratorio.<sup>20</sup>

También se han realizado medidas de impedancia de las muestras de BTSE y fosfatadas a las 24 horas. En la Ilustración 26 se representa el diagrama de Bode de la impedancia frente a la frecuencia, en la Ilustración 27 se representa el diagrama de Bode del ángulo de fase frente a la frecuencia, y en la Ilustración 28 se representa el diagrama de Nyquist de la impedancia imaginaria frente a la impedancia real.

Para ver cómo afecta la corrosión hay que fijarse en la tendencia de la curva en Bode y Nyquist, en el caso del fosfatado se aprecia como actúa como capacitor (Ilustración 26 c e Ilustración 28 c) o se encuentra en el comienzo de absorción de agua, esto indica que las propiedades del recubrimiento de fosfato son muy buenas. En el caso de las muestras de silano la curva en Bode y Nyquist explica la siguiente fase de la corrosión, donde el electrolito penetra en la muestra a través de posibles poros disminuyendo la resistencia y facilitando la corrosión<sup>10,29</sup>. En la Ilustración 26 se ve como el módulo de impedancia del fosfatado es mucho mayor que en la silanización, indicando una mejor protección frente a la corrosión. En la Ilustración 27 se ve como el fosfatado tiene un ángulo de fase menos negativo, es decir que va a proteger de una mejor manera frente a la corrosión. El pico más negativo se encuentra en 1Hz para el acero al carbono y a frecuencias altas para el caso del acero. Para la silanización el pico más negativo se encuentra en torno a los 10Hz en la y con valores en torno a los 0° en altas y bajas frecuencias. Lo obtenido en las gráficas de Bode no es lo reflejado en la bibliografía donde los ángulos de fase son positivos aunque los picos sí se encuentran en las mismas frecuencias.<sup>20</sup>

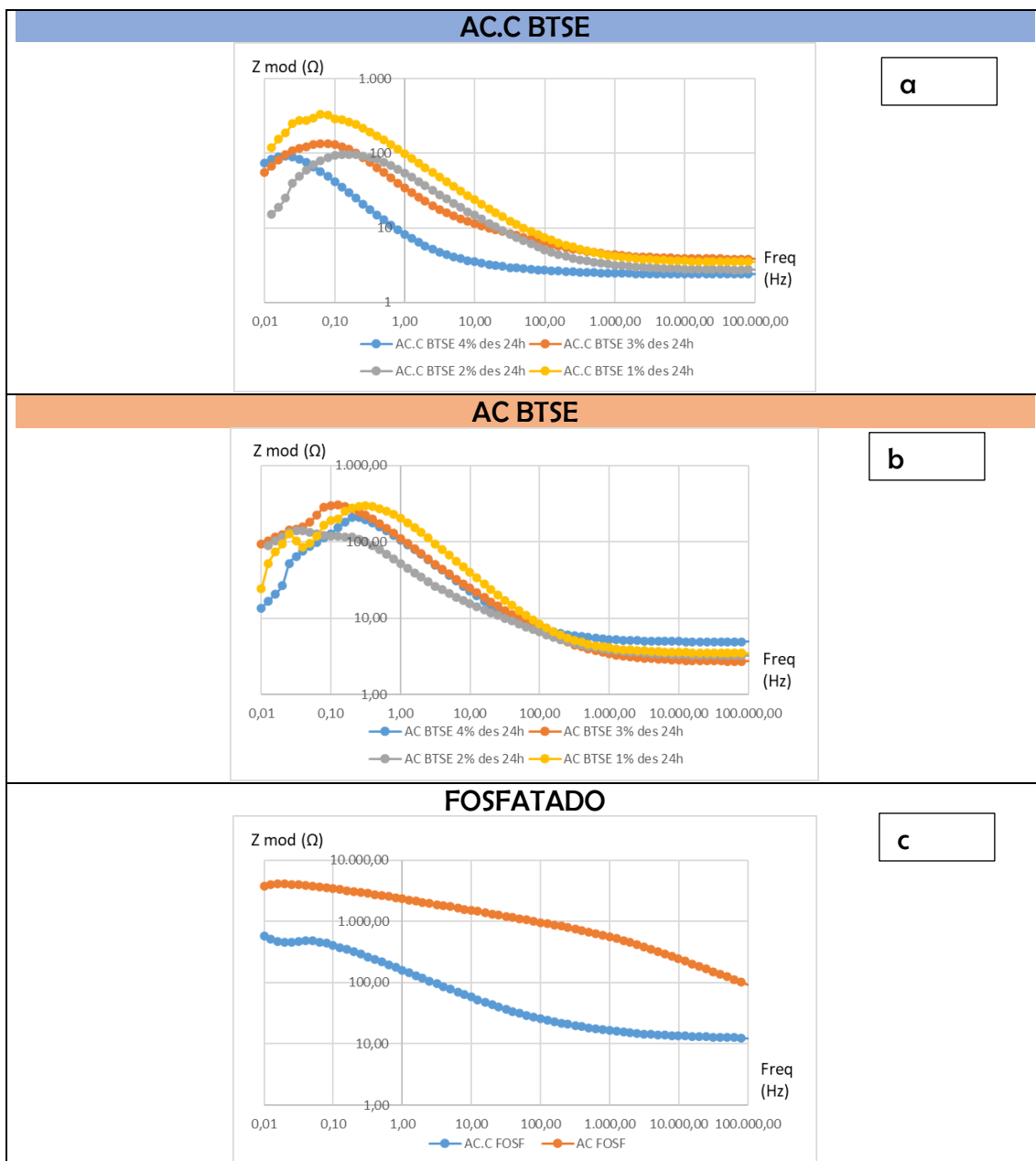


Ilustración 26: Bode (Impedancia vs frecuencia) de las muestras de BTSE de a)acero al carbono b)acero y c) fosfatadas

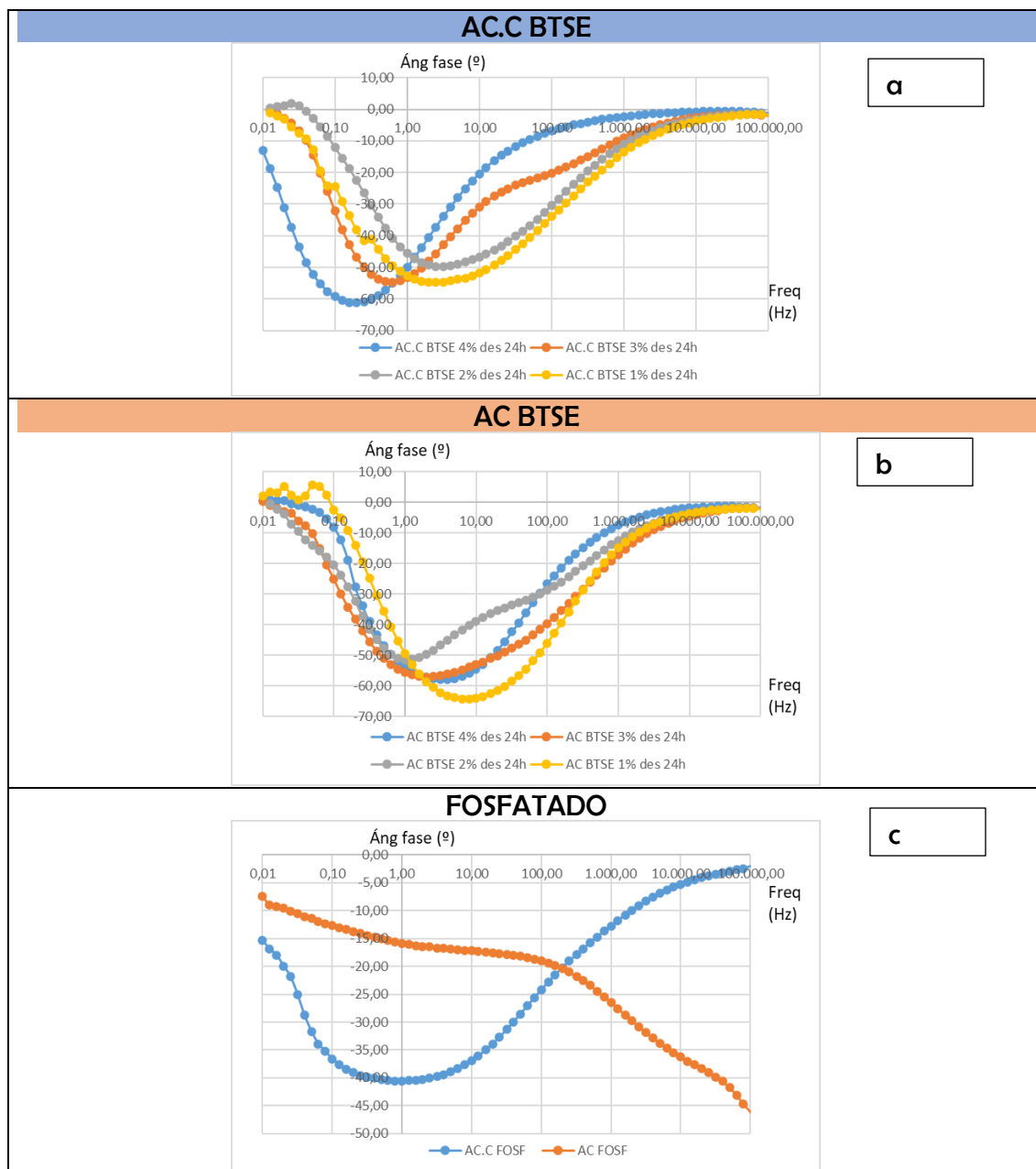


Ilustración 27: Bode (Ángulo de fase vs frecuencia) de las muestras de BTSE a)Acero al carbono b)Acero y c) Fosfatadas

En la representación Nyquist se obtienen dos tendencias de curvas de los puntos muy diferentes para el tratamiento de silano y para el fosfatado. En la silanización se observan curvas que crecen inicialmente y se cierran casi formando una esfera no regular, mientras que en el caso del fosfatado se tratan de rectas crecientes, aunque en el caso del acero al carbono decrece. De una manera cualitativa en la representación de Nyquist nos podemos hacer una idea aproximada de la resistencia de polarización, al fijarnos en los valores de impedancia del diámetro máximo de la curva. Los valores de las impedancias del fosfatado (275  $\Omega$  AC.C y 750  $\Omega$  AC para Zimag y 500  $\Omega$  AC.C y 4000  $\Omega$  para Zreal) de la Ilustración 28 c son mayores que para la silanización (150  $\Omega$  AC.C y 170  $\Omega$  AC para Zimag y 300  $\Omega$  AC.C y 275  $\Omega$  para Zreal en los máximos) Ilustración 28 a y b. Las tendencias de las gráficas coinciden con la bibliografía en la silanización al ser curvas cerradas mientras que el fosfatado es diferente a lo mostrado por la bibliografía ya que en la Ilustración 28 c son rectas y en la bibliografía curvas cerradas<sup>20</sup>.

Con esta caracterización queda demostrado que el fosfatado resiste mejor a la corrosión que la silanización en este caso, algo que no corresponde con la bibliografía comparativa de ambos procesos.<sup>20</sup> Respecto a las muestras de BTSE sorprendentemente son las del 1% las que mejor actúan en este caso pese a tener un menor porcentaje nominal de agente de silano, esto ocurre de una manera similar en el LPR ya que las velocidades de corrosión obtenidas por esta técnica son menores que para el resto de los porcentajes.

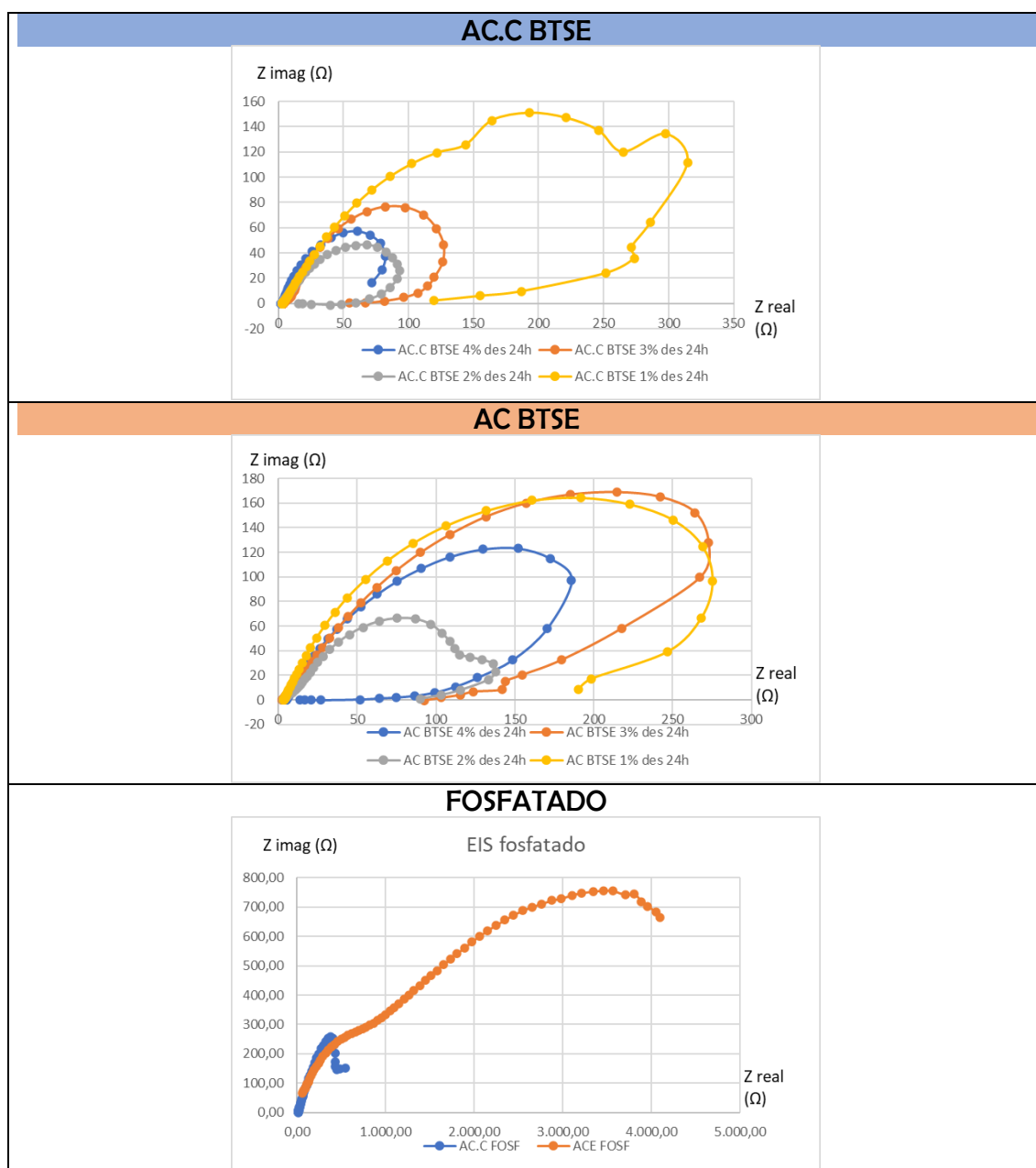


Ilustración 28: Nyquist de las muestras brutas, las muestras de BTSE y fosfatadas para acero y acero al carbono

## 4 Conclusiones

- Se necesita hacer desengrase para eliminar la cantidad de fósforo y manganeso existente en las chapas metálicas brutas, de esta manera los silanos se enlazan mejor a la superficie.
- La cantidad de material empleado en formar la película protectora es mucho mayor en el fosfatado (micras) que en el silano (nanómetros), pudiendo tener un mayor coste material para los tratamientos anticorrosivos. Esto influye en la rugosidad de cada tratamiento siendo mucho mayor el fosfatado
- El aspecto visual del fosfatado es negro mientras que el de la silanización mantiene el color del metal. Esto puede ser beneficioso para la silanización para piezas industriales debido a un mejor acabado superficial.
- En el fosfatado existen dos pretratamientos más (decapado ácido, activado) y un postratamiento (aceitado) que puede suponer mayores costes de producto y puede conseguir que exista mayor resistencia a corrosión.
- La superficie con el tratamiento de silanización es mucho más hidrofóbica que en la fosfatación. Para ello se usó el ángulo de contacto y los resultados se recogen en la Ilustración 19, la Ilustración 20 y la Ilustración 21
- Las pruebas electroquímicas muestran resultados similares a la bibliografía en las muestras brutas y de silano, mientras que las muestras fosfatadas tienen una mayor resistencia a la corrosión que las comentadas en la bibliografía.
- Las muestras fosfatadas han obtenido una mayor resistencia a la corrosión que las muestras silanizadas, siendo lo contrario a lo esperado.



# BIBLIOGRAFÍA

---

<sup>1</sup> Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright. Corrosión y desgaste. Ciencia e ingeniería de los materiales

<sup>2</sup> (Ollarves, 2017)

<https://www.bricolemar.com/blog/como-evitar-corrosion/>

<sup>3</sup> Proceso de galvanizado: ¿qué es y qué ventajas tiene? - ferrosplanes. (n.d.). Retrieved June 6, 2023

<https://ferrosplanes.com/proceso-galvanizado-ventajas/>

<sup>4</sup> (Leogon, 2018)

<https://steemit.com/stem-espanol/@joseleogon/la-electrodeposicion-una-herramienta-quimica-para-la-proteccion-metales-contr-la-corrosion#:~:text=Metales%20usados%20en%20la%20electrodeposici%C3%B3n,act%C3%BAan%20como%20%C3%A1nodos%20de%20sacrificio>

<sup>5</sup> (Infocorrosión, 2016)

<https://infocorrosion.com/index.php/infocorrosion-recomienda/item/468-guia-de-fosfatacion-tipos>

<sup>6</sup> Fosfatado (26 agosto 2020). En Wikipedia, la enciclopedia libre

<https://es.wikipedia.org/wiki/Fosfatado>

<sup>7</sup> Cromado (13 noviembre 2021). En Wikipedia, la enciclopedia libre

<https://es.wikipedia.org/wiki/Cromado>

<sup>8</sup> (Química, 1984)

<https://www.quimica.es/enciclopedia/Cromado.html>

- 
- <sup>9</sup> Yu, Z., Hu, J., & Meng, H. (2020). A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel. *Frontiers in Materials*, 7, 74. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2020.00074/BIBTEX>
- <sup>10</sup> van Ooij, (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview. *Tsinghua Science and Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(05)70134-6)
- <sup>11</sup> Zheludkevich (2007). Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chemistry of Materials*, 19(3), 402–411. [https://doi.org/10.1021/CM062066K/ASSET/IMAGES/CM062066K.SOCIAL.JPEG\\_V03](https://doi.org/10.1021/CM062066K/ASSET/IMAGES/CM062066K.SOCIAL.JPEG_V03)
- <sup>12</sup> Santana. (2015). Corrosion protection of carbon steel by silica-based hybrid coatings containing cerium salts: Effect of silica nanoparticle content. *Surface and Coatings Technology*, 265, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.050>
- <sup>13</sup> Suegama, (2007). Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.028>
- <sup>14</sup> Suegama, (2007). Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.028>
- <sup>15</sup> Francisco, J. S., Capelossi, V. R., & Aoki, I. v. (2014). Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvanized steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating. *Electrochimica Acta*, 124, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.144>
- <sup>16</sup> Liu, J., & Xi, T. (2016). Enhanced Anti-corrosion Ability and Biocompatibility of PLGA Coatings on MgZnYNd Alloy by BTSE-APTES Pre-treatment for Cardiovascular Stent. *Journal of Materials Science and Technology*, 32(9), 845–857. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2016.06.021>
- <sup>17</sup> Subramanian, V., & van Ooij, W. J. (1998). Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes. *Corrosion*, 54(3), 204–215. <https://doi.org/10.5006/1.3284845>

- 
- <sup>18</sup> Chico, Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems. <https://doi.org/10.1007/s11998-010-9300-3>
- <sup>19</sup> Rouzmeh, S. S., Naderi, R., & Mahdavian, M. (2017). Steel surface treatment with three different acid solutions and its effect on the protective properties of the subsequent silane coating. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.014>
- <sup>20</sup> Francisco, J. S., Capelossi, V. R., & Aoki, I. v. (2014). Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvanized steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating. *Electrochimica Acta*, 124, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.144>
- <sup>21</sup> Bagherzadeh, M. R., Daneshvar, A., & Shariatpanahi, H. (2012). Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 206(8–9), 2057–2063. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.05.036>
- <sup>22</sup> Bagherzadeh, M. R., Daneshvar, A., & Shariatpanahi, H. (2012). Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 206(8–9), 2057–2063. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.05.036>
- <sup>23</sup> ¿Qué es el ángulo de contacto? - atria Innovation. (n.d.). Retrieved May 27, 2023, from <https://www.atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/>
- <sup>24</sup> Vidoy Ruiz, D. (2020) Revisión de las técnicas de determinación de energía superficial de un sólido: Aplicaciones en materiales en forma de polvo y fibrosos. [Trabajo Final de Máster, Universidad de Jaén] <https://crea.ujaen.es/bitstream/10953.1/12275/1/TFGQUIMICA%20DAVIDVIDOYRUIZ%20.pdf>
- <sup>25</sup> Microscopía Electrónica de Barrido. (n.d.). Retrieved May 30, 2023 <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
- <sup>2626</sup> Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | Universidad de Burgos. (n.d.). Retrieved May 30, 2023

---

<https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>

<sup>27</sup> Vazquez Gutierrez, J.L. (2007) Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo.

[https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/12346/TesisMaster\\_LuisVazquez.pdf?sequence](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/12346/TesisMaster_LuisVazquez.pdf?sequence)

<sup>28</sup> Webinar Live Demo Calculating Corrosion Rates with LPR and EIS - YouTube. (n.d.). Retrieved May 29, 2023, from

<https://www.youtube.com/watch?v=OJAAdWD6DI&t=2671s>

<sup>29</sup> Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, STP 1188, Edited by Scully, Silverman, and Kendig, ASTM, ISBN 0-8031-1861-9.