



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
POSGRADO**

**PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO
INOXIDABLE 304 A BASE DE RECUBRIMIENTOS DE
POLI(3-OCTILTIOFENO)**

Tesis que como requisito para obtener el grado de Doctor en Ciencias
de Materiales presenta:

Alumno:

M.C. Ulises León Silva

Director de Tesis:

Dr. José G. Chacón Nava

Directores de Tesis Externos:

**Dra. María Elena Nicho Díaz
Dr. José G. González Rodríguez**

Chihuahua, Chihuahua; Febrero de 2010

Agradecimientos

La presente tesis ha requerido de un gran esfuerzo y mucha dedicación por parte del autor, pero como dijo el salmista las fuerzas y la bendición vienen del Señor. Así pues, el presente trabajo no hubiese sido posible sin la cooperación de todas y cada una de las personas que a continuación citaré.

Primero y antes que nada, agradezco a Dios, por su compañía, por haber puesto en mí camino a aquellas personas que han sido de gran ayuda y compañía durante todos mis estudios, y *"Porque Él da la sabiduría; conocimiento y ciencia brotan de sus labios"*. Proverbios 2:6.

A mi amor Elda y a mí querida princesa Hananí, porque su sola presencia en mi vida hace que me esfuerce y sea valiente para alcanzar mis sueños.

Agradezco a mis Padres Fulgencio y María Elena, y a mis hermanas Arely y Lory, porque su amor, apoyo, alegría y comprensión me dan el ánimo para seguir adelante.

De igual manera mi más sincero agradecimiento a la doctora María Elena Nicho por su gran apoyo y valiosa amistad. Así mismo, a los doctores José Gonzalo González, José Guadalupe Chacón y Alberto Martínez Villafañe a quienes debo el realizar el doctorado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV).

Así mismo, agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., por darme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero recibido.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por permitirme el uso de sus laboratorios para el desarrollo experimental.

Al Comité de Sinodales: Dra. Citlalli Gaona Tiburcio, Dr. Miguel Ángel Neri Flores, Dr. Facundo Almeraya Calderón, Dr. Jose Castañeda Ávila y Dr. Raúl Sandoval Jabalera, por su revisión y comentarios para mejorar la investigación presentada.

Índice

Índice	i
Resumen	1
I. Introducción	
1. Polímeros	5
1.1. Polímeros Conductores	6
1.2. Politiofeno	7
1.2.1. Estructura molecular del politiofeno	8
1.2.2. Síntesis química de politiofenos	9
1.3. Mezclas Inmiscibles de Polímeros	10
1.3.1. Morfología de Mezclas Inmiscibles	11
2. Corrosión	13
2.1. Fisicoquímica de la corrosión	13
3. Recubrimientos orgánicos y la corrosión	17
Hipótesis	20
Objetivo Principal y Objetivos Particulares	20
II. Materiales y Métodos	
1. Materiales	21
2. Síntesis química del poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y preparación de la mezcla P3OT/poliestireno	21
3. Elaboración y preparación de los sustratos de acero	22
4. Depósito y tratamiento térmico	23
5. Morfología superficial de los recubrimientos	24
6. Determinación del peso molecular y la regioregularidad	25
7. Análisis termogravimétrico	25
8. Prueba de adherencia y determinación del espesor de los recubrimientos	25
9. Pruebas de corrosión	26
III. Resultados y Discusión	
1. Estudio morfológico de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS	28
2. Estudio termogravimétrico del P3OT	35
3. Determinación del peso molecular y la regioregularidad del P3OT ...	38
4. Determinación del grado de adherencia y espesor de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS	40

5. Curvas de polarización del P3OT y P3OT/PS	41
6. Resistencia a la polarización lineal del P3OT y P3OT/PS	49
7. Espectroscopia por Impedancia Electroquímica	54
7.1. Espectroscopia por Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en NaCl 0.5 M	55
7.2. Espectroscopia por Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en H ₂ SO ₄ 0.5 M	68
7.3. Espectroscopia por Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en NaOH 0.5 M	79
Conclusiones	92
Recomendaciones para trabajos futuros	93
Referencias	93
Productos del Presente Trabajo de Investigación	101

Resumen

Vivimos en una época en donde los polímeros juegan un papel muy importante, por ejemplo: plásticos, fibras, adhesivos, proteína, celulosa, entre otros, son algunos de los términos empleados en nuestro vocabulario moderno. Ahora bien, la era moderna de los polímeros conductores tales como politiofenos (PTs), polianilinas (PANIs) y polipirroles (PPys) comenzó en 1977 cuando Shirakawa descubrió que al dopar el poliacetileno con vapor de yodo, éste incrementaba su conductividad eléctrica mil millones de veces. Desde entonces se han investigado muchas aplicaciones de estos polímeros conductores, incluyendo la protección a la corrosión.

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo con el fin de encontrar si películas semiconductoras a base de poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y poliestireno (PS) depositadas sobre acero inoxidable 304 (304SS) son factibles como recubrimientos protectores contra la corrosión. Además se estudió el efecto de la temperatura en dichos recubrimientos. Para todo esto se sintetizaron películas de P3OT químicamente y se depositaron sobre placas de 304SS por medio de la técnica de depósito por goteo (drop casting). Como uno de los requisitos más importantes para lograr una buena protección contra la corrosión a base de recubrimientos poliméricos es mantener una buena adherencia recubrimiento/sustrato, se emplearon dos variantes: 1) los recubrimientos de P3OT se sometieron a tratamientos térmicos a tres diferentes temperaturas: 55, 80 y 100 °C y 2) se formaron recubrimientos con la mezcla de P3OT (80%)+poliestireno (PS, 20%), estos también se trataron térmicamente. Dichos recubrimientos se caracterizaron mediante diversos estudios fisicoquímicos: para conocer el peso molecular (PM) y la regiorregularidad del P3OT se emplearon las técnicas de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) y RMN (Resonancia Magnética Nuclear), respectivamente. Se determinó el espesor de los recubrimientos y el grado de adherencia recubrimiento/sustrato. Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para conocer la temperatura de descomposición del P3OT y P3OT/PS. Para determinar la factibilidad de aplicación de las películas de P3OT y P3OT/PS como recubrimientos protectores del acero contra la corrosión, se realizaron las siguientes pruebas de tiempo acelerado en ambientes corrosivos acuosos (NaCl: medio neutro, H₂SO₄: medio ácido y NaOH: medio alcalino): curvas de polarización potenciodinámicas (CPP), resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia por impedancia electroquímica (EIE). Las pruebas típicas de laboratorio empleadas se tomaron de la norma ASTM B117. Así mismo se caracterizaron los recubrimientos antes y después de haber sido sometidos a los ambientes corrosivos mediante los microscopios: de fuerza atómica (AFM), óptico (OM) y electrónico de barrido (SEM).

Los resultados obtenidos muestran un mejor funcionamiento de los recubrimientos poliméricos cuando la temperatura del recocido fue aumentada y cuando se utilizó la mezcla de P3OT/PS. Así pues, se mejoraron las propiedades fisicoquímicas (una barrera física con menos defectos superficiales

de acuerdo con AFM y MO) de los recubrimientos tratados a 100 °C, dando como resultado una mayor adherencia y una mayor protección contra la corrosión. Así pues, las curvas de polarización presentaron que con la presencia de los recubrimientos poliméricos se obtenían en la mayoría de los casos valores de E_{corr} más positivos con respecto al 304SS, sin embargo la velocidad de corrosión disminuyó ligeramente en algunos casos y en otros fue del mismo orden de magnitud que el 304SS. Los resultados obtenidos en las pruebas de RPL en NaCl y H₂SO₄ 0.5 M mostraron que al incrementar la temperatura y utilizar la mezcla de P3OT/PS los valores de R_p aumentaban respecto al acero sin recubrir. Las respuestas electroquímicas obtenidas en las pruebas de impedancia mostraron que el mecanismo de corrosión estaba controlado por procesos de difusión (acceso del electrolito a través del recubrimiento) acoplados a procesos de transferencia de carga. Las imágenes obtenidas mediante el MO, MEB y MFA corroboraron lo obtenido en las pruebas de corrosión. Así pues, se obtuvieron imágenes de los recubrimientos que mostraban defectos superficiales tales como porosos, hoyos y microgrietas, a través de los cuales el electrolito difundió. Dichos defectos disminuyeron con el aumento de la temperatura.

I. Introducción

Desde 1870 se han aislado cables eléctricos utilizando materiales plásticos, los cuales están constituidos esencialmente de polímeros. Sin embargo, a final de los años 70, fue descubierta una nueva clase de polímeros capaces de conducir electricidad, por ejemplo, politiofenos (PTs), polipirroles (PPys) y polianilinas (PANIs) (Lux, 2000). Los materiales conocidos como polímeros conductores (PCs) combinan las propiedades eléctricas de los conductores metálicos con las múltiples ventajas de los plásticos (Carvajal, 2001).

Los PCs se han estudiado extensivamente durante los pasados 20 años debido a su potencial aplicación (Biallozor y Kupniewska, 2005), por ejemplo: protección contra la corrosión (Tüken, et al., 2005; Barroso, 2005; Wang y Northwood, 2008; Hermas, 2008; Nam, et al., 2009; Lea, et al., 2009; y Ozyilmaz, et al., 2010), músculos artificiales (Bar-Cohen y Leary, 2000; y Krishen, 2009), dispositivos electrocrómicos (Nicho, et al., 2004; y Ma, et al., 2008), sensores de gases (Hu, et al., 2004; y Wolf, et al., 2009), biosensores (Grennan, et al., 2006; y Xia, et al., 2010), supercapacitores electroquímicos (Girija y Sangaranarayanan, 2006; y Peng, et al., 2008), sistemas liberadores de fármacos (Milà, 2006; y Tsai y Sue, 2008), entre otras.

En el presente trabajo de investigación, la protección contra la corrosión es el tema central. Ahora bien, la corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los metales procesados por el hombre. Si bien existen varias definiciones, es común describirla como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras (Cortés y Ortiz, 2004).

Dicho lo anterior y debido a los siguientes puntos, es necesario dedicar más atención a la corrosión en los metales:

1. Hay un creciente uso de metales dentro de todos los campos de la tecnología.
2. Su utilización en aplicaciones especiales, ej. dentro del campo de la energía atómica, de los metales raros y costosos, cuya preservación requiere particular precaución, etc.
3. Un ambiente más corrosivo debido al aumento de la contaminación del aire y del agua.
4. El uso de construcciones metálicas de dimensiones que no toleran ataques corrosivos (Wranglén, 1985).

La corrosión se suele clasificar de acuerdo a la forma en que se manifiesta, es decir, a la apariencia del material corroído. La corrosión uniforme es la más común y la que genera mayores pérdidas de material. Sin embargo, al ser de tipo superficial es también la más fácil de controlar y por tanto la que menos accidentes provoca. Por otro lado, la corrosión por picaduras es un fenómeno localizado que se manifiesta por anomalías que crecen rápidamente hacia el

interior del material y que pueden generar daños catastróficos (Cortés y Ortiz, 2004). Otros tipos de corrosión son: corrosión galvánica, corrosión por grietas, corrosión intergranular, corrosión microbiana, corrosión bajo tensión, etc. (Nimmo y Hinds, 2003).

El mecanismo de corrosión se relaciona con la naturaleza del ambiente corrosivo y con las características composicionales y microestructurales del material. Estos factores y la selección de los materiales, deberán ser tomados en cuenta al diseñar el método de protección del sistema (Cortés y Ortiz, 2004).

La ciencia de la corrosión es el estudio de los mecanismos y causas químicas y metalúrgicas que ocurren durante el proceso de corrosión. La ingeniería de la corrosión, por otra parte, involucra el diseño y la aplicación de métodos para prevenir la corrosión. Un entendimiento de ambos la ciencia e ingeniería de la corrosión es necesario para desarrollar métodos y materiales útiles para la prevención y control de la corrosión (Skotheim, et al., 1998). Anualmente en dicha prevención y control se mueven miles de millones de dólares, solamente hablando del acero de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados (Cortés y Ortiz, 2004). Por esta razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.

La protección superficial de los materiales mediante la aplicación de recubrimientos orgánicos ha tenido un enorme desarrollo. Dichos recubrimientos actúan como una barrera frente a la difusión de los agentes corrosivos, aislando el metal y evitando su acumulación sobre la superficie (Cortés y Ortiz, 2004). Sin embargo, algunos problemas serios podían presentarse en su uso práctico, debido a la gran variedad y complejidad de ambientes corrosivos. Este caso favorece a los estudios que apuntan a desarrollar recubrimientos de una mejor calidad para usos anticorrosivos (Tüken, et al., 2005). En estos últimos años, la utilización del tiofeno y sus derivados han atraído considerablemente la atención debido a su alta conductividad en la forma oxidada y porque son estables en el estado oxidado y neutral (Udum, et al., 2004). La modificación de la estructura química por la sustitución del anillo del tiofeno ha permitido la síntesis de una gran cantidad de derivados, dando como resultado numerosos polímeros con diversos grados de estabilidad, conductividad y solubilidad. Por ejemplo, sustituir cadenas largas alquil en la posición 3 del anillo del tiofeno produce una serie de poli(3-alquiltiofenos) altamente conductores y procesables (Yohannes, et al., 1997). Una de las desventajas para la síntesis electroquímica de películas de politiofeno en metales oxidables, es el alto valor del potencial de oxidación del tiofeno (Szkurlat, et al., 2003). Sin embargo, se han hecho estudios del politiofeno y sus derivados. El primer estudio fue realizado utilizando el

politiofeno sustituido (poli(3-metil-tiofeno)) electrodepositado sobre titanio (Ti), el cual ofrecía buenas propiedades anticorrosivas (Deng, et al., 1989). En otro estudio se sintetizó electroquímicamente el politiofeno en acero suave y se demostró que la película protegía (mecanismo de pasivación) eficientemente al sustrato en NaCl 3.5% (Kousik, et al., 2001). *Ocampo y col.* (2005) aplicaron un derivado del politiofeno (poli(3-deciltiofeno-2,5-diyl-regioregular)) como aditivo anticorrosivo en pinturas y encontraron que hubo una mejora importante en la protección contra la corrosión del acero naval St F111 sumergido en NaCl (3.5 %, pH 6.6). Estudios realizados con derivados del tiofeno (2-etilaminotiofeno y 3-etilaminotiofeno) como inhibidores para la corrosión del acero en ácido sulfúrico (H₂SO₄) revelaron que dichos inhibidores eran muy eficientes en la protección del acero (Boukalah, et al., 2004).

Cuando se trata de evaluar la capacidad de proteger contra la corrosión de los polímeros conductores, las técnicas de monitoreo electroquímico por corriente directa (DC) y corriente alterna (AC) son herramientas fundamentales. Entre las primeras tenemos: las curvas Tafel, métodos potenciodinámicos, polarización cíclica y técnicas de corrosión galvánicas. Una técnica AC especialmente útil es la espectroscopia de impedancia electroquímica.

En la presente investigación se ha evaluado la protección contra la corrosión del acero inoxidable tipo 304 (304SS) empleando recubrimientos poliméricos a base de poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Para mejorar la adhesión recubrimiento/sustrato y tener una barrera física eficiente contra las especies corrosivas dichos recubrimientos se sometieron a tres diferentes temperaturas 55, 80 y 100 °C. Además se prepararon recubrimientos con la mezcla de P3OT/poliestireno (PS) con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del P3OT. Dichos recubrimientos también se sometieron a un tratamiento térmico. Posteriormente los recubrimientos se sometieron a ambientes corrosivos acuosos (NaOH, NaCl y H₂SO₄) y se determinó el grado de corrosión con el tiempo.

A continuación se presentan los antecedentes y conceptos básicos que sustentan este trabajo de investigación.

1. Polímeros

Macromolécula es un término sinónimo de polímero. Un polímero es una molécula grande compuesta de unidades simples repetidas. El nombre es derivado del griego *poly*, que significa "muchos", y *mer*, que significa "parte". Los polímeros son sintetizados de moléculas simples llamadas monómeros ("parte simple"), por ejemplo: estireno es el monómero y poliestireno es el polímero (Stevens, 1999).

1.1. Polímeros Conductores

Principalmente a partir de la Segunda Guerra Mundial, los materiales poliméricos han sido muy utilizados en diversos campos de aplicación, por ejemplo, en la industria eléctrica los polímeros eran utilizados para sustituir aislantes a base de papel, grasas y aceites debido a su baja densidad y características altamente aislantes. La integración de los polímeros en las áreas más diversas se debe a: la gran diversidad de propiedades que se pueden obtener mediante la modificación de sus estructuras, su bajo costo y su estabilidad en condiciones medioambientales (Vante, 2002).

Los polímeros orgánicos que poseen las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas de un metal mientras que conserva las propiedades mecánicas, la procesabilidad, etc. asociadas comúnmente a un polímero convencional, se llaman "polímeros conductores" (PCs) (Erden, et al., 2006) más comúnmente conocidos como "metales sintéticos" (MacDiarmid, 2001). Para diferenciar esta clase de polímeros con los polímeros compósitos conductores (mezcla física de cargas conductoras: negro de humo, fibras metálicas o de carbono con un polímero aislante), se les llaman polímeros conductores "intrínsecos" (Vante, 2002, y Nicho, 2001). Sus propiedades son intrínsecas a una forma "dopada" del polímero (MacDiarmid, 2001).

Los PCs también son llamados "polímeros conjugados" porque están formados por cadenas que contienen dobles enlaces C=C alternándose con enlaces C-C sencillos (ver Fig. 1). Esta conjugación permite que un flujo de electrones sea creado en condiciones específicas. Los electrones deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica pueden ser removidos ó adicionados fácilmente para formar un ión. La oxidación/reducción de la cadena polimérica puede ser iniciada por agentes de transferencia de carga (aceptores/dadores de electrones) (Faez, et al., 2000) ó por una simulación eléctrica (Hu, et al., 2004), convirtiendo al polímero de aislante en semiconductor o conductor.

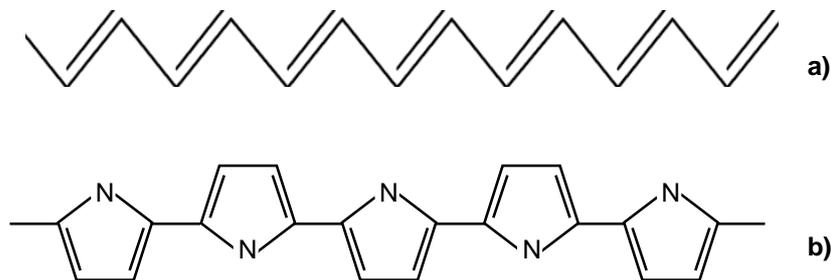


Figura 1. Estructura del a) poliacetileno y b) polipirrol.

La conductividad de un polímero varía progresivamente con el grado de oxidación. Un solo material cubre, de forma continua, un intervalo de

conductividades de 6 a 10 órdenes de magnitud. Los polímeros que más atención han recibido por sus especiales características son: poli(p-fenileno), politiofeno (PT), polipirrol (PPy), polianilina (PANI) y destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad (Charrier, 1991).

1.2. Politiofeno

El politiofeno (PT) constituye una importante clase de polímeros conjugados (Nalwa, 1997), éste resulta de la polimerización del tiofeno, un heterociclopentadieno aromático (Fig. 2), que puede ser conductor cuando electrones son agregados o removidos de los orbitales- π conjugados vía dopado (Milà, 2006). Este polímero es muy atractivo debido a su conductividad eléctrica, electrocromismo, electroluminiscencia, etc. (Zanardi, et al., 2006). Sin embargo, es insoluble en solventes orgánicos comunes.

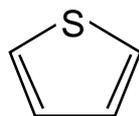


Figura 2. Anillo de Tiofeno.

Al Introducir una cadena alquil de más de tres átomos de carbón (Giglioti, et al., 2004) en la posición 3 del anillo de tiofeno, se produce una serie de poli-3-alkiltiofenos (P3ATs) altamente conductores y procesables (Yohannes, et al., 1997). Por ejemplo el poli-3-octiltiofeno (P3OT) y el poli-3-hexiltiofeno (P3HT) son solubles en varios solventes orgánicos debido a la larga cadena alquil (Kodaira, et al., 1996) en la posición 3 del anillo del tiofeno (Fig. 3).

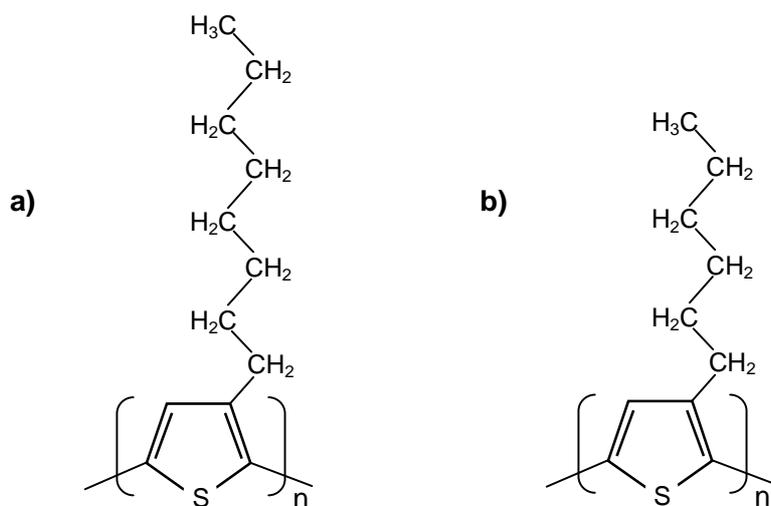


Figura 3. Estructura química de a) poli-3-octiltiofeno y b) poli-3-hexiltiofeno.

Así pues, el politiofeno sustituido ha atraído mucho interés ya que es soluble, fusible y procesable en cualquier forma (Nalwa, 1997), debido a esto se le considera entre los polímeros más prometedores para aplicaciones técnicas, exhibiendo varias ventajas con respecto al politiofeno sin sustituir y, más a menudo, con respecto a cualquier otro polímero conductor (Pigani, et al., 2006).

1.2.1. Estructura Molecular del Politiofeno

La estructura molecular de los politiofenos es mejor representada por la siguiente unidad (Stevens, 1999).

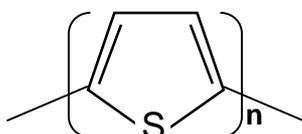


Figura 4. Representación del politiofeno.

La adición de un grupo donador como un grupo alquil en la posición 3, lleva a una cadena polimérica más regular. La estructura de los P3ATs se da a continuación:

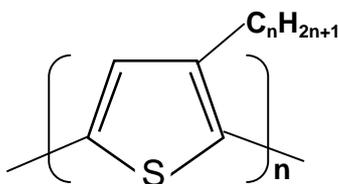


Figura 5. Estructura de los P3ATs (Nicho, 2001).

La asimetría de tiofenos 3-sustituidos resulta en tres posibles acopladores cuando dos monómeros se ligan entre las posiciones 2- y 5-. Estos acopladores son:

- 2,5'-cabeza-cola (HT)
- 2,2'-cabeza-cabeza (HH)
- 5,5'-cola-cola (TT)

Estas tres díadas se pueden combinar en cuatro tríadas distintas, mostradas en la Fig. 6.

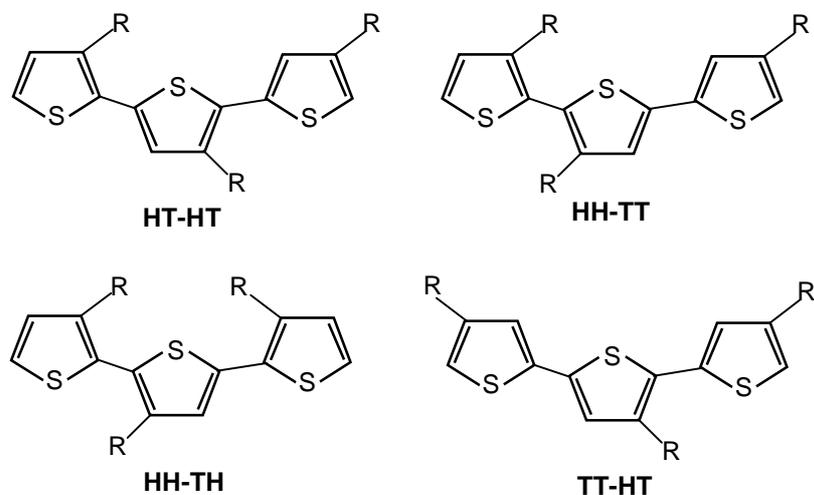


Figura 6. Las cuatro tríadas posibles que resultan del acoplador de tiofenos 3-sustituídos. R = alquil.

Cuando se forma una mezcla de estas tríadas (excepto HT-HT), los politiofenos sustituidos resultantes son descritos como regioaleatorios o irregulares. Esto tiene grandes implicaciones en las propiedades (disminución de la conductividad eléctrica) de los polímeros. Así pues, los P3ATs sintetizados por oxidación del monómero con cloruro férrico (FeCl_3), tienen aproximadamente 70-80% acoplador cabeza-cola, es decir son regioaleatorios (Wallace, et al., 2003).

1.2.2. Síntesis química de Politiofenos

La síntesis química de PTs puede ser alcanzada por dos rutas principales: polimerización oxidativa utilizando FeCl_3 , la cuál es probablemente el método más simple, y policondensación de derivados organometálicos usando catalizadores de níquel o paladio (Skotheim, et al., 1998). En el presente trabajo los polímeros empleados fueron sintetizados por la primera ruta. La polimerización oxidativa de 3-alkiltiofenos (3ATs) con FeCl_3 en un solvente orgánico tal como cloroformo ha sido extensamente utilizada para preparar P3ATs, con pesos moleculares entre 30,000 y 300,000 (Wallace, et al., 2003, y Skotheim, et al., 1998). El mecanismo propuesto para esta ruta, involucra la oxidación inicial de los 3ATs a los cationes radicales con los centros de los radicales localizados predominantemente en las posiciones 2- y 5- del anillo del tiofeno, seguido por la propagación de la cadena (ver Fig. 7) (Wallace, et al., 2003).

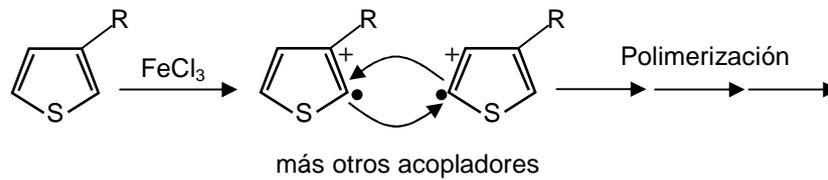


Figura 7. Mecanismo propuesto para la polimerización de tiofenos.

El mecanismo mostrado anteriormente está aceptado como la ruta más probable para la síntesis de politiofenos (Barbarella, et al., 1996, y Nalwa, 1997).

1.3. Mezclas Inmiscibles de Polímeros

Hace mucho tiempo atrás, surgió la idea de tomar dos polímeros y combinarlos, con el objetivo de obtener un material con propiedades intermedias entre las de los polímeros por separado. Los materiales constituidos por dos polímeros que se combinan se denominan mezclas. Pero no es muy usual que dos polímeros se combinen entre sí. En la mayoría de los casos, cuando se trata de mezclar dos clases de polímeros, el resultado es un producto de dos fases. Así, decimos que estas mezclas son de *fases separadas*.

Las mezclas de fases separadas es justamente lo que se obtiene cuando se trata de combinar la mayoría de los polímeros. A estas mezclas de fases separadas se les conoce como *mezclas inmiscibles*.

Las mezclas inmiscibles resultan ser útiles, por ejemplo, consideremos el poliestireno (PS) y el polibutadieno (PB). Estos dos polímeros son inmiscibles. Cuando se combina PS con una pequeña cantidad de PB, obviamente los dos polímeros no se mezclarán. Por el contrario, el PB se separará del PS formando pequeñas bolitas esféricas. Si se observa la mezcla con un microscopio electrónico, se verá algo similar a lo que aparece en la Fig. 8.

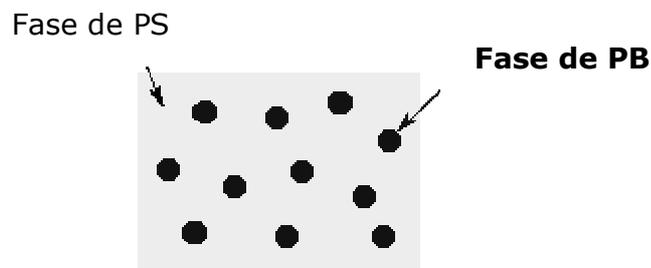


Figura 8. Morfología de la mezcla de PS/PB.

Las pequeñas esferas de PB contribuyen en gran manera, es decir, el PS es un material algo quebradizo, rígido, pero se puede romper fácilmente si es doblado. Pero estas pequeñas esferas de PB son elásticas y bajo tensión pueden absorber energía. Esto hace que el PS no se rompa. A diferencia del PS común, esta mezcla inmiscible tiende más a doblarse que a romperse. Es decir, el material es más resistente y más dúctil. Las mezclas inmiscibles de PS/PB se venden bajo el nombre de *poliestireno de alto impacto*, o HIPS.

Otra mezcla inmiscible es la constituida por un poliéster llamado poli-etilen tereftalato (PET) y alcohol polivinílico (PVA). Si mezclamos las cantidades exactas de los dos polímeros bajo las condiciones exactas, obtendremos algo que visto bajo el microscopio electrónico es similar a la Fig. 9.

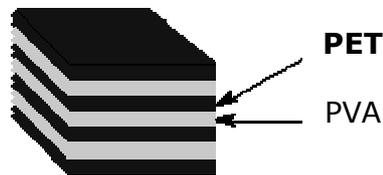


Figura 9. Morfología lamelar.

En este material, el PET y el PVA se separan en capas llamadas *laminillas*. Llamamos al arreglo resultante *morfología lamelar*. Esta particular mezcla inmiscible se usa en la fabricación de botellas plásticas para bebidas carbonatadas. El PET hace resistente la botella, mientras que las capas de PVA cumplen una función importante, si se desea que una soda mantenga la efervescencia. El dióxido de carbono no puede pasar a través del PVA. Si el dióxido de carbono de la soda se perdiera (lo hace fácilmente a través del PET virgen) la soda se desvanecería.

1.3.1. Morfología de Mezclas Inmiscibles

Llamamos *morfología* a la forma constituida por las dos fases y al arreglo de las fases. Lo mejor que se puede hacer para afectar la morfología de una mezcla inmiscible, es controlar las cantidades relativas de los dos polímeros que se están empleando. Por ejemplo, si se trata de hacer una mezcla inmiscible a partir de dos polímeros, el polímero A y el polímero B. Si se tiene mucho más polímero A que polímero B, este último se separará en pequeñas bolitas esféricas. Las esferas del polímero B estarán separadas unas de otras por un océano de polímero A, tal como se muestra en la Fig. 10. En ese caso, llamamos al polímero A *componente mayoritario* y al polímero B *componente minoritario*.

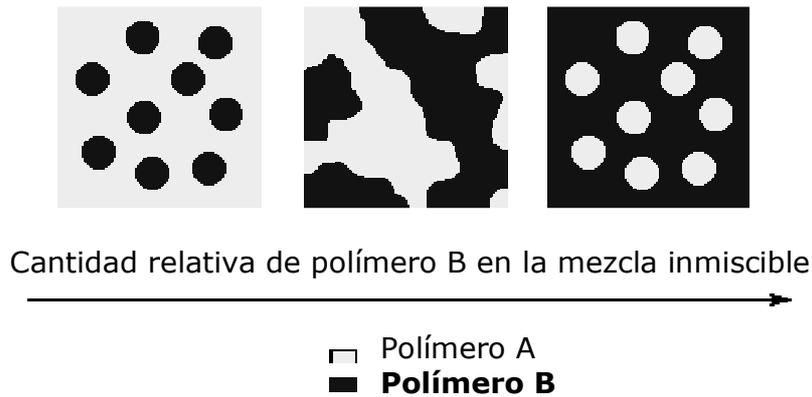


Figura 10. Mezcla inmisible de dos polímeros.

Pero si se coloca más polímero B dentro de la mezcla inmisible, las esferas crecerán cada vez más, hasta que se hacen tan grandes que se unen entre sí. Ahora ya no hay esferas aisladas, sino una fase continua. La mezcla inmisible se ve ahora como la figura central de arriba. Los dominios de polímero B ahora están juntos, pero también lo están los dominios de polímero A. Cuando esto sucede, decimos que las fases de polímero A y polímero B son *co-continuas*. Pero si se sigue agregando más polímero B, finalmente habrá tanto polímero B en la mezcla inmisible que el polímero A se reducirá a sólo unas esferas aisladas rodeadas por una fase continua de polímero B, tal como se ve en la figura superior de la derecha. El polímero B es ahora el componente mayoritario y el polímero A el componente minoritario y la situación es inversa a la que se tenía al comienzo.

Cuando se habla de morfología se debe mencionar: el tamaño. Por ejemplo, el caso anterior cuando se tenían esferas de polímero B rodeadas por una fase continua del polímero A. En la mayoría de los casos, no se podrá ver las dos fases separadas a simple vista, de hecho, se debe emplear un microscopio electrónico. Es decir que los dominios de las fases, esféricos o no, son muy pequeños. Pero los dominios tratan de ser lo más grandes que pueden. Si se toman las esferas, por ejemplo, cuanto más grandes son, menor área superficial van a tener. Unas pocas esferas grandes tienen menos área superficial que un gran grupo de esferas pequeñas. Se debe tener en cuenta que los dos polímeros de una mezcla inmisible no se agradan entre sí y cuanto más pequeña sea el área superficial de las esferas, los polímeros estarán en menor contacto mutuo (Polymer Science Learning Center, 2005).

Se tiene una mezcla inmisible 80:20 de polietileno de alta densidad y poliestireno. El poliestireno es el componente minoritario aquí, de modo que formará los dominios esféricos separados, los cuales tienden a caer en el rango de 5-10 μm de diámetro (Fayt, et al., 1985).

Una propiedad inusual de las mezclas inmiscibles es que una constituida por dos polímeros amorfos posee dos temperaturas de transición vítrea o T_g .

Puesto que los dos componentes se encuentran en fases separadas, conservan sus T_g separadas. De hecho, los científicos a menudo miden las T_g de una mezcla, para saber si ésta es miscible o inmisible. Si obtienen dos T_g entonces la mezcla es inmisible. Si se observa una sola T_g entonces la mezcla es probablemente miscible.

Consideremos una mezcla inmisible de un componente polimérico mayoritario A y un componente polimérico minoritario B, cuya morfología corresponde a esferas del polímero B dispersas en una matriz del polímero A. Las propiedades mecánicas de esta mezcla inmisible van a depender de las del polímero A, porque la fase polimérica A está absorbiendo toda la tensión y la energía cuando el material es puesto bajo carga. Además, la mezcla inmisible va a ser más frágil que una muestra de polímero A puro (Polymer Science Learning Center, 2005).

2. Corrosión

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre (Cortés y Ortiz, 2004). Es común describirla como una degradación de las propiedades de los materiales debido a interacciones con sus ambientes (Barbara y Robert, 2006). Otra definición nos dice que la corrosión es una alteración gradual provocada por un proceso oxidante químico ó electroquímico. Esto debido a que el proceso de corrosión regresa al material a su condición original (Schweitzer, 1989) (estado nativo). El fenómeno de la corrosión de los metales induce deterioro de numerosas estructuras industriales en los dominios de transportes, química, construcción, agua, industria general que se estiman al 3,5% del producto interior bruto de todos los países (Hoar, 1971). Así pues, la corrosión de la mayoría de los metales (y muchos materiales más) es algo que esperamos evitar, pero que finalmente es algo que debemos aprender a tratar (Barbara y Robert, 2006).

2.1. Fisicoquímica de la corrosión

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica (Cortés y Ortiz, 2004). Cuando dos metales diferentes (por ej. hierro y cobre), que por lo tanto tienen reactividades eléctricas diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora, a la cual llamamos electrolito (por ej. solución de cloruro de sodio), y son conectados eléctricamente entre sí a través de un alambre de cobre, tendremos un flujo de electrones del metal más activo o anódico (hierro) hacia el metal más noble o catódico (cobre), dejando al material

anódico con una deficiencia de electrones (Fig. 11). Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corroa.

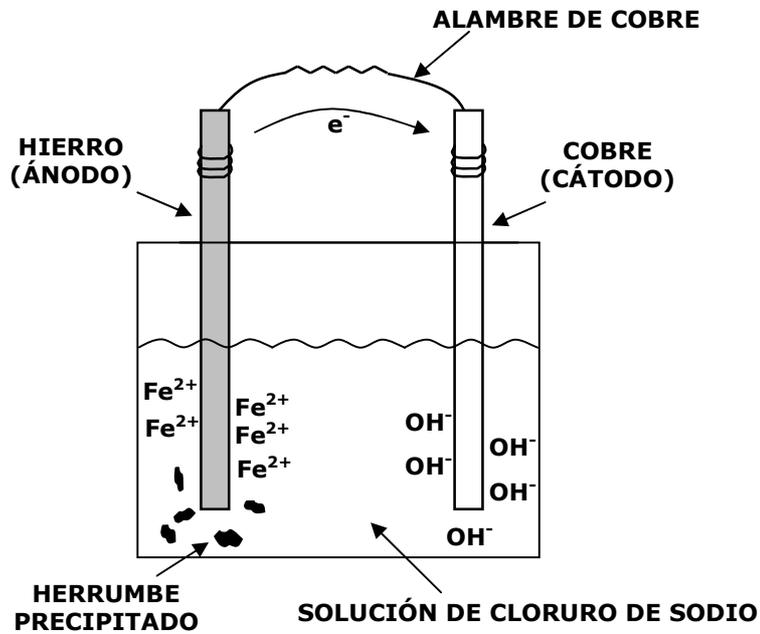


Figura 11. Celda electroquímica de corrosión.

Para entender el proceso de corrosión a nivel atómico observemos que sucede en la zona anódica de la reacción, es decir, la zona en donde el hierro se esta destruyendo gradualmente (Fig. 12 a).

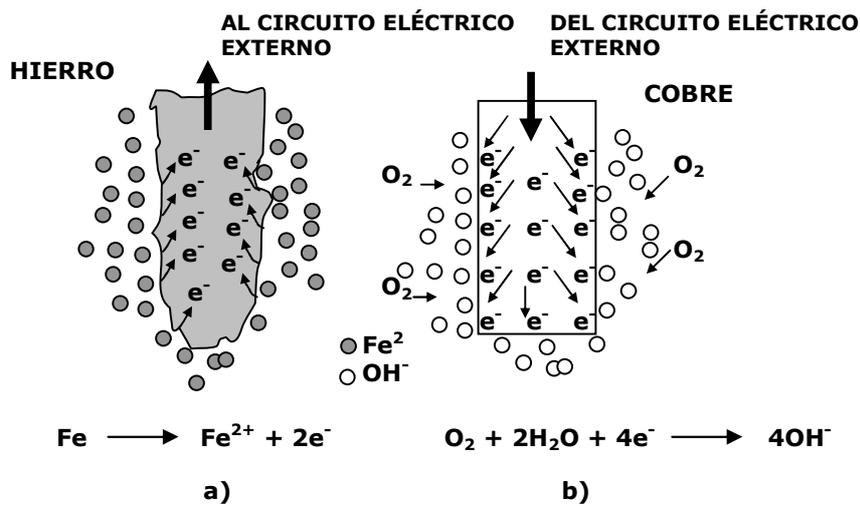


Figura 12. Zonas a) anódica y b) catódica.

El material anódico (el hierro) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de cobre) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro cobre. Como el hierro y el cobre poseen reactividades eléctricas diferentes, al entrar en contacto se crea una diferencia de potencial eléctrico entre los dos metales, que hace que se mueva un flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie del hierro (que en un principio eran neutras) ceden electrones y se convierten en átomos cargados positivamente (iones Fe^{2+}) los cuales al interaccionar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Reacciones químicas posteriores harán que estos iones Fe^{2+} se transformen en óxido (herrumbre).

Por otra parte, los electrones en exceso, presentes sobre el cátodo (el cobre, Fig. 12 b), se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. El oxígeno del aire disuelto en la solución es una de las especies que tienen afinidad por los electrones y que en combinación con el agua se transforma en especies oxhidrilo (OH^-). Así pues, el metal anódico se desintegra, mientras que el material catódico (cobre) permanece casi sin ser afectado (Ávila y Genescá, 1996).

De lo anteriormente dicho es evidente que hay cuatro componentes fundamentales en una celda electroquímica de corrosión:

- Un ánodo.
- Un cátodo.
- Un ambiente conductor para el movimiento iónico (electrolito).
- Una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo para el flujo de la corriente del electrón.

Si cualquiera de los componentes antes mencionados falta, el proceso electroquímico de la corrosión será detenido. Así pues, estos elementos son fundamentalmente importantes para el control de la corrosión (Trethewey y Chamberlain, 1995).

A la actividad electroquímica antes mencionada se le conoce como acción galvánica, base de cualquier reacción de corrosión. La acción galvánica constituye también el principio de las llamadas pilas "secas". Un metal que se corroe es análogo a un sistema capaz de producir energía electroquímica, tal como lo es una pila. En estos sistemas también se establece la formación de un par galvánico, una diferencia de potencial producida por la presencia de dos fases diferentes y un electrolito entre ambas fases. Supongamos que se establece la celda galvánica mostrada en la Fig. 13.

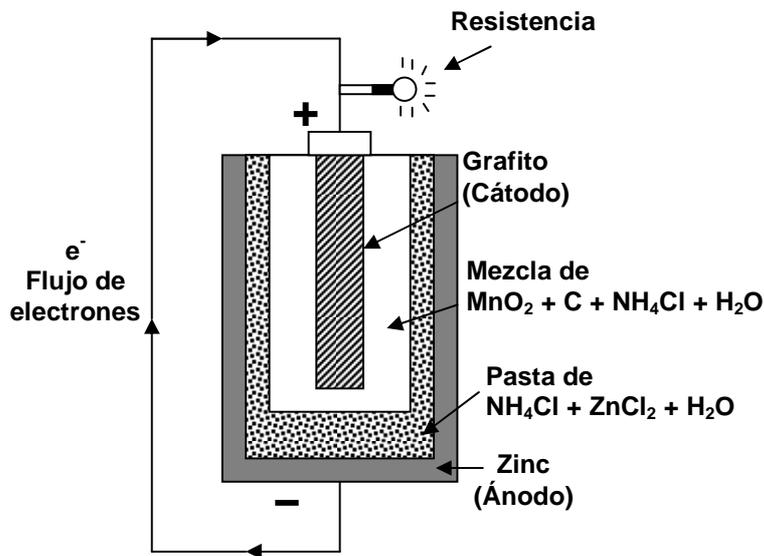


Figura 13. Celda galvánica.

Siendo el cinc más activo que el grafito, aquél se disolverá preferencialmente constituyéndose en el ánodo de la pila. Los electrones fluirán externamente a través de una resistencia. Para mantener esta corriente eléctrica, el cinc continuará disolviéndose y la barra de grafito sosteniendo reacciones catódicas con la pasta electrolítica. De modo que el par cinc-grafito es una celda productora de energía y se comporta muy similarmente a la celda galvánica de hierro-cobre mostrada en la Fig. 12, en donde suceden procesos anódicos y catódicos similares.

Por lo dicho anteriormente, se podría decir que cualquier par galvánico es capaz de crear energía en forma de una diferencia de potencial capaz de mover electrones y, aún más, que la corrosión es un proceso que produce energía. Un par galvánico, como el que está presente en cualquier proceso de corrosión, es capaz de generar una cierta energía. Sin embargo, la energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada. Esto debido a que los procesos de corrosión ocurren a niveles microscópicos, en donde los pares galvánicos son sistemas tan locales que inclusive el conductor eléctrico externo, necesario en la constitución de una pila de corrosión, es la misma estructura metálica que se corroe.

A nivel microscópico, una sección de una pieza de acero puede presentar la microestructura típica que se representa esquemáticamente en la Fig. 14 se observan principalmente dos fases. Una fase rica en hierro (ferrita) y otra fase conteniendo carburos de hierro en una matriz de ferrita. A esta última fase se le denomina perlita. Puesto que son dos fases diferentes y ambas son conductoras, es fácil establecer un par galvánico con la presencia de un electrolito.

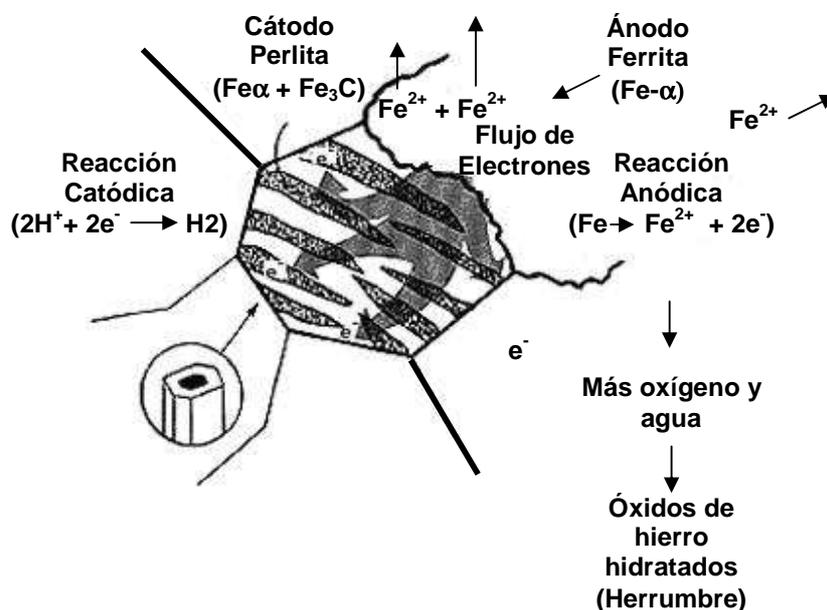


Figura 14. Esquema de una pieza de acero.

El electrolito lo constituirá la humedad que existe en la atmósfera, la cual forma películas muy finas y casi imperceptibles sobre la superficie metálica. Esta película de agua acumulará y concentrará ciertos elementos e impurezas que están presentes en el aire, tales como el oxígeno, bióxido de carbono, anhídrido sulfuroso, cloruros, etc., dando como resultado una solución muy conductora y específicamente agresiva. En climas secos, con menos del 50% de humedad relativa, la oxidación del hierro es casi despreciable. Así pues, la pila de corrosión queda constituida, la conexión eléctrica es la misma pieza metálica y el electrolito formado sobre la estructura baña a ambas fases. La ferrita es siempre más anódica (activa) que la fase perlítica (noble). La corrosión se produce a nivel de microceldas; millones de ellas están distribuidas a lo largo y a lo ancho de la pieza de acero. Así pues, la pieza de acero se degradará con el tiempo (Ávila y Genescá, 1996).

3. Recubrimientos orgánicos y la corrosión

Los métodos primarios para controlar la corrosión incluyen: la aplicación de recubrimientos protectores a las superficies metálicas, la alteración química de la aleación para hacerla más resistente a la corrosión, y el tratamiento de la superficie de un metal para aumentar su resistencia a la corrosión (Barbara y Robert, 2006).

Si un recubrimiento es aplicado a una superficie metálica expuesta a un ambiente corrosivo y este actúa como una barrera perfecta (buena adherencia al sustrato y espesor adecuado (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, 2000), entonces ni el oxígeno ni el agua van a poder alcanzar la superficie del metal y la corrosión será prevenida. Desafortunadamente, la mayoría de los recubrimientos, tales como pinturas, no son barreras perfectas, y todos los sistemas de recubrimientos eventualmente fallan, debido a agujeros existentes en el recubrimiento o por difusión de oxígeno y agua a través de este. Por esta razón, es de suma importancia encontrar métodos secundarios de protección a la corrosión que puedan mantener la tecnología de recubrimiento barrera.

Comúnmente los métodos secundarios de protección a la corrosión involucran técnicas químicas y electroquímicas, tales como inhibidores químicos, protección catódica y protección anódica. Los polímeros eléctricamente conductores son capaces de proveer estos tres tipos de protección, debido a esto, son materiales de considerable interés práctico para la inhibición de la corrosión.

La posibilidad que el acero y otros metales puedan ser anódicamente protegidos por polímeros conductores fue propuesto hace diez años por MacDiarmid (Ahmad y MacDiarmid, 1996) y desde entonces ha habido una extensa investigación al respecto (Skotheim, et al., 1998, y Thompson y Benicewicz, 2000). *Schauer y col.* (1998) investigaron la protección contra la corrosión del hierro con polianilina desdopada. Encontraron que la polianilina protegía eficientemente al sustrato. *Breslin y col.* (2005) evaluaron sustratos de acero recubiertos con polianilina y polipirrol y sustratos de aluminio recubiertos con copolímeros de polianilina/polipirrol. En todos los casos, los polímeros exhibieron buenas propiedades anticorrosivas. El polipirrol en comparación con la polianilina fue el que presentó una mayor protección. *Medrano-Vaca y col.* (2008) estudiaron la protección del acero al carbón 1018 con dos acabados superficiales (espejo y lija grado 600) recubiertos con poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) en H_2SO_4 0.5 M. En todos los casos, las películas poliméricas protegieron al sustrato contra la corrosión, pero la protección mejoró cuando la superficie era pulida hasta un acabado espejo. El polímero que mejor protegió fue el P3HT debido a que la cantidad de defectos era mucho menor en comparación con el P3OT. *Hermas* (2008) electrodepositó Poli(*o*-fenilenediamine) (PoFD) sobre acero inoxidable 430 mediante voltametría cíclica (100 ciclos). Dicho polímero protegió al acero de picaduras en NaCl 3%, además de favorecer la formación de una capa pasiva en la interface metal/polímero. Así pues, se encontró que el acero pasivado fue completamente libre de picaduras después de una semana de inmersión en NaCl. *Hasanov y Bilgiç* (2009) estudiaron monocapas y bicapas de polipirrol y polianilina electrodepositadas sobre acero. Encontraron que los recubrimientos de bicapas presentaron una mayor protección contra la corrosión en H_2SO_4 1M. Además, los recubrimientos de polipirrol/polianilina ofrecieron una protección superior que los recubrimientos de polianilina/polipirrol. *Yalçinkaya y col.* (2010) investigaron una película de ter-polímero (pirrol, *o*-anisidine y *o*-

toluidine) sintetizada electroquímicamente sobre acero de bajo carbón. La estabilidad de este ter-polímero como recubrimiento fue investigada en una solución de NaCl 3.5 %. En condiciones severas dicha película exhibió una permeabilidad baja contra el ingreso del agua. Esta película exhibió un comportamiento de recubrimiento protector incluso después de 72 h de exposición.

Los polímeros conductores también se han utilizado mezclados con polímeros aislantes para la protección contra la corrosión. En un estudio se observó que incorporando 1% de polianilina (PANI, emeraldina base) en una resina epóxica reticulada, la PANI ofrecía protección contra la corrosión del acero en ambientes acuosos de NaCl 3.5% (Mari, et al., 2005). La adición de poli(3-deciltiofeno-2,5-diyl) a recubrimientos epóxicos y de poliuretano ofrecía una mejor resistencia a la corrosión en ambientes marinos (Iribarren, et al., 2008). La PANI incorporada en un recubrimiento de resina vinílica demostró buena protección contra la corrosión del acero después de 100 días de exposición en medio ácido (HCl 0.1N) y neutral (NaCl 3%) (Kamaraj, et al., 2009). En otros estudios se analizó una mezcla de PANI (dopada con sulfonato de alcanfor) y poli(metilmacrilato) como recubrimientos para el acero, cobre y la plata en ambiente ácido (H₂SO₄ 1M) con y sin iones de cloruro. Dichos recubrimientos poliméricos presentaron una eficiente protección contra la corrosión (Souza, 2007; y Silva, et al., 2007).

Hipótesis

Los poli(3-alquiltiofenos) son polímeros conjugados muy atractivos gracias a sus propiedades fisicoquímicas, debido a esto pueden ser utilizados en la protección contra la corrosión del acero inoxidable 304 en electrolitos tales como NaCl, H₂SO₄ y NaOH.

Objetivo principal

Proteger al acero inoxidable 304 contra la corrosión mediante recubrimientos a base de poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y de la mezcla de P3OT/poliestireno (PS) .

Objetivos particulares

1. Sintetizar químicamente el P3OT y preparar la mezcla de P3OT/PS.
2. Caracterizar fisicoquímicamente al P3OT y su mezcla.
3. Preparar los electrodos de acero inoxidable tipo 304 (SS304).
4. Depositar químicamente el P3OT y su mezcla sobre los electrodos de SS304 mediante la técnica de depósito por goteo.
5. Tratar térmicamente los electrodos recubiertos.
6. Determinar el grado de corrosión de los electrodos sin recubrir y recubiertos en diferentes ambientes corrosivos acuosos.

II. Materiales y métodos

En el presente trabajo se sintetizó el poli(3-octiltiofeno) (P3OT) por método químico para su aplicación en la protección contra la corrosión del acero inoxidable tipo 304 (304SS). Se depositaron recubrimientos de P3OT y de P3OT/poliestireno (PS) sobre 304SS por medio de la técnica de depósito por goteo (drop casting). Dichos recubrimientos se sometieron a un tratamiento térmico con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura en su función como barrera física contra las especies corrosivas. Los recubrimientos se estudiaron fisicoquímicamente: 1) se realizó un estudio morfológico antes y después de la exposición al ambiente corrosivo mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), microscopio óptico (OM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). 2) Para conocer el peso molecular (PM) y 3) la regiorregularidad del P3OT se emplearon las técnicas de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) y RMN (Resonancia Magnética Nuclear), respectivamente. 4) Se determinó el espesor de los recubrimientos y 5) el grado de adherencia recubrimiento/sustrato. Además, 6) se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para conocer la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición del P3OT, PS y P3OT/PS. Por último, para determinar si los recubrimientos eran una barrera física eficiente contra las especies corrosivas, se realizaron pruebas potenciodinámicas: Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Curvas de Polarización (PC) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

1. Materiales

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales y reactivos (sin ninguna modificación adicional): hojas de acero inoxidable comercial tipo 304 (304SS, $A = 1 \text{ cm}^2$), resina acrílica MG 40 Cristal, 3-octiltiofeno (3OT, Aldrich), cloruro férrico (FeCl_3 , 98%, Aldrich), metanol (CH_3OH , Fermont), cloroformo (CHCl_3 , Baker), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Aldrich), cloruro de sodio (NaCl , Aldrich), ácido clorhídrico (HCl , Baker), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH , Aldrich), acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, Baker) y poliestireno ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_n$, Aldrich).

2. Síntesis química del poli(3-octiltiofeno) (P3OT) y preparación de la mezcla P3OT/poliestireno

El P3OT se obtuvo oxidando el monómero 3-octiltiofeno (3OT) con FeCl_3 (oxidante). Para esto se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Dentro de una cámara con atmósfera inerte se prepararon las siguientes mezclas: A) 6.22 g de FeCl_3 + 207.33 mL de CHCl_3 , B) 5.43 mL de 3OT y 62.17 mL de CHCl_3 y C) se agregó lentamente la mezcla B) a la mezcla A) a través de una cánula.
2. Se agitó la mezcla C) a temperatura ambiente por 25 h.
3. Se vació dicha mezcla en 800 ml de metanol y se agitó $\frac{1}{2}$ h para precipitar el polímero.
4. Después de la agitación la solución se filtró con un embudo Buchner.
5. El precipitado obtenido se lavó con metanol, ácido clorhídrico (10%), agua destilada y acetona. El producto obtenido es un polvo negro.
6. Por último el precipitado se secó en un horno a 55 °C por 12 h.

Una vez que se llevó a cabo la síntesis química del P3OT, se realizó la extracción del polímero obtenido para separar la parte soluble de la insoluble. La extracción se realizó en cloroformo.

La mezcla de P3OT/poliestireno (PS) se obtuvo disolviendo el P3OT y el PS en tolueno con un tiempo de agitación de una hora a temperatura ambiente. La concentración de la mezcla fue 80% PS y 20% P3OT.

3. Elaboración y preparación de los sustratos de acero

Para la realización de las pruebas de corrosión se elaboraron y prepararon sustratos de 304SS (Ver Fig. 1) de la siguiente manera:

1. Se cortaron hojas de 304SS con un área $\approx 1 \text{ cm}^2$.
2. Por medio de un equipo fijador de termocoples HOT SPOT 1 (TAU) se soldó un alambre de cobre a las hojas de acero.
3. Se encapsularon dichas hojas con el alambre de cobre empleando una resina acrílica (MG 40 Cristal).
4. Por último se procedió a pulir hasta un acabado espejo una de las caras de la hoja de acero. Para esto se emplearon diferentes grados de lija (200, 320, 600 y 1200) y un abrasivo (alúmina, Al_2O_3 de 1 micra). La superficie metálica así pulida se lavó con agua destilada y se desengrasó con alcohol etílico.

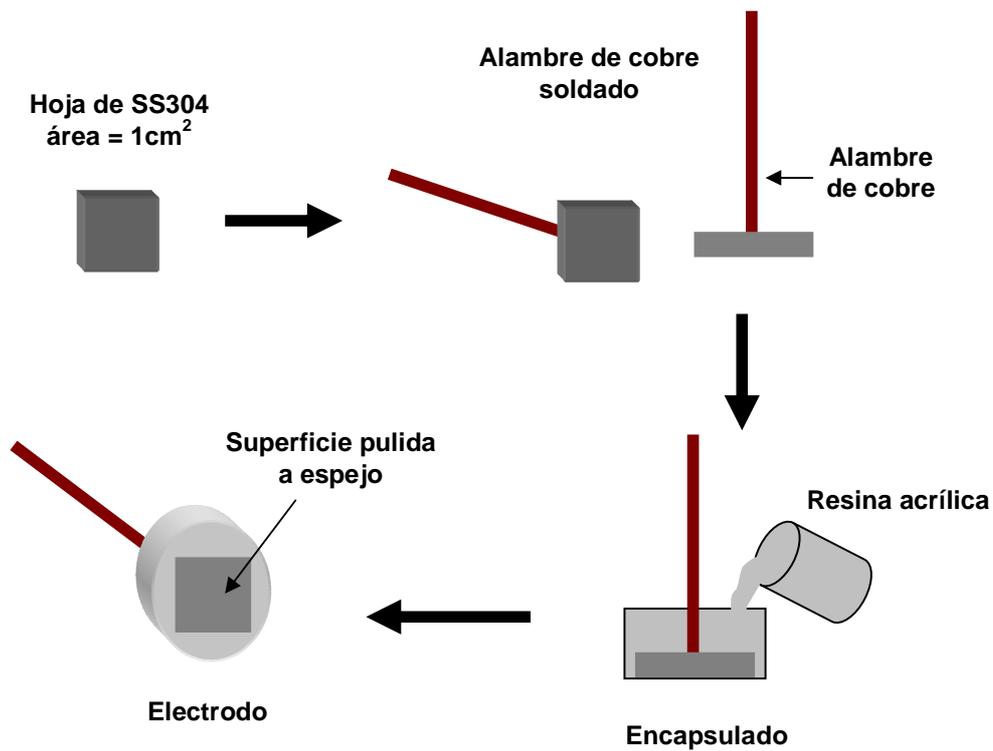


Figura 1. Procedimiento empleado para la elaboración de electrodos.

4. Depósito y tratamiento térmico

Para el depósito de P3OT sobre 304SS se utilizó la técnica de depósito por goteo (drop casting). Esta técnica consistió en agregar una solución (12 gotas, medida estándar) de P3OT ó P3OT/PS en tolueno (concentración de 15 mg/mL) sobre el acero (Ver Fig. 2). Posteriormente se dejó secar la solución depositada en una atmósfera saturada de tolueno. Los recubrimientos así obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico por 30 h en aire a tres diferentes temperaturas: 55, 80 y 100 °C.

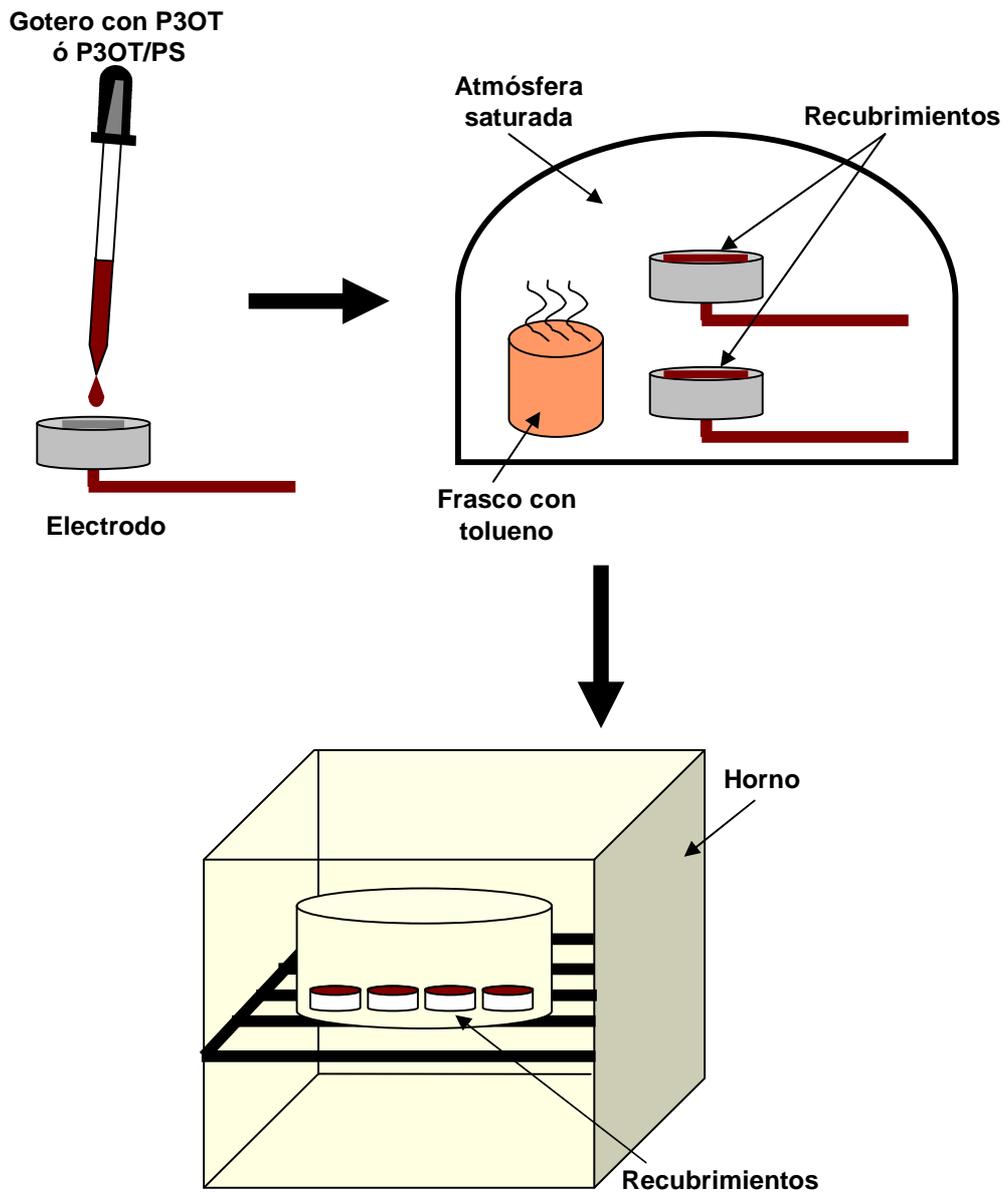


Figura 2. Técnica de depósito por goteo y tratamiento térmico.

5. Morfología superficial de los recubrimientos

Las imágenes de la morfología superficial de los recubrimientos se obtuvieron antes y después de exponerlos al ambiente corrosivos mediante los siguientes microscopios: 1) Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Nano Scope IV (modo tapping) con una punta de nitruro de silicón, 2) Microscopio Electrónico de

Barrido (SEM) Carl Zeiss DSM 960 series 6594 con un filamento de tungsteno y 3) Microscopio Óptico (OM) Olympus GX71.

6. Determinación del peso molecular y la regioregularidad

El peso molecular promedio en número (Mn), en peso (Mw), en z (Mz) y la polidispersidad (PD) del P3OT se determinaron por medio de un cromatógrafo de exclusión del tamaño, HPLC 600 Controller Waters 996 Photodiode Array Detector. El equipo fue fijado con una columna PLgel 10 μm 10000 A $^\circ$, 7.5x300 ml MW 4K-400K y una precolumna PLgel 5 μm guarda 7.5x50 ml de Agilent Technologys y operada usando tetrahydrofurano como eluyente a 1ml/minuto en 40 $^\circ\text{C}$. El instrumento fue calibrado con estándares de poliestireno.

La regioregularidad del P3OT se determinó mediante la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H usando cloroformo deuterado como solvente, en los equipos Varian Gemini 200 y Varian Inova 400. Los espectros de RMN obtenidos fueron graficados con el software MestReC 4.9.9.9.

7. Análisis termogravimétrico

Para determinar la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición del P3OT, PS y la mezcla de ambos se realizó un análisis termogravimétrico mediante un Analizador Termogravimétrico marca TA Instrument modelo Q500 en un rango de temperatura de 50 a 900 $^\circ\text{C}$ con una velocidad de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

8. Prueba de adherencia y determinación del espesor de los recubrimientos

Para determinar el grado de adherencia recubrimiento/sustrato, se empleó el método de trama ó corte cruzado, teniendo en cuenta la norma ASTM 3359. Este método consiste en: 1. cortar el recubrimiento en pequeños cuadrados para reducir la fijación lateral (ver Fig. 3), en nuestro caso esto se realizó utilizando un cortador ELCOMETER 1542. 2. Se limpia el área a ensayar (malla formada por los cortes) con una brocha y 3. Se pega un trozo de cinta adhesiva (L= 75 mm, ASTM D3359) al recubrimiento y se presiona con el borrador de un lápiz en el área a ensayar. 4. Por último se despega la cinta adhesiva formando un ángulo de 180 $^\circ$ respecto a la superficie del

recubrimiento (Ver Fig. 3) y se interpretan los resultados obtenidos mediante la norma antes mencionada.

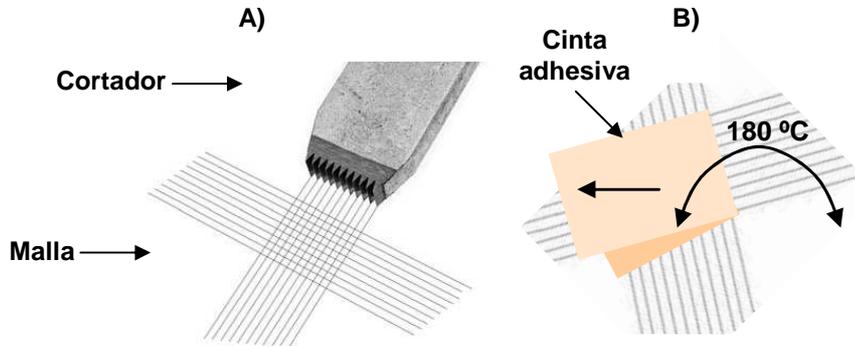


Figura 3. A) Malla formada por los dos cortes realizados. B) Remoción de la cinta adhesiva (ASTM D3359).

El espesor de los recubrimientos se midió empleando un micrómetro digital MITUTOYO. Para esto 1) se depositaron 12 gotas de P3OT y la mezcla de P3OT/PS sobre vidrio (largo = 2cm y ancho = 1cm) en un área aproximada de 1 cm². Se optó por depositar sobre vidrio debido a problemas de homogeneidad y practicidad. 2) Los recubrimientos obtenidos se trataron térmicamente e inmediatamente después se procedió a la medición. 3) Se realizaron tres mediciones del vidrio solo y tres mediciones del vidrio con el recubrimiento. 4) Por último se calculó el promedio de ambas mediciones y se restaron ambos promedios.

9. Pruebas de corrosión

Para las pruebas de corrosión se utilizó un potenciostato ACM instruments controlado por una computadora (software Gill AC Serial 1340-Sequencer). Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo calomel saturado, como electrodo de trabajo el acero inoxidable recubierto y sin recubrir y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (aprox. 25 °C) en tres medios acuosos: Ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloruro de sodio (NaCl) e Hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M. La resistencia a la polarización lineal (RPL) se obtuvo polarizando el electrodo de -10 a +10 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de barrido de 1 mV/s cada hora durante 24 h. Las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) se obtuvieron cambiando el potencial del

electrodo con respecto a E_{corr} de -300 a 1600 mV a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Mediante la extrapolación de Tafel (software ACM Analysis v4) se pudo obtener el valor de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}). El valor de I_{corr} obtenido mediante el software ACM se corroboró utilizando la ecuación de Stern y Geary:

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad (1)$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)] \quad (2)$$

En donde R_p es la resistencia a la polarización (valor obtenido en la prueba de RPL) y $b_a b_c$ son las pendientes anódica y catódica, respectivamente.

Para la Espectroscopía por Impedancia Electroquímica (EIE) se tomaron lecturas a 0, 1, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 h. Se utilizó un rango de frecuencias de 0.1 Hz a 30 kHz empleando una señal sinusoidal con amplitud del voltaje de ± 10 mV rms. Antes de cada prueba (mencionadas anteriormente) el electrodo se dejó reposar en la solución 10 min.

III. Resultados y Discusión

Los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS sobre acero inoxidable se estudiaron morfológicamente antes de las pruebas de corrosión mediante los microscopios: de Fuerza Atómica (MFA), Óptico (MO), y después del ataque corrosivo en el Electrónico de Barrido (MEB). Se realizó un Análisis Termo Gravimétrico (ATG) para determinar la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición del P3OT y su mezcla. Así mismo se determinó el peso molecular y la regioregularidad del P3OT. Además se obtuvieron el espesor y el grado de adherencia al acero. Por último los electrodos de acero recubiertos con P3OT y su mezcla se ensayaron en tres medios corrosivos acuosos (NaCl, H₂SO₄ y NaOH) y se determinó el grado de corrosión con el tiempo por medio de las siguientes técnicas: curvas de polarización potenciodinámicas (CPP), resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE).

1. Estudio morfológico de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS

Las Figuras 1 y 2 muestran las imágenes obtenidas del MFA de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 55, 80 y 100 °C. Los recubrimientos de P3OT (Fig. 1) presentaron una morfología granular homogénea. Se puede observar que debido al aumento de la temperatura de recocido se obtuvo una superficie más rugosa, granos más gruesos y fusionados. En el caso del recubrimiento de P3OT tratado a 100 °C (Figura 1c) se observó una superficie más densa.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 2) se observó una morfología de picado, el picado se hizo más superficial (disminuye su profundidad) con el aumento de la temperatura; esto está de acuerdo con lo observado por *Ton-That y col.* (2000), quienes observaron el mismo efecto de la temperatura en una mezcla de PS/PMMA. En la presente investigación la profundidad de los hoyos disminuye de 13.231 nm (para 55 °C) a 11.313 nm (para 80 °C), sin embargo en el caso de P3OT/PS tratado a 100 °C los hoyos desaparecieron y el material dentro del hoyo incremento su tamaño por encima de la superficie (ver Fig. 2 c) a una altura de 1.548 nm. En un estudio realizado por *Nicho y col.* (2009) se observó que películas de P3OT/PS obtenidas por medio de la técnica de spin-coating formaban una segregación de fase con una estructura lamelar: las capas perforadas de PS arriba y las capas de P3OT abajo, esto está de acuerdo con un reporte previo (Jaczewska, et al., 2008) en el cual se observó la misma morfología para PS/P3BT (1:1 w:w) obtenidas por spin-coating. En la fig. 2 a) se puede observar que el recubrimiento tratado a 55 °C presentó una fase superior más lisa, no obstante al aumentar la temperatura de recocido esta fase llegó a ser cada vez más rugosa (la película de P3OT/PS tratada a 100 °C presentó la morfología

granular del P3OT dentro y fuera de los hoyos). Así pues, el aumento de la temperatura benefició la integración de las dos fases poliméricas.

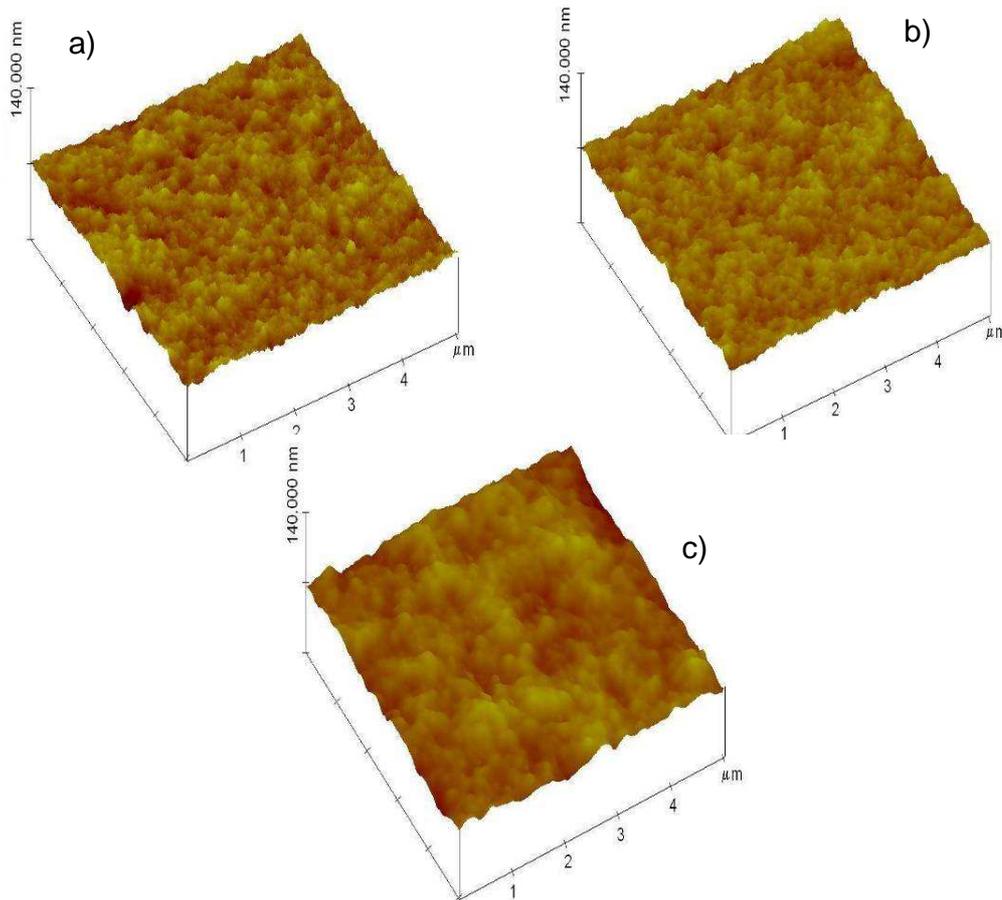


Figura 1. Imágenes del MFA de los recubrimientos de P3OT tratados a: a) 55 °C, rugosidad en Rms = 2.124 nm, b) 80 °C, rugosidad en Rms = 2.238 nm y c) 100 °C, rugosidad en Rms = 3.515 nm.

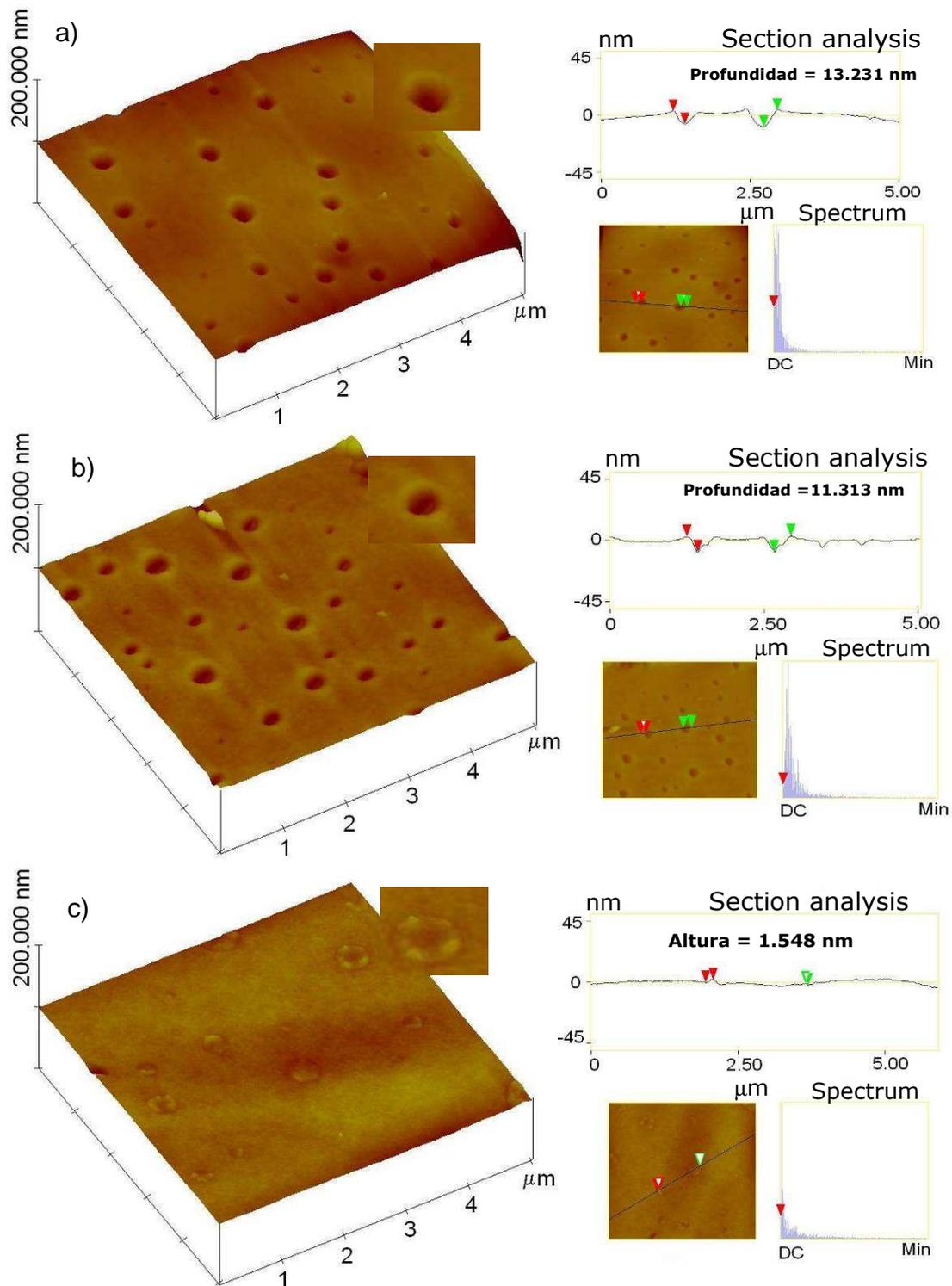


Figura 2. Imágenes del MFA de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a: a) 55 °C, rugosidad en Rms = 2.712 nm, b) 80 °C, rugosidad en Rms = 1.333 nm y c) 100 °C, rugosidad en Rms = 1.141 nm.

Las Figuras 3 a-f) muestran las imágenes obtenidas del MO de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 55 (a y d), 80 (b y e) y 100 (c y f) °C, antes de las pruebas de corrosión. Las imágenes del P3OT (Fig. 3 a-c) muestran una morfología superficial homogénea con algunos precipitados y defectos (poros y hoyos) en la superficie. Quizás los precipitados son agregados del oxidante, debido a que en la síntesis de P3OT, el oxidante no fue quitado totalmente (Barrera, et al., 2006). En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 3 d-f) se observó una morfología superficial homogénea con segregación de fases. El aumento de la temperatura benefició la integración de las dos fases poliméricas, tal y como fue indicado en el estudio del MFA (Fig. 2).

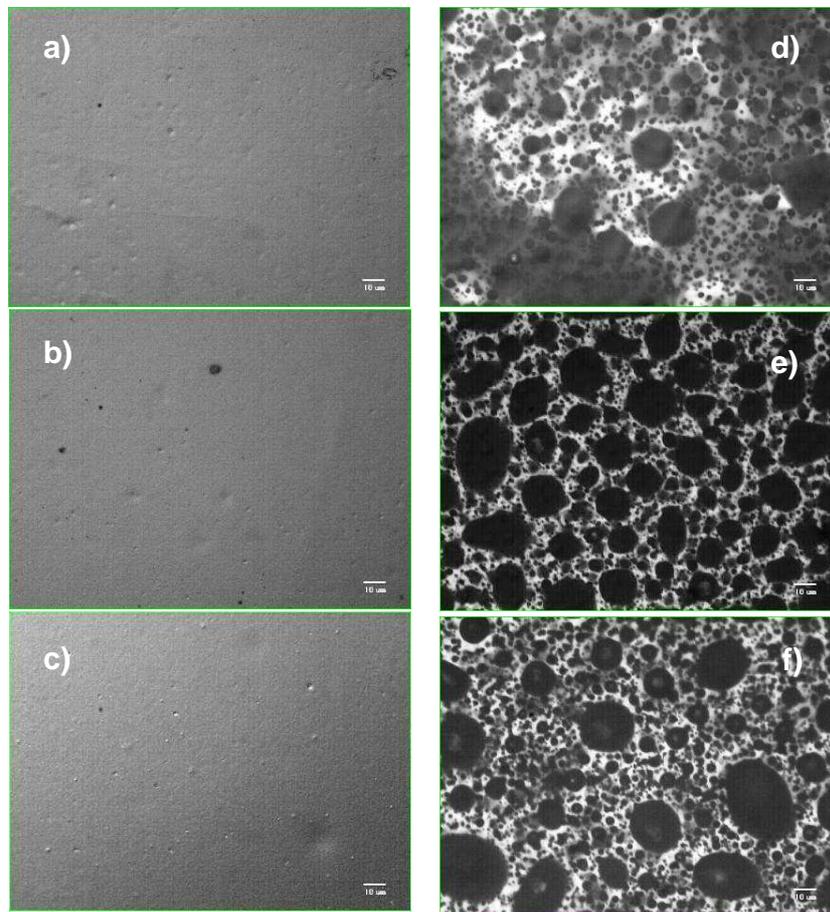


Figura 3. Imágenes del MO de los recubrimientos de P3OT (a-c) y P3OT/PS (d-f) tratados a: a y d) 55 °C, b y e) 80 °C y c y f) 100 °C. Antes de las pruebas de corrosión.

Las Figuras 4 a-f) muestran las imágenes obtenidas del MEB de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 55 (a y d), 80 (b y e) y 100 (c y f) °C, después de 24 h de inmersión en NaCl 0.5 M. En el caso del recubrimiento de P3OT tratado a 55 °C (Fig. 4 a) se observaron ampollas y hoyos en casi toda la superficie. Las ampollas son debido a una pérdida de adherencia entre el recubrimiento/sustrato en zonas localizadas. En estas zonas el electrolito difunde y posteriormente el metal se corroe. En el caso del recubrimiento de P3OT tratado a 80 °C (Fig. 4 b) se observaron pequeñas ampollas en toda la superficie, sin embargo el P3OT tratado a 100 °C (4 c) no presentó ampollas, sólo poros y precipitados en casi toda la superficie. Así pues, el recubrimiento más degradado fue el P3OT tratado a 55 °C, después el tratado a 80 °C y por último el recubrimiento tratado a 100 °C. Con los resultados obtenidos, se podría decir que el mecanismo de corrosión comienza con la degradación del polímero (presencia de poros en casi toda la superficie), difusión del electrolito en zonas localizadas, ampollamiento, y por último el metal se corroe.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55 y 80 °C (Fig. 4 d y e) se observaron algunos hoyos y productos de corrosión en la superficie, sin embargo el primer caso presentó una mayor cantidad de hoyos, indicando una mayor degradación del recubrimiento tratado a 55 °C. Sin embargo la morfología del recubrimiento tratado a 100 °C no presentó una degradación igual a los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C, se podría decir que éste recubrimiento no está degradado.

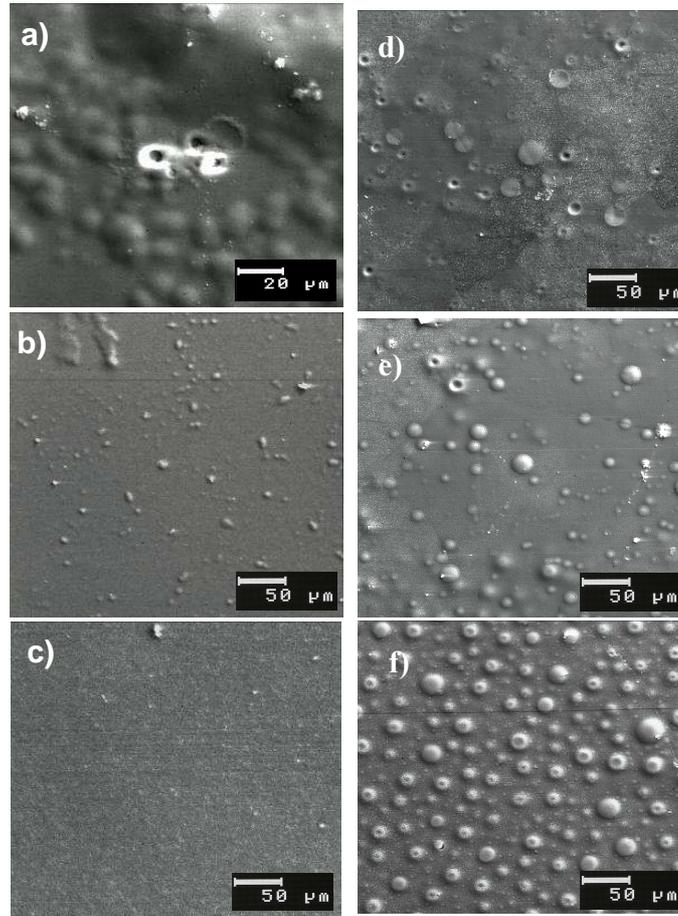


Figura 4. Imágenes del MEB de los recubrimientos de P3OT (a-c) y P3OT/PS (d-f) tratados a: a y d) 55 °C, b y e) 80 °C y c y f) 100 °C. Después de las pruebas de corrosión en NaCl 0.5 M.

Las Figuras 5 a-f) muestran las imágenes obtenidas del MEB de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 55 (a y d), 80 (b y e) y 100 (c y f) °C, después de 24 h de inmersión en H₂SO₄ 0.5 M. En el caso del recubrimiento de P3OT tratado a 55 °C (Fig. 5 a) se observaron algunas ampollas y precipitados en la superficie. Las ampollas de mayor tamaño estaban alrededor del precipitado. En el caso del recubrimiento de P3OT tratado a 80 °C (5 b) se observaron algunos hoyos a través de la superficie entera, indicando que el recubrimiento se ha degradado, un proceso antes de la formación de ampollas. El recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 5 c) presentó una menor cantidad de hoyos en comparación con el caso anterior, indicando una menor degradación del recubrimiento.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55, 80 y 100 °C (Fig. 5 d-f) se observaron algunos hoyos a través de la superficie entera, indicando que los recubrimientos habían sido degradados.

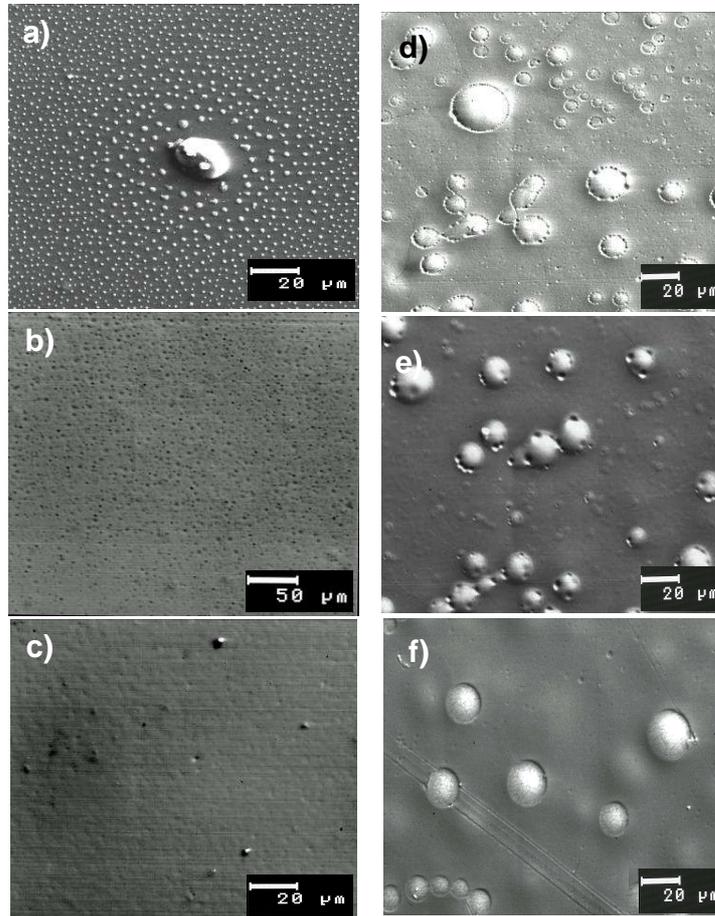


Figura 5. Imágenes del MEB de los recubrimientos de P3OT (a-c) y P3OT/PS (d-f) tratados a: a y d) 55 °C, b y e) 80 °C y c y f) 100 °C. Después de las pruebas de corrosión en H_2SO_4 0.5 M.

Las Figuras 6 a-f) muestran las imágenes obtenidas del MEB de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 55 (a y d), 80 (b y e) y 100 (c y f) °C, después de 24 h de inmersión en NaOH 0.5 M. En términos generales, los recubrimientos de P3OT presentan evidencia de ataque por el electrolito, especialmente el recubrimiento tratado a 80 °C, el cual muestra algunas ampollas, indicando que el electrolito difundió a través de este. El recubrimiento tratado a 80 °C presenta la mayor degradación y el mayor número de ampollas. En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55, 80 y 100 °C (Fig. 6 d-f) se observaron ampollas, hoyos y productos de

corrosión en toda la superficie, evidenciando que los recubrimientos estaban degradados y permitieron el acceso del electrolito a la superficie metálica.

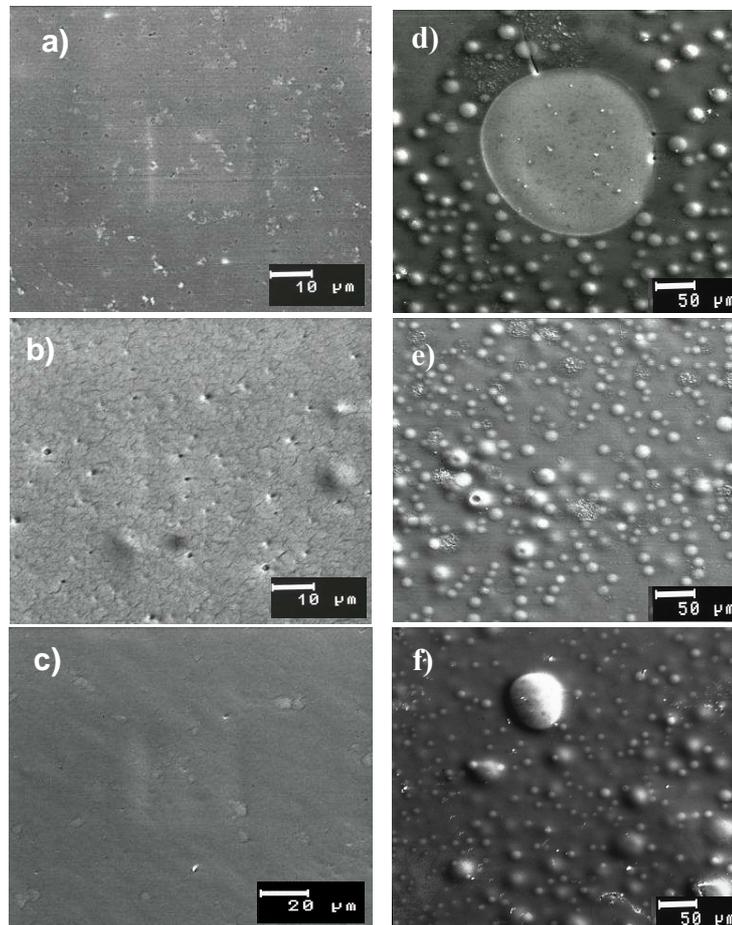
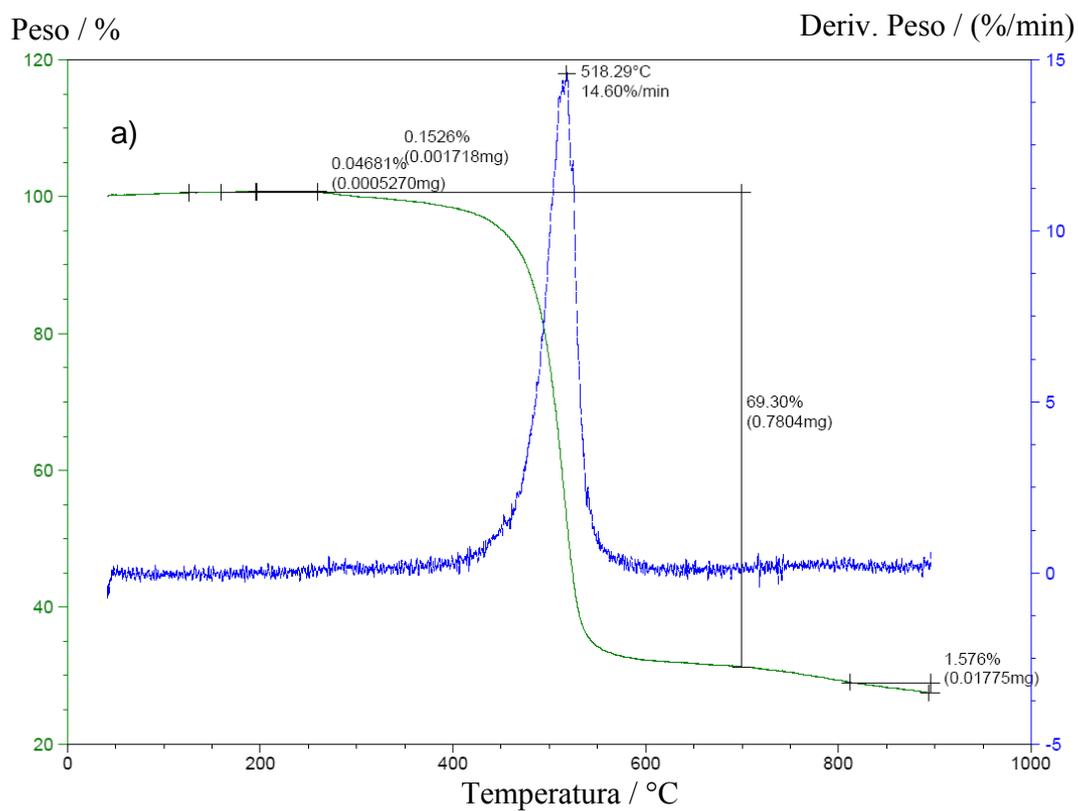


Figura 6. Imágenes del MEB de los recubrimientos de P3OT (a-c) y P3OT/PS (d-f) tratados a: a y d) 55 °C, b y e) 80 °C y c y f) 100 °C. Después de las pruebas de corrosión en NaOH 0.5 M.

2. Estudio termogravimétrico del P3OT

En el termograma de la Figura 7 a) se puede observar como el P3OT fue estable hasta 300 °C y a 518.29 °C se descompone. La pérdida de peso del polímero fue de aproximadamente 69%. En el caso del PS (Fig. 7 b), este fue estable hasta una temperatura de 352 °C y presentó una temperatura de descomposición de 450.18 °C con una pérdida total en peso. La mezcla de P3OT/PS (Fig. 7 c) presentó una estabilidad térmica hasta 120°C y a 150 °C una pérdida en peso de aproximadamente 2%. Esta pérdida se debe

probablemente a que el polímero tenía solvente atrapado. Así mismo, se observó la temperatura de descomposición del PS a 436 °C y del P3OT a 490 °C. No se generaron nuevos picos, solo se observó la superposición de los picos respectivos de cada polímero, esto nos indica que tenemos una mezcla inmiscible.



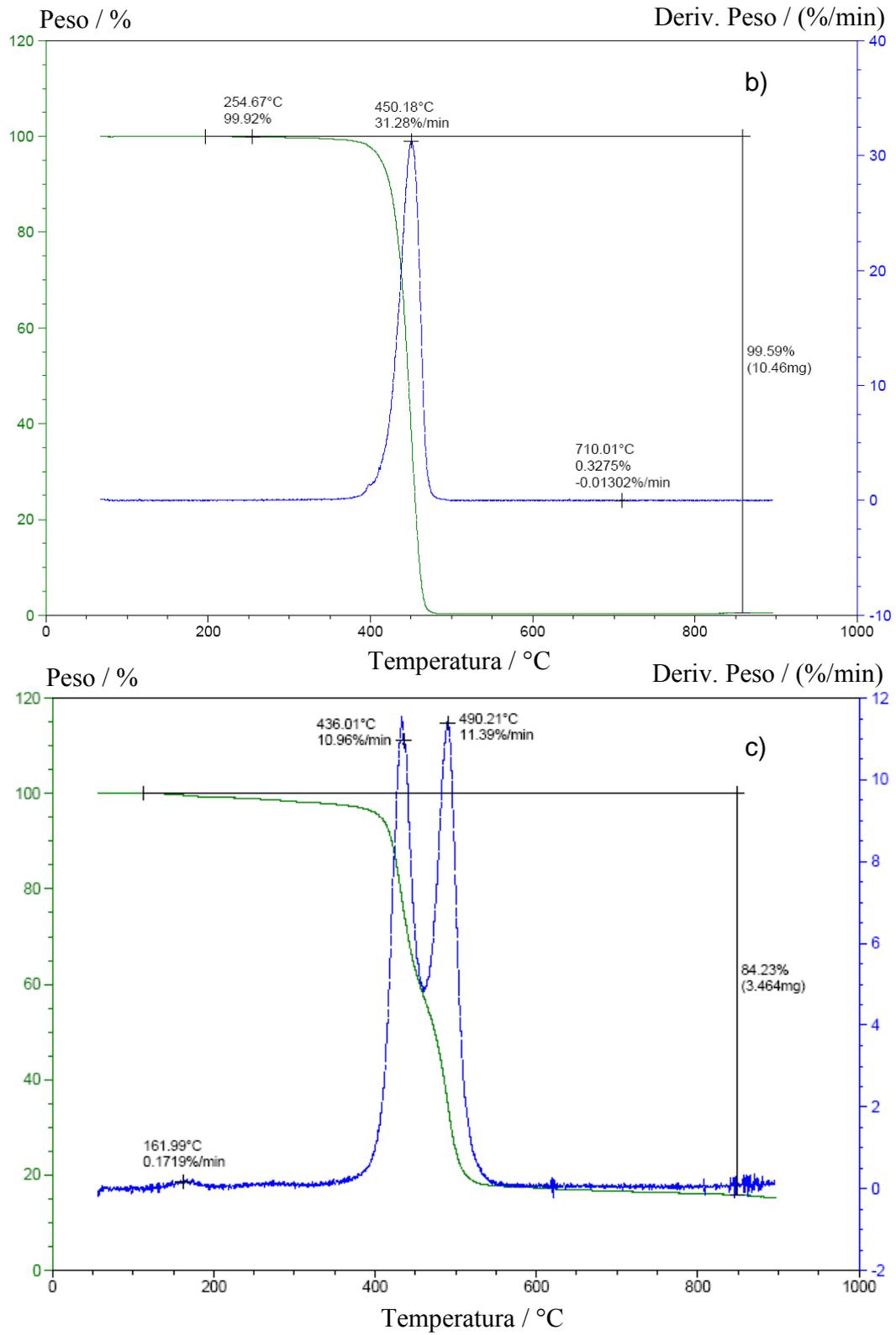


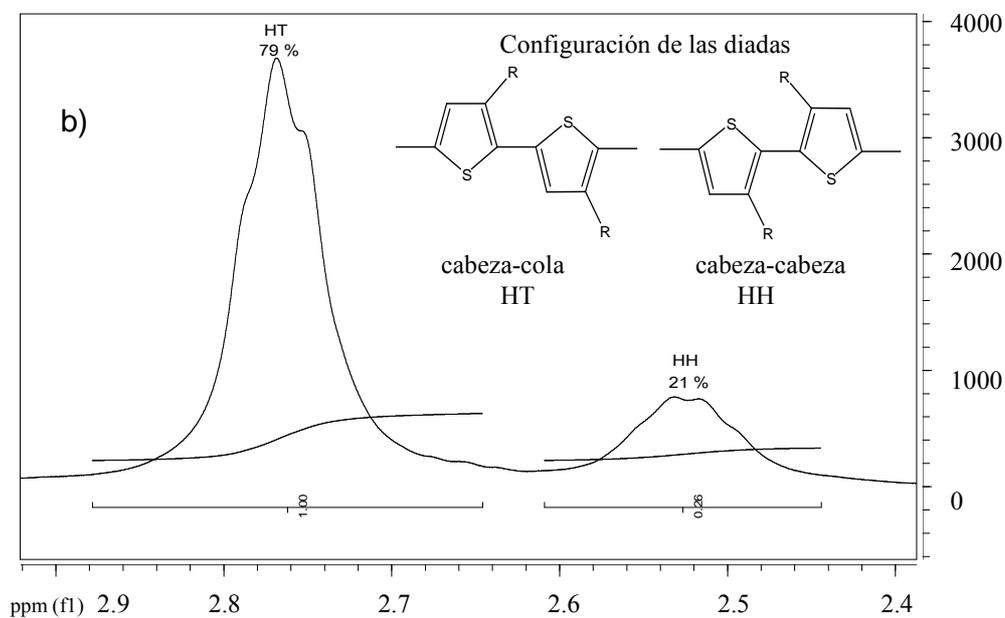
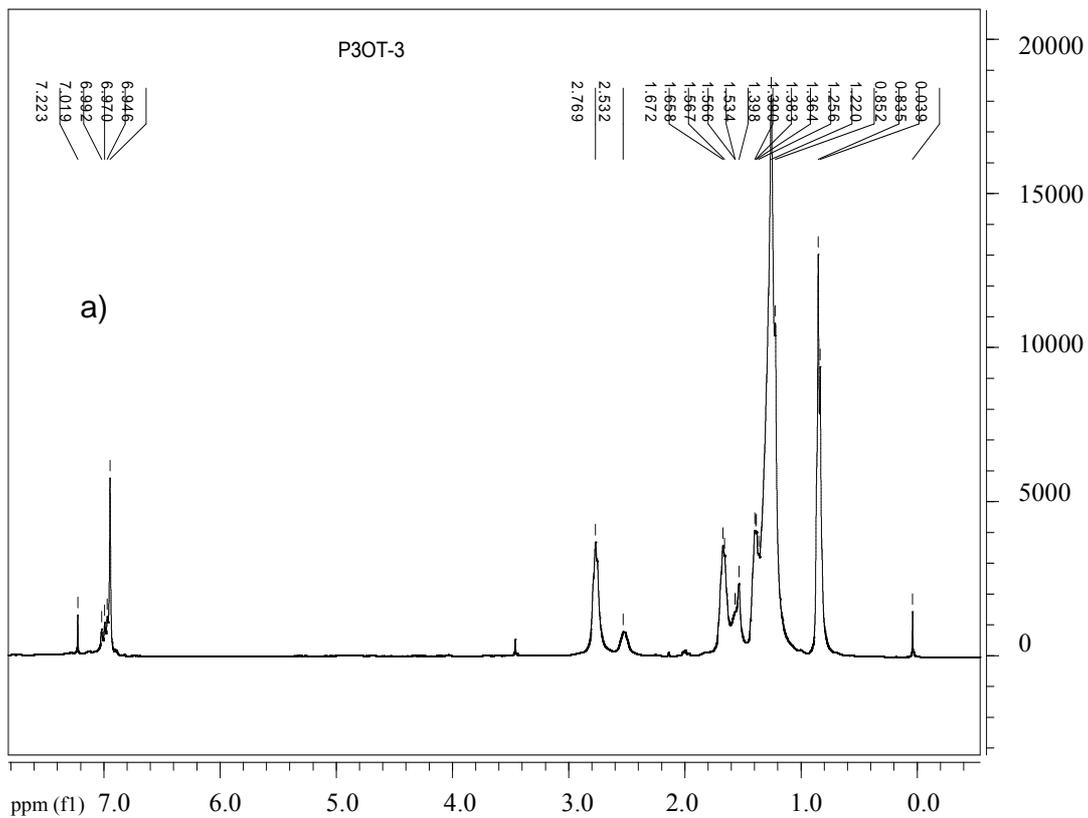
Figura 7. Termogramas del a) P3OT, b) PS y c) P3OT /PS.

3. Determinación del peso molecular y la regioregularidad del P3OT

Mediante un cromatógrafo de exclusión del tamaño se obtuvieron los siguientes valores del peso molecular para el P3OT: promedio en número (M_n) = 58,500, en peso (M_w) = 93,700 y promedio en z (M_z) = 110,700. Así como la polidispersidad (PD) del P3OT que fue de 1.6.

Para obtener la regioregularidad del P3OT se obtuvo un espectro de RMN de ^1H (Fig. 8 a). Las señales amplias (Fig. 8 b) entre 2.5 y 3.0 corresponden al $\text{CH}_2\alpha$ que está directamente unido al anillo tiofénico. La señal de 2.8 ppm corresponde a la configuración de las diadas, cabeza-cola (*Head-Tail*, HT) y la de 2.55 a la de cabeza-cabeza (*Head-Head*, HH). La integral de estas señales da el porcentaje de cabeza-cola y cabeza-cabeza en la muestra de P3OT.

Los resultados de % de las diadas fueron: HH 21 %, HT 79 %. La señal cercana a 1.7 ppm corresponde al $\text{CH}_2\beta$, el cual puede ser también usado para calcular el porcentaje de cabeza-cola (*head-tail*, HT) y cabeza-cabeza (*head-head*, HH). Sin embargo, la configuración de las diadas solamente nos da un porcentaje total de HT, sin importar como se unen las diadas. Por lo tanto, es necesario un análisis cuidadoso para conseguir la información regioquímica del producto P3OT. De acuerdo con lo reportado en la literatura (McCullough, 1999; y McCullough y Lowe, 1992), las señales entre 6.9 y 7.1 ppm corresponden a los protones- β (o protones en la posición 4) sobre el anillo tiofeno, y revela la información configuracional y por lo tanto la información regioquímica del polímero. Cada pico corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos ligados: cabeza/cola-cabeza/cola (*head/tail-head/tail*, HT-HT) ($\delta = 6.98$), cola/cola-cabeza/cola (*tail/tail-head/tail*, TT-HT) ($\delta = 7.00$), cabeza/cola-cabeza/cabeza (*head/tail-head/head*, HT-HH) ($\delta = 7.02$), y cola/cola-cabeza/cabeza (*tail/tail-head/head*, TT-HH) ($\delta = 7.05$). La integral de estas señales nos da el porcentaje relativo de cada triada, en las 4 configuraciones del producto polimérico. Los resultados de % de las triadas fueron: HT-HT 58 %, TT-HT 16 %, HT-HH 14 %, TT-HH 12 %.



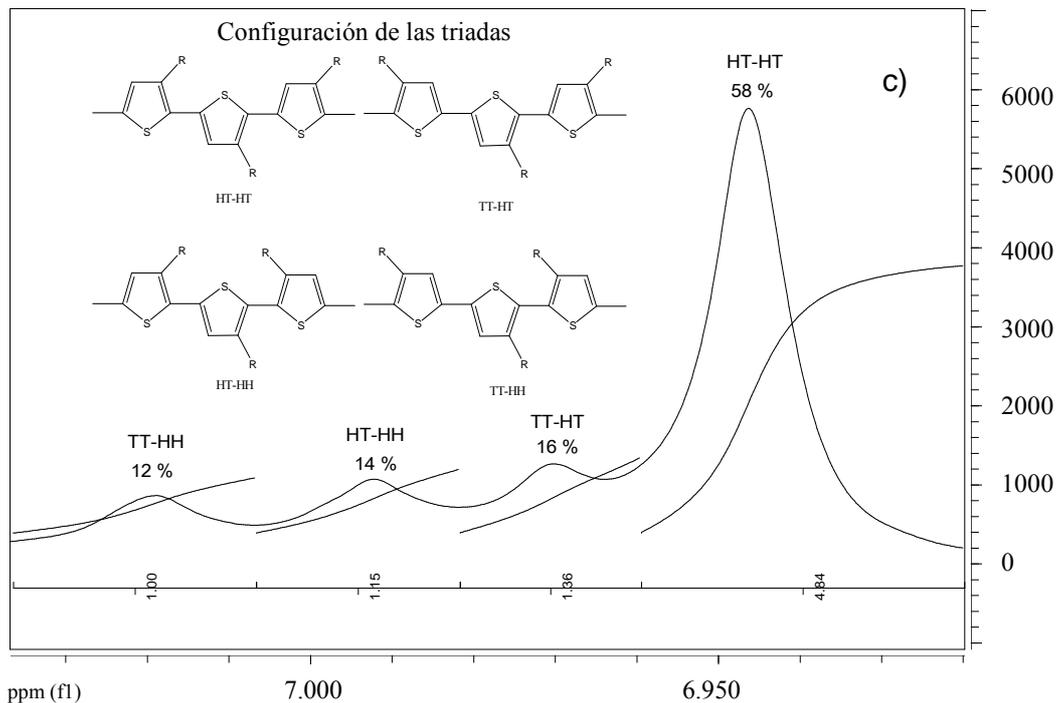


Figura 8. Espectros de RMN de ^1H del P3OT. Configuración de b) diadas y c) triadas.

4. Determinación del grado de adherencia y espesor de los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS

De acuerdo a la norma ASTM 3359, el grado de adherencia es medida como: 0B, 1B, 2B, 3B y 4B, donde 0B corresponde a un recubrimiento con un grado de adherencia pobre y 4B el mayor grado de adherencia. Los recubrimientos de P3OT tratados a 55 y 80 °C (Fig. 9 a y b, respectivamente) presentaron un grado de adherencia de 3B y 1B, respectivamente. El recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 9 c) presentó la mejor adherencia, entre 3B y 4B. En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55 y 80 °C (Fig. 10 a y b, respectivamente) se desprendió la mayor parte del P3OT y la fase de PS quedó en la superficie metálica con pequeñas islas (diámetro aprox. 2 mm) de P3OT. Así pues, como en la norma no se encuentra una manera de clasificar este acontecimiento, descartamos estos dos recubrimientos. Sin embargo, para el recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 10 c) el grado de adherencia fue de 4B. El grado de adherencia presentado por los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados a 100 °C podría deberse a que el recubrimiento se ablanda mejorando la interacción física en la interfase recubrimiento/metal. Además, en el caso de la mezcla la temperatura benefició la integración de las dos fases poliméricas como se mencionó en el punto anterior.

Por otra parte, la temperatura no afectó el espesor de los recubrimientos, esto podría deberse a que se empleó la misma cantidad de polímero y éste no fundió. Así pues, el espesor de los recubrimientos de P3OT fue de: 12 μm para 55 y 100 $^{\circ}\text{C}$, y 11 μm para 80 $^{\circ}\text{C}$. En el caso del P3OT/PS los espesores fueron los siguientes: 58.67 μm para 55 $^{\circ}\text{C}$, 55.33 μm para 80 $^{\circ}\text{C}$ y 56.33 μm para 100 $^{\circ}\text{C}$.

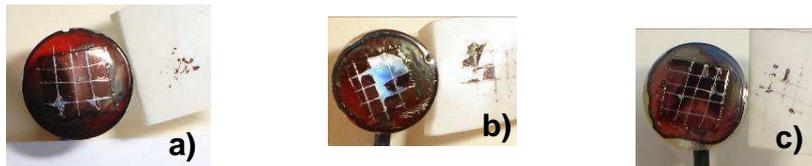


Figura 9. Pruebas de adherencia realizadas a los recubrimientos de P3OT tratados a: a) 55 $^{\circ}\text{C}$, b) 80 $^{\circ}\text{C}$ y c) 100 $^{\circ}\text{C}$.

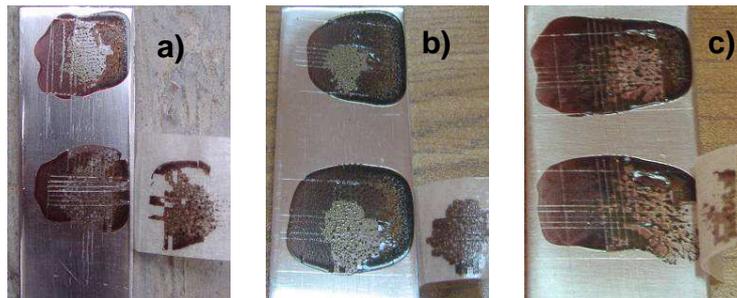


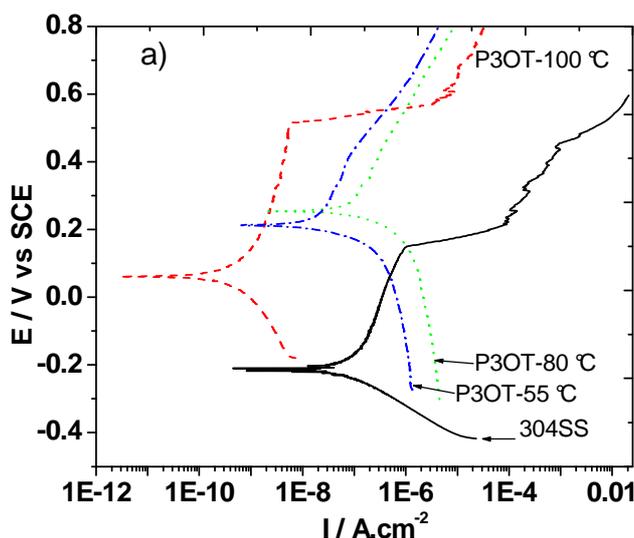
Figura 10. Pruebas de adherencia realizadas a los recubrimientos de P3OT/PS tratados a: a) 55 $^{\circ}\text{C}$, b) 80 $^{\circ}\text{C}$ y c) 100 $^{\circ}\text{C}$.

5. Curvas de polarización del P3OT y P3OT/PS

En las Figuras 11 a) y b) se presentan las curvas de polarización obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS después de una hora de exposición en NaCl 0.5 M. El 304SS desnudo presentó valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de picadura ó ruptura (E_{pic} ó E_{rup}) de -213 y 150 mV, respectivamente. La densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) fue de $4 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Debido a la saturación de la superficie metálica del 304SS con la sal presente en el sistema, este presentó una corriente límite anódica (I_{lim}). Para los recubrimientos de P3OT (Fig. 11 a), el menor valor de I_{corr} fue observado con el recubrimiento tratado a 100 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente 1×10^{-10}

$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, dos órdenes de magnitud menor que el valor obtenido para el 304SS sin recubrir. Sin embargo, los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C presentaron valores de I_{corr} (5×10^{-9} y $5.4 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente) aproximadamente del mismo orden que el obtenido ($4 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) para el acero sin recubrir. Además, los recubrimientos poliméricos incrementaron el valor de E_{corr} respecto al valor del acero sin recubrir por lo menos 276 mV (para el P3OT-100 °C), 470 mV (para el P3OT-80 °C) y 423 mV (para el P3OT-55 °C). Esto indica la protección contra la corrosión de los recubrimientos de P3OT.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 11 b) también se observó que los valores de E_{corr} se desplazaron hacia potenciales más nobles respecto al 304SS desnudo, alcanzando su máximo valor en 226 mV para el P3OT/PS tratado a 100 °C. Los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 80 y 55 °C mostraron valores de E_{corr} cercanos a 1.4 mV y 219 mV, respectivamente. Para verificar que la mezcla de P3OT/PS tratada a 100 °C es la que estaba ofreciendo valores de E_{corr} más nobles, el 304SS se recubrió con PS y se recoció a 100 °C. El valor de E_{corr} obtenido fue de -70 mV. Así pues, comparando los valores obtenidos se puede observar que la mezcla tratada a 100 °C es la que está ofreciendo el valor de E_{corr} más noble. Todos los recubrimientos de P3OT/PS mostraron valores de I_{corr} muy cercanos al valor obtenido para el acero desnudo. El potencial de ruptura (E_{rup}) fue aproximadamente de 1200 mV, un orden de magnitud mayor que el E_{pic} del 304SS desnudo. Todos los sistemas poliméricos presentaron una saturación de la superficie debido al cloruro de sodio, presentándose una corriente límite anódica. Los parámetros electroquímicos se presentan en la tabla 1.



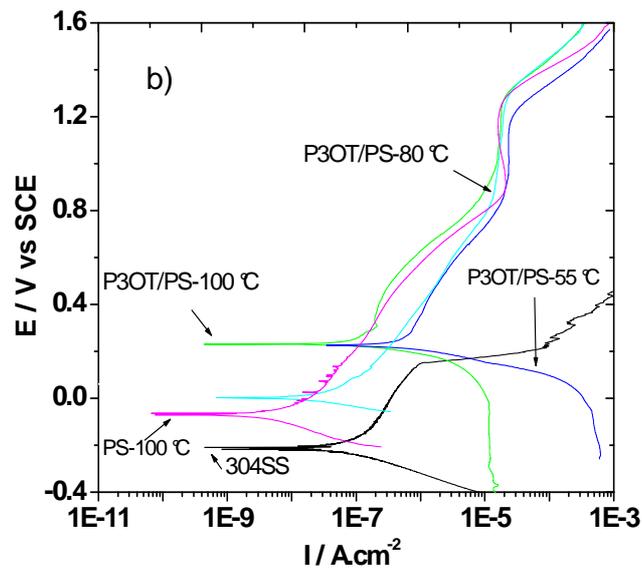


Figura 11. Efecto del tratamiento térmico en las curvas de polarización para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en NaCl 0.5 M.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos para el P3OT y P3OT/PS en NaCl 0.5 M.

Sustratos	I_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	I_{lim} ($A \cdot cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	E_{rup} (mV)
304SS	1.9×10^{-8}	8.4×10^{-7}	-213	150	-
P3OT-55 °C	6.2×10^{-9}	7.1×10^{-8}	210	-	491
P3OT-80 °C	3.0×10^{-8}	1×10^{-7}	257	-	461
P3OT-100 °C	1.0×10^{-10}	5.7×10^{-9}	60	-	511
P3OT/PS-55 °C	1.4×10^{-7}	2.5×10^{-5}	219	-	1220
P3OT/PS-80 °C	1.6×10^{-8}	2.1×10^{-5}	1.4	-	1270
P3OT/PS-100 °C	4.1×10^{-8}	1.6×10^{-5}	226	-	1270

Las Figuras 12 a) y b) muestran las curvas de polarización obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS después de una hora de

exposición en H_2SO_4 0.5 M. El 304SS desnudo mostró un comportamiento activo-pasivo con valores de E_{corr} y E_{pic} de -253 y 937 mV, respectivamente. Los valores de I_{corr} y de la corriente de pasivación (I_{pas}) fueron de 2×10^{-6} y $6.2 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, respectivamente. Se observó una región pasiva entre -200 y 900 mV (valor de E_{pic}), dicha región está compuesta por dos zonas diferentes, una de -200 hasta 80 mV, en donde se puede observar una corriente anódica de pasivación, y otra zona, de 80 a 900 mV, en donde se observa una corriente de repasivación (aprox. $6.6 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$). Cuando el 304SS fue recubierto con P3OT (Fig. 12 a) se observaron valores de E_{corr} más nobles, alcanzando un máximo (119 mV) con el recubrimiento tratado a 55 °C. Los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C mostraron valores de E_{corr} aproximadamente de 45 y -29 mV, respectivamente. El menor valor de I_{corr} ($1.4 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$) fue observado con el recubrimiento tratado a 80 °C, dos órdenes de magnitud menor que el valor obtenido con el acero desnudo, mientras que el recubrimiento tratado a 55 °C mostró valores cercanos a $7 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$. Para los recubrimientos de P3OT el valor de E_{rup} fue muy cercano al valor de E_{pic} del acero desnudo, pero los valores de I_{corr} fueron menores un orden de magnitud aproximadamente.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 12 b) tratados a 80 y 100 °C se presentó el mismo caso en E_{corr} que los recubrimientos de P3OT, es decir, también se desplazaron hacia potenciales más nobles respecto al 304SS desnudo, alcanzando su máximo valor en 106 mV para el P3OT/PS tratado a 80 °C. Los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 100 y 55 °C presentaron valores de E_{corr} cercanos a 3.2 mV y -297 mV, respectivamente. Para comprobar qué los recubrimientos (la mezcla ó los polímeros solos) eran los que estaban ofreciendo valores de E_{corr} más nobles, el 304SS se recubrió con PS y se recoció a 100 °C (temperatura de prueba). El valor de E_{corr} obtenido fue de -477 mV. Así pues, se puede observar que el PS solo no está ofreciendo valores de E_{corr} más nobles en comparación con la mezcla y el P3OT. El menor valor de I_{corr} ($7.4 \times 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$) fue observado con el recubrimiento tratado a 100 °C, tres órdenes de magnitud menor que el valor obtenido con el acero desnudo, mientras que los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C mostraron valores cercanos a 1.5 y $1.9 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$, respectivamente, dos órdenes de magnitud menor que el valor obtenido para el acero desnudo. Sin embargo el valor de E_{rup} (290 mV) para los recubrimientos de P3OT/PS fue menor al valor de E_{pic} del acero desnudo.

Todos los sistemas poliméricos presentaron una corriente límite anódica, la cual se debe a que el sistema está saturado por las especies corrosivas. Además los recubrimientos de P3OT/PS fueron muy inestables después de 600 mV. Los parámetros electroquímicos se presentan en la tabla 2.

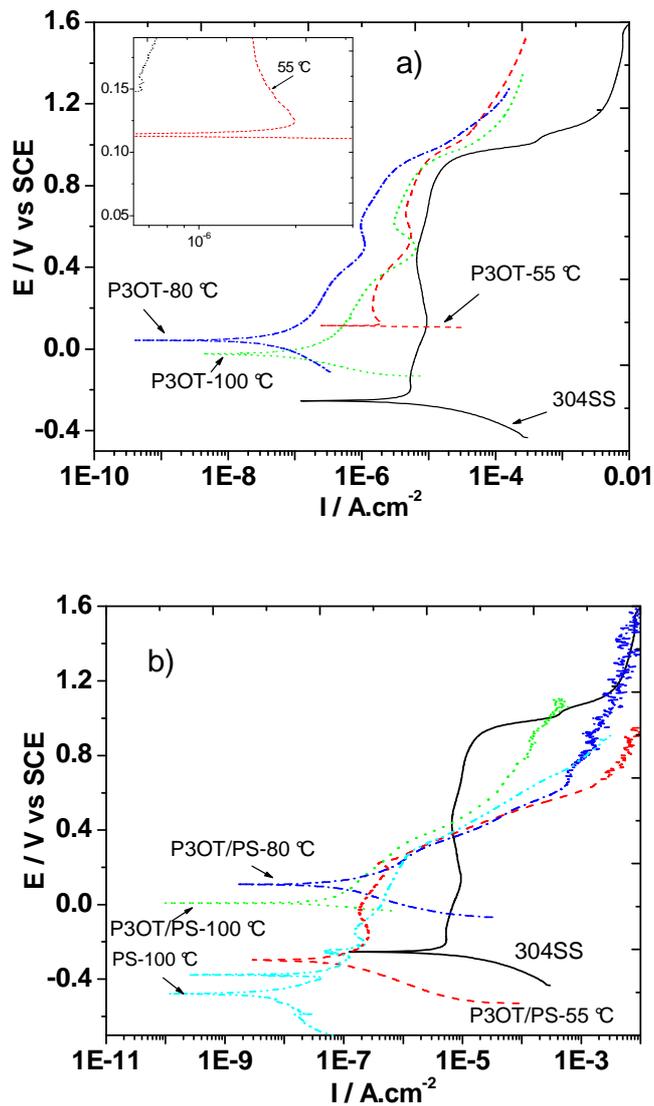


Figura 12. Efecto del tratamiento térmico en las curvas de polarización para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en H₂SO₄ 0.5 M

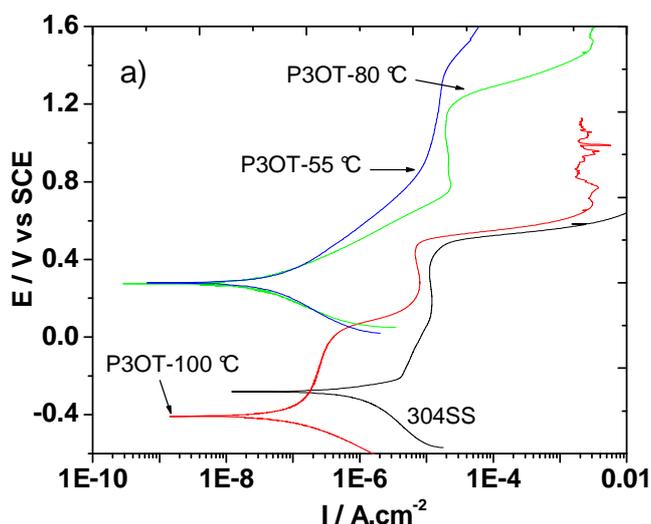
Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos para el P3OT y P3OT/PS en H₂SO₄ 0.5 M.

Sustratos	I _{corr} (A.cm ⁻²)	I _{pass} (A cm ⁻²)	E _{corr} (mV)	E _{pic} (mV)	E _{rup} (mV)
304SS	2 X 10 ⁻⁶	6.2X10 ⁻⁶	-253.7	937	-
P3OT-55 °C	7.7 X 10 ⁻⁷	4.3X10 ⁻⁶	119	-	940
P3OT-80 °C	1.4 X 10 ⁻⁸	9.3X10 ⁻⁷	45	-	938
P3OT-100 °C	3.2 X 10 ⁻⁸	3 X 10 ⁻⁶	-29	-	936
P3OT/PS-55 °C	1.5 X 10 ⁻⁸	1.7X10 ⁻⁷	-297	-	292
P3OT/PS-80 °C	1.9 X 10 ⁻⁸	-	106	-	290
P3OT/PS-100 °C	7.4 X 10 ⁻⁹	-	3.2	-	290

Las Figuras 13 a) y b) muestran las curvas de polarización obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS después de una hora de exposición en NaOH 0.5 M. Se puede observar que el 304SS desnudo presentó un valor de E_{corr} aproximadamente de -300 mV y un valor de I_{corr} alrededor de 1 X 10⁻⁷ A.cm⁻². Además se pudo observar una región pasiva entre 200 y 490 mV (valor de E_{pic} ó E_{rup}). Dicha región está compuesta por dos zonas diferentes, una de -200 hasta 0 mV, en donde se puede observar una corriente de disolución anódica baja, y otra zona, de 0 a 400 mV, en donde se observa una corriente pasiva (aprox. 1.1 X 10⁻⁵ A.cm⁻²) mucho más estable. Cuando el sustrato fue recubierto con P3OT (Fig. 13 a), el valor de I_{corr} fue reducido más de un orden de magnitud. Sin embargo, E_{corr} tuvo valores más nobles solo para los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C. Para el P3OT-100 °C el potencial fue más activo (ver Tabla 3). Con el aumento de la temperatura, se obtuvo una mayor pasivación: el recubrimiento tratado a 55 °C no presentó una región pasiva, solo una disolución anódica; el recubrimiento tratado a 80 °C presentó solo una región pasiva entre 700 y 1200 mV, pero el recubrimiento tratado a 100 °C presentó dos regiones pasivas, en ambos casos con valores de I_{pas} menores o igual que el valor obtenido para el acero desnudo; la primera región pasiva entre -340 y 0 mV y la segunda región entre 100 y 500 mV, en donde el E_{rup} es alcanzado. Este potencial fue el mismo para el 304SS desnudo.

Los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 13 b) presentaron valores de E_{corr} más nobles respecto al 304SS desnudo, alcanzando su máximo valor en 378 mV para el P3OT/PS tratado a 55 °C. Los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 80 y 100 °C mostraron valores de E_{corr} cercanos a 142 mV y 250 mV, respectivamente. Para verificar que la mezcla es la que estaba ofreciendo

valores de E_{corr} más nobles, el 304SS se recubrió con PS y se recoció a 100 °C (temperatura de prueba). El valor de E_{corr} obtenido fue de 47 mV. Así pues, comparando los valores obtenidos se puede observar que la mezcla tratada es la que está ofreciendo valores de E_{corr} más nobles. El menor valor de I_{corr} fue observado con los recubrimientos tratados a 100 y 80 °C, este valor fue dos órdenes de magnitud menor que el valor obtenido con el acero desnudo (ver Tabla 3), mientras que el recubrimiento tratado a 55 °C mostró un valor de la misma magnitud ($1.08 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$), pero con un valor mayor de E_{rup} (1480 mV) que el obtenido para el acero desnudo. Los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C mostraron valores de E_{rup} muy cercanos al valor del P3OT/PS-55 °C. Además se pudieron observar dos regiones pasivas en todos los sistemas poliméricos similares a las observadas en el 304SS desnudo; la primera región pasiva entre 460 y 830 mV y la segunda región entre 830 y 1400 mV. Los parámetros electroquímicos se presentan en la tabla 3.



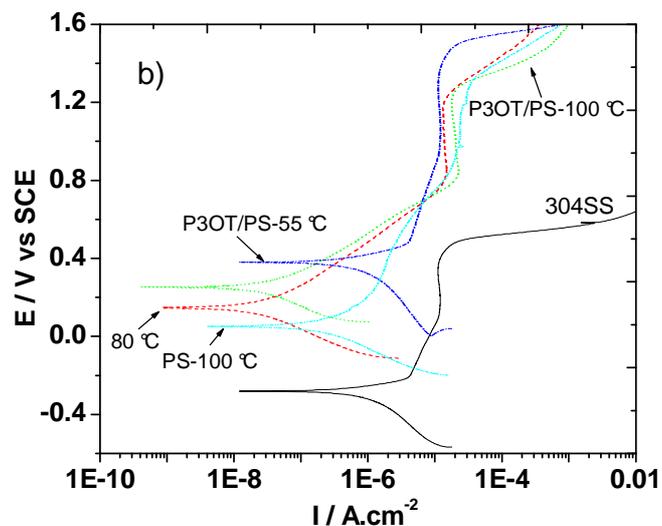


Figura 13. Efecto del tratamiento térmico en las curvas de polarización para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en NaOH 0.5 M.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos para el P3OT y P3OT/PS en NaOH 0.5 M.

Sustratos	I_{corr} ($A.cm^{-2}$)	I_{DASS} ($A cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	E_{Dic} (mV)	E_{rud} (mV)
304SS	1×10^{-7}	1.1×10^{-5}	-300	490	-
P3OT-55 °C	6.5×10^{-9}	-	275	-	1400
P3OT-80 °C	6.5×10^{-9}	1.8×10^{-5}	275	-	1200
P3OT-100 °C	1.7×10^{-8}	2.8×10^{-7} 6.6×10^{-6}	-400	-	490
P3OT/PS-55 °C	1.08×10^{-7}	1.1×10^{-5}	378	-	1480
P3OT/PS-80 °C	4.5×10^{-9}	1.3×10^{-5}	142	-	1300
P3OT/PS-100 °C	7.5×10^{-9}	1.6×10^{-5}	250	-	1300

Así pues, el efecto de la temperatura y la presencia del PS en NaCl 0.5 M incrementaron los valores de E_{corr} con respecto al acero desnudo en la mayoría

de los casos. Además, los valores de I_{corr} disminuyeron en el caso del P3OT tratado a 55 y 80 °C, y P3OT/PS tratado a 100 °C. Para los otros recubrimientos la I_{corr} aumentó ligeramente. Para el P3OT en H₂SO₄ 0.5 M, los valores de E_{corr} fueron más positivos que el acero desnudo. Sin embargo, sólo para los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55 y 80 °C los valores de E_{corr} fueron más positivos. Los valores de I_{corr} en medio ácido fueron mayores que el acero desnudo para todos los sistemas poliméricos. En NaOH los recubrimientos de P3OT tratados a 55 y 80 °C, y P3OT/PS para todas las temperaturas presentaron valores de E_{corr} más positivos. Los valores de I_{corr} fueron mayores para todos los sistemas poliméricos, excepto para P3OT/PS-55 °C.

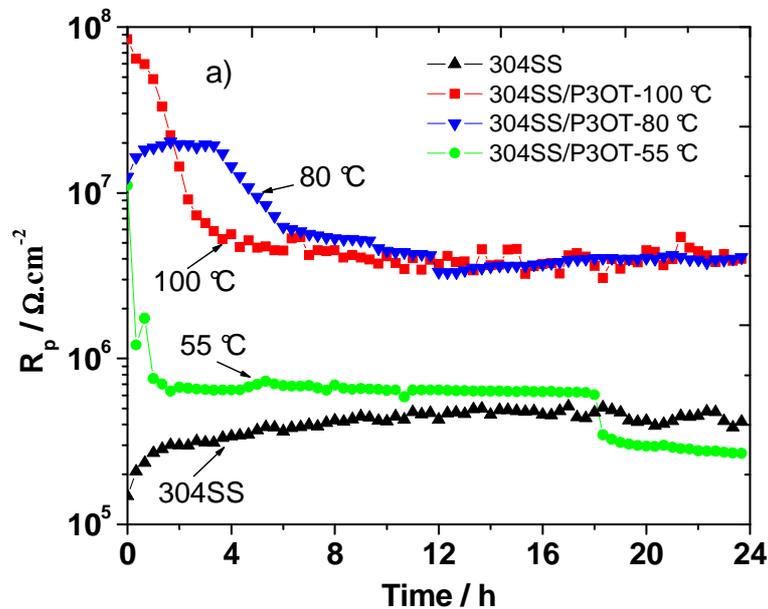
6. Resistencia a la polarización lineal del P3OT y P3OT/PS

Las Figuras 14 a) y b) muestran el cambio en la resistencia a la polarización (R_p) con el tiempo en NaCl 0.5 M para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS recocidos a diferentes temperaturas. Para los recubrimientos de P3OT (Fig. 14 a), el tratado a 100 °C presentó un valor de R_p (en el inicio) casi tres órdenes de magnitud mayor que el acero desnudo. Sin embargo, dicho valor decrece con el tiempo y después de 3 h alcanza valores de un orden de magnitud mayor que el acero desnudo. Para el P3OT tratado a 80 °C, al inicio de la prueba el valor de R_p fue 1×10^7 Ohms.cm⁻², casi dos órdenes de magnitud mayor que el acero desnudo, los valores se estabilizaron después de 6 h y R_p toma valores de un orden de magnitud mayor que el 304SS desnudo. En el caso del P3OT tratado a 55 °C después de 1 h aproximadamente alcanza valores de la misma magnitud que el acero desnudo. La disminución en el valor de R_p es debido a que la cantidad de agua en los poros del recubrimiento aumenta y por lo tanto la movilidad de las especies corrosivas a través del recubrimiento también aumenta.

El principal efecto positivo (antes de la ruptura) de los polímeros desdopados es obstruir la difusión de las especies corrosivas. Quizás el mejor funcionamiento de los recubrimientos tratados a 100 y 80 °C en todos los tiempos de inmersión en comparación con los recubrimientos tratados a 55 °C, es debido a la disminución de defectos superficiales (ej. Poros y microgrietas). De acuerdo con las imágenes del MFA, cuando los recubrimientos se calientan, el tamaño de grano aumenta y se obtiene una superficie más densa. Esto se correlaciona con las propiedades de una barrera física eficiente, así, el mejor funcionamiento contra la corrosión de los recubrimientos tratados a 100 y 80 °C, fue debido a su superficie más densa (Fig. 1b) y 1c), a través de la cual el electrolito tiene mayor dificultad para difundir y alcanzar la superficie metálica.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 14 b) el recubrimiento tratado a 100 °C presentó la menor velocidad de corrosión en comparación con el P3OT-80 °C, P3OT-55 °C y con el 304SS desnudo, los valores de R_p fueron

dos órdenes de magnitud mayores que el acero desnudo en todos los tiempos de exposición. Esto nos indica que el P3OT/PS-100 °C está funcionando como una barrera física eficiente contra las especies corrosivas. Los valores de R_p para todos los recubrimientos se estabilizan después de 6 h. En el caso de los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C los valores son muy similares a los valores del 304SS desnudo. En las primeras 8 h, el recubrimiento tratado a 80 °C presentó los mayores valores de R_p en comparación con el P3OT/PS-55 °C, PS-100 °C y el 304SS desnudo. Para el caso del P3OT-100 °C los valores de R_p fueron un orden de magnitud mayor que los valores del 304SS desnudo en todos los tiempos (solo después de estabilizarse) como se mencionó anteriormente. Así pues, es claro que la mezcla con PS mejoró las propiedades barrera del P3OT/PS tratado a 100 °C. Este recubrimiento igual que el P3OT-100 °C presentó una superficie densa (ver Fig. 1 y 2 c).



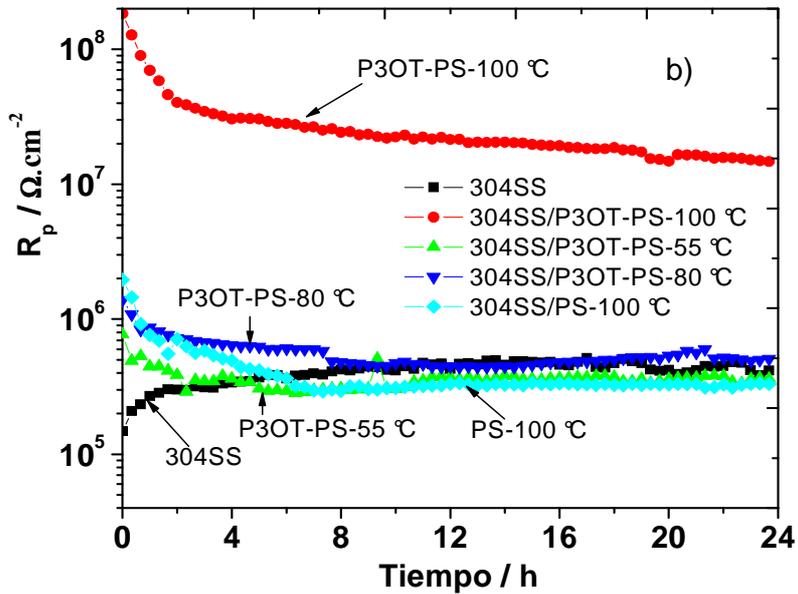


Figura 14. Efecto del tratamiento térmico en el cambio de R_p con el tiempo para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en NaCl 0.5 M.

Las Figuras 15 a) y b) muestran el cambio en la resistencia a la polarización (R_p) con el tiempo en H_2SO_4 0.5 M para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS recocidos a diferentes temperaturas. Para los recubrimientos de P3OT (Fig. 15 a), el tratado a 100 °C presentó valores de R_p un orden de magnitud mayor que el acero desnudo en todos los tiempos. En las primeras 4 h el P3OT tratado a 55 °C presentó valores de R_p similares a los del P3OT-100 °C, mientras que el P3OT tratado a 80 °C presentó valores similares a los del 304SS desnudo al inicio, posteriormente se incrementa hasta un orden de magnitud mayor que el 304SS y decrecen. Los valores de R_p para el P3OT tratado a 55 y 80 °C después de 6 h se estabilizaron en valores similares a los del acero desnudo.

En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS (Fig. 15 b) el recubrimiento tratado a 100 °C presentó valores de R_p un orden de magnitud mayor que el acero desnudo. Para el caso de los recubrimientos tratados a 55 y 80 °C después de 9 h los valores de R_p alcanzan valores similares a los del recubrimiento tratado a 100 °C. El menor valor de R_p se obtuvo con el recubrimiento de PS tratado a 100 °C, este se estabilizó después de 1h. Así pues, queda claro nuevamente que con la mezcla de P3OT/PS se obtiene una barrera física más eficiente.

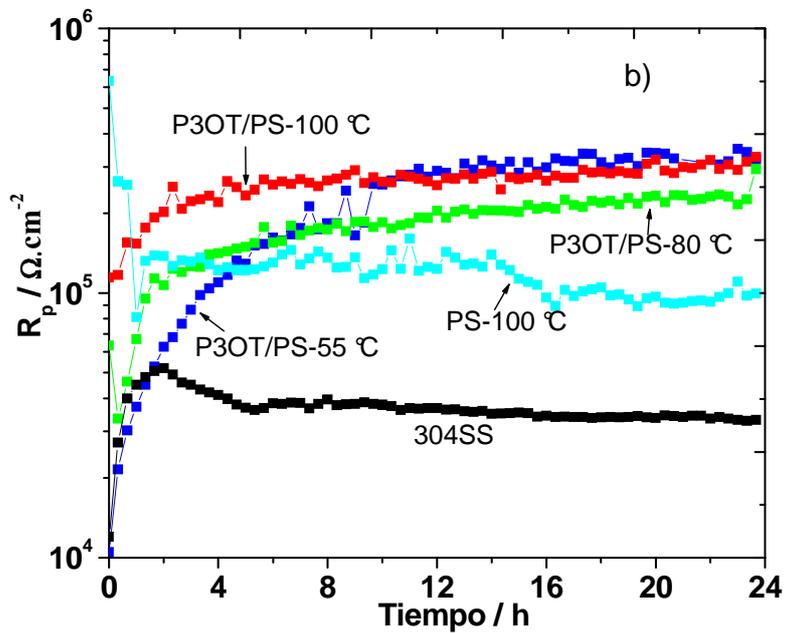
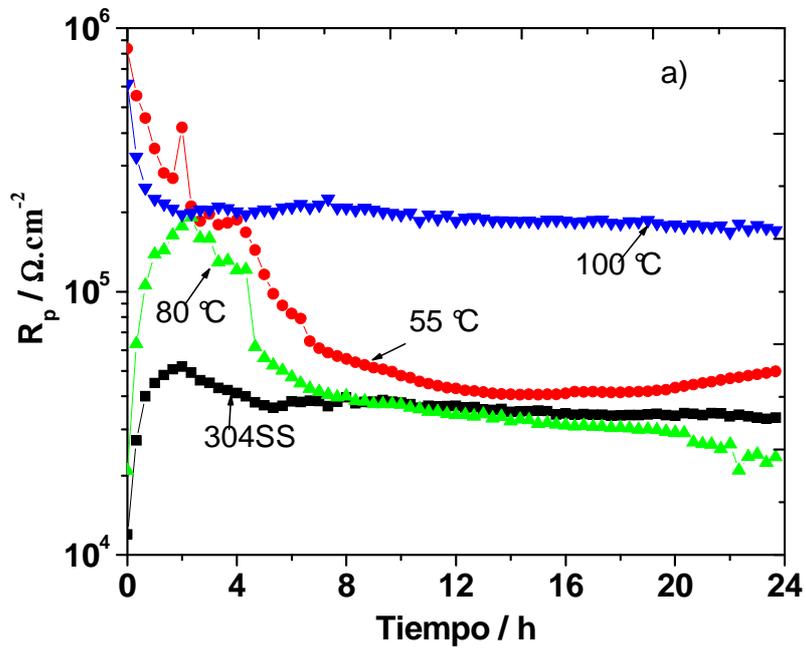
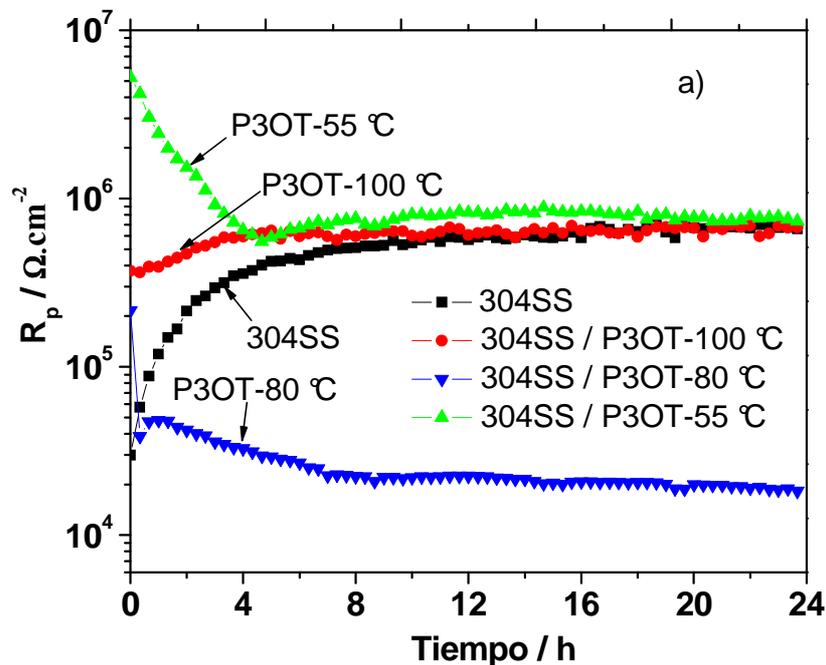


Figura 15. Efecto del tratamiento térmico en el cambio de R_p con el tiempo para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en H_2SO_4 0.5 M.

Las Figuras 16 a) y b) muestran el cambio en la resistencia a la polarización (R_p) con el tiempo en NaOH 0.5 M para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS recocidos a diferentes temperaturas. En el caso de los recubrimientos de P3OT, se puede observar que al inicio de la prueba, los tres recubrimientos tienen valores de R_p mayores, y así menor velocidad de corrosión, que el 304SS desnudo. Sin embargo, después de varios minutos, los valores de R_p para el P3OT-55 °C disminuye abruptamente más de un orden de magnitud, alcanzando valores similares a los obtenidos con el acero desnudo. Para el recubrimiento tratado a 100 °C, el valor de R_p aumenta lentamente hasta alcanzar valores muy similares a los del P3OT-55 °C. Sin embargo, el recubrimiento tratado a 80 °C en el inicio de la prueba alcanzó valores mayores a los del acero desnudo, pero repentinamente estos valores tuvieron una caída de aproximadamente un orden de magnitud respecto a los valores del 304SS desnudo. De acuerdo a las pruebas de adherencia (Fig. 9 b), este recubrimiento fue el que presentó la adherencia recubrimiento/sustrato más pobre. En el caso de los recubrimientos de P3OT/PS y PS tratado a 100 °C (Fig. 16 b) se pudieron observar en las primeras 4 h valores de R_p mayores (menos de un orden de magnitud) que los observados para el acero desnudo. Después de 4 h los valores R_p alcanzan valores muy similares a los del 304SS.



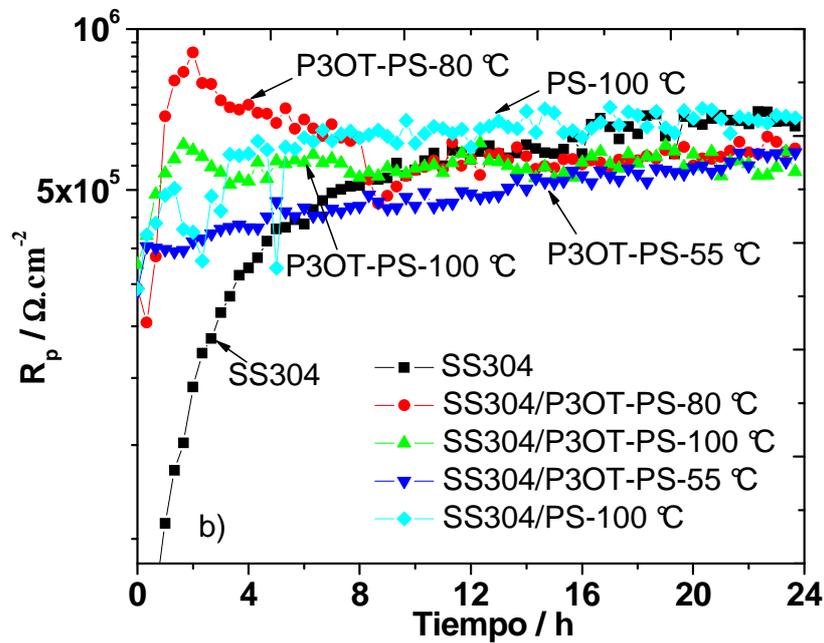


Figura 16. Efecto del tratamiento térmico en el cambio de R_p con el tiempo para el acero sin recubrir y recubierto con a) P3OT y b) P3OT/PS ensayados en NaOH 0.5 M.

De los resultados obtenidos (Tabla 4) se puede observar que el tratamiento térmico y la utilización de la mezcla de P3OT/PS en NaCl 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M, contribuyeron a que los recubrimientos actuaran como una barrera física eficiente contra las especies corrosivas. En el caso de las pruebas en NaOH 0.5 M, el funcionamiento de los recubrimientos es deficiente debido a que los iones OH están atacando al polímero, a tal grado, que pierden su estabilidad en este medio. En todos los casos solo se probaron las propiedades de una barrera física y no el papel activo del polímero conductor.

Tabla 4. Valores promedio de R_p para el acero sin recubrir y recubierto con los diferentes sistemas poliméricos.

Sustratos	R_p $\Omega.cm^{-2}$	R_p $\Omega.cm^{-2}$	R_p $\Omega.cm^{-2}$
	NaCl	H ₂ SO ₄	NaOH
304SS	3×10^5	3×10^4	5×10^5
P3OT-55 °C	6×10^5	4×10^4	6×10^5
P3OT-80 °C	4×10^6	3×10^4	4×10^4
P3OT-100 °C	4.2×10^6	2×10^5	5×10^5
P3OT/PS-55 °C	3×10^5	1×10^5	6×10^5
P3OT/PS-80 °C	4×10^5	2×10^5	4×10^5
P3OT/PS-100 °C	2×10^7	2×10^5	6×10^5

7. Espectroscopia por Impedancia Electroquímica

Para entender mejor el mecanismo de protección contra la corrosión que están ofreciendo los recubrimientos poliméricos, se realizaron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Con esta técnica se pueden cuantificar las diferencias en la protección obtenida con los recubrimientos de P3OT y P3OT/PS tratados térmicamente en los diferentes medios acuosos. La EIE ofrece información sobre los procesos que ocurren en la interface y hace posible investigar cuál es el mecanismo que controla la corrosión (Maranhão, et al., 2006).

7.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en NaCl 0.5 M

Los diagramas Nyquist para el 304SS sin recubrir (Fig. 17) a varios tiempos de exposición en NaCl 0.5 M presentaron una tendencia a formar un semicírculo achatado con su centro en el eje real, indicando que el proceso de corrosión está controlado por la transferencia de carga del metal a la solución a través de la doble capa electroquímica. Así pues, el diámetro del semicírculo está relacionado con el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). De

acuerdo a los valores obtenidos de R_{ct} (Tabla 5), se observa que hay un incremento hasta 20 h de exposición, esto es debido a que el 304SS está ofreciendo buena resistencia contra la corrosión en este medio.

La Figura 18 muestra los diagrama Nyquist para el 304SS recubierto con P3OT tratado a 55 °C. Fueron observados dos semicírculos achatados: el semicírculo en altas frecuencias representa la respuesta de impedancia del P3OT, mientras que el semicírculo en medias-bajas frecuencias es atribuido a la R_{ct} . También se observó una línea recta aproximadamente a 45° respecto al eje real en bajas frecuencias, la cual indica que ahora el proceso de corrosión tiene un control mixto de transferencia de carga del metal a la solución a través de la doble capa electroquímica y por la difusión de especies corrosivas a través del recubrimiento (Hang, et al., 2007; y Galicia, et al., 2006). Así pues, las moléculas de agua involucradas en el proceso de difusión inducen a una pérdida de adherencia recubrimiento/sustrato en zonas localizadas. Además, el agua absorbida sobre la superficie metálica genera un electrolito en donde ocurre la reducción del oxígeno y la oxidación del hierro (Han, et al., 2000). De acuerdo a los valores obtenidos (Tabla 6) de la resistencia del recubrimiento (R_{coat}) se puede observar que hay un incremento hasta 8 h de exposición, esto debido a que los poros del recubrimiento son bloqueados por productos de corrosión (Tüken, et al., 2004). Después de 8 h los valores de R_{coat} disminuyen debido a que la cantidad de agua en los poros aumenta y por lo tanto la movilidad de las especies corrosivas a través del recubrimiento también aumenta. Debido a que la R_{coat} disminuye, la R_p es afectada y disminuye su valor (Tabla 6), aumentando la velocidad de corrosión.

Cuando el 304SS fue recubierto con P3OT tratado a 80 °C (Fig. 19), se observaron dos semicírculos, uno en altas frecuencias y el otro parcialmente formado en medias-bajas frecuencias. El comportamiento observado en altas frecuencias está relacionado con el recubrimiento, mientras que el comportamiento en medias-bajas frecuencias corresponde a reacciones de corrosión (Hang, et al., 2007). También se observó una línea cuasi-vertical seguida por el semicírculo relacionado con el recubrimiento. Este comportamiento es atribuido a la difusión (Impedancia Warburg) de las especies corrosivas a través del recubrimiento. Después de 0 h de exposición los valores de R_{coat} aumentan (Tabla 7) debido a que los poros del recubrimiento son bloqueados por productos de corrosión generados por la difusión de las especies corrosivas.

En el caso del recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 20) fueron observados dos semicírculos, uno en altas frecuencias (debido al recubrimiento) y el otro en medias-bajas frecuencia (debido a la R_{ct}). En este caso se obtuvieron valores de R_{coat} mayores (Tabla 6-8) a los obtenidos con los otros dos recubrimientos. Los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C presentaron valores de R_{ct} mayores, aprox. un orden de magnitud respecto a los valores del acero desnudo (Tabla 5, 7 y 8). El recubrimiento tratado a 55 °C presentó valores de R_{ct} muy similares a los del 304SS desnudo. En el caso del P3OT-100 °C no se observaron procesos de difusión. Por lo tanto, el eficiente funcionamiento de los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C es debido a la disminución de poros

y defectos. De acuerdo a las imágenes del MFA, cuando los recubrimientos son calentados, el tamaño de grano aumenta y se obtiene una superficie más densa y compacta. Esto está relacionado con mejores propiedades de una barrera física. Así pues, en los recubrimientos tratados a 80 y 100 °C el electrolito tiene una mayor dificultad para difundir.

Los diagramas de Bode en el formato $(\theta) - (\text{Frecuencia})$ para el P3OT tratado a 55, 80 y 100 °C se presentan en la Figura 21. En el caso del P3OT tratado a 55 °C (Fig. 21 a) se observan tres constantes de tiempo, las dos primeras en altas y medias frecuencias (picos traslapados) y la otra en bajas frecuencias atribuida a la difusión de las especies corrosivas a través del recubrimiento. Para el P3OT tratado a 80 °C (Fig. 21 b) se observan las mismas constantes de tiempo, solo que la parte difusiva está ahora en medias frecuencias, indicando la facilidad con se bloquean los microporos con productos corrosivos. Para el caso del recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 21 c) solo se observaron dos picos traslapados (pico ancho), atribuidos a la presencia del recubrimiento y a procesos de transferencia de carga.

Cuando el 304SS fue recubierto con los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55 y 100 °C (Fig. 22 y 24), se observó a 0 h de exposición el mismo comportamiento (dos semicírculos) observado con el P3OT-100 °C. El recubrimiento de P3OT/PS tratado a 80 °C (Fig. 23) mostró en todos los tiempos de exposición, un semicírculo achatado en altas frecuencias y una línea recta en bajas frecuencias. El mismo comportamiento fue observado en los otros dos recubrimientos para las siguientes horas (1-24). El valor de R_{ct} disminuye durante los tiempos de exposición, debido a una disminución en la resistencia del P3OT/PS, resultando en un aumento de la capacitancia (ver Tabla 9-11). Como se comentó anteriormente la línea observada en bajas frecuencias es debido a la difusión de las especies. El recubrimiento tratado a 100 °C presentó el mayor valor de impedancia (5×10^7 ohms) comparado al acero sin recubrir (2.8×10^4 ohms) y a los recubrimientos tratados a 55 (9×10^5 ohms) y 80 °C (3×10^5 ohms), indicando el buen funcionamiento protector (Yagan, et al., 2007) del P3OT/PS-100 °C en NaCl 0.5 M. Además, este recubrimiento presentó mayores valores de R_{ct} (ver Tabla 11).

Los diagramas de Bode en el formato $(\theta) - (\text{Frecuencia})$ para el P3OT/PS tratado a 55, 80 y 100 °C se presentan en la Figura 25. Al inicio de la prueba se observaron dos mesetas en altas y bajas frecuencias relacionadas con los semicírculos observados en el diagrama Nyquist (Tüken, et al., 2004). Para las siguientes horas, la meseta en bajas frecuencias desaparece indicando que los procesos de transferencia de carga se convierten en procesos difusivos (pendiente en bajas frecuencias). Este último comportamiento también fue observado con el recubrimiento tratado a 80 °C. En general el recubrimiento de P3OT/PS tratado a 100 °C presenta una tendencia a ser capacitivo, el resto tiende a pasar de capacitivo a resistivo.

Los circuitos equivalentes utilizados para simular las diferentes respuestas de impedancia obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con los diferentes

sistemas poliméricos en NaCl 0.5 M son presentados en la Figura 26. R_s representa la resistencia de la solución, C_{dl} la capacitancia de la doble capa electroquímica, R_{ct} la resistencia a la transferencia de cargas, C_f y R_f representan la capacitancia y la resistencia de la película (recubrimiento polimérico ó capa de óxido), respectivamente, CPE_{coat} y R_{coat} representan el elemento de fase constante y la resistencia del recubrimiento polimérico, respectivamente, y W la impedancia Warburg debido a la difusión de las especies corrosivas a través del recubrimiento.

En la práctica, un gran número de resultados experimentales en la espectroscopia de impedancia muestran una distribución frecuencial de los parámetros. Debido a esto es necesario un elemento que modele un comportamiento con dispersión de la frecuencia. El elemento de fase constante (CPE, siglas en ingles) el cual es distribuido por naturaleza, es tal elemento (Popova, et al., 2003). El CPE es definido en impedancia como:

$$Z(CPE) = Y_0^{-1} = A(j\omega)^{-n} \quad (3)$$

Donde Y_0 es la admitancia, ω la frecuencia angular (in rad s^{-1}), $j^2 = -1$ el número imaginario y n es el exponente de CPE. Dependiendo de n , el CPE representa resistencia ($Z(CPE) = R$, $n = 0$), capacitancia ($Z(CPE) = C$, $n = 1$), inductancia ($Z(CPE) = L$, $n = -1$) o Warburg impedancia para ($n = 0.5$) (Sathiyarayanan, et al., 2007). Para describir el comportamiento de la impedancia en medias-bajas frecuencias un exponente α es introducido en la expresión para la impedancia Warburg. Varios modelos y expresiones son usadas para describir este comportamiento característico, pero el Warburg finito es expresado por:

$$Z_w = R_w(j\omega)^\alpha \quad (4)$$

Donde R_w es el módulo la resistencia de la capa difusiva y α es el coeficiente Warburg (Barsoukov y Macdonald, 2007).

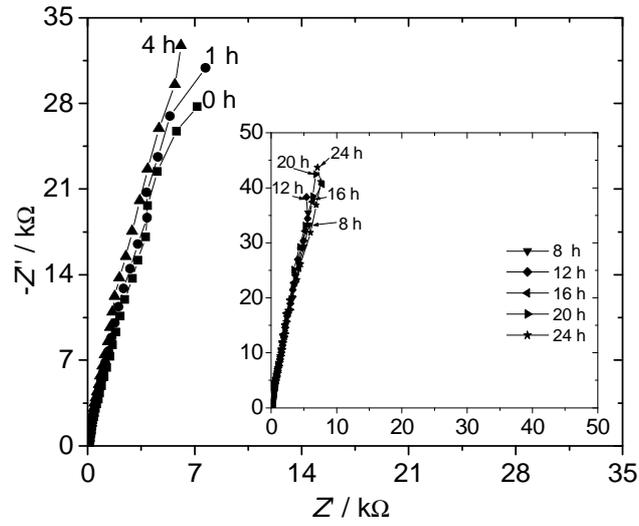
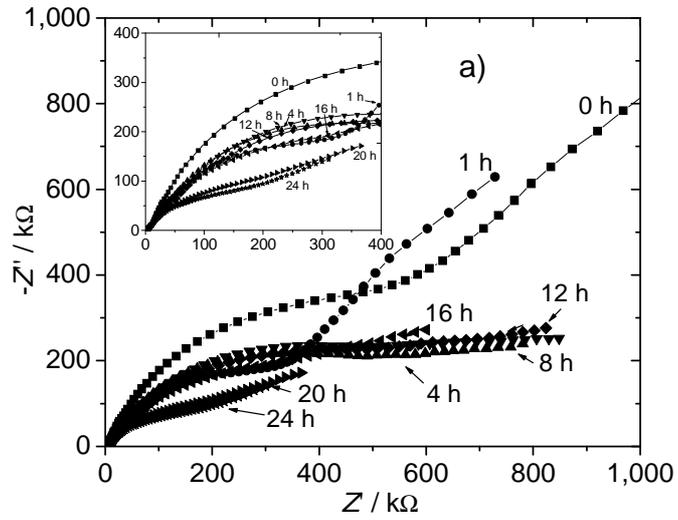


Figura 17. Diagramas Nyquist para el acero sin recubrir a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.



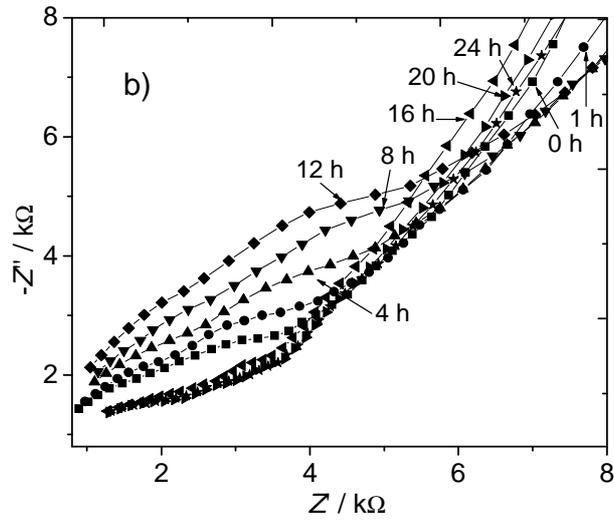
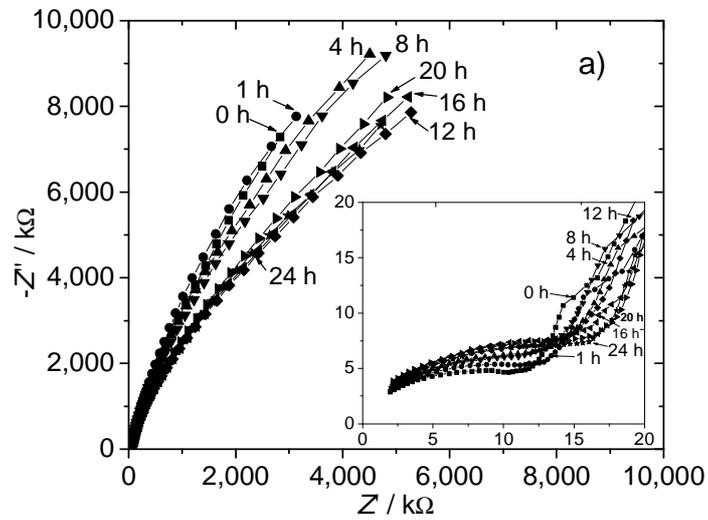


Figura 18. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.



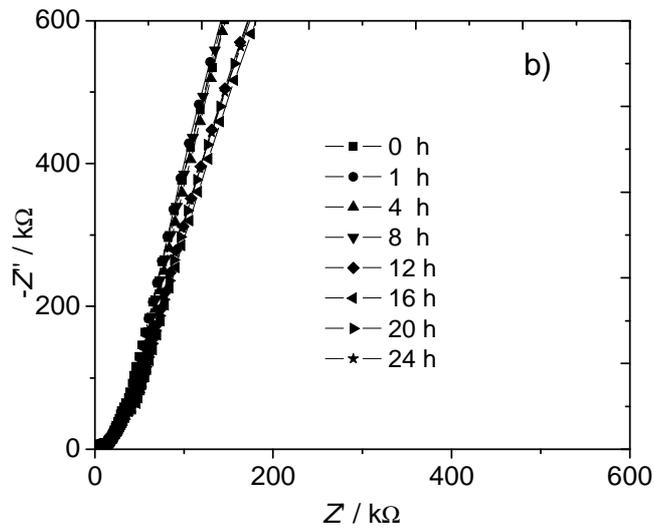


Figura 19. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.

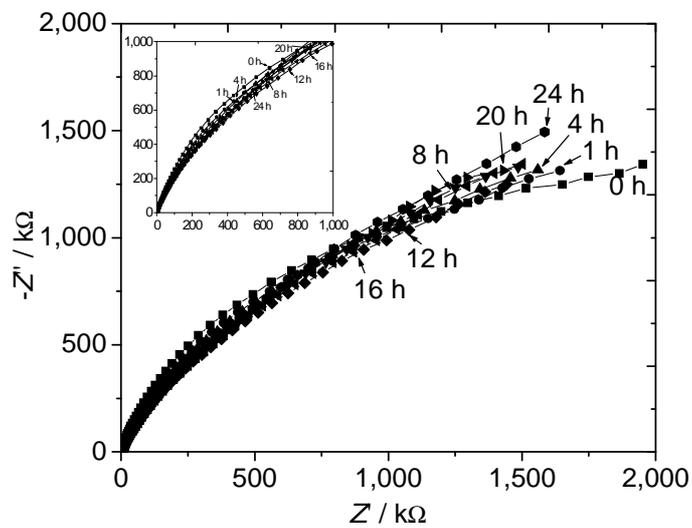


Figura 20. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.

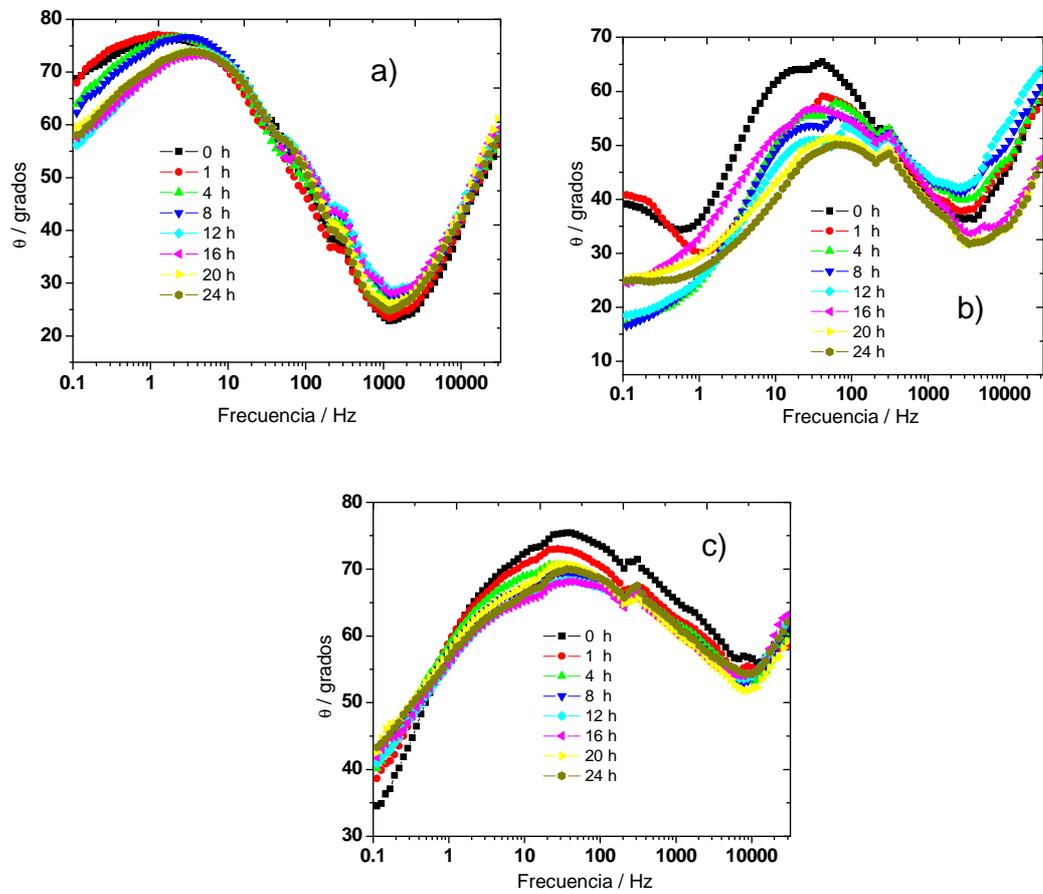


Figura 21. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C en NaCl 0.5 M.

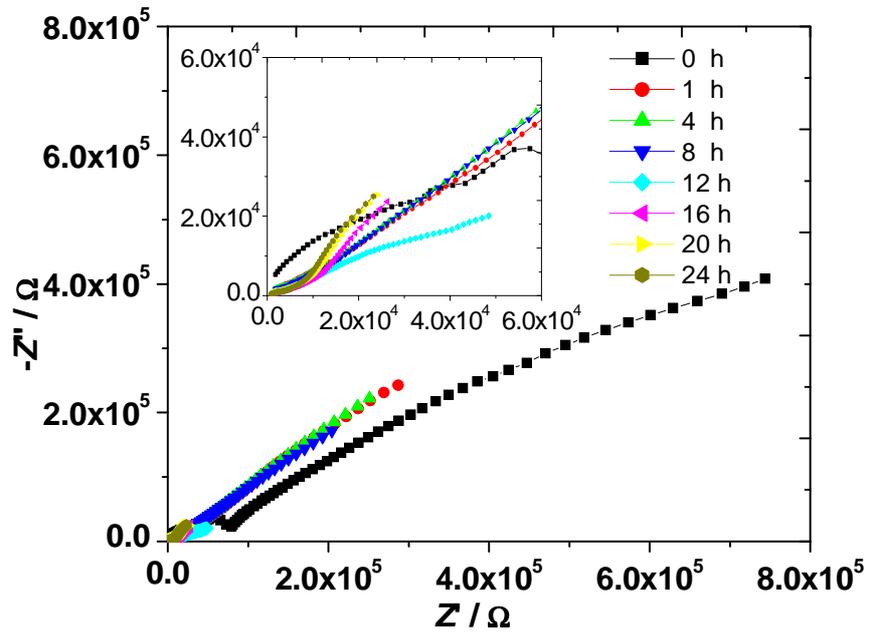


Figura 22. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.

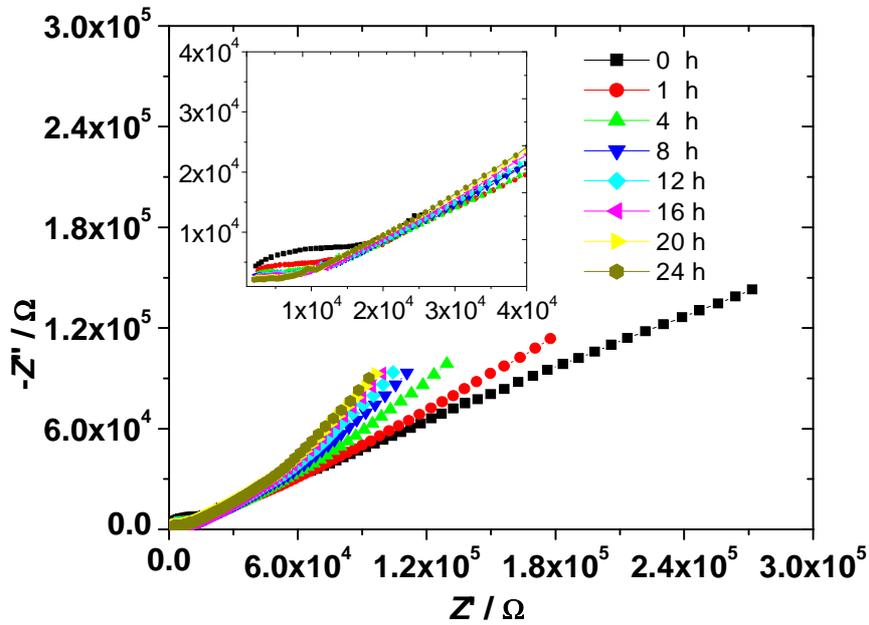


Figura 23. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.

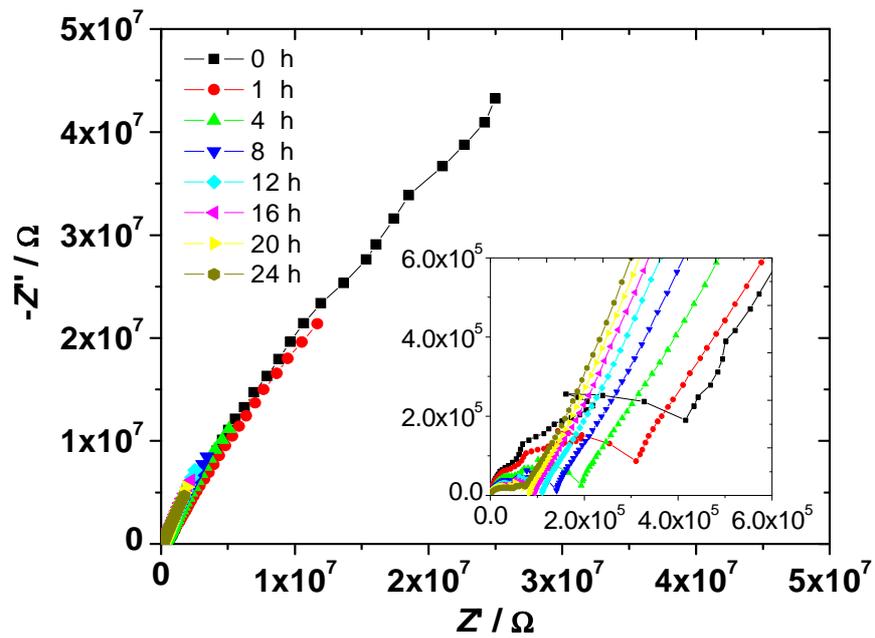
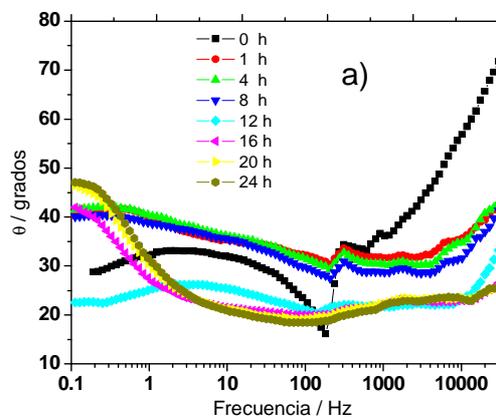


Figura 24. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en NaCl 0.5 M.



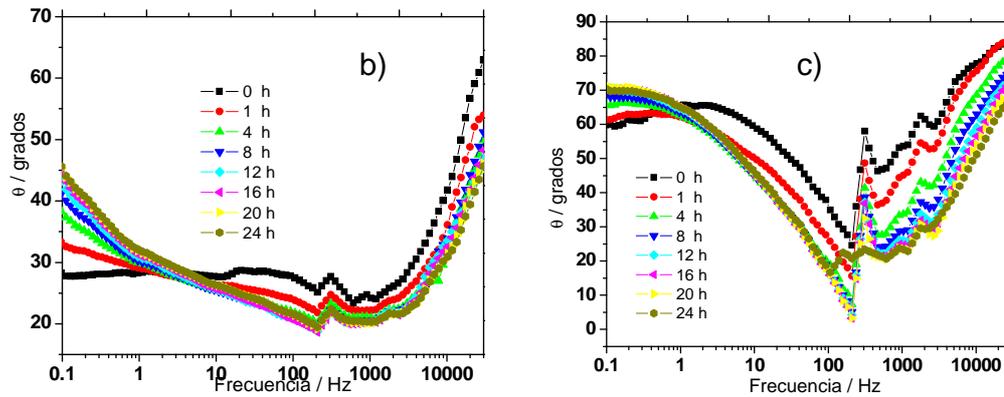


Figura 25. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT/PS tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C en NaCl 0.5 M.

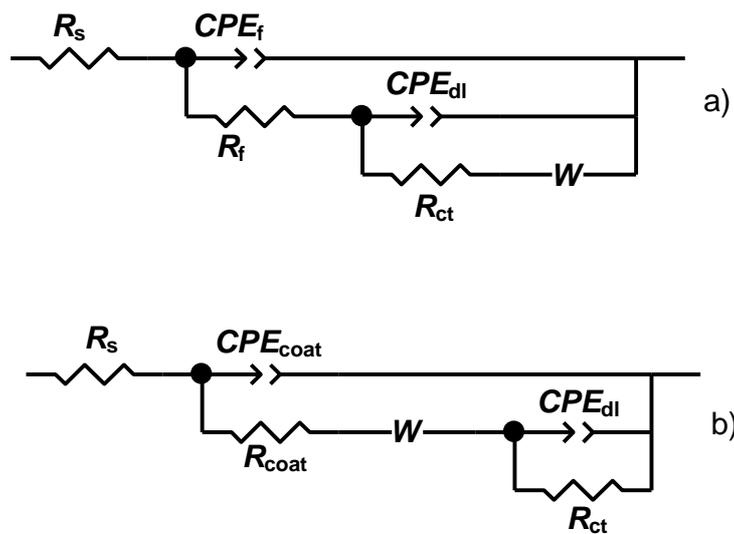


Figura 26. Circuitos eléctricos equivalentes empleados para simular las diferentes respuestas de impedancia en NaCl 0.5 M para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT ó P3OT/PS tratados a 55 °C, 80 °C y 100 °C.

Tabla 5. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para el 304SS sin recubrir en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s Ω	8.5	8.5	8.6	8.5	8.4	8.6	8.7	8.5
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
CPE_{dl} n	0.921	0.93	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
R_{ct} $k\Omega$	195.2	218.1	274.7	350.9	408.3	392.7	428.2	373.5

Tabla 6. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-55 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s Ω	890	950	1050	1150	1050	1200	1250	1300
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$5.9 \cdot 10^{-7}$
CPE_{coat} n	0.587	0.599	0.583	0.61	0.708	0.451	0.555	0.509
R_{coat} $k\Omega$	11.6	14.1	19.6	25	19.4	10.8	7.1	8.1
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
CPE_{dl} n	0.783	0.742	0.73	0.703	0.679	0.699	0.657	0.653
R_{ct} $k\Omega$	1000	540.9	694.4	790.1	760.6	585.4	305.7	251.9
W R_w s α	$2.2 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^6$	$8.0 \cdot 10^5$
	5.73	7.61	337	21	1047	1048	283.5	45.5
	0.338	0.507	0.127	0.166	0.126	0.176	0.235	0.175

Tabla 7. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-80 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s Ω	202.5	180	181.5	200	182.5	180.8	161.3	212.6
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.1 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$2.1 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$
CPE_{coat} n	0.777	0.763	0.761	0.744	0.751	0.758	0.759	0.765
R_{coat} $k\Omega$	13.8	15.6	18.1	17.7	20.2	21.4	21.5	20.3
W R_w s α	37077	72228	99047	97698	91109	98143	98804	79889
	0.002	0.006	0.006	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004
	0.424	0.437	0.441	0.447	0.436	0.431	0.43	0.428
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$				
CPE_{dl} n	0.879	0.904	0.869	0.851	0.825	0.816	0.826	0.831
R_{ct} $k\Omega$	38000	35000	37000	38000	26000	29000	31000	26000

Tabla 8. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-100 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s Ω	151	147.2	147	145.8	140.8	138.1	161	149.1
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$
CPE_{coat} n	0.807	0.781	0.761	0.751	0.74	0.735	0.755	0.753
R_{coat} $k\Omega$	3200	3600	4100	3600	3300	3600	3400	3300
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-7}$
CPE_{dl} n	0.464	0.45	0.551	0.513	0.579	0.53	0.657	0.606
R_{ct} $k\Omega$	7500	10000	71000	11000	6700	10000	7700	8000

Tabla 9. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-55 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s k Ω	1.3	1.8	1.7	1.7	2	1.3	0.8	0.8
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
CPE_{coat} n	0.5	-	-	-	-	-	-	-
R_{coat} k Ω	127.5	-	-	-	-	-	-	-
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
CPE_{dl} n	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3
R_{ct} k Ω	2000	36.1	25	22	19.5	17.3	12.1	11
W R_w s α	-	$6.3 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^5$	$5.5 \cdot 10^5$	$7.2 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^4$	$5.2 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^4$
	-	5	5	7	3	5	4	3
	-	0.4	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.5

Tabla 10. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-80 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s k Ω	2	2.1	2.2	2.3	2	2.2	2	2
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
CPE_{dl} n	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
R_{ct} k Ω	28	22.7	21.6	18.2	19.8	18.3	17.6	18.6
W R_w s α	$7.8 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$18.5 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$
	25	9	4	3	2	2	2	2
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

Tabla 11. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-100 °C en NaCl 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s k Ω	1.4	1.1	2.2	2.5	3.1	3.1	3.7	3.5
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-	-	-
CPE_{coat} n	0.8	-	-	-	-	-	-	-
R_{coat} k Ω	632.5	-	-	-	-	-	-	-
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$	$6.8 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
CPE_{dl} n	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
R_{ct} k Ω	$3 \cdot 10^8$	377.7	209.7	153.3	123.0	107.2	95.3	90.1
W R_w s α	-	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$
	-	11	4.8	4.7	4.5	4.5	0.01	4.6
	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4	0.7

7.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en H₂SO₄ 0.5 M

Las Figuras de la 27-30 y de la 32-34 muestran los diagramas Nyquist para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT ó P3OT/PS a varios tiempos de exposición en H₂SO₄ 0.5 M. Para el caso del acero desnudo (Fig. 27) se observan dos semicírculos achatados uno en altas frecuencias y el otro en bajas frecuencias. El diámetro del segundo semicírculo es menor comparado con el de altas frecuencias. Durante las primeras 4 h, el semicírculo en altas frecuencias no tiene cambios continuos. Sin embargo, después de este tiempo el diámetro de este semicírculo aumenta con los tiempos de exposición. Este comportamiento puede ser debido a que los procesos de corrosión son controlados por la transferencia de cargas. El semicírculo en altas frecuencias puede indicar la formación de una delgada capa de óxido en la superficie metálica, muy rica en Cr₂O₃. Este comportamiento es congruente con lo observado en la curva de polarización de la Figura 12 a), en donde es evidente una región pasiva.

El recubrimiento de P3OT tratado a 55 °C (Fig. 28) presentó el mismo comportamiento (un semicírculo en altas frecuencias y una línea recta en medias-bajas frecuencias) observado con el recubrimiento de P3OT-80 °C en NaCl. Así pues, el proceso de corrosión de este sistema está controlado por procesos de difusión de las especies corrosivas a través del recubrimiento. Este comportamiento es diferente a lo observado por *Tüken y col.* (2004), ya que en nuestro caso la difusión de los iones es a través de los poros del

recubrimiento. Es posible una transferencia de cargas entre la solución y el polímero, permitiendo que iones corrosivos (H^+ o SO_4^{2-}) entren en el recubrimiento para posteriormente llegar a la superficie metálica y corroerla. Como se mencionó anteriormente, el hecho de que el diámetro del semicírculo disminuya, indica un aumento en la velocidad de corrosión.

El diagrama Nyquist para el P3OT tratado a 80 °C (Fig. 29) mostró un semicírculo en altas frecuencias seguido por una línea recta en medias frecuencias y un semicírculo en bajas frecuencias. El diámetro del semicírculo en altas frecuencias fue menor que el observado en bajas frecuencias. Este comportamiento corresponde a un proceso de corrosión en el cual la transferencia de cargas y la difusión de las especies corrosivas a través del recubrimiento controlan el sistema. Sin embargo, este sistema no presenta un comportamiento semi-infinito ó infinito, pero si un Warburg finito. La impedancia total de este sistema a 0 h de exposición (1.8×10^5 ohms) fue aproximadamente un orden de magnitud mayor que el acero desnudo (3×10^4), indicando la naturaleza protectora de este recubrimiento en H_2SO_4 0.5 M.

Finalmente, los diagramas Nyquist del recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 30) presentaron un comportamiento similar al observado con el P3OT-80 °C (Fig. 19). En términos generales, el diámetro del semicírculo en altas frecuencias para el recubrimiento tratado a 100 °C fue mayor que el observado con el recubrimiento tratado a 80 °C. La impedancia total de este sistema disminuye con el tiempo de exposición, indicando un aumento en la velocidad de corrosión debido al ingreso de iones agresivos a través de poros o defectos en el recubrimiento.

Los diagramas de Bode en el formato $(\theta) - (\text{Frecuencia})$ para el P3OT tratado a 55, 80 y 100 °C se presentan en la Figura 31. En el caso del recubrimiento tratado a 55 °C se observan dos constantes de tiempo, la primera en altas frecuencias (meseta) relacionada con el semicírculo observado en el diagrama Nyquist y la segunda en altas frecuencias relacionada con la difusión de las especies corrosivas. Para el P3OT tratado a 80 °C se observan tres constantes de tiempo, una meseta en altas frecuencias, una línea cuasi vertical (45° respecto al eje real) y un pico (aprox. a 2 Hz). Para el caso del recubrimiento tratado a 100 °C se observaron las mismas constantes de tiempo observadas con el P3OT-80 °C.

Cuando el 304SS fue recubierto con P3OT/PS (Fig. 32-34), en todos los sistemas poliméricos fueron observados dos semicírculos parcialmente formados, uno en altas frecuencias y el otro en medias-bajas frecuencias. Como se comentó anteriormente, el comportamiento observado en altas frecuencias está relacionado con el recubrimiento, mientras que el comportamiento en medias-bajas frecuencias corresponde a reacciones de corrosión. Así pues, este comportamiento fue similar al observado con los recubrimientos de P3OT tratados a 80 y 100 °C expuestos en NaCl 0.5 M (Fig. 19 y 20). Los recubrimientos de P3OT/PS presentaron valores de R_{ct} arriba de un orden magnitud mayor respecto a los valores del acero desnudo. Para todos

los recubrimientos de P3OT/PS se observaron en los diagramas de Bode (θ – Frecuencia) dos picos traslapados en altas y bajas frecuencias (Fig. 35).

Los circuitos equivalentes utilizados para simular las diferentes respuestas de impedancia obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con los diferentes sistemas poliméricos en H_2SO_4 0.5 M son presentados en la Figura 36. R_s representa la resistencia de la solución, CPE_{dl} el elemento de fase constante de la doble capa electroquímica, R_{ct} la resistencia a la transferencia de cargas, CPE_f y R_f representan el elemento de fase constante de la película (recubrimiento ó capa de óxido) y la resistencia de la película, respectivamente, CPE_{coat} y R_{coat} representan el elemento de fase constante y la resistencia del recubrimiento polimérico, respectivamente, y W la impedancia Warburg debido a la difusión de las especies corrosivas a través de la película (recubrimiento polimérico ó capa de óxido).

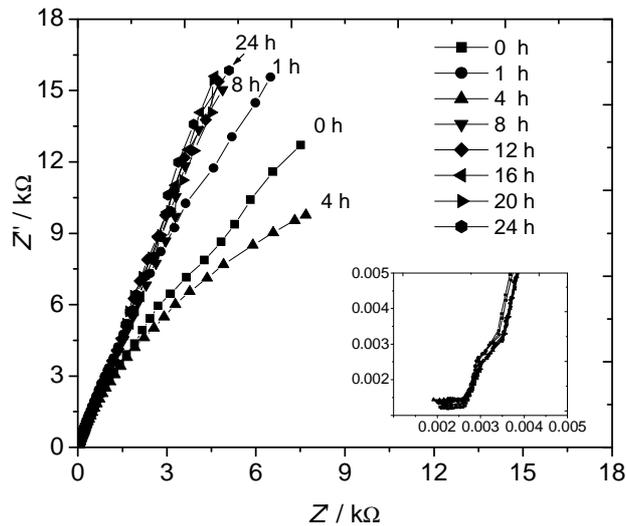


Figura 27. Diagramas Nyquist para el acero sin recubrir a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.

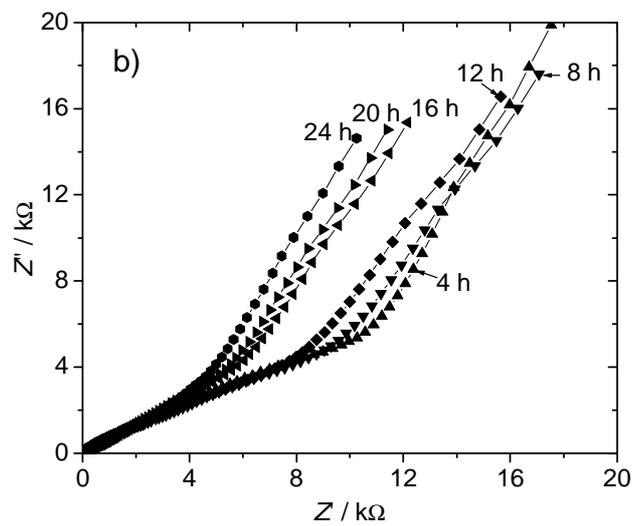
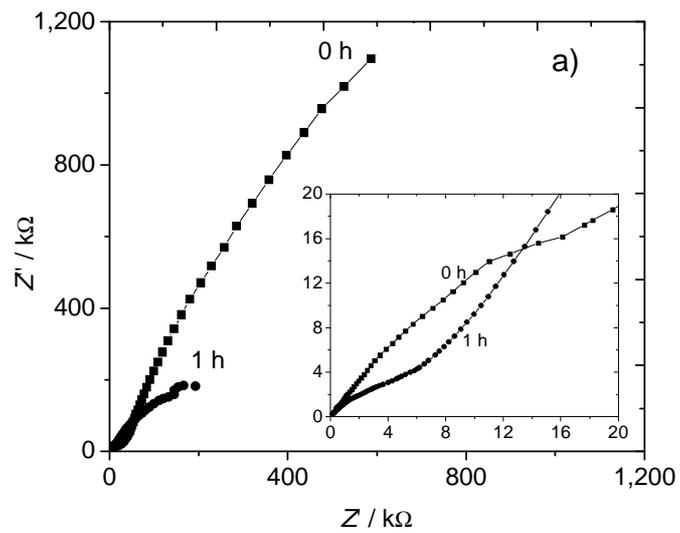


Figura 28. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.

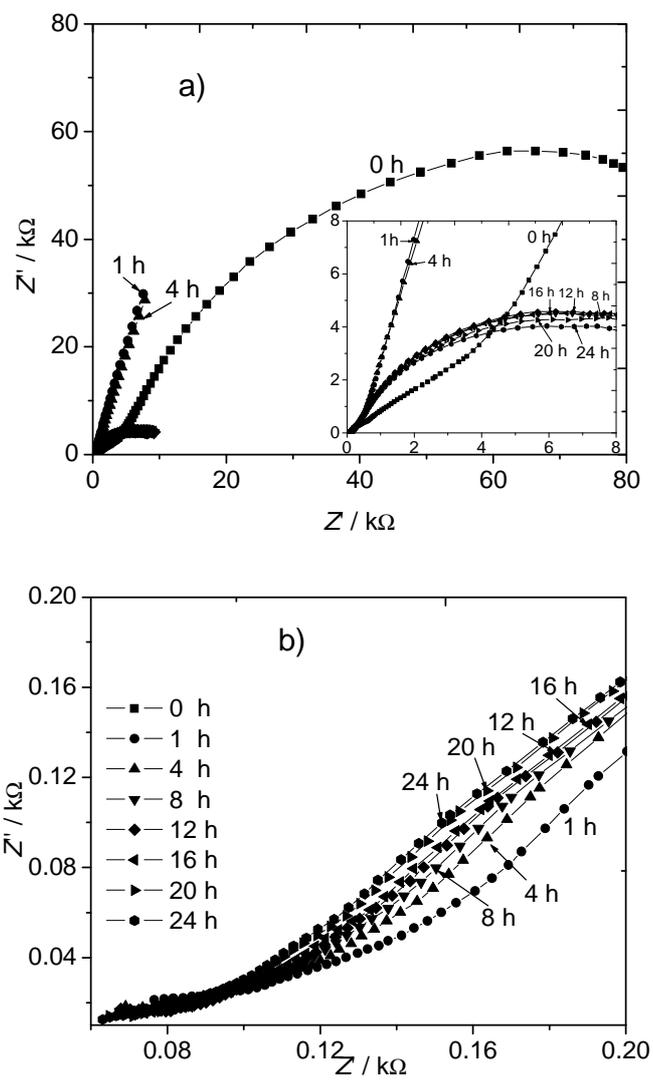


Figura 29. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.

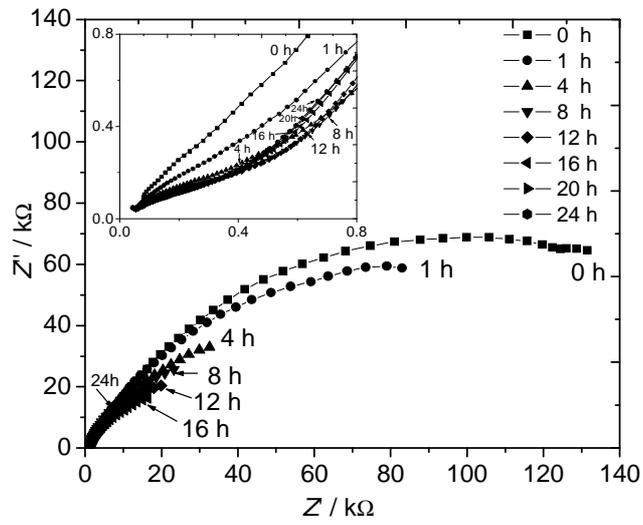
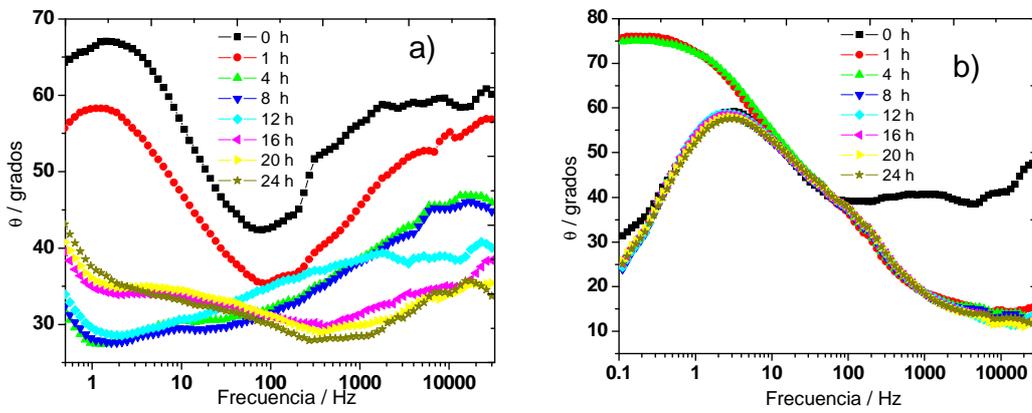


Figura 30. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.



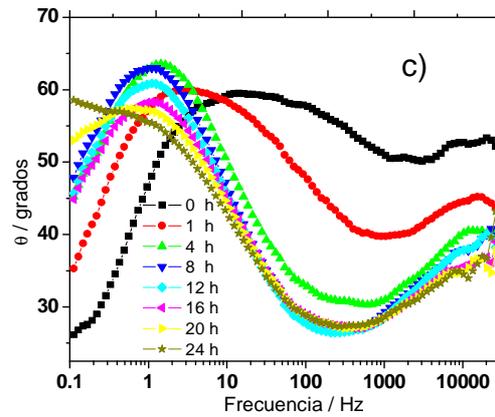


Figura 31. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C en H₂SO₄ 0.5 M.

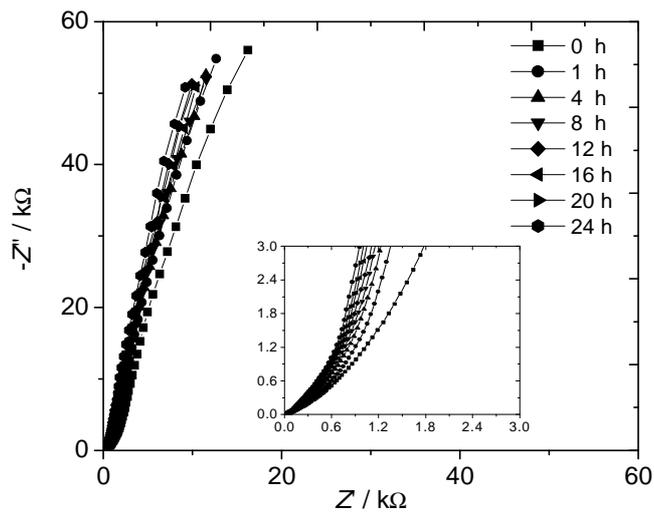


Figura 32. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en H₂SO₄ 0.5 M.

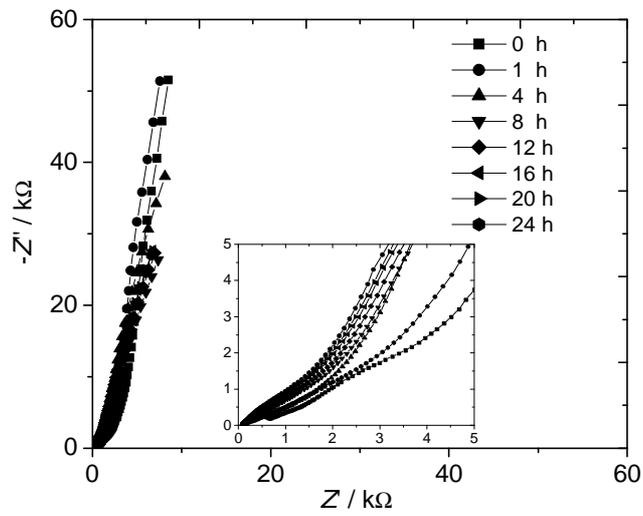


Figura 33. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.

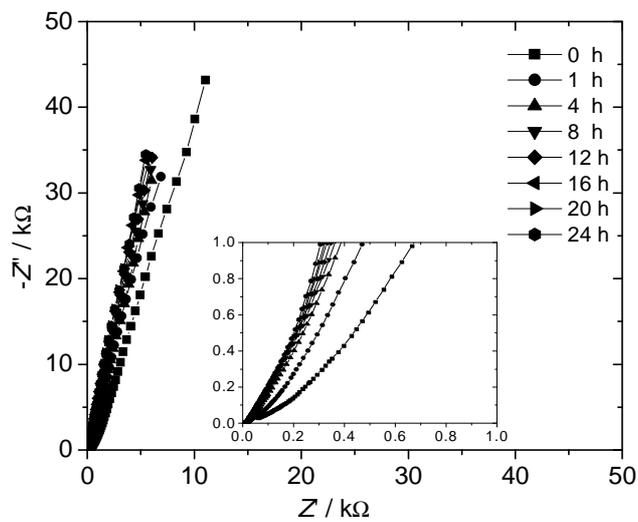


Figura 34. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 0.5 M.

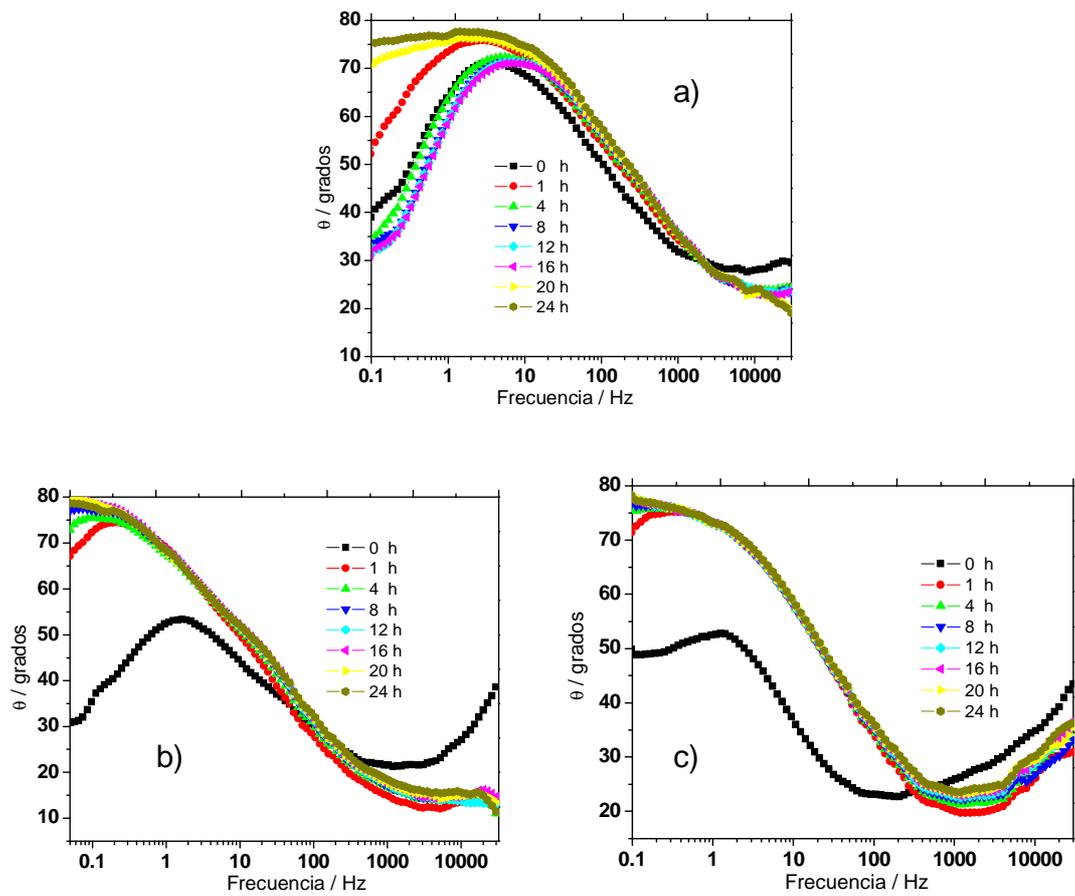


Figura 35. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT/PS tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C. H_2SO_4 0.5 M.

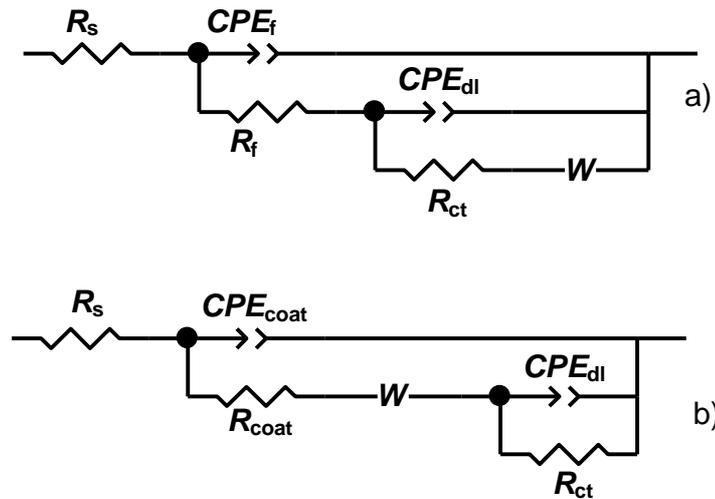


Figura 36. Circuito eléctrico equivalente empleado para simular las respuestas de impedancia en H_2SO_4 0.5 M para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT ó P3OT/PS tratados a 55 °C, 80 °C y 100 °C.

Tabla 12. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para el 304SS sin recubrir en H_2SO_4 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	
R_s Ω	2.4	2.2	2.3	2.4	2.3	2.4	2.4	2.3	
CPE_{ol} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	
CPE_{ol} n	0.5	0.7	0.6	-	-	-	-	-	
R_{ol} Ω	8	3.9	4.5	-	-	-	-	-	
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	
CPE_{dl} n	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
R_{ct} $k\Omega$	49	104	31	0.09	0.08	0.08	0.07	0.09	
W	R_w	-	-	-	$4.4 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^5$
	s	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	α	-	-	-	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

Tabla 13. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-55 °C en H₂SO₄ 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	
R_s Ω	63.97	47.3	30.7	28.5	9.3	14.9	36.2	54.2	
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$8.1 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	
CPE_{coat} n	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4	
R_{coat} $k\Omega$	73.6	69	5.6	6.8	11.5	4.5	5	2	
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	
CPE_{dl} n	0.8	0.6	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	
R_{ct} $k\Omega$	8000	969	52.7	83.1	60	106	66	75	
W	R_w	-	-	$2.1 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
	s	-	-	1.5	1.3	1.2	1.0	0.966	0.82
	α	-	-	0.387	0.348	0.344	0.356	0.357	0.365

Tabla 14. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-80 °C en H₂SO₄ 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	
R_s Ω	141	110.2	139.1	83.8	100.1	97	91.6	89.8	
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$4.51 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	
CPE_{coat} n	0.5	0.4	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	
R_{coat} $k\Omega$	17.7	0.2	0.2	2.1	0.4	0.2	0.2	0.1	
W	R_w	$1.1 \cdot 10^4$	216	138	1496	1441	1024	982	972
	s	0.01	0.002	0.001	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02
	α	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	
CPE_{dl} n	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
R_{ct} $k\Omega$	181	900	800	12	12.8	12.4	12	11.2	

Tabla 15. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT-100 °C en H₂SO₄ 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s Ω	78	68	59	57	54.5	58	56.5	56
CPE_{coat} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$7 \cdot 10^{-7}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
CPE_{coat} n	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
R_{coat} $k\Omega$	1.1	1.1	0.5	0.7	0.6	0.6	0.6	0.5
W R_w s α	$6.6 \cdot 10^4$	13000	3516	1642	1421	1384	1259	1200
	0.07	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	0.7	0.6	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CPE_{dl} $Y_o(\Omega^{-1}s^n)$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
CPE_{dl} n	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.4
R_{ct} $k\Omega$	221.5	184.5	106.4	84	66.9	61.5	109.2	2.5

7.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del P3OT y P3OT/PS en NaOH 0.5 M

En las Figuras 37 a la 40 y 42 a la 44 se presentan los diagramas Nyquist para el 304SS sin recubrir y recubierto con P3OT y P3OT/PS tratados a diferentes temperaturas en NaOH 0.5 M. Todos los diagramas para el P3OT (Fig. 38-40) muestran un semicírculo en altas frecuencias con sus centros en el eje real, y en bajas frecuencias los datos describen un segundo semicírculo, el cual emerge debido a la formación de la doble capa electroquímica, excepto para el recubrimiento tratado a 55 °C (Fig. 38), en el cual se observó una línea recta después del semicírculo en altas frecuencias. El semicírculo en altas frecuencias es debido a una capa de óxido (Cr₂O₃). En el caso del 304SS, las curvas de polarización mostraron en el inicio una región pasiva. El aumento lento en la densidad de corriente pasiva pudiera deberse a la presencia de esos poros. Dicha corriente se mantuvo constante y no cambió con cambios posteriores en el potencial electroquímico, cuando los poros se bloquearon.

Los diagramas Nyquist mostraron un mecanismo de transferencia de carga para todos los casos excepto para el recubrimiento tratado a 55 °C, donde la línea directa después del semicírculo en altas frecuencias es relacionada con un mecanismo de transferencia de carga acoplado a procesos de difusión; esto podría ser debido al transporte de reactantes a través del recubrimiento ó la capa pasiva. El diámetro del semicírculo está relacionado con la R_{ct} , mientras mayor sea este valor, menor será la velocidad de corrosión. Así, el menor valor

de R_{ct} , y por lo tanto la mayor velocidad de corrosión, fue para el 304SS sin recubrir (Fig. 37); este valor fue muy cercano al obtenido con el recubrimiento tratado a 80 °C (Fig. 39), mientras que la menor velocidad de corrosión fue con el P3OT-100 °C (Fig. 40). Los resultados obtenidos están de acuerdo con los resultados observados en las pruebas de RPL (Fig. 16 a) y adherencia (Fig. 9 b), en donde se presentó que el recubrimiento tratado a 80 °C fue con el que se obtuvo la menor protección y el menor grado de adherencia.

Beck y col. (1994), utilizaron recubrimientos de polipirrol sobre 304SS en H_2SO_4 0.5 M obtuvieron valores de R_{ct} menores que aquellos obtenidos para el acero sin recubrir, y atribuyeron el pequeño semicírculo observado en los diagramas Nyquist a un oxalato de hierro poroso. *Koene y col.* (2006), sin embargo, utilizaron el polipirrol sobre acero al carbono en Na_2SO_4 0.1 M y atribuyeron los valores pequeños de R_{ct} del recubrimiento polimérico a la conductividad del polímero. En nuestro caso, los valores de R_{ct} mostrados en las Figuras 38-40 indican que los recubrimientos están actuando como una barrera física entre el electrolito y el sustrato, al menos para el recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 40). Las curvas de polarización de la Fig. 13 a) no muestran una región pasiva para el recubrimiento tratado a 55 °C, pero la I_{corr} fue menor que la obtenida con el acero sin recubrir, indicando que el recubrimiento está actuando como una barrera física, haciendo más difícil el acceso de las especies corrosivas hacia el sustrato. Cuando el recubrimiento fue tratado a 80 °C (Fig. 13 a), se observó una región pasiva, pero en un potencial de pasivación (E_{pas}) mucho mayor que el obtenido con el acero sin recubrir y con un valor de I_{pas} ligeramente mayor. Solo cuando el recubrimiento fue tratado a 100 °C (Fig. 13 a) se observaron dos regiones pasivas con valores de E_{pas} e I_{pas} menores a los obtenidos con el acero sin recubrir. Por lo tanto, el mecanismo de protección contra la corrosión dado por el recubrimiento ha cambiado, mejorando las propiedades de la capa pasiva. Como observaron Koene y col. estos tipos de recubrimientos tienen alta porosidad, como se muestra en las Figuras 1 a-c), por lo cual se espera una alta captación de agua. Debido a que esos polímeros son conductores eléctricos, es posible una transferencia de carga entre la solución y el polímero, permitiendo que iones OH^- entren al recubrimiento y posteriormente a la superficie del sustrato. Este acceso de los iones corrosivos puede causar que el sustrato se corroa, generando productos de corrosión. Esos productos de corrosión causan la difusión de portadores de carga, tales como iones OH^- , O_2^- , Cr_3^- , etc. El ingreso de iones adicionales desde la solución aumenta la conductividad del recubrimiento. Así, la conducción en bajas frecuencias en esos recubrimientos observados en los diagramas Nyquist de las Figuras 38-40, puede ser atribuida a cargas móviles en la cadena polimérica y a sus iones móviles. En el rango de alta frecuencia, se observa el desarrollo de un proceso adicional de transferencia de carga, posiblemente debido a reacciones de corrosión sobre el sustrato. El sustrato corroído da como resultado la formación de protuberancias, micro grietas, ampollas como puede observarse por ejemplo en las Figuras 4 y 6. Conforme los productos de corrosión aumentan, la protección dada por los recubrimientos se ve afectada, resultando en un recubrimiento dañado. Sin embargo, si la falla ocurre en los recubrimientos

tratados a 55 ó 80 °C, el sustrato estará dentro de la región pasiva, como puede observarse en la Fig. 13 a), pero muy cerca del potencial de picadura o ruptura, así, el metal estará protegido pero susceptible a corrosión por picadura. Por otra parte, si el recubrimiento es tratado a 100 °C, su fallo eventual conduciría el sustrato sobre la rama catódica de su curva de polarización, es decir estaría protegido. Así, de una u otra forma, el fallo eventual del recubrimiento de P3OT dejaría el sustrato en un estado protegido, en la región pasiva o en la rama catódica de su curva de polarización.

Los diagramas de Bode en el formato (θ – Frecuencia) para el P3OT tratado a 55, 80 y 100 °C se presentan en la Figura 41. En el caso del P3OT tratado a 55 °C (Fig. 41 a) se observan dos constantes de tiempo, la primera en altas frecuencias (pico aprox. a 100 Hz) y la segunda en bajas frecuencias (línea a aprox. 45° respecto al eje real). Como se mencionó anteriormente estas constantes están relacionadas con las partes observadas en altas y bajas frecuencias en el diagrama Nyquist. Para el P3OT tratado a 80 °C (Fig. 41 b) se observaron dos picos traslapados, el máximo del primer pico aproximadamente a 500 Hz y el segundo a 5 Hz aproximadamente, éstos están relacionados con los semicírculos observados en los diagramas Nyquist. Para el caso del recubrimiento tratado a 100 °C (Fig. 41 c) se observaron las mismas constantes que para el caso anterior.

Los diagramas Nyquist de los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55, 80 y 100 °C (Fig. 42-44) presentaron en todo el tiempo de exposición al medio corrosivo acuoso (NaOH 0.5 M) una tendencia a formar un semicírculo en altas frecuencias y otro en bajas frecuencias. Los valores de R_{ct} para el acero sin recubrir y recubierto con P3OT/PS fueron del mismo orden de magnitud (ver Tablas 17-20) indicando que la mezcla tiene propiedades barrera pobres en este medio. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de RPL (Fig. 16 b). Para los recubrimientos de P3OT/PS tratados a 55, 80 y 100 °C en los diagramas de fase (Fig. 45) se observaron dos picos con su valor máximo aproximadamente a 1 y 100 Hz. Estas constantes de tiempo están relacionadas con la doble capa electroquímica y la presencia del recubrimiento, respectivamente.

Los circuitos equivalentes utilizados para simular las diferentes respuestas de impedancia obtenidas para el 304SS sin recubrir y recubierto con los diferentes sistemas poliméricos en NaOH 0.5 M son presentados en la Figura 46. R_s representa la resistencia de la solución, CPE_{dl} el elemento de fase constante de la doble capa electroquímica, R_{ct} la resistencia a la transferencia de cargas, CPE_f y R_f representan el elemento de fase constante de la película (recubrimiento ó capa de óxido) y la resistencia de la película, respectivamente y W la impedancia Warburg.

Los semicírculos achatados observados en las diferentes respuestas electroquímicas (diagramas Nyquist) pueden indicar que los resultados de impedancia involucran varios procesos relacionados con la película polimérica y cambios en la doble capa electroquímica.

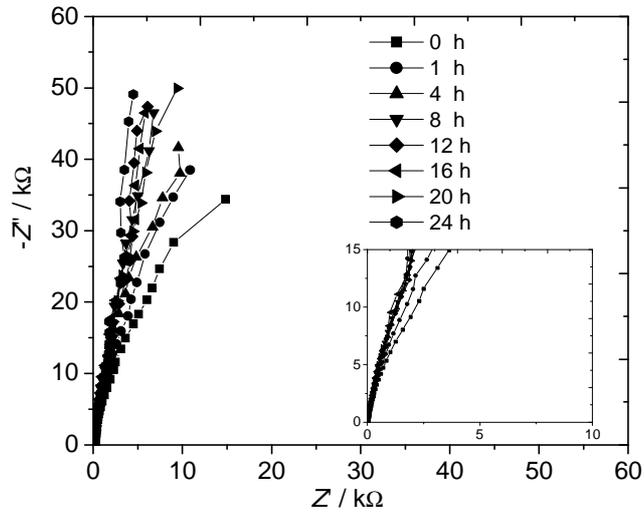


Figura 37. Diagramas Nyquist para el acero sin recubrir a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

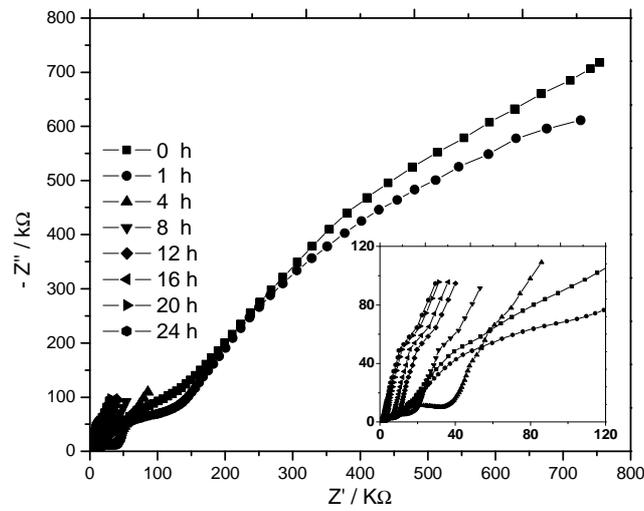


Figura 38. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

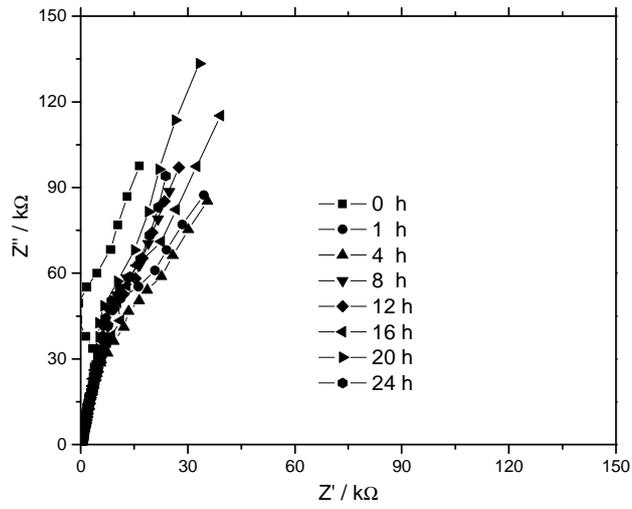


Figura 39. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

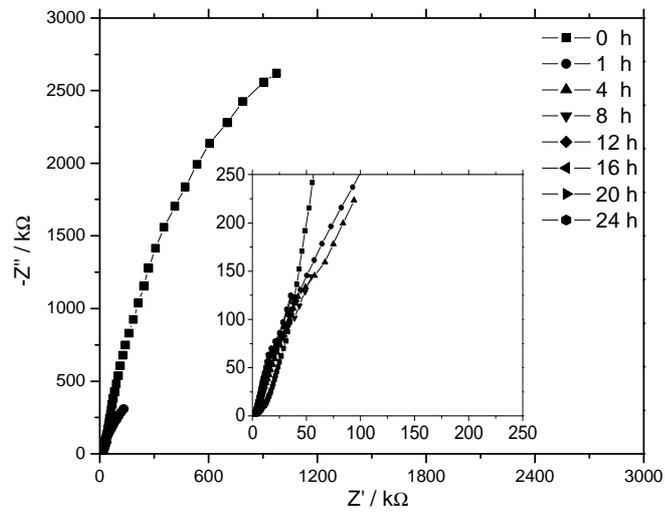


Figura 40. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

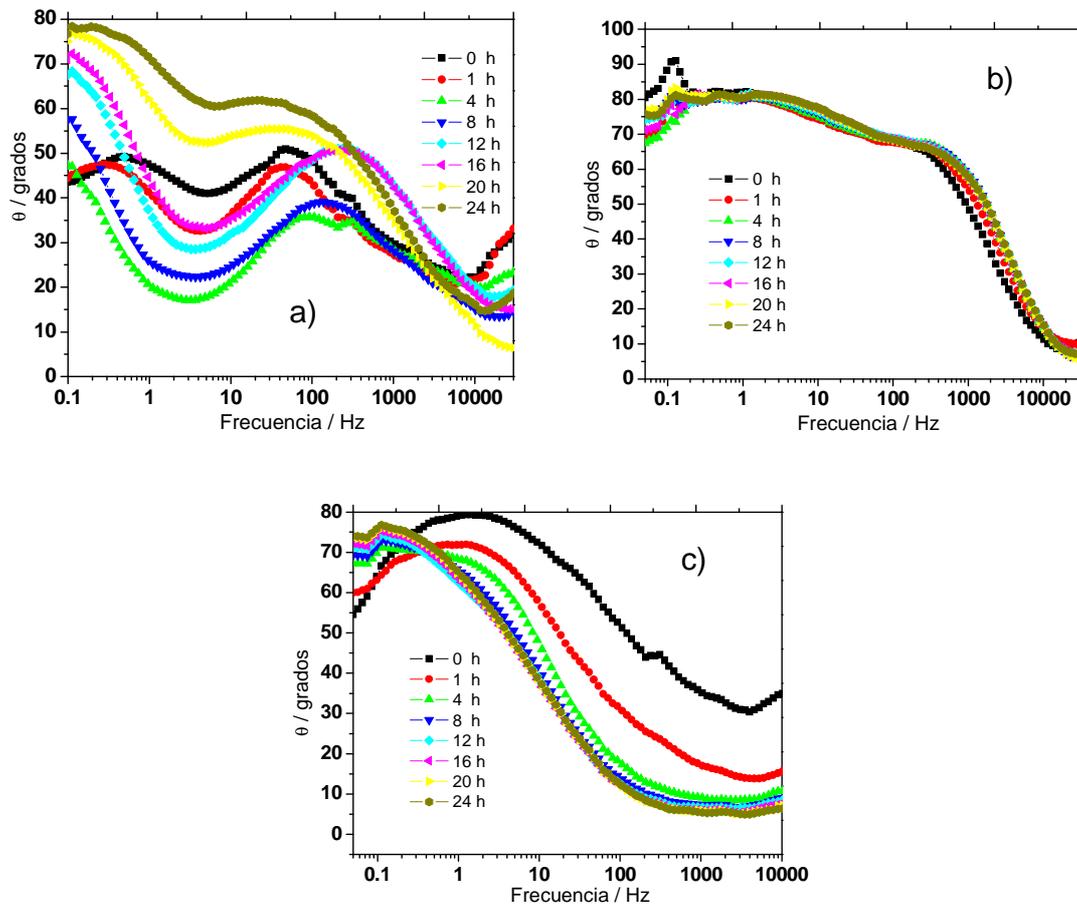


Figura 41. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C en NaOH 0.5 M.

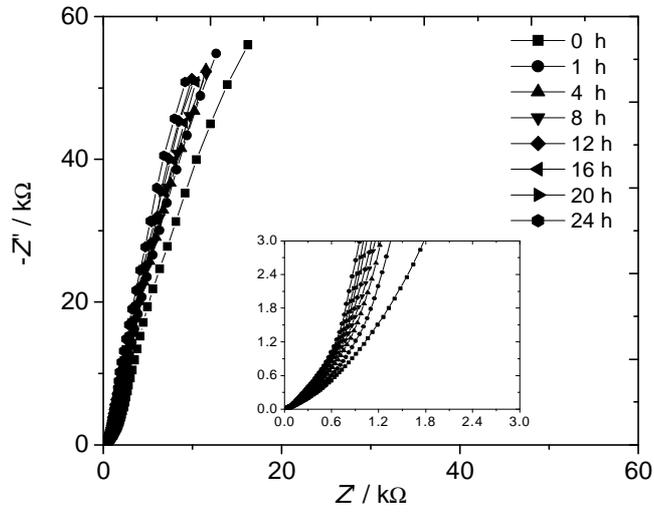


Figura 42. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 55 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

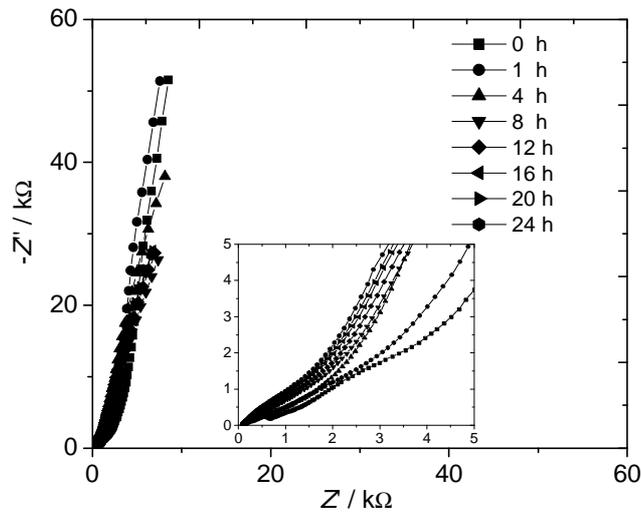


Figura 43. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 80 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.

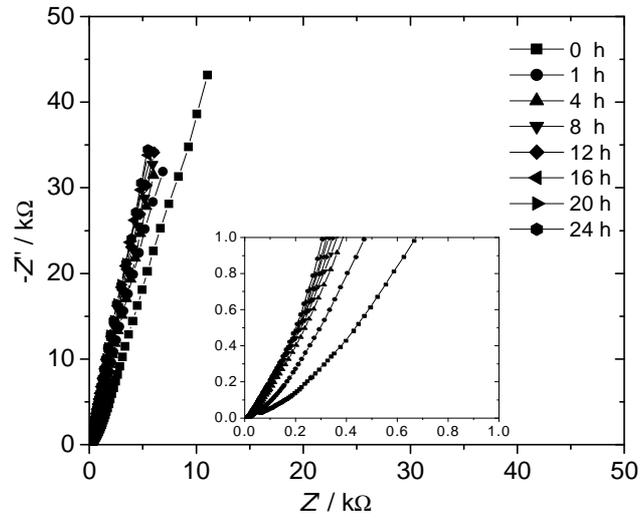
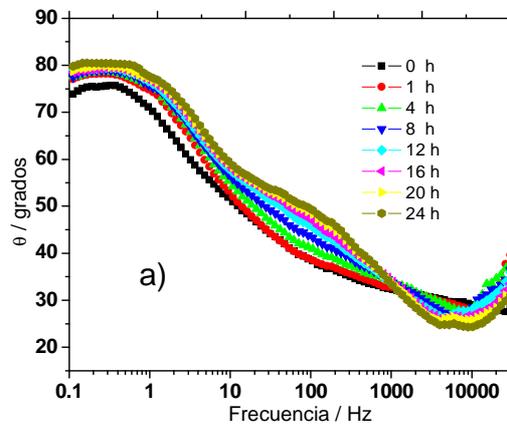


Figura 44. Diagramas Nyquist para el acero recubierto con P3OT/PS tratado a 100 °C a diferentes tiempos de exposición en NaOH 0.5 M.



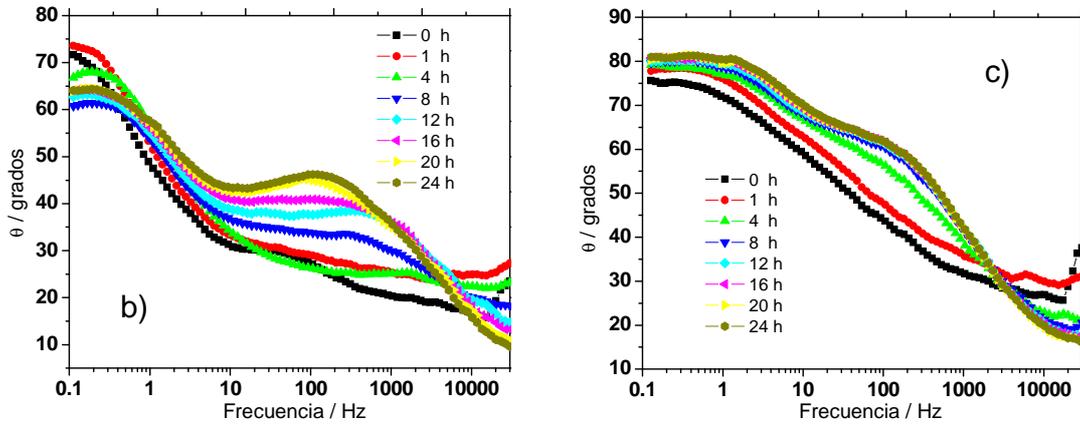


Figura 45. Efecto de la temperatura en los diagramas Bode para el P3OT/PS tratado a: a) 55 °C, b) 80 °C y c) 100 °C en NaOH 0.5 M.

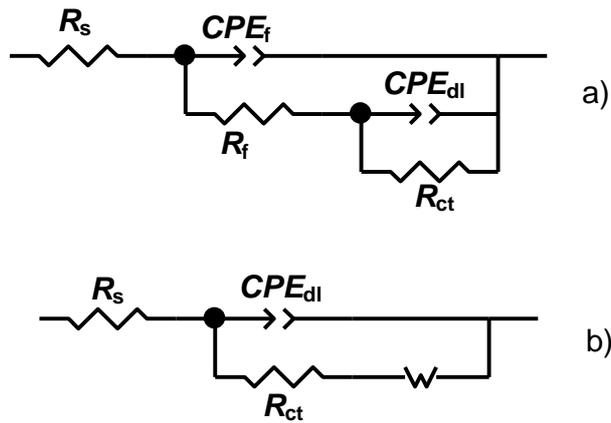


Figura 46. Circuitos equivalentes empleados para simular las diferentes respuestas de impedancia en NaOH 0.5 M. **a)** 304SS y P3OT-80 y 100 °C; 304SS (cuatro primeras horas); P3OT/PS todas las temperaturas y todas las horas; **b)** P3OT-55 °C; 304SS (8-24 h).

Tabla 16. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para el P3OT en NaOH 0.5 M.

Elemento	P3OT-55°C	P3OT-80°C	P3OT-100°C
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	-	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$
CPE_{coat} n	-	0.7	0.7
R_{coat} $k\Omega$	-	$2.7 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^6$
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$
CPE_{dl} n	0.61	0.8	0.7
R_{ct} $k\Omega$	$2.7 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^7$
W R_w s α	$5 \cdot 10^6$	-	-
	0.22	-	-
	0.48	-	-

Tabla 17. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para el acero sin recubrir en NaOH 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s $k\Omega$	4	4	4	4.5	4	4.6	4.6	4.5
CPE_{ol} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
CPE_{ol} n	0.9	0.9	0.9	-	-	-	-	-
R_{ol} $k\Omega$	89	119	148	-	-	-	-	-
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
CPE_{dl} n	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
R_{ct} $k\Omega$	161	265	294	231	293	201	292	281
W R_w s α	-	-	-	77011	77989	84698	77485	81415
	-	-	-	3.7	3.5	3.9	3.5	3.6
	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7

Tabla 18. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-55 °C en NaOH 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s $k\Omega$	28	22	29	31	51	39	49	47
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
CPE_{coat} n	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6
R_{coat} $k\Omega$	3	3.5	3.8	4	4.2	4	4.5	4.6
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$2 \cdot 10^{-5}$							
CPE_{dl} n	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
R_{ct} $k\Omega$	300	450	500	510	600	610	650	655

Tabla 19. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-80 °C en NaOH 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s $k\Omega$	348	80	45	120	99	82	72	71
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
CPE_{coat} n	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
R_{coat} $k\Omega$	9	8.5	6.8	6	5.2	4.5	4	4.6
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$				
CPE_{dl} n	0.9	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
R_{ct} $k\Omega$	620	810	700	607	500	540	600	580

Tabla 20. Parámetros empleados en la simulación de las respuestas de impedancias para P3OT/PS-100 °C en NaOH 0.5 M.

Elemento	0 h	1 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h
R_s k Ω	12	13	12.5	14	12	13	14	13.5
CPE_{coat} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
CPE_{coat} n	0.4	0.4	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
R_{coat} k Ω	4.5	3.3	2.8	2	2.6	2.8	2.6	2.5
CPE_{dl} $Y_0(\Omega^{-1}s^n)$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$						
CPE_{dl} n	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
R_{ct} k Ω	360	510	525	530	575	580	656	660

Conclusiones

Se investigó el efecto de la temperatura de recocido en recubrimientos de P3OT y P3OT/PS en la protección contra la corrosión del acero inoxidable 304 en diferentes medios corrosivos acuosos (NaCl, H₂SO₄ y NaOH).

En términos generales los recubrimientos funcionaron como una barrera física contra las especies corrosivas, es decir, que su función principal fue dificultar el acceso del electrolito hacia la superficie metálica.

Las curvas de polarización mostraron que con la presencia de los sistemas poliméricos se obtenían en la mayoría de los casos valores de E_{corr} más positivos con respecto al acero sin recubrir, además la velocidad de corrosión disminuyó en algunos casos, por ejemplo, el menor valor de I_{corr} fue observado con el recubrimiento de P3OT tratado a 100 °C en NaCl, dos órdenes de magnitud menor que el valor obtenido para el 304SS sin recubrir. En la mayoría de los casos la densidad de corriente de corrosión fue ligeramente menor que los valores obtenidos con el 304SS sin recubrir.

El incremento de la temperatura de recocido beneficio las propiedades-barrera de los recubrimientos a base de P3OT. La utilización de la mezcla también favoreció la protección contra la corrosión del 304SS, debido a que se obtuvieron valores de E_{corr} más nobles con el recubrimiento tratado a 100 °C. Para comprobar que era la mezcla la que estaba ofreciendo dicha protección, el 304SS se recubrió con PS y se recoció a 100 °C. Comparando el valor de E_{corr} obtenido para PS con los valores de la mezcla y del P3OT solo, se puede observar que la mezcla es la que está ofreciendo los mayores valores de E_{corr} . Así pues, la mezcla favoreció la protección contra la corrosión en NaCl y H₂SO₄, dicha protección pudiera deberse a que la mezcla tratada a 100 °C, como se mencionó anteriormente mejoró sus propiedades barrera y además tuvo mayor adherencia al sustrato, como se pudo observar en las pruebas de adherencia.

Todos los sistemas poliméricos en NaCl y NaOH presentaron valores del potencial de ruptura mayores que para el acero sin recubrir, evidenciando el máximo potencial de aplicación. Además, se observó una mayor pasivación con el aumento de la temperatura de recocido para el P3OT en H₂SO₄ y NaOH, y para P3OT/PS en NaCl.

Los resultados obtenidos en las pruebas de RPL en NaCl y H₂SO₄ mostraron que al incrementar la temperatura de recocido y utilizar la mezcla de P3OT/PS los valores de R_p aumentaban (con P3OT un orden de magnitud y con P3OT/PS dos órdenes) respecto al acero sin recubrir. Así pues, la presencia del PS beneficio en las propiedades mecánicas del recubrimiento.

En NaOH, los recubrimientos tuvieron propiedades-barrera pobres, esto pudiera deberse a la presencia de los iones OH⁻.

Las respuestas electroquímicas obtenidas en las pruebas de impedancia mostraron que el mecanismo de corrosión estaba controlado por procesos de difusión (acceso del electrolito a través del recubrimiento) acoplados a procesos de transferencia de carga. En el caso del acero sin recubrir en NaCl el mecanismo de corrosión estuvo controlado por procesos de transferencia de carga y en los otros dos medios por procesos de difusión acoplados a transferencia de carga.

Las imágenes obtenidas mediante el MO, MEB y MFA corroboraron lo obtenido en las pruebas de corrosión. Así pues, se obtuvieron imágenes de los recubrimientos que mostraban defectos superficiales tales como poros y microgrietas, a través de los cuales difunden las especies corrosivas. Dichos defectos disminuyeron con el aumento de la temperatura de recocido.

Recomendaciones para trabajos futuros

1. Aumentar la temperatura de recocido para evaluar el comportamiento de los recubrimientos a base de P3OT.
2. Mezclar otros polímeros aislantes con el P3OT.
3. Evaluar el comportamiento de adhesión de los polímeros conductores antes y después de exposición a los diferentes medios.
4. Efectuar pruebas en cámara salina y en cámara de intemperismo (UV).
5. Incorporar y evaluar el comportamiento electroquímico de polímeros conductores a compuestos tipo Epoxy-poliámidas, y Alquídicos modificados con fosfato de zinc.
6. Caracterizar el comportamiento mecánico de los polímeros conductores desarrollados.

Referencias

1. Ahmad, N., y MacDiarmid, A. G. 1996. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. *Synth. Met.* 78:103-110.
2. Ávila, J., y Genescá, J. 1996. Más allá de la herrumbre. Fondo de cultura económica. México.
3. Barroso, M. 2005. Tesis de ingeniería: Caracterización y propiedades anticorrosivas de pinturas marinas modificadas con polímeros conductores. Universitat Politècnica de Catalunya.

4. Bar-Cohen, Y., y Leary, S. 2000. Electroactive polymers as artificial muscles changing robotics paradigms. National Space and Missile Materials Symposium. San Diego, CA.
5. Barbara, A. S., y Robert, G. K. 2006. What is Corrosion? The Electrochemical Society Interface. Spring.
6. Barbarella, G., Zambianchi, M., DiToro, R., Colonna, M., Larossi, D., Goldoni, F., y Bongini, A. 1996. Regioselective Oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl)thiophenes with Ferric Chloride. *J. Org. Chem.* 61: 8285–8292.
7. Barsoukov, E., y Macdonald, J.R. 2005. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd edn. Wiley, New Jersey.
8. Barrera, E. W., Fernández, O., Vera, E., Ortiz, C. A. 2006. Simulación de funciones de transferencia para espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). *Revista Colombiana de Física.* 38:1331-1334.
9. Biallozor, S., y Kupniewska, A. 2005. Conducting polymers electrodeposited on active metals. *Synth. Met.* 155:443–449.
10. Beck, F., Michaelis, R., Schloten, F., y Zinger, B. 1994. Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid. *Electrochim. Acta.* 39:229-235.
11. Bouklah, M., Hammouti, B., Aouniti, A., y Benhadda, T. 2004. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄. *Prog. Org. Coat.* 49:225–228.
12. Breslin, C. B., Fenelon, A. M., y Conroy, K. G. 2005. Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers. *Materials & Design.* 26:233-237.
13. Carvajal M. D. 2001. "Plásticos que conducen electricidad", Premios Nóbel en Ciencias 2000: Química. Departamento de Física del Cinvestav.
14. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. 2000. Pinturas y corrosión en aceros de arquitectura. CIC / CONICET.
15. Charrier, J. M. 1991. "Polymeric materials and processing. Plastic, elastomers and composites". Hanser publisher. New York.
16. Cortés, M. T., y Ortiz, P. 2004. Corrosión. *Apuntes Científicos Uniandinos.* 4.

17. Deng, Z., Smyrl, W. H., y White, H. W. 1989. Stabilization of Metal-Metal Oxide Surfaces Using Electroactive Polymer Films. *J. Electrochem. Soc.* 136:2152-2158.
18. Erden, A., Sahin, E., Gullu, M., y Toppare, I. 2006. Synthesis, characterization and electrochromic properties of copolymer of 3-{{4-(thien-3-yl-methoxy)phenoxy}methyl}thiophene with thiophene. *European Polymer Journal.* 42:1866-1874.
19. Fayt, R., Hadjiandreou, P., y Teyssie, P. 1985. Molecular design of multicomponent polymer systems. IV. Comparative behavior of poly(styrene-*b*- ϵ -caprolactone) and poly(styrene-*b*-methylmethacrylate) diblock copolymers in blends of polystyrene with polyvinyl chloride. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23 :337.
20. Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S., Kosima, O. K., Ruggeri, G., y Paoli, M. A. 2000. Premio Nobel. Polímeros condutores: Descoberta e aplicações. *Química Nova na Escola.* 12:11-14.
21. Galicia, P., Batina, N., y González, I. 2006. The Relationship Between the Surface Composition and Electrical Properties of Corrosion Films Formed on Carbon Steel in Alkaline Sour Medium: An XPS and EIS Study. *J. Phys. Chem. B.* 110: 14398.
22. Girija, T. C., y Sangaranarayanan, M. V. 2006. Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors. *Synth. Met.* 156:244-250.
23. Giglioti, M., Trivinho-Strixino, F., Matsushima, J. T., Bulhoes, L. O. S., y Pereira, E. C. 2004. Electrochemical and electrochromic response of poly(thiophene-3-acetic acid) films. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 82:413-420.
24. Grennan, K., Anthony, J. K., Claire, J. H., Atilio, A. C., y Malcolm, R. S. 2005. Optimisation and characterisation of biosensors based on polyaniline. *Talanta.* 68:1591-1600.
25. Hasanov, R., y Bilgiç, S. 2009. Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution. *Prog. Org. Coat.* 64:435-445.
26. Han, M., Hu, Y., Sharma, R., Warren, G.W., y Nikles, D.E., y Street, S.C. 2000. Amine-quinone polymers: A new class of corrosion resistant coatings. *Polymer Preprint.* 41: 1780-1781.
27. Hang, T.T.X., Truc, T.A., Nam, T.H., Oanh, V.K., Jorcin, J.B., y Pébère, N. 2007. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin

- containing organically modified clay. *Surf. Coat. Technol.* 201: 7408-7415.
28. Hermas, A. A. 2008. Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer. *Prog. Org. Coat.* 61: 95-102.
 29. Hermas, A. 2008. XPS analysis of the passive film formed on austenitic stainless steel coated with conductive polymer. *Corr. Sci.* 50:2498-2505.
 30. Hoar, T. P. 1971. Report of the committee on corrosion and protection. Dept. of trade and industry. HMSO. Londres.
 31. Hu, H., Echavarría, L., y Nicho, M. E. 2004. Similarity between optical response kinetics of conducting polymer thin film based gas sensors and electrochromic devices. *Revista Mexicana de Física.* 50:471-477.
 32. Iribarren, J. I., Ocampo, C., Armelin, E., y Liesa, F., y Alemán, C. 2008. Poly(3-alkylthiophene)s as anticorrosive additive for paints: Influence of the main chain stereoregularity. *J. Appl. Polym. Sci.* 108:3291-3297.
 33. Jaczewska, J., Budkowski, A., Bernasik, A., Moons, E., y Rysz, J. 2008. Polymer vs Solvent Diagram of Film Structures Formed in Spin-Cast Poly(3-alkylthiophene) Blends. *Macromolecules.* 41:4802-4810.
 34. Kamaraj, K., Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., y Venkatachari, G. 2009. Corrosion protection of iron by benzoate doped polyaniline containing coatings. *Prog. Org. Coat.* 64:460-465.
 35. Kodaira, T., Watanabe, A., Ito, O., Watanabe, M., Saito, H., y Koishi, M. 1996. Excited States of Poly(3-octylthiophene) Studied by Picosecond Time-Resolved Absorption Spectroscopy Using a Streak Camera. *J. Phys. Chem.* 100:15309-15313.
 36. Koene, L., Hamer, W.J., y De Wit, J.H.W. 2006. Electrochemical behaviour of poly(pyrrole) coatings on steel. *J. Appl. Electrochem.* 36:545-551.
 37. Kousik, G., Pitchumani, S., y Renganathan, N. G. 2001. Electrochemical characterization of polythiophene-coated steel. *Prog. Org. Coat.* 43:286-291.
 38. Krishen, K. 2009. Space applications for ionic polymer-metal composite sensors, actuators, and artificial muscles. *Acta Astronautica.* 64:1160-1166.

39. Lea, D. P., Yooa, Y. H., Kima, J. G., Chob, S. M., y Sonb, Y. K. 2009. Corrosión characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride. *Corr. Sci.* 51: 330-338.
40. Lux, F. A. 2000. Corrosion protection with conducting polymers: protection mechanism, application guidelines and its validity for commercial products. *Polymer Preprint.* 41:1743.
41. Ma, L., Li, Y., Yu, X., Yang, Q., y Noh, C. 2008. Fabricating red-blue-switching dual polymer electrochromic devices using room temperature ionic liquid. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 93:564-570.
42. Mari, T., Anja, T., Olof, F., y Olli, I. 2005. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings. *Polymer.* 46:6855-6861.
43. MacDiarmid, A. G. 2001. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40:2581-2590.
44. Maranhão, S.L.A., Guedes, I.C., Anaissi, F.J., Toma, H.E., y Aoki, I.V. 2006. Electrochemical and corrosion studies of poly(nickel-tetraaminophthalocyanine) on carbon steel. *Electrochim. Acta.* 52:519-526.
45. Medrano-Vaca, M. G., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Nicho, M. E., Casales, M., Salinas-Bravo, V. M. 2008. Corrosion protection of carbon steel by thin films of poly(3-alkyl thiophenes) in 0.5 M H₂SO₄. *Electrochim. Acta.* 53:3500-3507.
46. Milà, H. G. 2006. Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).
47. McCullough, R. D. 1999. in: D. Fichou (Ed.), Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Wiley- VCH, Weinheim. pp.1.
48. McCullough, R. D., y Lowe, R. D. 1992. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1:70-72.
49. Nam, N. D., Kim, J. G., Lee, Y. J., y Son Y. K. 2009. Effect of thermal treatment on the corrosion resistance of polyaniline in H₂SO₄-HF acid mixture solution. *Corr. Sci.* 51:3007-3013.
50. Nalwa, H. S. 1997. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Volume 3 Conductive polymers: Spectroscopy and physical properties. John Wiley & Sons Ltd. England. pp. 87, 280.

51. Nicho, M. E., Peña-Salgado, D., y Altuzar-Coello, P. 2009. Morphological and physicochemical properties of spin-coated poly(3-octylthiophene)/polystyrene composite thin films. *Thin Solid Films*. doi:10.1016/j.tsf.2009.09.036.
52. Nicho, M. E., Hu, H., Lopez-Mata, C., y Escalante, J. 2004. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 82:105–118.
53. Nicho, M. E. 2001. "Desarrollo de película de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases". México, D. F. Pág. 1.
54. Nimmo, B., y Hinds, G. 2003. *Beginners Guide to Corrosion*. NPL.
55. Ocampo, C., Armelin, E., Liesa, F., Alemán, C., Ramis, X., e Iribarren, J. I. 2005. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. *Prog. Org. Coat.* 53:217–224.
56. Ozyilmaz, A.T., Ozyilmaz, G., Yigitoglu, O. 2010. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. *Prog. Org. Coat.* 67:28-37.
57. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., y Chen, G. Z. 2008. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Prog. Nat. Sci.* 18:777-788.
58. Pigani, L., Seeber, R., Terzi, F., Cerri, O., Innocenti, M., Udisti, R., y Sanna, G. 2006. Relaxation phenomena and structural modifications of substituted polythiophenes during the p-doping processes. An electrochemical and morphological study. *Electrochim. Acta.* 51:2698-2705.
59. Polymer Science Learning Center. 2005. *Inmiscible Polymer Blends*. Department of Polymer Science. The University of Southern Mississippi.
60. Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., y Christov, M. 2003. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corr. Sci.* 45:33.
61. Sathiyarayanan, S., Azim, S.S., y Venkatachari, G. 2007. Preparation of polyaniline–TiO₂ composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline. *Synth. Met.* 157:205-213.
62. Schauer, T., Joos, A., Dulog, L., y Eisenbach, C. D. 1998. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. *Prog. Org. Coat.* 33:20-27.

63. Silva, J.E.P., Torresi, S.I.C., y Torresi, R.M. Polyaniline / poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals 2007. *Prog. Org. Coat.* 58:33.
64. Schweitzer, P. A. 1989. Corrosion and corrosion protection Handbook. Second Edition. Marcel Dekker. New York.
65. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., y Reynolds, J. R. 1998. Handbook of conducting polymers. Second Edition. Revised and Expanded. Marcel Dekker. New York. pp. 881.
66. Souza, S. 2007. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals. *Surf. Coat. Technol.* 201:7574-7581.
67. Stevens, M. P. 1999. Polymer Chemistry an Introduction. Third Edition. New York. pp. 3 y 413.
68. Stern, M., y Geary, A. L. 1957. Electrochemical polarization. *J. Electrochem. Soc.* 104:56-63.
69. Szkurlat, A., Palys, B., Mieczkowski, J., y Skompska, M. 2003. Electrosynthesis and spectro-electrochemical characterization of poly(3,4-dimethoxythiophene), poly(3,4-dipropoxythiophene) and poly(3,4-dioctoxythiophene) film. *Electrochim. Acta.* 48:3665-3676.
70. Thompson, K. G., y Benicewicz, B. C. 2000. Corrosion-protective coatings from electroactive polymers. *Polymer Preprints.* 41:1731.
71. Ton-That, C., Shard, A. G., Daley, R., y Bradley, R. H. 2000. Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/PMMA Blend. *Macromolecules.* 33:8453-8359.
72. Trethewey, K. R., y Chamberlain, J. 1995. "Corrosion for Science and Engineering". 2nd Edn. Longman. UK.
73. Tsai, N. C., y Sue, C. Y. 2008. Fabrication and analysis of ionic conductive polymer films for micro drug delivery systems. *Sensors and Actuators A: Physical.* 141:670-676
74. Tüken, T., Yazıcı, B., y Erbil, M. 2005. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. *Appl. Surf. Sci.* 239:398-409.
75. Tüken, T., Yazici, B., y Erbil, M. 2004. The use of polythiophene for mild steel protection. *Prog. Org. Coat.* 51: 205-212.

76. Udum, Y. A., Pekmez, K., y Yildiz, A. 2004. Electrochemical synthesis of soluble sulfonated poly(3-methyl thiophene). *European Polymer Journal*. 40:1057-1062.
77. Vante, N. A. 2002. Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol. Ia. E-libro.net. pp 317-318.
78. Wallace, G. G., Spinks, G. M. K.-Maguire, L. A. P., y Teasdale, P. R. 2003. "Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials System". Second edition. CRC Press. pp 179, 185.
79. Wang, Y., y Northwood, D. 2008. Optimization of the polypyrrole-coating parameters for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates using Taguchi method. *J. Power. Sources*. 185:226-232.
80. Wolf, M., Schmittgens, R., Nocke, A., Hecker, D., Liepelt, M., y Schultheiß, E. 2009. Plasma deposition of conductive polymer composites for strain sensor applications. *Procedia Chemistry*. 1:879-882.
81. Wranglén, G. 1985. An introduction to corrosion and protection of metals. Chapman and Hall. New York. pp. XV.
82. Xia, L., Wei, Z., y Wan, M. 2010. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science*. 341:1-11.
83. Yagan, A., Pekmez, N.Ö., y Yıldız, A. 2007. Poly(N-ethylaniline) coatings on 304 stainless steel for corrosion protection in aqueous HCl and NaCl solutions. *Electrochim. Acta*. doi:10.1016/10.016.
84. Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B, y Erbil, M. 2010. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly (pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). *Current Applied Physics*. 10:783-789.
85. Yohannes, T., Carlberg, J. C., Inganäs, O., y Solomon, T. 1997. Electrochemical and spectroscopic characteristics of copolymers electrochemically synthesized from 3-methylthiophene and 3,4-ethylenedioxy thiophene. *Synth. Met*. 88:15-21.
86. Zanardi, C., Scanu, R., Pigani, L., Pilo, M. I., Sanna, G., Seeber, R., Spano, N., Terzi, F., y Zucca, A. 2006. Synthesis and electrochemical polymerisation of 3-functionalised terthiophenes, Electrochemical and spectroelectrochemical characterization. *Electrochim. Acta*. xxx:xxx-xxx.

Productos del Presente Trabajo de Investigación

- POLY(3-OCTYLTHIOPHENE) AND POLYSTYRENE BLENDS THERMALLY TREATED AS COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF STAINLESS STEEL 304. *Journal of Solid State Electrochemistry, printed online (2009).*
- EFFECT OF THERMAL ANNEALING OF POLY(3-OCTYLTHIOPHENE) FILMS COVERED STAINLESS STEEL ON CORROSION PROPERTIES. *Journal of Solid State Electrochemistry, printed online (2010).*
- EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON THE CORROSION PROTECTION OF STAINLESS STEEL BY POLY(3-OCTYL THIOPHENE). *Corrosion Science, Volume 52, Issue 3, Pages 1086-1092, (2010).*

Congresos Internacionales

- ❖ EFFECT OF THERMAL ANNEALING OF POLY-3-OCTYLTHIOPHENE FILMS. 6TH NACE INTERNATIONAL CONGRESS CANCUN, QR. 19/08/2007 - 23/08/2007.
- ❖ POLY-3-OCTYLTHIOPHENE AND POLYSTYRENE BLENDS THERMALLY TREATED AS COATING FOR CORROSION PROTECTION OF STAINLESS STEEL 304. 1ST US-MEXICO SYMPOSIUM ON ADVANCES IN POLYMER SCIENCE. XXI BINATIONAL CONGRESS OF SPM. LOS CABOS BCS. DECEMBER 2008.

Congresos Nacionales

- ❖ EFECTO DE LA TEMPERATURA EN RECUBRIMIENTOS PROTECTORES A BASE DE P3OT CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE TIPO 304. VII TALLER NACIONAL DE ESTUDIANTES DE POSGRADO DE FÍSICA Y CIENCIA DE MATERIALES. INSTITUTO DE FÍSICA, BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA. MARZO DE 2008.
- ❖ EFECTO DE LA TEMPERATURA EN PELÍCULAS DE P3OT APLICADAS EN LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ACERO INOXIDABLE. PRIMER CONGRESO DE LA DEPENDENCIA DE EDUCACIÓN SUPERIOR (DES) DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS. MAYO DE 2008.
- ❖ EFECTO DE LA TEMPERATURA EN RECUBRIMIENTOS PROTECTORES A BASE DE POLI-3-OCTILTIOFENO CONTRA LA CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE TIPO 304. MARCO DEL COLOQUIO ACADÉMICO CIENTÍFICO CON MOTIVO DEL X ANIVERSARIO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS. CUERNAVACA, MOR. 24-25 SEPTIEMBRE 2009.