

Estudio del efecto del tratamiento superficial sobre la adherencia y la resistencia a la corrosión de recubrimientos base polipirrol (PPy) con nanopartículas de TiO₂ sobre los aceros

AISI-SAE 1020 y AISI 304

Marly Ximena Blanco Vera

Ing. Metalúrgica

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales

Directora:

Sandra Judith García Vergara

Ph.D. en Ciencia de Corrosión e Ingeniería

Director:

Carlos Eduardo Blanco Pinzón

Ph.D. en Ciencia de Corrosión e Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías físicoquímicas

Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales

Maestría en ingeniería de materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mi familia, que me impulsan a ser mejor persona y profesional, porque cada esfuerzo vale la pena, especialmente a mi esposo, por su amor, comprensión y apoyo constante para poder alcanzar esta meta.

Agradecimientos

A mis directores, la Dra. Sandra Judith García Vergara y al Dr. Carlos Eduardo Blanco Pinzón por permitirme formar parte de este proyecto, por su paciencia, colaboración, dedicación, apoyo, por sus consejos y conocimientos compartidos conmigo.

Al Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros por toda su colaboración, tiempo y preocupación. Por permitirme estar en el grupo de investigaciones en corrosión (GIC).

A la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría por su apoyo, paciencia y cariño.

A Nerly, Diana, Aleja, Rafael, Kevin, Jhon Torres, Carlos, Jenny, Jharrison y Anderson que estuvieron presentes en este proceso, que sirvieron de guía y estuvieron siempre dispuestas a compartir todos sus conocimientos. Gracias por brindarme siempre su amistad.

A Jhon Torres por su amistad, su paciencia y disposición para ayudarme en todo momento.

Al Centro de Investigaciones, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT), al Dr. Jorge Calderón, al Dr. Félix Echeverría, a la Dra. Tiffany Marín, a la Dra. Paula Montoya y a todos sus investigadores, Sara, Diego, Manuel, Yineth y Alejandro por abrirme las puertas de su laboratorio y compartir todos sus conocimientos conmigo.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales y a todos los profesores por compartir sus conocimientos conmigo y permitirme formar parte de ella.

A los laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará y a todos sus profesionales por su constante colaboración.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander por la beca asignada que permitió realizar mis estudios. A la Facultad de Físico- químicas por su apoyo para la participación en los diferentes eventos académicos.

Tabla de contenido

Introducción	19
1 Descripción del trabajo de investigación	21
1.1 Planteamiento del problema.....	21
1.2 Hipótesis	23
1.3 Impacto del trabajo de investigación	24
2 Estado del arte y fundamentos teóricos	25
3 Objetivos.....	34
3.1 Objetivo general.....	34
3.2 Objetivos específicos	34
4 Descripción experimental	35
4.1 Caracterización química y microestructural de los aceros.....	35
4.2 Obtención de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	35
4.3 Evaluación de la condición superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	37
4.4 Evaluación electroquímica de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	39
4.5 Evaluación de la resistencia al desgaste de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	40

5	Síntesis electroquímica de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	40
5.1	Caracterización química y microestructural de los aceros.....	40
5.2	Obtención de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	42
6	Electrodeposición de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂ sobre el acero AISI-SAE 1020: Efecto del tratamiento superficial del acero sobre las propiedades del recubrimiento	55
6.1	Morfología del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente	55
6.2	Electrodeposición de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente.....	57
6.3	Evaluación de la rugosidad superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	62
6.4	Evaluación electroquímica del acero AISI-SAE 1020 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	69
6.5	Evaluación de la resistencia al desgaste del acero AISI-SAE 1020 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	72
7	Electrodeposición de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂ sobre el acero AISI 304: Efecto del tratamiento superficial del acero sobre las propiedades del recubrimiento	77
7.1	Proceso de anodizado galvanostático sobre el acero AISI 304.....	77
7.2	Morfología del acero AISI 304 tratado superficialmente	78

7.3	Electrodeposición de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂ sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente.....	80
7.4	Evaluación de la rugosidad superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO ₂	84
7.5	Evaluación electroquímica del acero AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	89
7.6	Evaluación de la resistencia al desgaste del acero AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO ₂	93
8	Conclusiones.....	97
9	Recomendaciones	99
	Referencias bibliográficas.....	100

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo de formación del PPy por síntesis electroquímica (Paula Montoya et al., 2005)	28
Figura 2. Micrografías ópticas de los aceros a) AISI-SAE 1020 a x200; b) x1000; c) AISI 304 a x200; d) x1000.....	42
Figura 3. Imágenes del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 10% v/v de HNO ₃ y recubierto con PPy mediante deposición galvanostática: a) Densidad de corriente 0.35 mA cm ⁻² durante 600 s, b) Densidad de corriente 0.35 mA cm ⁻² durante 1200 s, c) 1.13 mA cm ⁻² durante 600 s y d) 1.13 mA cm ⁻² durante 1200 s.	43
Figura 4. Curvas potenciométricas durante el proceso de electropolimerización del PPy con diferentes concentraciones de TiO ₂ , 1, 4 y 7% p/p de TiO ₂ /PPy sobre acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente con 10% v/v HNO ₃	44
Figura 5. Espectro Raman de a) Recubrimientos de PPy con 1%, 4% y 7% p/p de TiO ₂ y b) Espectro Raman de nanopartículas de TiO ₂ , fase rutilo.	47
Figura 6. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO ₃ : a) Vista general, SE, b) BSE, c) Detalle de (a), c-d) Análisis EDX.	49
Figura 7. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 1% p/p de TiO ₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO ₃ : a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d) Detalle de (a).....	50
Figura 8. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 4% p/p de TiO ₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO ₃ : a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d) Detalle de (a).....	51

Figura 9. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 7% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃: a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d)

Detalle de (a)..... 52

Figura 10. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente: a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂..... 56

Figura 11. Curvas potenciométricas de la electropolimerización del PPy + 7% p/p de TiO₂ sobre acero el AISI- SAE 1020 tratado superficialmente con: a) Inmersión en solución 2% v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600 y c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. 58

Figura 12. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubierto con PPy + 7% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente: a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Detalle de (a), c) Desbaste hasta lija #600, d) Detalle de (c), e) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂, f) Detalle de (e). 59

Figura 13. Imágenes de microscopía confocal (3D) del acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente sin recubrimiento a) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, c) Desbaste hasta lija #600, e) Inmersión en solución de 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. Y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂, b) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, d) Desbaste hasta lija #600, f) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂..... 63

Figura 14. Imágenes de las muestras luego de la prueba de cinta para la evaluación de adherencia de los recubrimientos sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente, según norma ASTM D3359, Método B. Recubrimientos base PPy a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

Recubrimientos base PPy + 7% p/p TiO₂, d) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, e) Desbaste hasta lija #600, f) Inmersión en solución de 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. 65

Figura 15. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada según ASTM D7027 de los recubrimientos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI- SAE 1020. a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. 66

Figura 16. Macrografía del recubrimiento de PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente por inmersión en la solución de 2%v/v de HNO₃ después del ensayo de adherencia mediante scratch test. 68

Figura 17. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃. 69

Figura 18. Diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) 2% HNO₃. 71

Figura 19. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de los recubrimientos recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ depositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃. 73

Figura 20. Macrografías y espectros Raman del acero AISI-SAE 1020 recubierto con a-b) PPy-2% HNO₃, c-d) PPy + 7% p/p TiO₂-2% HNO₃ y e-f) PPy + 7% p/p TiO₂-600. 76

Figura 21. Curva voltaje-tiempo del acero inoxidable AISI 304 durante el proceso de anodizado galvanostático a 100 A m⁻² en una solución de C₂H₆O₂ con 0,1 mol dm⁻³ NH₄F y 0,1 mol dm⁻³ H₂O. 78

Figura 22. Micrografías SEM del acero AISI 304 tratado superficialmente: a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado, c) Anodizado y tratamiento térmico.....	79
Figura 23. Curvas potenciométricas durante el proceso de electropolimerización del PPy + 7% p/p de TiO ₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado + T.T.....	80
Figura 24. Micrografías SEM del acero AISI 304 recubierto con PPy + 7% p/p de TiO ₂ y tratado superficialmente: a) Desbaste hasta lija #600, b) Detalle de (b), c) Anodizado + T.T, d) Detalle de (c).	82
Figura 25. Imágenes de microscopía confocal (3D) del acero AISI 304 tratado superficialmente sin recubrimiento a) Desbaste hasta lija #600, c). Anodizado + T.T. Y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO ₂ , b) Desbaste hasta lija #600, d). Anodizado + T.T.	84
Figura 26. Imágenes de las muestras luego de la prueba de cinta para evaluación de adherencia de los recubrimientos sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente, según norma ASTM D3359, Método B. Recubrimientos base PPy a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado + T.T. Recubrimientos base PPy + 7% p/p TiO ₂ , c) Desbaste hasta lija #600, d) Anodizado + T.T.	86
Figura 27. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada según ASTM D7027 de los recubrimientos base PPy, y PPy + 7% p/p TiO ₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T.....	88
Figura 28. Macrografías de los recubrimientos de PPy, y 7% p/p TiO ₂ /PPy sobre el acero AISI 304 después del ensayo de adherencia mediante scratch test.	88
Figura 29. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7% p/p TiO ₂ /PPy sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T.	89

Figura 30. Diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T. 92

Figura 31. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy. 93

Figura 32. Curva de rugosidad media Rz del perfil de rugosidad. 112

Figura 33. Circuitos equivalentes usados para simular los resultados de impedancia de las muestras a) Aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con desbaste mecánico lija #600, b) Aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 tratados superficialmente, c) PPy y d) 7% p/p TiO₂/PPy..... 115

Figura 34. Evolución del módulo de impedancia y del ángulo de fase con el tiempo para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7%p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a- b) Desbaste hasta lija #600y c- d) 2% HNO₃. 117

Figura 35. Evolución del módulo de impedancia y del ángulo de fase con el tiempo para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7% p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a-b) Desbaste hasta lija #600y c-d) Anodizado + T.T..... 118

Lista de tablas

Tabla 1. Descripción de muestras para pruebas electroquímicas.	39
Tabla 2. Composición elemental del acero AISI-SAE 1020	41
Tabla 3. Composición elemental del acero AISI 304	41
Tabla 4. Espesor promedio de los recubrimientos base PPy con adición de 1,4 y 7% p/p de TiO ₂ depositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 10%v/v de HNO ₃	54
Tabla 5. Espesor promedio de los recubrimientos base PPy + 7% p/p de TiO ₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente.	61
Tabla 6. Medidas de rugosidad obtenida mediante microscopia confocal y rugosidad media mediante la norma Din 4768 del acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente sin y con recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO ₂	64
Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% HNO ₃ y recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO ₂	71
Tabla 8. Coeficiente de fricción y tasa de desgaste del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO ₃ recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO ₂	74
Tabla 9. Espesor promedio de los recubrimientos base PPy + 7% p/p de TiO ₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente.....	83
Tabla 10. Medidas de rugosidad obtenida mediante microscopia confocal y rugosidad media mediante la norma Din 4768 del acero AISI 304 tratado superficialmente sin y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO ₂	85

Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T y recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂. 91

Tabla 12. Coeficiente de fricción y tasa de desgaste del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T recubierto con PPy y PPy + 7%p/p TiO₂. 94

Tabla 13. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600y b) 2% v/v HNO₃ y recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy. 113

Tabla 14. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600y b) Anodizado + T.T y recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy. 114

Lista de Apéndices

Apéndice A. Determinación de rugosidad media según norma DIN 4768.....	112
Apéndice B. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304.....	113
Apéndice C. Modelos propuestos de circuitos equivalentes.....	115
Apéndice D. Diagramas de Bode.....	117

Resumen

TITULO: ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE LA ADHERENCIA Y LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASE POLIPIRROL (PPy) CON NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ SOBRE LOS ACEROS AISI-SAE 1020 Y AISI 304^{*}

AUTOR: BLANCO VERA MARLY XIMENA^{**}

PALABRAS CLAVES: RECUBRIMIENTOS, PPy/TiO₂, ELECTRODEPOSICIÓN, CORROSIÓN, ADHERENCIA

DESCRIPCIÓN:

Se estudió el efecto de la variación de la rugosidad superficial de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 tratados superficialmente, sobre la adherencia de los recubrimientos PPy/TiO₂ obtenidos mediante deposición galvanostática. Para ello, se sintetizaron recubrimientos con 0.1M de Py y 0.1M de H₂C₂O₄ como solvente. Así mismo, se estudió el efecto de las nanopartículas de TiO₂ sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos de PPy/TiO₂. El análisis fisicoquímico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopía Raman, scratch test, adherencia por cinta y pin on disk. Por otro lado, la resistencia a la corrosión se evaluó mediante polarización anódica potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados demostraron que las condiciones experimentales de deposición galvanostática empleadas y la variación de la rugosidad mediante el uso de tratamientos superficiales influyen en la adherencia y morfología del recubrimiento. Los espectros obtenidos por espectroscopía Raman confirmaron las bandas características del PPy y del TiO₂. La adición de TiO₂ en la matriz polimérica mejoró la resistencia al desgaste y aumentó las propiedades lubricantes del recubrimiento. Los resultados electroquímicos mostraron que la adición de TiO₂ afectó considerablemente el carácter protector de los recubrimientos de PPy, aumentando la densidad de corriente de corrosión, así mismo, los recubrimientos PPy/TiO₂ depositados sobre el acero AISI 304, desestabilizaron la capa pasiva formada naturalmente sobre la superficie del acero.

^{*} Trabajo de grado

^{**}Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Directora: Ph.D. Sandra Judith García Vergara. Director: Ph.D. Carlos Eduardo Blanco Pinzón.

Abstract

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF SUPERFICIAL TREATMENT ON THE ADHERENCE AND CORROSION RESISTANCE OF POLYPROPOL BASE COATINGS (PPy) WITH TiO₂ NANOPARTICLES ON THE AISI-SAE 1020 CARBON STEEL AND AISI 304 STAINLESS STEEL *

AUTHOR: BLANCO VERA MARLY XIMENA **

KEYWORDS: COATINGS, PPy/TiO₂, ELECTRODEPOSITION, CORROSION, ADHERENCE

DESCRIPTION:

The effect of the variation of the superficial roughness of the treated AISI-SAE 1020 steel and AISI 304 steel on the adhesion of the PPy/TiO₂ coatings obtained by galvanostatic deposition was studied. To achieve this, coatings were synthesized with 0.1M of Py and 0.1M of H₂C₂O₄ as solvent. Likewise, the effect of TiO₂ nanoparticles on the corrosion and wear resistance of PPy/TiO₂ coatings was studied. The physicochemical analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy (EDX), Raman spectroscopy, scratch test, tape adhesion and pin on disk. Furthermore, the corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the experimental conditions of galvanostatic deposition used and the variation of the roughness through the use of surface treatments influence the adherence and morphology of the coating. The Raman spectra spectroscopy confirmed the characteristic bands of PPy and TiO₂. The addition of TiO₂ in the polymer matrix improved the wear resistance and increased the lubricating properties of the coating. The electrochemical results showed that the addition of TiO₂ significantly affected the protective properties of the PPy coatings, increasing the corrosion current density, as well as the PPy/TiO₂ coatings deposited on the AISI 304 steel, destabilized the passive layer formed naturally on the steel surface.

* Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: Ph.D. Sandra Judith García Vergara. Director: Ph.D. Carlos Eduardo Blanco Pinzón.

Introducción

Los polímeros conductores (PCs) se han convertido en materiales de gran interés científico, gracias a sus propiedades conductoras, basadas en los procesos de óxido- reducción que presentan, permitiendo su aplicación en diversos campos tales como baterías recargables (Armelin, Pla, Liesa, Ramis, & Alema, 2008), catalizadores (Qi, Qiu, Chen, & Guo, 2015), sensores (Sitaram, Stoffer, & O'Keefe, 1997), músculos y nervios artificiales (Deshpande, Jadhav, Gelling, & Sazou, 2014). Otra aplicación importante es la protección contra la corrosión de materiales metálicos, por medio de recubrimientos a base de PCs (Fang, Xu, Zhu, Zhou, & Tang, 2007), que permiten reducir la velocidad de corrosión por un mecanismo de protección anódica dada por el polímero conductor (Nautiyal, Qiao, Cook, Zhang, & Huang, 2018).

Uno de los PCs de mayor interés es el polipirrol (PPy), el cual presenta una alta conductividad eléctrica, alta estabilidad térmica y facilidad en su síntesis por la oxidación del monómero en soluciones acuosas y solventes orgánico (Grari, Taouil, Dhouibi, Buron, & Lallemand, 2015). La forma más eficiente de sintetizar recubrimientos a base de PPy es la síntesis electroquímica mediante deposición galvanostática, debido a que se puede controlar el espesor y la morfología, ajustando la densidad de corriente, el pH de la solución y el tiempo (Yoneyama, Shoji, & Kawai, 1989). Sin embargo, el PPy presenta algunas desventajas tales como porosidad, baja resistencia mecánica, falta de adherencia y delaminación. Además, el problema principal con la electrosíntesis de estos recubrimientos sobre metales activos, como el acero al carbono, es el potencial de oxidación del monómero que podría provocar la disolución del metal antes de la formación del recubrimiento (Rohwerder & Michalik, 2007).

Con el propósito de optimizar el uso de recubrimientos a base de PPy, se ha llevado a cabo numerosas investigaciones. Algunas de ellas para evitar la disolución del metal base, han propuesto

formar una película pasiva sobre la superficie del metal antes de la electropolimerización (Wencheng & Iroh, 2000), mediante el uso de un agente dopante apropiado para la conducción del polímero, usando el ácido oxálico como electrolito soporte, con el fin de pasivar el metal, inhibiendo la disolución del mismo y permitiendo la polimerización del monómero en un solo paso (Ferreira, Aeiych, Aaron, & Lacaze, 1996; Wencheng & Iroh, 2000).

Por otro lado, también se ha encontrado que la rugosidad del sustrato y la adición de partículas inorgánicas al PPy, mejoran la adherencia del recubrimiento al sustrato, disminuyen la porosidad y aumentan la resistencia al desgaste sin afectar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento (D. M. Lenz, Delamar, & Ferreira, 2003; Mahmoudian, Alias, Basirun, & Ebadi, 2013).

Basados en los antecedentes anteriores, el presente trabajo de investigación tuvo como propósito modificar la rugosidad superficial de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304, para estudiar su efecto sobre la adherencia de los recubrimientos base PPy y nanopartículas de TiO₂. Así mismo, se estudió el desempeño de los recubrimientos de PPy y el efecto de las nanopartículas de TiO₂ sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos de PPy/TiO₂.

1 Descripción del trabajo de investigación

1.1 Planteamiento del problema

La corrosión de los materiales, es decir su deterioro a causa de un ataque electroquímico por su entorno, es un problema industrial muy importante, ya que puede ocasionar daños a estructuras y por lo tanto su falla prematura, así como también pérdidas económicas significativas (Ladan, Jeffrey, Newaz, & Abdul, 2017). Para prevenir o mitigar la corrosión, se pueden emplear diferentes métodos tales como seleccionando adecuadamente el material, realizando un diseño de la pieza efectivo. Así como también la optimización de procesos, implementando el uso de protección catódica, inhibidores o mediante la aplicación de recubrimientos, tanto inorgánicos como orgánicos (Sazou, 2016; Smith & Hashemi., 2006).

El uso de recubrimientos es la ruta más efectiva para la protección de superficies metálicas, ya que estos actúan como una barrera física eficiente, que impide el acceso de especies agresivas al sustrato (Montemor, 2014). Los recubrimientos orgánicos actúan como capas delgadas, resistentes y durables para proteger el metal. Sin embargo, con el transcurrir del tiempo, los iones del medio pueden penetrar el recubrimiento, produciendo corrosión en la interfase y su delaminación (Sazou, 2016). Con el propósito de disminuir el ataque corrosivo, se pueden añadir pigmentos inhibidores de corrosión a los recubrimientos orgánicos. La desventaja está en el hecho de que estos inhibidores son en su mayoría tóxicos e inclusive carcinogénicos, lo cual ha restringido su uso (Rohwerder & Michalik, 2007).

Debido a lo antes mencionado, una alternativa atractiva para proteger superficies metálicas de la corrosión son los PCs, tales como la polianilina (PANi) y el polipirrol (PPy). La ventaja de usar estos materiales es que son buenos conductores eléctricos, tienen buena estabilidad térmica y ante su exposición al medio ambiente (Baldissera & Ferreira, 2012). Estos materiales han sido

usualmente depositados mediante síntesis química o electroquímica, siendo este último el método más adecuado para preparar películas homogéneas de PCs, ya que su espesor y morfología puede ser controlada con el tiempo de deposición y, además se logra una buena adhesión al sustrato metálico (Hasanov & Bilgic, 2009; Ren & Zeng, 2008; Sitaram et al., 1997; Xu, Zhang, Zhang, Tang, & Cang, 2015).

La electrodeposición de PCs sobre sustratos metálicos tiene varios retos, uno de ellos es que el metal podría disolverse antes que se alcance el potencial de electropolimerización del monómero; por ejemplo, en el caso del acero al carbono, este no es pasivado fácilmente. Para superar el problema antes mencionado, es necesario encontrar las condiciones electroquímicas de síntesis que conduzcan a una pasivación parcial del metal y disminuyan su velocidad de disolución, garantizando la electropolimerización del monómero. Se ha informado que mediante el uso de soluciones acuosas de ácido oxálico se logra la pasivación del metal por precipitación de una capa de oxalato ferroso, que inhibe fuertemente la disolución del metal sin impedir otros procesos electroquímicos (Ferreira, Domenech, & Lacaze, 2001; D. Lenz, Delamar, & Ferreira, 2003).

Por otra parte, en algunas ocasiones se ha visto que las películas de PCs presentan pobres propiedades mecánicas, porosidad, falta de adherencia y delaminación (Arenas, Bajos, de Damborenea, & Ocón, 2008; Camalet, Lacroix, Aeiyaich, & Lacaze, 1998; Mihranyan, Nyholm, Bennett, & Strømme, 2008; Trueba & Trasatti, 2009a). La incorporación de pigmentos inorgánicos a recubrimientos a base de PCs, ha permitido la disminución de la porosidad y de defectos en los recubrimientos (Beck & Michaelis, 1992; Camalet et al., 1998; González & Saidman, 2011; Mahmoudian et al., 2013; Sazou, 2016). Por ejemplo, la adición en bajas cantidades de partículas de TiO₂ (rutilo o anatasa) a recubrimientos de PPy, mejora la resistencia mecánica, la resistencia química y la estabilidad térmica (J. Reut, 1999; Kure et al., 2012; Radhakrishnan, Siju, Mahanta,

Patil, & Madras, 2009). En cuanto al tamaño de partícula de estos pigmentos inorgánicos, se ha demostrado que el uso de nanopartículas proporcionan propiedades barrera mucho mejores incluso a bajas concentraciones (<10 p/p%) que los aditivos convencionales de tamaño micrométrico (Deivanayaki, Ponnuswamy, Mariappan, & Jayamurugan, 2013; Palraj, Maruthan, & Muthukrishnan, 2011; Yeganeh, Saremi, & Rezaeyan, 2014).

La variación de la rugosidad superficial del sustrato altera la adherencia del recubrimiento, en el caso de los aceros al carbono, un tratamiento con ácido nítrico antes de la electrodeposición de PPy inhibe la disolución del hierro y produce películas adherentes (Beck & Michaelis, 1992; Ferreira, Aeiych, Aaron, & Lacaze, 1996). En los aceros inoxidables la presencia de una capa anódica porosa podría servir de capa intermedia y mejorar la unión adhesiva a otros materiales (Kure et al., 2012).

Con base en lo anterior, la presente investigación estudió la formación de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂, mediante síntesis electroquímica sobre los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304. Se prestará particular atención al efecto de la rugosidad superficial sobre la adherencia del polímero conductor, empleando diferentes tratamientos superficiales y el efecto de la presencia de TiO₂ sobre la protección frente a la corrosión y el desgaste del recubrimiento para los aceros propuestos.

1.2 Hipótesis

Mediante un control de la condición superficial de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 es posible mejorar la adherencia de recubrimientos base PPy mediante polarización galvanostática. Así mismo la adición de nanopartículas de TiO₂ puede ofrecer una adecuada protección contra el

proceso de oxidación y resistencia al desgaste de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304, los cuales son ampliamente empleados a nivel industrial.

1.3 Impacto del trabajo de investigación

El trabajo de investigación realizado permite contribuir al estado del arte y fortalecer las líneas de investigación del grupo de investigaciones en corrosión GIC, mediante la obtención de recubrimientos basados en PPy con adición de nanopartículas de TiO₂, altamente adherentes sobre acero. Así mismo, los resultados obtenidos en los métodos de ensayo propuestos, tales como caracterización electroquímica, ensayo de adherencia y prueba de desgaste, permite la continuación en el estudio de la condición superficial requerida para la síntesis de recubrimientos que permitan una futura aplicación a nivel industrial, siendo películas durables, amigables con el medio ambiente, económicas y de fácil aplicación.

2 Estado del arte y fundamentos teóricos

2.1. Corrosión y mecanismos de protección

La corrosión es un proceso electroquímico que ocurre entre un material y un ambiente corrosivo, que conlleva al deterioro del material o del sistema, del cual éste forma parte (Sazou, 2016). En los Estados Unidos, las pérdidas directas debidas a la corrosión son de más de \$276 billones de dólares anuales correspondientes al 3.1% del Producto Interno Bruto (PIB), que incluyen productos domésticos y superficies expuestas tales como automóviles, canales en techos y cañerías de salida de agua. También se producen pérdidas debido al deterioro de infraestructura pública incluyendo puentes, edificios, sistemas de abastecimiento y tuberías (Jadhav & Gelling, 2014; Jaouhari et al., 2017; Popoola, Olorunniwo, & Ige, 2014).

Entre todas las aleaciones metálicas, los aceros siguen siendo los materiales más utilizados en la mayoría de las aplicaciones industriales, desde la industria del transporte, hasta la industria química, incluida la industria del gas y del petróleo. El acero es un material muy versátil, con una buena relación rendimiento/precio y una amplia gama de propiedades mecánicas, logradas a partir de la combinación de la variación de la composición química y el tratamiento térmico (Jaouhari et al., 2017). Sin embargo, una gran desventaja de los aceros es su baja resistencia a la corrosión, con excepción de los aceros inoxidable.

Los daños por fenómenos de corrosión pueden comprometer la integridad del material, por esta razón se han desarrollado diversas estrategias para prevenirla. Los métodos de control de corrosión incluye pero no se limita a la selección adecuada de materiales según su aplicación; el cambio o alteración del ambiente en el que está expuesto el material o componente; el uso de una barrera física entre el material y el ambiente; y la aplicación de sistemas de protección catódica o anódica (Smith & Hashemi., 2006).

Uno de los métodos más eficientes para el control de corrosión es la aplicación de recubrimientos orgánicos anticorrosivos. Particularmente cuando el ambiente en el que estarán expuestos es muy agresivo, el recubrimiento permite aumentar la durabilidad y protección de los materiales utilizados en instalaciones industriales. Los recubrimientos orgánicos se encuentran constituidos por solventes, resinas, pigmentos y aditivos, emplean diferentes mecanismos de protección tales como efecto de barrera (agua, oxígeno e iones), alta resistencia dieléctrica (inhibición de reacciones anódicas y catódicas), pasivación del metal con pigmentos solubles y el uso conjunto de protección catódica (Fedrizzi, 20110; Hughes, Cole, Muster, & Varley, 2010; Montemor, 2014; Wicks, Jones, Pappas, & Wicks, 2007).

Para aumentar el rendimiento de los recubrimientos orgánicos, en ocasiones se adicionan inhibidores de corrosión a base de cromatos, los cuales actúan muy bien en la prevención de los fenómenos de corrosión de varios materiales. Sin embargo, los compuestos de cromo son tóxicos y carcinogénicos y al ser solubles en agua, pueden migrar y acumularse dentro del ambiente (Arenas et al., 2008). El uso de compuestos a base de cromo está restringido en varios países, por esta razón se concentran esfuerzos en el desarrollo de recubrimientos que tengan alta eficiencia, versatilidad, que sean económicos y que tengan bajo impacto ambiental (Sazou, 2016).

2.2. Polímeros conductores con potencial aplicación como recubrimientos anticorrosivos

Los PCs son materiales orgánicos que presentan conductividad eléctrica debido a que hay en ellos una alternancia de enlaces simples y dobles, existiendo lo que se llama conjugación de electrones π a lo largo de toda la cadena del polímero, incorporando sustancias dadoras oceptoras de electrones y proporcionando una cierta movilidad de estos electrones y un aumento de la conductividad eléctrica, desde 10^{-4} a 10^3 S/cm en su estado p-dopado (oxidado) (Brânzoi,

Golgovici, & Brânzoi, 2008), (Kohl, Stejskal, Kalendová, & Vesel, 2014; Lei, Sheng, Hyono, Ueda, & Ohtsuka, 2014; Trueba & Trasatti, 2009b).

Estos polímeros conductores han sido estudiados para el desarrollo de recubrimientos con propiedades autocurantes para el control de corrosión de metales (Armelin et al., 2008). Se han utilizado recubrimientos a base de PCs para la protección contra la corrosión de acero inoxidable, acero al carbono, cobre y aleaciones de aluminio (Ren & Zeng, 2008), presentando ventajas como fácil deposición, baja toxicidad e impacto sobre el medio ambiente y la salud humana (Hasanov & Bilgic, 2009). Sin embargo, también pueden usarse para otras aplicaciones tecnológicas como materiales para baterías, capacitores químicos y sensores de gas (Xu et al., 2015).

Los PCs pueden ser preparados por diferentes métodos, sin embargo, los más empleados, son por vía química, disolviendo el PC obtenido como polvo en una pintura epóxica o mediante polimerización electroquímica, que incluye el método potencioestático (potencial constante), método potenciodinámico (barrido de potencial y voltamperometría cíclica) y método galvanostático (corriente constante). Este último método es el más adecuado para preparar películas homogéneas de PCs de espesor y morfología controlada y con buena adhesión al sustrato metálico, aquí la polimerización es rápida y el dopaje es simultáneo con el anión dopante deseado (Deshpande et al., 2014; Sitaram et al., 1997; Spinks, Dominis, Wallace, & Tallman, 2002; Zarras et al., 2003; Zarras & Strenger Smith, 2014).

Sin importar la técnica electroquímica empleada para la deposición del polímero, el mecanismo de electrosíntesis propuesto es igual, bajo el mecanismo radical- radical (Sadki, Schottland, Brodie, & Sabourand, 2000). En la estructura polimérica, se presenta un sistema π deslocalizado y al incorporar aniones dopantes, es posible estabilizar la carga en la estructura polimérica. La cadena crece durante el proceso hasta que la carga en la cadena es tal que permite incorporar un

contraión que estabiliza la carga en la estructura del polímero (Ocón, Cristobal, Herrasti, & Fatas, 2005) y a medida que la cadena del polímero excede una longitud crítica, se supera el límite de solubilidad y el polímero puede ser depositado sobre el electrodo (Paula Montoya, Marín, Calderón, & Jaramillo, 2005).

En la Figura 1, se observa el mecanismo de electrosíntesis que ocurre en cuatro etapas: 1. Oxidación del monómero, 2. Acoplamiento radical-radical, 3. Desprotonización/Re-aromatización y 4. Oxidación y programación.

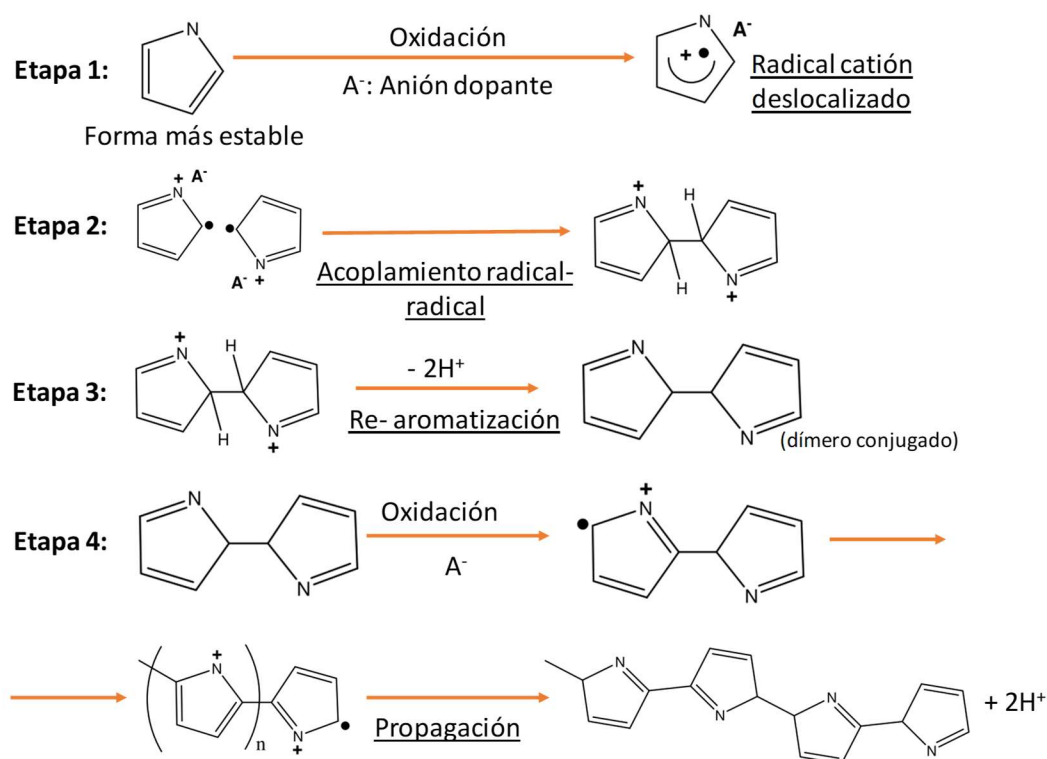


Figura 1. Mecanismo de formación del PPy por síntesis electroquímica (Paula Montoya et al., 2005)

El principio básico de aplicar PCs como recubrimientos anticorrosivos está relacionado con el proceso de transferencia de electrones y pasividad, para prevenir e inhibir la degradación del metal. Según varios autores, (DeBerry, 1985) el PANi es capaz de mantener al acero inoxidable en estado pasivo en soluciones de ácido sulfúrico, formando una película protectora de óxido sobre el sustrato. La característica clave de este proceso es que los revestimientos basados en PCs son tolerantes a los pequeños defectos, tales como porosidades, actuando de forma similar a los recubrimientos protectores basados en cromo hexavalente.

Para que se pueda dar la movilidad de los electrones deben existir electrones libres, lo cual se consigue mediante el proceso de dopado. La oxidación de los PCs implica la eliminación de electrones de la banda de valencia y la presencia de cargas en la banda de conducción, dónde las cargas son deslocalizadas sobre varias unidades de polímero. Este proceso de oxidación se denomina dopaje tipo p.

Por otro lado, la reducción de los PCs implica la adición de electrones en la banda de conducción del polímero, dando como resultado la presencia de cargas negativas en la cadena polimérica. Este proceso de reducción se denomina dopaje tipo n. Los contraiones insertados, aniones/cationes durante los procesos de oxidación/reducción de los PCs, se llaman dopantes, los cuales se pueden incorporar al PC simultáneamente con la síntesis, en una etapa posterior o ser sustituidos por otros. El tipo de proceso de dopaje y la naturaleza química de los dopantes constituyen una herramienta para controlar las propiedades redox y ópticas, la morfología, la síntesis y la estabilidad ambiental (Sazou, 2016).

El nivel de dopaje se estima como la proporción de iones dopantes incorporados por unidad de monómero, alcanzando un valor máximo entre el 30% y 40% para la mayoría de los PCs. Una gran

variedad de iones se emplea como dopantes, incluyendo iones comunes como Cl⁻, Cl₄⁻, HSO₄⁻ y NO₃⁻ para dopaje tipo p, o Na⁺ y Li⁺ para dopaje tipo n (Silva, Torresi, & Torresi, 2005).

El efecto barrera y la propiedad oxidativa de los PCs inducen la protección anódica. El sistema metal-polímero adquiere un potencial que corresponde a la capa de PC y depende de su estado de oxidación. Este estado de oxidación está determinado por el nivel de dopaje y por lo tanto, por la conductividad del PC. Se ha comprobado que el grado de oxidación y la conductividad de los PCs disminuyen con una exposición más prolongada a un ambiente corrosivo que contiene cloruros. Si los oxidantes en el ambiente (típicamente oxígeno) reoxidan la capa degradada de PC, el grado de oxidación y la conductividad pueden ser recuperados y el estado pasivo del acero por debajo de la capa del PPy puede mantenerse durante un periodo más largo (Sazou, 2016).

Entre los diferentes PCs sintetizados hasta el momento, el PPy es el más estudiado por sus múltiples ventajas, debido a que el monómero pirrol (Py) se oxida fácilmente, es soluble en agua y se encuentra fácilmente en el mercado, además es estable en el ambiente, presenta buenas propiedades redox, se puede sintetizar usando solventes acuosos y no acuosos y es capaz de proporcionar alta conductividad eléctrica (Mahmoudian et al., 2013). Las propiedades anteriormente mencionadas, dependen en gran medida de las condiciones de síntesis, tales como el electrolito, pH de la solución, solvente, temperatura y el monómero (Sadki et al., 2000).

La falta de adherencia es el principal causa del fallo de estos recubrimientos, causando ampollamiento, pérdida de la capa y delaminación (Elhalawany, Mossad, & Zahran, 2014; J. Reut, 1999; P Montoya et al., 2014). Sin embargo, los PCs en su estado oxidado son usualmente fuertemente adherentes sobre las superficies de metales dependiendo del espesor de la película polimérica y de la rugosidad del sustrato (DeBerry, 1985; Elhalawany et al., 2014).

Un problema que surge en la protección anódica, es la descomposición del óxido pasivo debido al ataque de aniones agresivos tales como cloruros y bromuros, dando lugar a una corrosión localizada (corrosión por picaduras o grietas). Una ruptura local a menudo es seguida por grandes defectos y la corrosión procede a velocidades tan altas para las cuales el poder oxidante del PC puede no ser suficiente para detener o ralentizar la disolución activa del metal (Sazou, 2016).

Al elegir un anión apropiado como dopante, puede establecerse un estado pasivo estable, por ejemplo, la formación de recubrimientos de PPy sobre iones oxalato mediante electrodeposición galvanostática, ha sido ampliamente utilizada, porque durante la disolución activa inicial del recubrimiento, los iones oxalatos reaccionan con iones ferrosos, permitiendo la formación de una capa gruesa de oxalato ferroso (Beck & Michaelis, 1992; Ferreira, Aeiych, Aaron, & Diderot, 1996; Ohtsuka, 2012). El recubrimiento de PPy-oxalato, presenta buena adherencia y protección frente a la corrosión de aceros en medios que contienen cloruros durante un tiempo determinado, por esta razón, se emplean métodos alternativos para prolongar la acción protectora del revestimiento de los PCs incorporando partículas metálicas para mejorar la resistencia a la corrosión, usando una bicapa de PPy como método de protección contra iones agresivos, incorporando en la cadena del polímero iones orgánicos de gran tamaño o mediante un tratamiento preliminar, aumentando la adherencia del recubrimiento (Ferreira, Aeiych, Aaron, & Diderot, 1996), (Grgur, Živković, & Gvozdenović, 2006; Michalik, 2009; P Montoya et al., 2014; Ohtsuka, 2012; Xu et al., 2015).

Teniendo en cuenta lo anterior, se ha visto que el pretratamiento de la superficie del metal activo antes de la deposición del polímero, es un método adecuado que garantiza películas más adherentes. Por ejemplo, en el caso de la electropolimerización de Py sobre metales oxidables, se pueden depositar películas fuertemente adherentes sobre acero al carbono sin un periodo de

inducción, cuando el sustrato es pretratado con ácido nítrico diluido (Ferreira, Aeiyaeh, Aaron, & Diderot, 1996; J. Reut, 1999). En el caso del acero inoxidable AISI 304, la formación de películas anódicas porosas empleando electrolitos de glicerol y etilenglicol que contienen fluoruros y pequeñas cantidades de agua podrían tener potencial uso como capas intermedias de recubrimientos poliméricos mejorando la adherencia (Hiroki Habazaki, Konno, Aoki, Skeldon, & Thompson, 2010; Kure et al., 2012). Estas películas anódicas han sido muy usadas en la industria, debido a que permiten aumentar la protección contra la corrosión y la resistencia al desgaste del aluminio y sus aleaciones, sin embargo, la formación de estas películas se ha implementado en otros metales como el titanio, circonio, tantalio, entre otros.

El anodizado del hierro empleando electrolitos acuosos, permite la formación de películas anódicas nanoporosas y nanotubulares, por lo cual se espera que sobre esta película, se deposite la película de PPy y permita mejorar la adhesión debido a un efecto de anclaje (Konno, Tsuji, Aoki, Ohtsuka, & Habazaki, 2015).

Por otra parte, la incorporación de pigmentos inorgánicos tales como Al₂O₃, TiO₂, WO₃, Fe₃O₄, ZrO₂ en los recubrimientos es un método prometedor para mejorar la resistencia mecánica, la resistencia química, la estabilidad térmica y la porosidad de recubrimientos de PCs como el PPy (Jadhav & Gelling, 2014), (Yeganeh et al., 2014). En cuanto al tamaño de partícula de estos pigmentos inorgánicos, se ha demostrado que el uso de nanopartículas proporciona propiedades de barrera mucho mejores incluso a bajas concentraciones (<10 p/p%) que los aditivos convencionales de tamaño micrométrico. Se ha reportado que la cantidad máxima necesaria de partículas micrométricas de dióxido de titanio (TiO₂) mediante síntesis electroquímica es de 17 p/p% (Deivanayaki et al., 2013; Jadhav & Gelling, 2014; Lenz et al., 2003; Palraj et al., 2011; Radhakrishnan et al., 2009; Sathiyarayanan, Azim, & Venkatachari, 2007).

El TiO₂ es un aditivo común, con aplicaciones mejoradas a escala nanométrica. Las nanopartículas de TiO₂ han atraído considerable atención debido a su gran área superficial, baja densidad, bajo precio y resistencia mecánica, proporcionando una mejor dispersión y mayor protección en los revestimientos (Ates & Topkaya, 2015; ElNahrawy, Haroun, Hamadneh, Al-Dujaili, & Kamel, 2017; Ladan et al., 2017; Mahmoudian, Basirun, & Alias, 2011; Mahmoudian, Basirun, Alias, & Ebadi, 2011; Radhakrishnan et al., 2009). Recientes investigaciones sobre PPy/nanocompuestos de TiO₂ (rutilo o anatasa), demuestran que estas nanopartículas pueden aumentar la resistencia a la transferencia de carga de los revestimientos, incorporándose en el sistema conjugado de electrones π de los PCs, mostrando mejores propiedades anticorrosivas que los recubrimientos comerciales (Hanaor & Sorrell, 2011; Mahmoudian et al., 2013; Palraj et al., 2011).

Con base en lo anterior, es necesario estudiar las condiciones óptimas para la obtención de recubrimientos basados en PCs, incorporando nanopartículas inorgánicas de TiO₂ y empleando tratamientos superficiales con el propósito de mejorar las propiedades de adherencia, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste y que puedan en un futuro, ser empleados como recubrimientos en la industria.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del tratamiento superficial sobre la adherencia y la resistencia a la corrosión de recubrimientos base polipirrol (PPy) con nanopartículas de TiO₂ sobre los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304.

3.2 Objetivos específicos

Determinar las variables óptimas de síntesis electroquímica de recubrimientos base polipirrol (PPy) con adición de nanopartículas de TiO₂ y caracterizarlos mediante microscopía electrónica.

Estudiar el efecto de la condición superficial del sustrato sobre la adherencia del recubrimiento base polipirrol (PPy) con nanopartículas de TiO₂ usando los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304.

Evaluar la resistencia a la corrosión y al desgaste de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con recubrimientos base polipirrol con nanopartículas de TiO₂, mediante ensayos electroquímicos y ensayo de pin on disk.

4 Descripción experimental

4.1 Caracterización química y microestructural de los aceros

Se emplearon como sustratos, discos de aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304, con un diámetro de 19 mm. Los aceros fueron obtenidos en la Compañía General de Aceros. La composición química de los dos aceros se verificó por Espectroscopia de Emisión Óptica (OES) por chispa, empleando el espectrómetro Bruker Q4 Tasman, facilitado por el Laboratorio de Espectroscopía de la Sede UIS- Guatiguará. Por otra parte, para la caracterización microestructural de los aceros se utilizó el microscopio óptico Olympus BX41 del laboratorio de metalografía, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

Las muestras fueron preparadas superficialmente mediante desbaste gradual con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 1500, seguido de un pulido con paño de billar con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm y paño con piel de durazno con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm (ASTM E3-11, 2017). Posteriormente, las muestras fueron atacadas según la norma “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM E407-07, 2017). La muestra de acero AISI-SAE 1020 fue atacada químicamente con una solución de Nital (2 ml de HNO₃ y 100 ml de etanol) durante unos minutos y para el acero AISI 304 se realizó un pulido electrolítico a 6 V durante 1 min, empleando una solución con 10 g de ácido oxálico y 100 ml de agua destilada.

4.2 Obtención de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

Para optimizar la síntesis de los recubrimientos base PPy se utilizó como sustrato el acero AISI-SAE 1020. El acero fue tratado superficialmente mediante desbaste con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 1200 y pulido con paño de billar verde con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm y paño con piel de durazno con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm . Posteriormente las muestras del acero

se colocaron en una solución acuosa al 10% en volumen de HNO₃ durante 4 min y se lavaron con agua destilada según lo reportado por (J. Reut, 1999). Los recubrimientos de PPy se depositaron mediante deposición galvanostática a partir de 0.1 M de PPy (Aldrich) como monómero, el cuál fue purgado con nitrógeno y almacenado bajo 0 °C y 0.1 M de ácido oxálico 2- hidrato (Panreac) como solvente. El pH de la solución fue 2.14. Las variables de síntesis estudiadas fueron densidad de corriente y tiempo de electropolimerización. Se estudiaron dos densidades de corriente, de 0.35 mA cm⁻² y 1.13 mA cm⁻² (P Montoya et al., 2014; Wencheng & Iroh, 2000) y dos tiempos de síntesis 600 s y 1200 s. Las condiciones que permitieron la optimización de síntesis de recubrimientos base PPy sobre el acero AISI-SAE 1020 fueron las siguientes: Densidad de corriente constante de 1.13 mA cm⁻² durante 1200 s. La electrodeposición se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando como electrodos de trabajo muestras de acero AISI-SAE 1020, como electrodo de referencia, un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y como contraelectrodo, una lámina de platino.

Una vez optimizada la deposición del PPy, se procedió a estudiar el efecto de la adición de nanopartículas de TiO₂. Se emplearon nanopartículas de TiO₂ fase rutilo (Sigma-Aldrich) con un tamaño de partícula menor a 100 nm y 99.5% de pureza. Se realizaron pruebas preliminares para la mezcla y la estabilización de las nanopartículas en la solución de PPy y ácido oxálico, empleando 1, 4 y 7% p/p de nanopartículas de TiO₂, según lo reportado en la literatura (Radhakrishnan et al., 2009). La concentración máxima de nanopartículas que se utilizó fue 7% p/p, lo cual permitió estabilizar en solución sin formar precipitados y sin alterar la síntesis electroquímica.

Los recubrimientos PPy con y sin adición de nanopartículas de TiO₂ se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) empleando el microscopio

electrónico Quanta FEG-650, con una sonda para el análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) y espectroscopía Raman, empleando un espectrómetro HORIBA-Jobin- Yvon con una excitación de 632.81 nm desde una fuente de láser He-Ne. Esta fase permitió determinar la concentración óptima de nanopartículas de TiO₂ que podía ser añadida al PPy.

4.3 Evaluación de la condición superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

Con el propósito de evaluar el efecto de la condición superficial del sustrato sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con nanopartículas de TiO₂, se aplicaron diferentes tratamientos superficiales a los sustratos de acero.

Para el acero AISI-SAE 1020, se emplearon los siguientes tratamientos superficiales:

- i) Desbaste con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 600.
- ii) Desbaste con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 600, pulido con paño de billar verde con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm y paño con piel de durazno con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm . Luego se hizo un ataque químico con 3 g de ácido oxálico, 4 ml de peróxido de hidrógeno y 100 ml de agua durante 15 min.
- iii) Desbaste con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 600, pulido con paño de billar verde con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm y paño con piel de durazno con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm y ataque químico con una solución acuosa al 2% en volumen de HNO₃ durante 6 s y lavado con agua destilada (ASTM E407-07, 2017).

Para el acero AISI 304, se emplearon los siguientes tratamientos superficiales:

- i) Desbaste con papel abrasivo de SiC hasta granulometría 600.

- ii) Anodizado a densidad de corriente constante de 100 Am^{-2} , en una solución de $0,1 \text{ ml dm}^{-3}$ de NH_4F (Sigma-Aldrich), $0,1 \text{ ml dm}^{-3}$ de H_2O y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Merck) por 900 s, usando como cátodo una lámina de platino. Posteriormente las muestras anodizadas se sometieron a un tratamiento térmico a temperaturas entre $300\text{-}350^\circ\text{C}$, seguido de un enfriamiento al aire para quitar las especies de fluoruro (Kure et al., 2012).

Las condiciones que permitieron la optimización de síntesis para el acero AISI 304 fueron las siguientes: Densidad de corriente constante de 1.13 mA cm^{-2} durante 600 s. Las muestras de los dos aceros tratados superficialmente fueron caracterizadas mediante microscopía confocal, empleando el microscopio Hirox KH 7700, para observar la topografía y la rugosidad superficial de los sustratos y los recubrimientos. El recubrimiento anódico formado sobre el acero AISI 304 se caracterizó por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y su espesor se determinó usando una sonda de Eddy, Positector 6000 (ASTM D7091-13, 2013) para materiales ferrosos y no ferrosos, que opera bajo el principio de corrientes de Eddy.

La adherencia del recubrimiento base PPy con nanopartículas de TiO_2 sobre los dos sustratos de acero, se evaluó mediante resistencia al rayado para recubrimientos poliméricos y plásticos, (ASTM D7027-13, 2013), empleando el equipo UMT TriboLab, marca Bruker con una carga progresiva de 0 a 50 N, con un indentador punta de diamante con un ángulo cónico de 120° , empleando una velocidad constante de 0.1 m/s , una distancia recorrida de 5 mm y una distancia entre rayado de 20 mm y mediante y mediante adherencia por cinta, según la clasificación de la norma (ASTM D3359-17, 2017), método B. Esta etapa permitió establecer cuál fue el valor de rugosidad óptima para garantizar la adherencia del recubrimiento sobre los dos sustratos empleados, permitiendo escoger las mejores condiciones superficiales para proceder con la evaluación final.

4.4 Evaluación electroquímica de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los aceros AISI SAE 1020 y AISI 304 con y sin recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂, fue realizada mediante potencial de circuito abierto durante 3600 s; espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), medido en un rango de frecuencia de 1.000.000 Hertz a 0.03 Hertz, registrando 10 punto/dec con una amplitud de 10 mV; y curvas de polarización potenciodinámicas medidas en el rango de potencial entre -600 mV y +1600 mV vs OCP, a una velocidad de barrido de 1 mV s⁻¹. Los ensayos se llevaron a cabo en una solución estándar de 3.5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) a temperatura ambiente, usando una celda de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo fueron los aceros recubiertos, un electrodo de Ag/AgCl actuó como electrodo de referencia y como contraelectrodo un electrodo de platino.

Los ensayos se realizaron empleando el potenciostato galvanostato GAMRY 750 del Grupo de Investigaciones en Corrosión, (GIC), de la UIS. La caracterización electroquímica se realizó a las muestras descritas en la Tabla 1. Los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado.

Tabla 1

Descripción de muestras para pruebas electroquímicas.

Muestra	Descripción
1	Acero desnudo con cada tratamiento superficial
2	Acero + T.S + PPy
3	Acero + T.S + PPy + 7% p/p TiO ₂

4.5 Evaluación de la resistencia al desgaste de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂

La resistencia al desgaste de los aceros con los recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂, fue evaluada usando el ensayo de pin on disk (ASTM G99-17, 2017) del Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT). Se empleó como patrón deslizante una bola de acero AISI 420 de 6 mm de diámetro, con carga aplicada de 2 N, radio promedio de huella de 2 mm, un recorrido de 300 ciclos, velocidad angular de 17 rpm y una distancia total de recorrido de 3.769 m.

5 Síntesis electroquímica de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

En este capítulo se presenta los resultados de la obtención de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ sobre el acero AISI- SAE 1020. El acero fue tratado superficialmente por inmersión en una solución acuosa al 10% v/v de HNO₃ durante 4 min. En esta primera fase del trabajo de investigación, se realizaron pruebas preliminares para definir las condiciones óptimas para la deposición del recubrimiento de PPy y la estabilización de las nanopartículas de TiO₂ en solución. Se estudió la adición de 1, 4 y 7% p/p de nanopartículas de TiO₂ al recubrimiento de PPy y se evaluó la morfología y la distribución de las nanopartículas en el recubrimiento.

5.1 Caracterización química y microestructural de los aceros

La composición química de los dos aceros usados como sustratos para la deposición del recubrimiento de PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ se presenta en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2

Composición elemental del acero AISI-SAE 1020

Composición elemental									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
% p/p	0.177	0.037	0.817	0.013	<0.150	0.021	<0.010	0.015	0.034
Elemento	Al	As	B	Bi	Co	Mg	N	Nb	Pb
% p/p	<0.005	0.006	<0.001	<0.010	<0.005	0.006	<0.020	<0.001	<0.010
Elemento	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
% p/p	<0.005	<0.030	<0.001	<0.005	<0.010	0.0028	<0.002	<0.005	98.60

Tabla 3

Composición elemental del acero AISI 304

Composición elemental									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
% p/p	0.047	0.034	1.506	0.033	<0.150	17.95	0.230	8.814	0.215
Elemento	Al	As	B	Bi	Co	Mg	N	Nb	Pb
% p/p	<0.005	0.007	<0.001	0.051	0.152	0.025	0.081	0.010	<0.010
Elemento	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
% p/p	0.006	0.259	0.002	0.059	0.016	0.020	0.006	0.018	70.05

En el caso del acero AISI-SAE 1020 (Tabla 2) se evidencia la presencia de 0.177 %p/p de carbono, propio de un acero AISI-SAE 1020 y demás elementos como manganeso, silicio, fósforo y azufre, así como un bajo porcentaje de cromo y níquel.

El análisis químico del acero AISI 304 (Tabla 3) indica una relación de 2:1 respecto a los elementos cromo y níquel propio de este acero, que otorga al material una mejor resistencia a la corrosión, además se puede evidenciar bajo porcentaje de carbono. Los porcentajes elementales concuerdan con las fichas técnicas asociadas a cada acero.

En la Figura 2 se presentan las micrografías ópticas de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304. En las Figuras 2 (a) y (b) se muestra la microestructura característica del acero AISI-SAE 1020,

correspondiente a un acero hipoeutectoide, Se evidencian unas zonas claras, propias de una matriz ferrítica proeutectoide y zonas oscuras, propias de la perlita.

En la Figura 2 (c) y (d) se muestra la microestructura característica del acero AISI 304, compuesta por austenita, de diferente tamaño de grano y forma poligonal. Además se observan maclas, asociadas a la deformación plástica y recrystalización del material, carburos dentro de los granos y en los límites de grano, que le otorgan la resistencia adecuada al acero (Viswanathan, 1989).

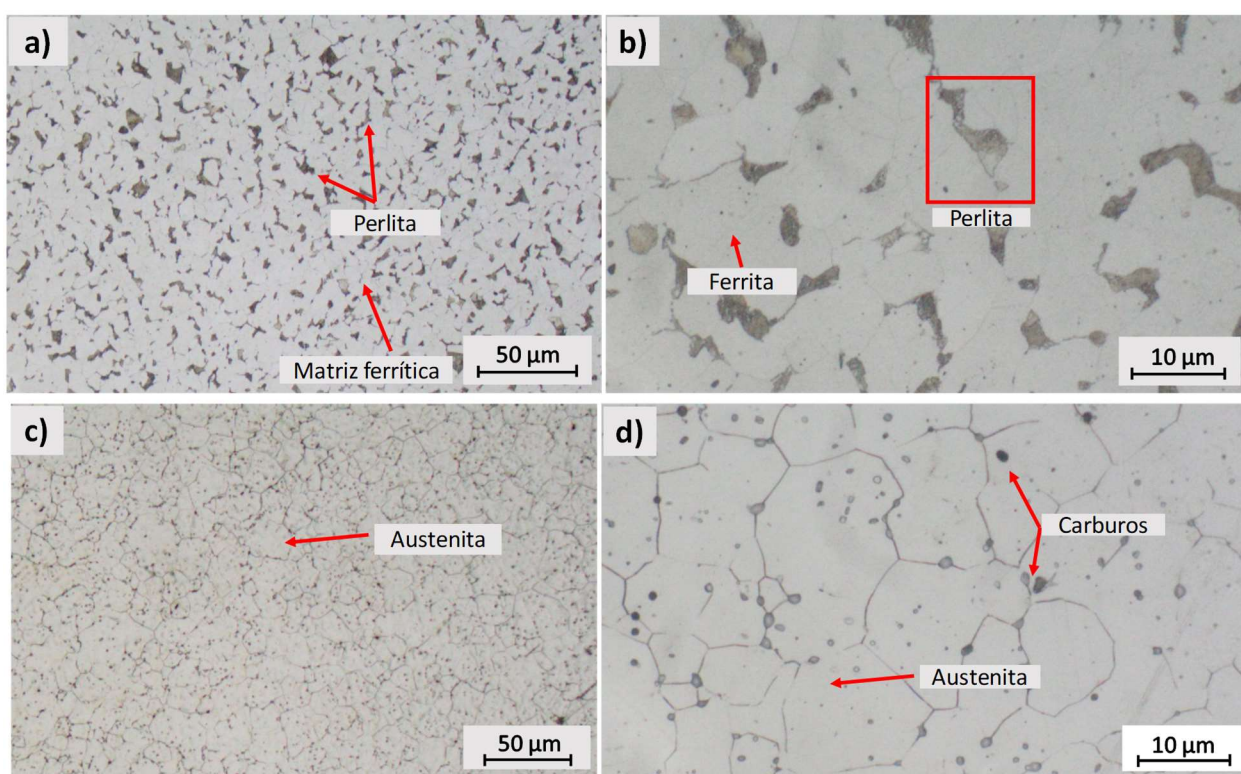


Figura 2. Micrografías ópticas de los aceros a) AISI-SAE 1020 a x200; b) x1000; c) AISI 304 a x200; d) x1000.

5.2 Obtención de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

En esta primera etapa, se establecieron las variables de síntesis adecuadas, tales como tiempo de deposición y corriente aplicada, con el propósito de obtener recubrimientos homogéneos y

duraderos, con una adecuada dispersión y anclaje de las nanopartículas de TiO₂ en la matriz polimérica. El pH se mantuvo constante, empleando un pH ácido de 2.14, debido a que se ha reportado, que al emplear un mayor pH, el tiempo de inducción es muy largo y no permite la pasivación del acero (Wencheng & Iroh, 2000). Para definir los parámetros óptimos de síntesis, se propuso el estudio de dos densidades de corriente, 0.35 mA cm⁻² y 1.13 mA cm⁻² (P Montoya et al., 2014; Wencheng & Iroh, 2000) y dos tiempos de síntesis, 600 s y 1200 s.

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos al realizar la electrodeposición galvanostática de los recubrimientos de PPy.

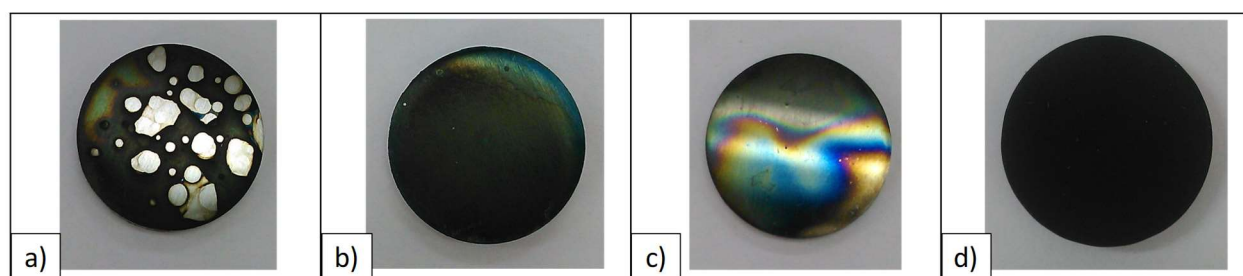


Figura 3. Imágenes del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 10% v/v de HNO₃ y recubierto con PPy mediante deposición galvanostática: a) Densidad de corriente 0.35 mA cm⁻² durante 600 s, b) Densidad de corriente 0.35 mA cm⁻² durante 1200 s, c) 1.13 mA cm⁻² durante 600 s y d) 1.13 mA cm⁻² durante 1200 s.

Se observa que al aplicar una densidad de corriente de 0.35 mA cm⁻² durante 600 s (Figura 3 (a)), se obtiene un depósito no homogéneo con zonas sin recubrir. Por lo anterior, bajo estas condiciones, no es adecuado realizar la síntesis electroquímica, así mismo, al aumentar la densidad de corriente a 1.13 mA cm⁻² y mantener el tiempo de síntesis de 600 s (Figura 3 (c)), se nota variación en la tonalidad, lo que indica que hizo falta mayor tiempo de síntesis. A medida que

aumenta el tiempo, se observa un recubrimiento más homogéneo, sin variación de color en la superficie (Figura 3 (b) y (d)). Al aplicar una densidad de corriente de 1.13 mA cm^{-2} , es posible obtener un recubrimiento totalmente negro y uniforme (Figura 3 (d)) (Wencheng & Iroh, 2000). Por lo anterior, las condiciones más adecuadas de síntesis para obtener recubrimientos uniformes, de espesor controlado, son mediante una densidad de corriente constante de 1.13 mA cm^{-2} durante 1200 s.

Las curvas potenciométricas obtenidas durante la deposición de las películas de PPy, con la adición de nanopartículas de TiO₂, sobre el acero AISI-SAE 1020, se presentan en la Figura 4. El acero fue tratado superficialmente mediante inmersión en 10% v/v de ácido nítrico durante 4 min.

Este tratamiento superficial cambia la naturaleza de la superficie del acero y evita la disolución del hierro, sin interferir en la electropolimerización del monómero (Ferreira et al., 2001). Además permite obtener películas con buena adhesión al sustrato (Ferreira, Aciyach, Aaron, & Diderot, 1996).

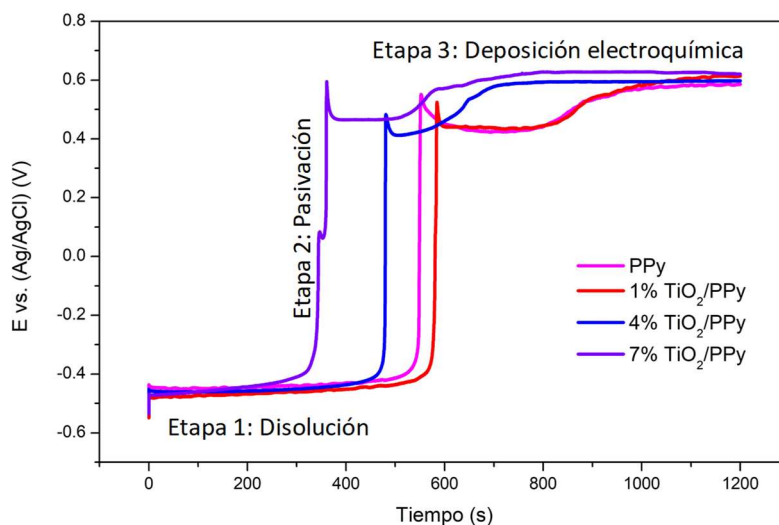
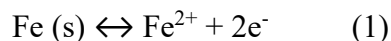
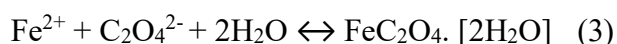


Figura 4. Curvas potenciométricas durante el proceso de electropolimerización del PPy con diferentes concentraciones de TiO₂, 1, 4 y 7% p/p de TiO₂/PPy sobre acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente con 10% v/v HNO₃.

En las curvas potenciométricas, se pueden identificar tres etapas. En la primera etapa, al aplicar la corriente al sistema, ocurre la disolución anódica del hierro (1), que conlleva a su vez a que ocurra la reacción catódica de evolución de hidrógeno (2), por el pH de la solución. Las reacciones que ocurren en la primera etapa de la curva potenciométrica, al depositar el recubrimiento de PPy son:



Teniendo en cuenta el potencial de polimerización requerido del PPy (aproximadamente 0.6 V Ag/AgCl) y el hecho de que se está usando una solución ácida, es posible que ocurra la disolución del acero (Beck, Michaelis, Schlöten, & Zinger, 1994; Ferreira, Aeyach, Aaron, & Diderot, 1996). Para mitigar este efecto se usó una pasivación in situ de un solo paso. Dado que el ácido oxálico contiene iones de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) que cubren la superficie metálica, se podría proteger temporalmente al acero, debido a la baja solubilidad del oxalato que permite la precipitación de cristales de oxalato ferroso en la superficie del sustrato (3).



En la segunda etapa, al aplicar la corriente eléctrica, inicia el crecimiento de la capa de oxalato, aumentando la resistencia eléctrica, lo que conduce a un cambio de potencial hacia valores positivos.

Finalmente, en la tercera etapa, inicia la deposición del PPy. Después de aproximadamente 400 s, el sistema alcanza un potencial constante de +0,6V aproximadamente y la formación de cristales de oxalato permite la deposición directa de la película de PPy sobre el acero (Koene, Hamer, & De Wit, 2006), manteniendo un potencial constante a medida que crece la película de PPy sobre la superficie del acero, hasta los 1200 s, tiempo total del proceso de electrodeposición.

La síntesis electroquímica de estos recubrimientos se realizó mediante deposición galvanostática, aplicando una corriente constante al electrodo de trabajo de 1.13 mA cm⁻² (P Montoya et al., 2014), desplazando el potencial del equilibrio y presentando cambios en la superficie (Beck et al., 1994; Ferreira, Aeiych, Aaron, & Diderot, 1996). El tiempo total empleado fue de 1200 s, tiempo adecuado que permitió obtener recubrimientos con un espesor controlado y alta adherencia al sustrato.

La concentración máxima de TiO₂ que se estabilizó en solución fue 7% p/p TiO₂, la cual permitió obtener recubrimientos homogéneos. Al emplear mayor concentración de TiO₂, se observó aglomeración de nanopartículas sobre la superficie del recubrimiento.

A medida que aumentó la concentración de TiO₂, disminuyó el tiempo de disolución del metal y se aceleró el proceso de pasivación y formación del recubrimiento. Así mismo, se observó un leve incremento del potencial de polimerización y el tiempo de formación del recubrimiento.

En la Figura 5(a), se observan los espectros Raman obtenidos para la película de PPy con adición de nanopartículas de TiO₂, con concentraciones de 1, 4 y 7% p/p de TiO₂/PPy. Los espectros presentan las bandas características a los modos de vibración del PPy, localizados en 931, 982, 1047, 1252, 1318, 1381 y 1591 cm⁻¹ y las bandas características a los modos de vibración del dióxido de titanio, fase rutilo, localizados en 441 y 623 cm⁻¹ (Santos, Brolo, & Girotto, 2007).

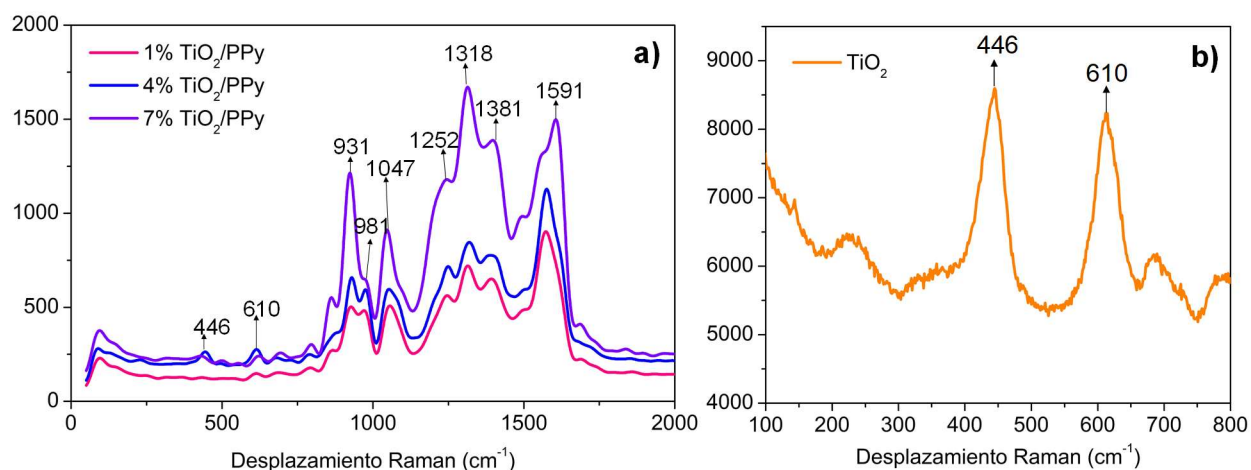


Figura 5. Espectro Raman de a) Recubrimientos de PPy con 1%, 4% y 7% p/p de TiO₂ y b) Espectro Raman de nanopartículas de TiO₂, fase rutilo.

Es posible que se presente bandas características del estado reducido cuando el polímero se encuentra en estado oxidado y esto es debido a la presencia de un rango de longitudes de conjugación en la película de PPy. Así mismo, la presencia de defectos en las cadenas también conduce a un proceso redox incompleto (Santos et al., 2007). La banda 931 cm⁻¹ presente en el espectro es atribuida a la estructura bipolarónica (forma quinoide) en el estado oxidado del polímero y es asignado a una deformación C-H fuera del plano. El espectro Raman de las películas relaciona las bandas 982 y 1047 cm⁻¹ características de la estructura polarónica (forma aromática), la banda 982 cm⁻¹ es asignada al modo de deformación del anillo (δ ring) y la banda 1047 cm⁻¹ es asignada al modo de deformación en el plano (δ C-H), la banda 1318 cm⁻¹ está asociada a una vibración ν (C-C), la banda 1252 cm⁻¹ es asociada a una deformación (N-H) en el plano (Liu, Hwang, Jian, & Santhanam, 2000). La banda 1591 cm⁻¹ es asignada a segmentos aromáticos pero también están presentes en el estado más oxidado, esta banda presenta una vibración ν (C=C), que corresponde a un estiramiento de la cadena (Bukowska, J.; Jackowska, 1990). La banda 1381 cm⁻¹

¹ está asociados a un estiramiento del anillo (Liu et al., 2000). La presencia de bandas de segmentos aromáticos en estado oxidado del polímero es producto de la presencia de diferentes longitudes de conjugación de la película del PPy (Santos et al., 2007).

El incremento de la cantidad de nanopartículas de TiO₂ en el recubrimiento polimérico, mejora la relación de intensidad entre las formas quinoides y aromáticas, indicando que la incorporación de las nanopartículas estabiliza la forma polarónica del estado oxidado (P Montoya, Jaramillo, Calderón, Torresi, & Torresi, 2010), pero como se observa en todos los espectros, no altera la naturaleza de las bandas características del polímero ni de las nanopartículas.

En la Figura 5(b), se observa el espectro Raman obtenido para las nanopartículas de TiO₂ fase rutilo, que es el estado más común y cuyas bandas características en el espectro Raman se encuentran localizadas en 446 y 610 cm⁻¹, asociados a frecuencias de fonones y simetrías (Hanaor & Sorrell, 2011). Estos fonones se representan como cuasipartículas o modos cuantizados vibratorios que se hallan en las redes cristalinas como la red atómica del dióxido de titanio. La banda 446 cm⁻¹ es asociada al fonón E_g. La banda 610 cm⁻¹ corresponde a un fonón casi oscuro por bandas de combinación y se identifica como A_{1g} de la fase rutilo (Meinhold, Anders, Kostopoulos, & Reischmann, 2008; Porto, Fleury, & Damen, 1967).

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ fase rutilo, en concentraciones de 1, 4 y 7% p/p de TiO₂ se presentan en la Figura 6.

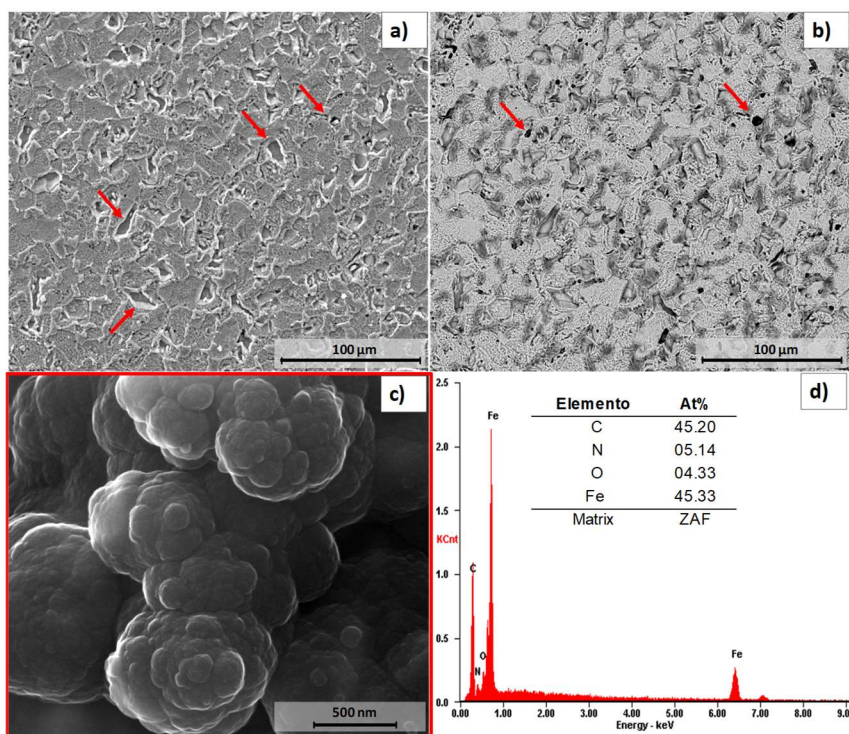


Figura 6. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃: a) Vista general, SE, b) BSE, c) Detalle de (a), c-d) Análisis EDX.

En general se observa que el recubrimiento polimérico cubre la superficie expuesta, pero presenta zonas donde el polímero no se depositó uniformemente en la superficie. En la Figura 6(c) se observa a mayor escala, una morfología homogénea y globular del recubrimiento de PPy, con una morfología típica de los recubrimientos de PPy (Hermas, Al-Juaid, Al-Thabaiti, Qusti, & Abdel Salam, 2012). Mediante el análisis EDX en la Figura 6(d) se observa la presencia de elementos tales como carbono, nitrógeno y oxígeno, propios del polímero formado y de hierro asignado al acero al carbono.

En la Figura 7(a) se muestra la micrografía electrónica de barrido del recubrimiento de PPy con adición de 1% p/p de TiO₂ fase rutilo. En general el recubrimiento polimérico cubre por completo

la superficie expuesta, presentando una mejor distribución del polímero y mayor cobertura en la superficie. Sin embargo, se mantiene la rugosidad superficial, conservando la morfología propia del PPy.

El análisis EDX (Figura 7(b)), muestra presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno, del recubrimiento de PPy, así como también presencia de hierro del acero. Se observa también presencia de titanio con un porcentaje atómico de 0.36%, producto de la incorporación de las nanopartículas de dióxido de titanio. La presencia de aluminio se puede atribuir posiblemente a trazas e impurezas, producto de la manipulación de la muestra antes de realizar la caracterización. En las Figuras 7(c) y (d) se presenta un mayor detalle del recubrimiento obtenido, se observa una morfología globular y la incorporación de nanopartículas de TiO₂.

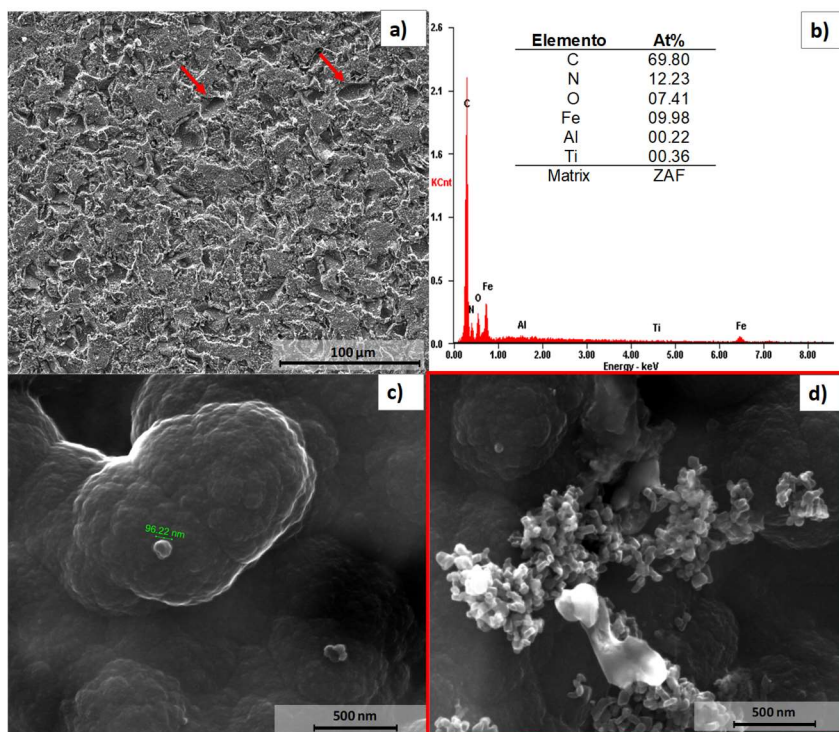


Figura 7. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 1% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃: a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d) Detalle de (a).

En la Figura 8(a) se muestra la micrografía electrónica de barrido del recubrimiento de PPy con adición de 4% p/p de TiO₂ fase rutilo. El recubrimiento presenta menor porosidad, comparado con los recubrimientos de PPy con adición de 1% p/p TiO₂/PPy. Así mismo, se evidencia una superficie más homogénea y con mayor cobertura. En la Figura 8(b) se muestra presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno, que corresponden al PPy y mayor contenido de titanio producto del aumento en la concentración de nanopartículas en la síntesis del recubrimiento. En las Figuras 8(c) y (d) se presenta mayor detalle del recubrimiento obtenido, se observa una morfología de tipo globular propia del PPy y presencia de nanopartículas de TiO₂ dentro de la matriz polimérica, sin formar precipitados.

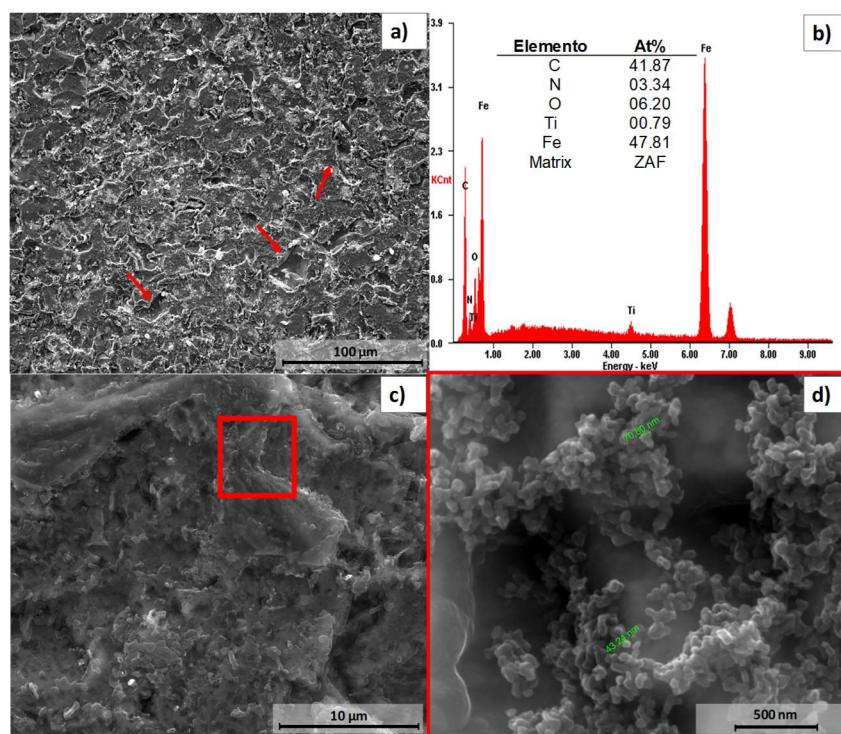


Figura 8. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 4% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃: a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d) Detalle de (a).

El recubrimiento de PPy con adición de 7% p/p de TiO₂ fase rutilo es más homogéneo y la porosidad disminuye significativamente con relación a los recubrimientos con menores adiciones de nanopartículas de TiO₂ (Figura 9(a)). La Figura 9(b) muestra presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno, que corresponden al PPy y presencia de titanio con un porcentaje atómico de 4.69% p/p. En las Figuras 9(c) y (d) se presenta el recubrimiento obtenido a mayor aumento, con una cobertura casi total de nanopartículas sobre el polímero, sin embargo, el recubrimiento obtenido sigue conservando su morfología globular.

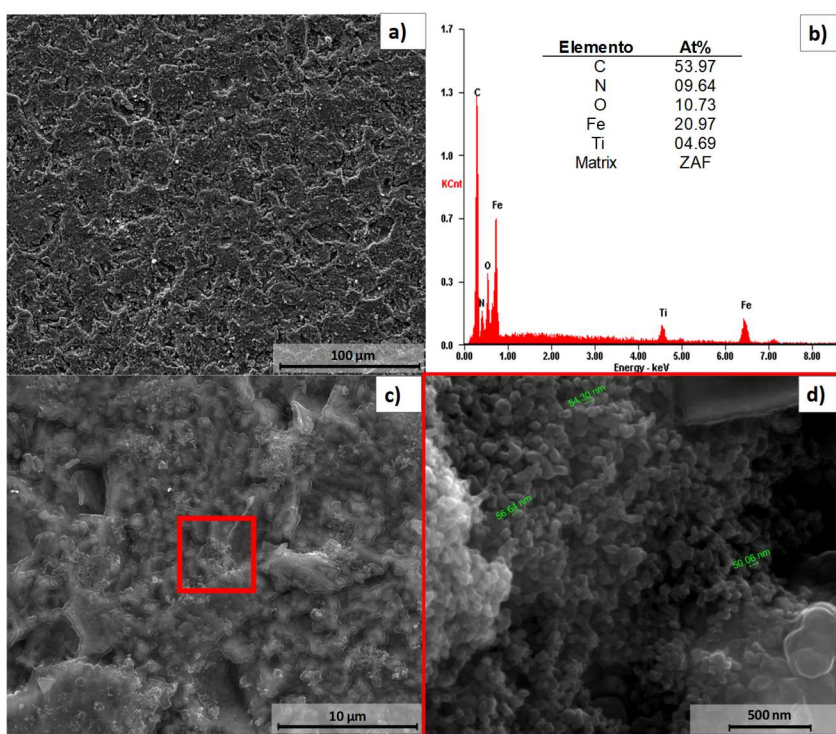


Figura 9. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubrimiento con PPy + 7% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃: a) Vista general, SE, b) Análisis EDX, c-d) Detalle de (a).

Mediante el análisis EDX se evidenció el aumento en el porcentaje atómico del titanio a medida que aumentó la concentración de nanopartículas de TiO₂, así mismo, el porcentaje atómico del carbono se mantuvo casi constante. El menor porcentaje de hierro se evidenció en los recubrimientos con adición de 1 y 7% p/p de TiO₂.

La adición de 7% p/p de TiO₂ al recubrimiento de PPy fue homogénea, con una mayor cobertura de la superficie y con mayor cantidad de nanopartículas integradas en la matriz polimérica sin producir precipitados que puedan afectar el desempeño anticorrosivo o la resistencia al desgaste del recubrimiento.

Las partículas de óxido fueron incorporadas durante el proceso de electrodeposición del PPy empleando una solución de ácido oxálico y permitiendo obtener partículas cargadas negativamente (Beck & Dahlhaus, 1992). La agitación continua durante el proceso mantuvo a las partículas de TiO₂ en suspensión y permitió que estuvieran en contacto con la superficie del electrodo de trabajo, donde creció la capa de PPy y se incorporaron las nanopartículas en la matriz polimérica, lo que permitió obtener un recubrimiento altamente homogéneo. Esto fue posible, ya que se mantuvo una fuerte agitación de aproximadamente 400 rpm (Beck & Dahlhaus, 1992).

El uso de agitación y la presencia de nanopartículas de TiO₂ no altera la eficiencia de corriente (aproximadamente 90%) para la síntesis de recubrimientos compuestos, teniendo como referencia que se ha obtenido resultados similares en experimentos anteriores, empleando PPy en medio acuoso de NO₃⁻ con agitación lenta. Al realizar los cálculos de eficiencia, se considera únicamente la masa de PPy y se desprecia la concentración del TiO₂, evidenciándose que la deposición de PPy sobre acero al carbono es obtenida sólo mediante transferencia de carga (Lenz et al., 2003).

En la Tabla 4 se presentan los espesores promedio de los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ electrodepositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 10% v/v de

HNO₃ medido usando la sonda Positector 6000, así como el espesor teórico calculado a partir de la ley de Faraday.

Tabla 4

Espesor promedio de los recubrimientos base PPy con adición de 1,4 y 7% p/p de TiO₂ depositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 10%v/v de HNO₃.

Recubrimiento	d _{prom} [μm] Positector	Desviación estándar	Tiempo de deposición [s]	Q [C m ⁻²]	d _n [μm] Faraday
PPy	3.4	0.55	662.5	7486.2	1.73
1% TiO ₂ /PPy	3.4	0.89	642.9	7264.8	1.68
4% TiO ₂ /PPy	3.6	1.14	734.0	8294.2	1.92
7% TiO ₂ /PPy	3.6	0.89	881.2	9957.6	2.30

Mediante la ley de Faraday, se asume que se presenta un mecanismo de dos electrones basado en la molécula de monómero que se encuentra en el proceso (Hermas et al., 2012). Así mismo se asume que la corriente aplicada se consume 100% en el proceso de polimerización y deposición, también que se presenta un recubrimiento homogéneo y que la eficiencia coulombica es completa, lo que permite calcular la carga a partir de la densidad de corriente por el tiempo que dura el proceso de electropolimerización.

$$d_n = QM/2F\rho$$

La densidad (ρ) del PPy es 1500 kg m⁻³, la masa molar del PPy (M) es 67x10⁻³ kg mol⁻¹, la constante de Faraday es 96485,3365 C mol⁻¹: la densidad de corriente es 11.3 A m². Q es la carga específica general para la electropolimerización (C m⁻²) (Ocón et al., 2005).

Los espesores aumentaron a medida que aumentó la concentración de nanopartículas, lo cual se comprobó mediante los dos métodos, debido a que las nanopartículas permitieron reducir el tiempo de disolución y aumentar el tiempo de electropolimerización. La incertidumbre de la

prueba fue aproximadamente 0.43 μm . Mediante la ley de Faraday no se tuvo en cuenta el espesor obtenido del tratamiento superficial con 10% v/v HNO₃ que se aplicó sobre el acero antes de la electrodeposición. Sin embargo, con base en los resultados, se puede deducir que el espesor de los recubrimientos varía entre 2 y 3 μm aproximadamente.

6 Electrodeposición de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020: Efecto del tratamiento superficial del acero sobre las propiedades del recubrimiento

En este capítulo se presentan los resultados del estudio del efecto de los tratamientos superficiales aplicados al acero AISI-SAE 1020 previo a la electrodeposición de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂. Se prestó particular interés al efecto del tratamiento superficial del sustrato sobre la adherencia del recubrimiento base PPy. Se utilizaron tres tratamientos superficiales, los cuales fueron descritos en el Capítulo 4.

Después de revisar la homogeneidad de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros tratados superficialmente, se escogieron las mejores condiciones para evaluar las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de PPy y PPy/TiO₂ sobre el acero al carbono.

6.1 Morfología del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente

La Figura 10 presenta las micrografías electrónicas de la superficie del acero AISI-SAE 1020 luego de ser sometido a diversos tratamientos superficiales.

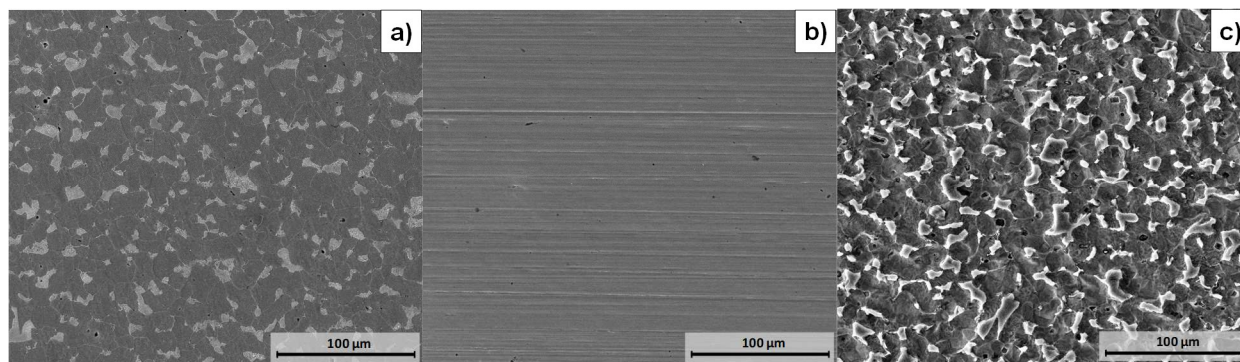


Figura 10. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente: a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

En la Figura 10(a) se presenta la micrografía SEM del acero tratado químicamente con 2% v/v HNO₃, se observa una superficie homogénea y regular, con presencia de zonas blancas que corresponden a la fase perlita y zonas oscuras definidas en mayor proporción, correspondientes a la ferrita.

La superficie del acero luego del desbaste hasta lija de carburo de silicio #600, se presenta en la Figura 10(b). Se observan líneas unidireccionales, debido al desbaste mecánico, lo que genera un aumento en la rugosidad. También se observa presencia de óxidos en la superficie del acero.

Por otra parte, en la Figura 10(c) se muestra la superficie del acero tratado químicamente por inmersión en 3 g de ácido oxálico y 4 ml de peróxido de hidrógeno al 30% v/v, durante 15 min. El tratamiento químico permitió generar una superficie con mayor rugosidad, presentando una morfología irregular tipo escamas.

6.2 Electrodeposición de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente

En la Figura 11 se presentan las curvas potenciométricas de la electrodeposición del recubrimiento de PPy con adición de 7% p/p de TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente. La deposición de los recubrimientos se realizó mediante síntesis galvanostática, aplicando una corriente constante al electrodo de trabajo de 1,13 mA cm⁻² por 1200 s.

La presencia de las nanopartículas de TiO₂ en el proceso de síntesis del recubrimiento de PPy sobre el acero al carbono, permite que, durante el proceso, el tiempo de disolución del acero disminuya, e inicie la etapa de pasivación y formación de recubrimientos de 7% p/p TiO₂/PPy. Por lo anterior, se observa que el TiO₂ facilita el proceso de electropolimerización del PPy sin importar el tratamiento superficial aplicado al acero.

El tratamiento superficial que permite que se presente menor tiempo de disolución del acero al electrodepositar PPy en presencia de TiO₂, es el ataque químico empleando 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂ durante 15 min (Figura 11 (c)). Así mismo, sin importar el tratamiento superficial, se observa en todas las curvas potenciométricas que se alcanza un potencial de polimerización requerido del PPy de aproximadamente 0.6 V Ag/AgCl, pero una vez son adicionadas las nanopartículas de TiO₂, el potencial aumenta levemente.

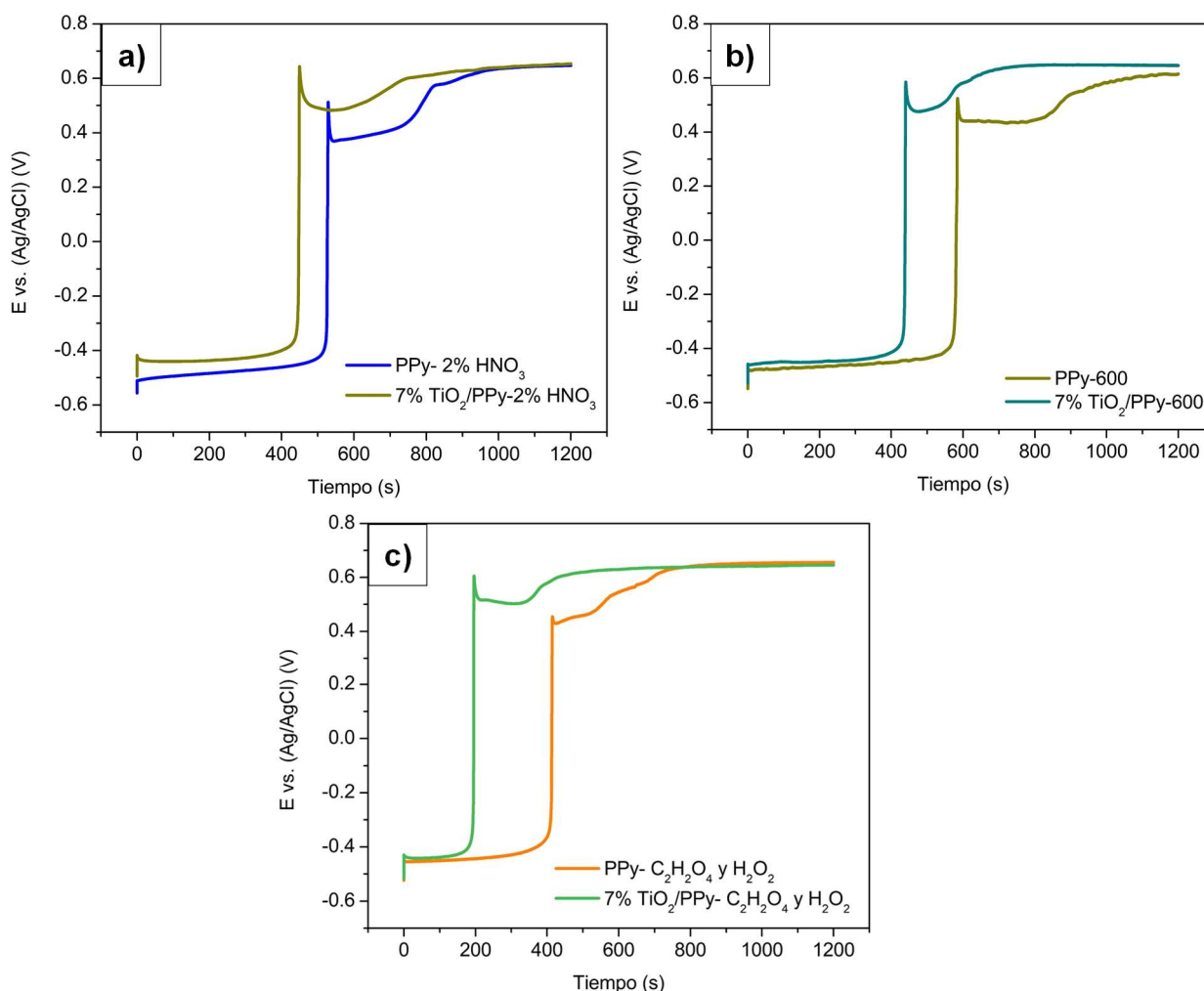


Figura 11. Curvas potenciométricas de la electropolimerización del PPy + 7% p/p de TiO₂ sobre acero el AISI- SAE 1020 tratado superficialmente con: a) Inmersión en solución 2% v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600 y c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

La morfología de los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ electrodepositados sobre el acero AISI-SAE 1020 después de aplicar cada tratamiento superficial propuesto se puede observar en la Figura 12.

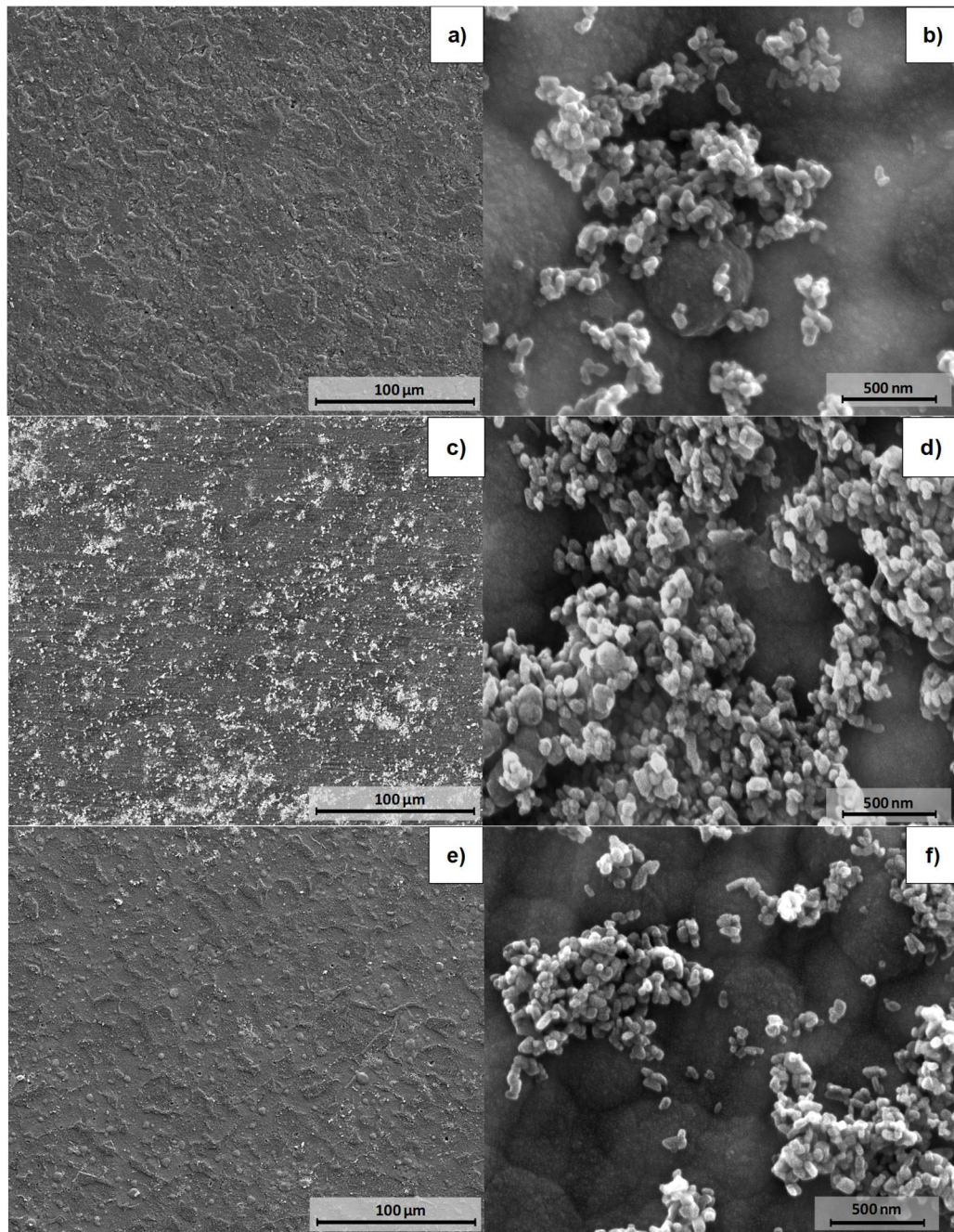


Figura 12. Micrografías SEM del acero AISI-SAE 1020 recubierto con PPy + 7% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente: a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Detalle de (a), c) Desbaste hasta lija #600, d) Detalle de (c), e) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂, f) Detalle de (e).

Se observa que el recubrimiento de PPy + 7% p/p de TiO₂ depositado sobre el acero tratado superficialmente por inmersión en una solución al 2%v/v de HNO₃ (Figura 12 (a)), es uniforme y cubre homogéneamente toda la superficie. Después de realizar la deposición del recubrimiento, el polímero cubre la superficie completamente, presentando una morfología globular con incorporación de TiO₂ en la matriz.

Por otro lado, el recubrimiento obtenido sobre el acero con desbaste mecánico hasta lija #600 (Figura 12 (c)) presenta menor rugosidad que el recubrimiento formado sobre la superficie tratada con 2% v/v de HNO₃. Se observa un recubrimiento más homogéneo, con gran cantidad de nanopartículas incorporadas a la superficie de forma uniforme, sin formación de precipitados. No se observan las líneas de desbaste, debido a que el polímero cubre totalmente la superficie, manteniendo una morfología globular y con presencia de nanopartículas de TiO₂, las cuáles se distribuyen uniformemente sobre la matriz polimérica.

El recubrimiento depositado sobre el acero tratado químicamente con 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂ (Figura 12 (e)), cubre la superficie, pero se observa alta porosidad, lo cual podría perjudicar el carácter protector del recubrimiento.

En todos los recubrimientos depositados sobre el acero AISI-SAE 1020, sin importar el tratamiento superficial, se observa la presencia de las nanopartículas de TiO₂, incorporadas en la matriz polimérica, sin alterar la morfología globular del recubrimiento base de PPy.

En la Tabla 5 se presenta el espesor promedio de los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ electrodepositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente, medido usando la sonda Positector 6000, así como el espesor teórico calculado a partir de la ley de Faraday.

Tabla 5

Espesor promedio de los recubrimientos base PPy + 7% p/p de TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente.

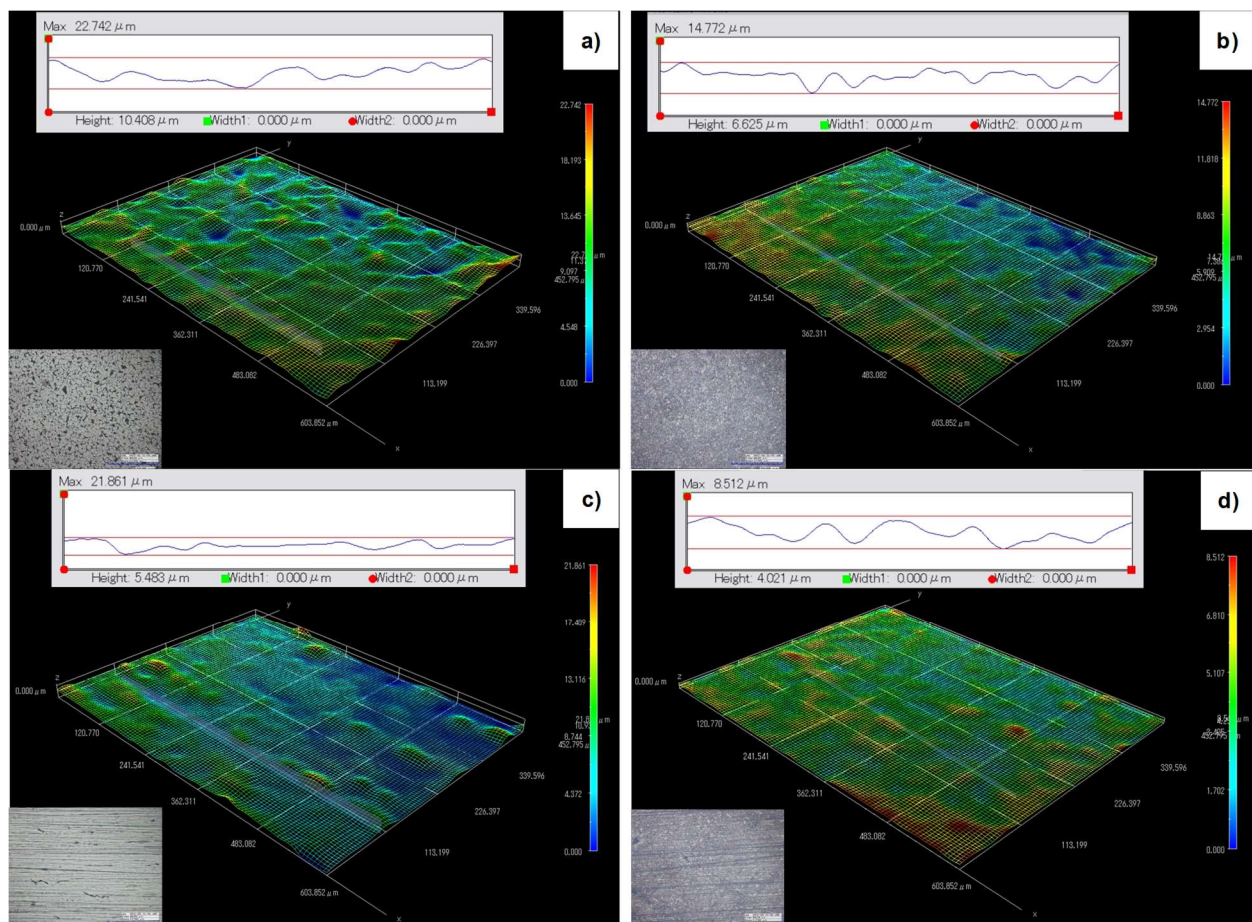
Tratamiento superficial	Recubrimiento	d _{prom} [μm] Positector	Desviación estándar	d _n [μm] Faraday
2% v/v HNO ₃ Desbaste hasta lija #600	PPy	3.6	1.34	1.81
	7% p/p TiO ₂ /PPy	3.4	1.34	2.04
	PPy	2.8	1.48	1.67
	7% p/p TiO ₂ /PPy	3.4	1.52	2.04
3% p/v de C ₂ H ₂ O ₄ y 1.2% v/v de H ₂ O ₂	PPy	3.8	1.92	2.13
	7% p/p TiO ₂ /PPy	3.8	0.84	2.68

Los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ depositado sobre el acero luego de cada tratamiento superficial presentan un espesor que varía entre 2.8 y 3.8 μm. Al realizar el cálculo teórico del espesor mediante la ley de Faraday, se observó una disminución del espesor calculado, con relación al espesor medido por la sonda. Esta variación en la medida de los espesores mediante la sonda Positector 6000, pudo deberse al efecto borde, generado por la relación estricta entre el tamaño de la sonda y el tamaño de la muestra, lo que posiblemente pudo afectar la medida. Así mismo, mediante la ley de Faraday no se tuvo en cuenta el espesor obtenido por el tratamiento superficial inicial que se aplicó sobre el acero antes de la electrodeposición. Sin embargo, con base en los resultados, se puede deducir que el espesor promedio de los recubrimientos varía entre 2 y 3 μm aproximadamente.

El recubrimiento con mayor espesor fue el obtenido luego del tratamiento químico empleando 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. Lo anterior puede atribuirse al hecho de que estas muestras fueron las que presentaron mayor tiempo de electropolimerización, permitiendo iniciar el depósito del recubrimiento en un tiempo menor de 200 s, una vez iniciado el proceso de síntesis.

6.3 Evaluación de la rugosidad superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

En la Figura 13 se presenta las imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de la superficie de las muestras del acero AISI-SAE 1020 tratadas superficialmente con y sin la electrodeposición del recubrimiento base PPy + 7% p/p de TiO₂.



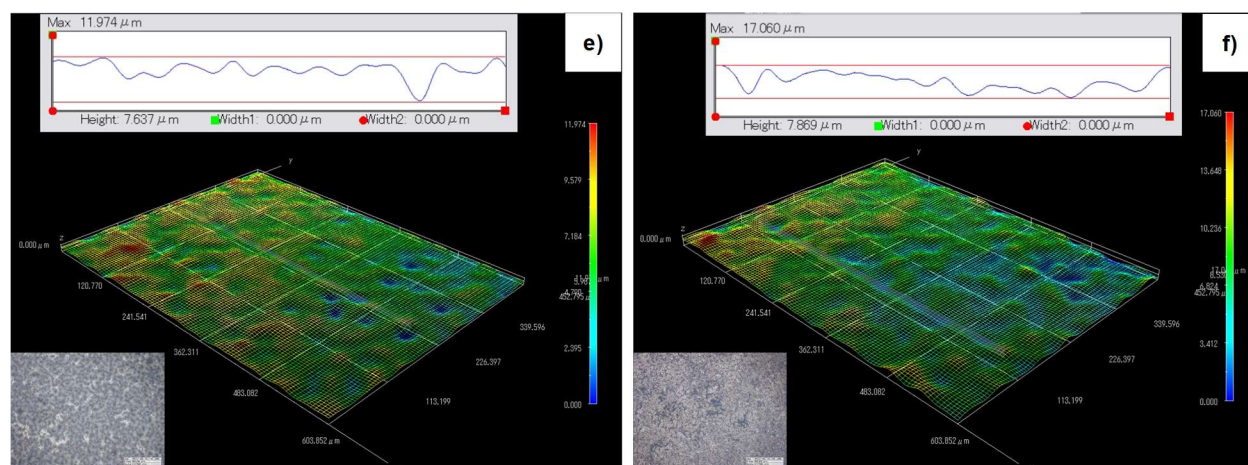


Figura 13. Imágenes de microscopía confocal (3D) del acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente sin recubrimiento a) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, c) Desbaste hasta lija #600, e) Inmersión en solución de 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. Y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂, b) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, d) Desbaste hasta lija #600, f) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

Se llevó a cabo un barrido de la superficie obteniendo una medida de rugosidad para cada condición. Se observa que la rugosidad disminuye una vez se electrodeposita el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero tratado superficialmente con a) 2%v/v de HNO₃ y b) Desbaste hasta lija #600, lo que indica una cobertura total del recubrimiento sobre la superficie. Sin embargo, cuando el acero es tratado superficialmente con 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂, la rugosidad aumenta, una vez se deposita el recubrimiento sobre la superficie tratada.

En la Tabla 6 se presenta la rugosidad y la rugosidad media calculada, teniendo en cuenta la norma Din 4768 para el acero AISI-SAE 1020. Se hallaron los valores de rugosidad media (Rz) con base en la variación en la altura de la rugosidad registrada mediante el microscopio confocal Hirox KH 7700, dividiendo la longitud total de medición en cinco secciones, registrando la variación en la altura.

Tabla 6

Medidas de rugosidad obtenida mediante microscopia confocal y rugosidad media mediante la norma Din 4768 del acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente sin y con recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂.

Condición superficial	Rugosidad [μm] Confocal	Rugosidad media [μm] Norma Din 4768	Desviación estándar
2% v/v HNO ₃	10.408	5.586	1.741
7%p/p TiO ₂ /PPy	6.625	3.970	1.071
Desbaste hasta lija #600	5.483	3.166	1.572
7%p/p TiO ₂ /PPy	4.021	2.534	0.211
3% p/v de C ₂ H ₂ O ₄ y 1.2% v/v de H ₂ O ₂	7.637	4.520	2.033
7%p/p TiO ₂ /PPy	7.869	5.818	1.903

Para cada muestra de acero tratado superficialmente, se observa una rugosidad media con un rango de valores entre 2.534 y 5.818 μm , sin embargo, después de sintetizar electroquímicamente los recubrimientos de PPy con adición de TiO₂ sobre cada muestra tratada superficialmente, la rugosidad media disminuye considerablemente, lo que permite establecer que el recubrimiento obtenido, se deposita homogéneamente en toda la superficie. Sin embargo, para el tratamiento con 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂, el comportamiento es opuesto, aumenta la rugosidad cuando se deposita el recubrimiento, lo cual se corrobora con las micrografías SEM del recubrimiento (Figura 12 (e)).

Comparando los resultados obtenidos de rugosidad media para cada tratamiento superficial, se observa que los tratamientos químicos presentan los mayores valores, los cuales varían entre 4.520 y 5.596 μm , mientras que el tratamiento superficial con desbaste con papel abrasivo hasta lija #600, presenta una rugosidad media de 3.166 μm . Los valores de rugosidad obtenidos mediante microscopía confocal para el acero AISI-SAE 1020 no son concluyentes, sin embargo, permiten obtener un valor aproximado de rugosidad para cada condición superficial.

En la Figura 14 se presentan los resultados del ensayo de adhesión de los recubrimientos de PPy + 7%p/p TiO₂ medidos mediante la prueba de cinta, de acuerdo con la norma ASTM D3359, método B. Mediante esta prueba, es posible determinar la adherencia de los recubrimientos, teniendo en cuenta la rugosidad de la superficie, lo cual indica que una superficie áspera, presenta más sitios para mantener el recubrimiento unido a la superficie. La prueba fue realizada empleando una cinta de 25 mm de ancho y con un tiempo de permanencia de 90 s aproximadamente.

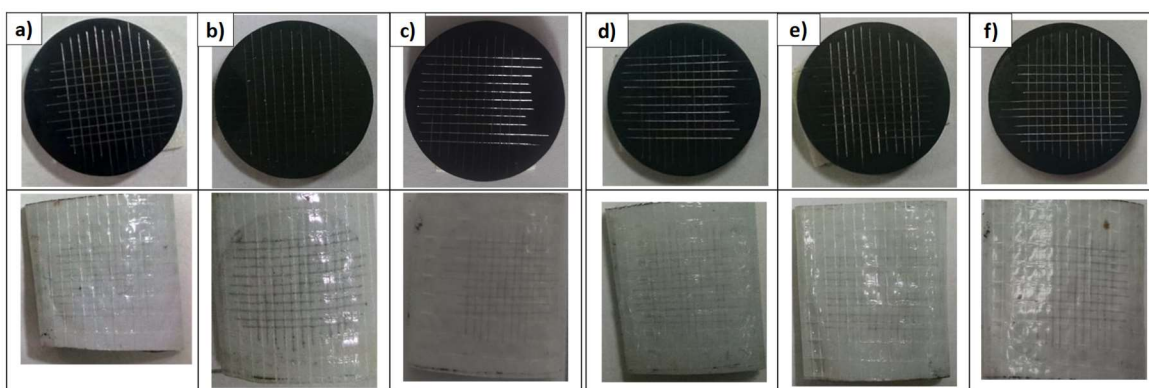


Figura 14. Imágenes de las muestras luego de la prueba de cinta para la evaluación de adherencia de los recubrimientos sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente, según norma ASTM D3359, Método B. Recubrimientos base PPy a) Inmersión en solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂. Recubrimientos base PPy + 7% p/p TiO₂, d) Inmersión en solución de 2%v/v de HNO₃, e) Desbaste hasta lija #600, f) Inmersión en solución de 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

Todas las películas ensayadas se ven altamente adhesivas, según la escala 5B, lo que indica un porcentaje de área desprendida del 0%, respectivamente. Por lo anterior se concluye que, sin importar el tratamiento superficial ni la adición de nanopartículas, los recubrimientos obtenidos presentan buena adherencia.

En la Figura 15 se muestran las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para los recubrimientos de PPy + 7%p/p TiO₂ obtenidos mediante síntesis electroquímica sobre el acero AISI-SAE 1020. La falla que se presenta en todos los recubrimientos es de tipo adhesivo, para cargas menores de 5N (Lc2), lo que indica que el recubrimiento presenta baja resistencia al rayado, sin importar el tratamiento superficial empleado y la presencia de las nanopartículas inorgánicas.

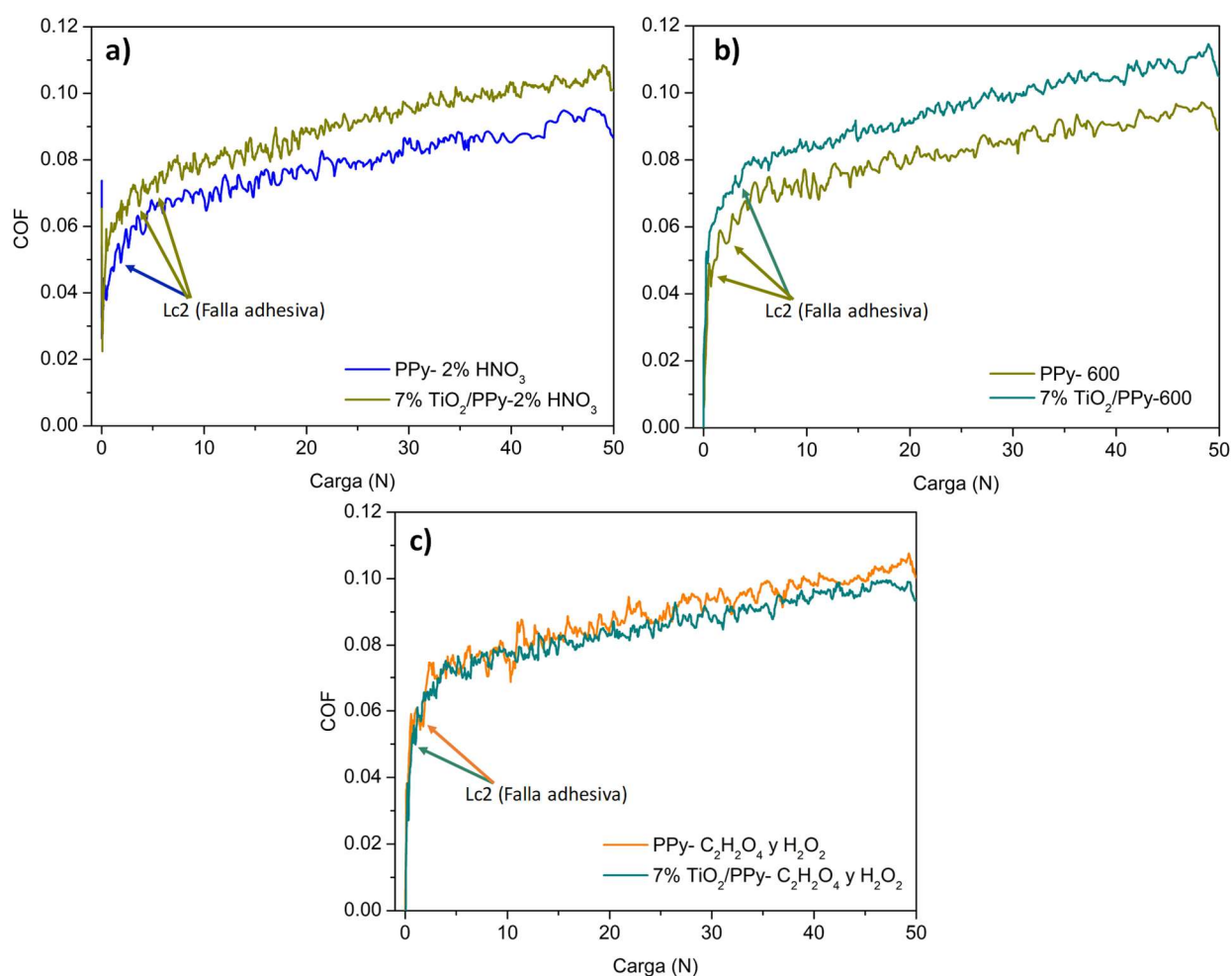


Figura 15. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada según ASTM D7027 de los recubrimientos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI- SAE 1020. a) Inmersión en

solución 2%v/v de HNO₃, b) Desbaste hasta lija #600, c) Inmersión en solución 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂.

Sin embargo, se evidencia que el recubrimiento base PPy + 7%p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 con desbaste hasta lija #600, presenta mejores propiedades adhesivas, alcanzando a soportar hasta una carga de 5N aproximadamente. Lo anterior, asociado al tipo de acabado superficial (desbaste hasta lija #600), el cual presenta un valor de rugosidad media (Rz) menor, en relación con los demás tratamientos superficiales empleados sobre el acero al carbono. Así mismo, la rugosidad disminuye al depositar el recubrimiento polimérico. Se observa en las micrografías SEM, que el recubrimiento PPy + 7% p/p de TiO₂ se depositó preferencialmente siguiendo las líneas paralelas del pulido generadas al tratar superficialmente al acero mediante desbaste hasta lija #600, con mayor presencia de nanopartículas en la superficie, distribuidas uniformemente, sin presencia de aglomerados, Figura 11 (b).

En la Figura 16 se muestra las macrografías obtenidas por microscopía óptica del recubrimiento obtenidos sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con 2%v/v de HNO₃, después de realizar el ensayo de adherencia mediante scratch test.

Se evidencia el rayado, producto del ensayo de adherencia y se evidencian las fallas ocasionadas en cada uno de los recubrimientos (ASTM D7027-13, 2013). Se evidencia un daño por espalación, que se presenta en toda la longitud ensayada, a medida que incrementa la carga sobre la superficie y se presenta falla adhesiva, casi inmediatamente inicia el ensayo, es decir, con cargas menores a 5N aproximadamente.



Figura 16. Macrografía del recubrimiento de PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI- SAE 1020 tratado superficialmente por inmersión en la solución de 2%v/v de HNO₃ después del ensayo de adherencia mediante scratch test.

Teniendo en cuenta los resultados arrojados para el acero al carbono AISI-SAE 1020, respecto a la curva potenciométrica, la morfología de los recubrimientos, obtenidos mediante SEM, la rugosidad del sustrato y de los recubrimientos con 7% p/p TiO₂ mediante microscopía confocal, los resultados de adhesión mediante ensayo de cinta y mediante scratch test, fue posible definir las condiciones de síntesis, empleando una densidad de corriente constante de 1.13 mA cm⁻² y un tiempo total de síntesis de 1200 s.

Las condiciones de síntesis establecidas permitieron obtener recubrimientos de alta calidad, adherentes y de morfología y espesor controlado. Así mismo, se observó que la concentración adecuada de nanopartículas de TiO₂ fue de 7% p/p, ya que permitió obtener una mejor distribución de nanopartículas en la superficie del polímero. Con base en los resultados, fueron escogidas dos condiciones, para evaluar la resistencia al desgaste y a la corrosión; recubrimientos tratados superficialmente mediante i) Desbaste hasta lija #600 y ii) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃, debido a que al depositar recubrimientos sobre el acero tratado superficialmente empleando una

solución de 3% p/v de C₂H₂O₄ y 1.2% v/v de H₂O₂, se observó gran porosidad y agrietamiento en la superficie.

6.4 Evaluación electroquímica del acero AISI-SAE 1020 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂

En la Figura 17 se presentan las curvas de polarización anódica obtenidas para las muestras de acero AISI-SAE 1020 tratadas superficialmente y las muestras recubiertas con PPy y 7%p/p TiO₂/PPy después de su inmersión en una solución de 3.5% p/p de NaCl durante 1 hora.

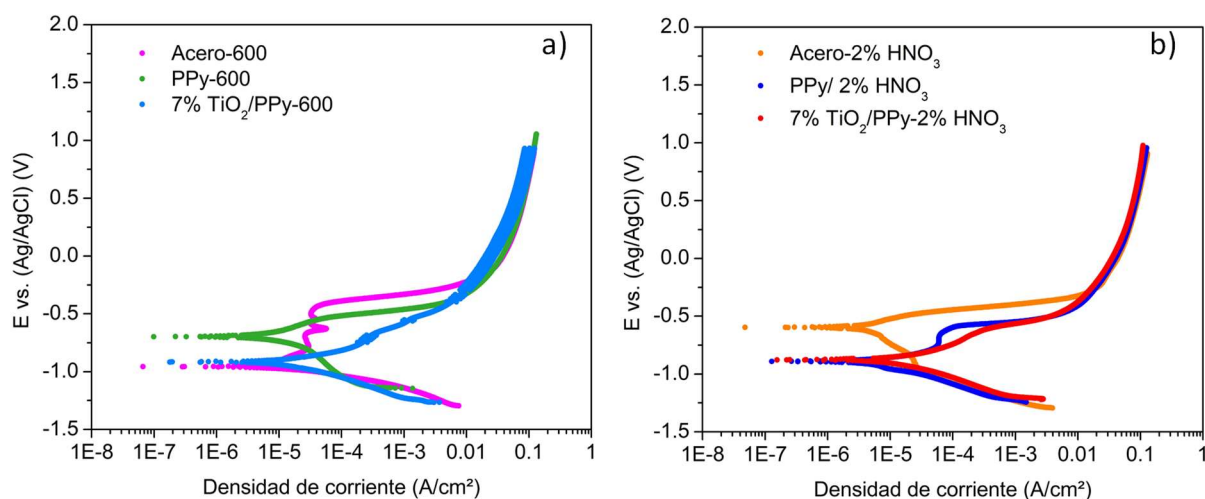


Figura 17. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃.

Para el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con desbaste mecánico hasta lija #600, se observa un potencial de corrosión E_{corr} , de -948.5 mV y una densidad de corriente, i_{corr} , de 7.064 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Así mismo, se observa que el acero desnudo en solución presenta un crecimiento de una

capa de óxido y un posterior potencial de picado, presentando una difusión del ión cloruro, lo que indica que el mecanismo de corrosión es localizada por picadura.

Cuando se deposita PPy sobre la superficie, se observa desplazamiento de la curva, aumentando el potencial de corrosión E_{corr} , hasta -690.4 mV y una disminución de la densidad de corriente de corrosión hasta 3.959 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, siendo así la condición más estable y la que menor degradación presenta. Por otro lado, cuando se adiciona 7% p/p de nanopartículas de TiO₂, se observa un aumento significativo de la densidad de corriente de corrosión hasta 6.778 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una disminución del potencial de corrosión E_{corr} de -919.1 mV, asociado al carácter semiconductor de las nanopartículas de TiO₂ que desplaza la densidad de corriente a valores más positivos y permite mayor degradación (corrosión).

Cuando el acero AISI-SAE 1020 es sometido a un tratamiento químico con 2% v/v de HNO₃ se presenta una disminución considerable de la densidad de corriente de corrosión de 3.117 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y por ende una disminución de la velocidad de corrosión, presentando la mayor resistencia a la corrosión. Se observa que cuando se deposita electroquímicamente el recubrimiento de PPy + 7% p/p TiO₂ al acero tratado químicamente con 2% v/v de HNO₃, aumenta la densidad de corriente de corrosión, acelerando la velocidad de corrosión. Por lo anterior, se puede apreciar que al aplicar recubrimientos de PPy en presencia de TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020, cada recubrimiento es termodinámicamente menos estable y cinéticamente más activo, acelerando fácilmente el proceso de corrosión, debido al carácter semiconductor de las nanopartículas que aportan densidades de corrientes más altas.

En la Tabla 7 se resume los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos de PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020, tratado superficialmente.

Tabla 7

Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% HNO₃ y recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂.

Condición	β_c	β_a	I _{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E _{corr} [mV]	V _{corr} [mpy]
Acero-(600)	-0.077	0.229	7.064	-948.5	2.176
PPy- (600)	-0.112	0.102	3.959	-690.4	1.219
7%TiO ₂ -PPy-(600)	-0.095	0.081	6.778	-919.1	2.088
Acero- (2%HNO ₃)	-0.182	0.161	3.117	-600.9	0.960
PPy- (2%HNO ₃)	-0.201	0.077	4.196	-887.8	1.292
7%TiO ₂ -PPy-(2%HNO ₃)	-0.096	0.092	6.288	-884.3	1.937

El diagrama de Nyquist del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con desbaste hasta lija #600 y con 2% v/v HNO₃ y los recubrimientos aplicados, se observan en la Figura 18.

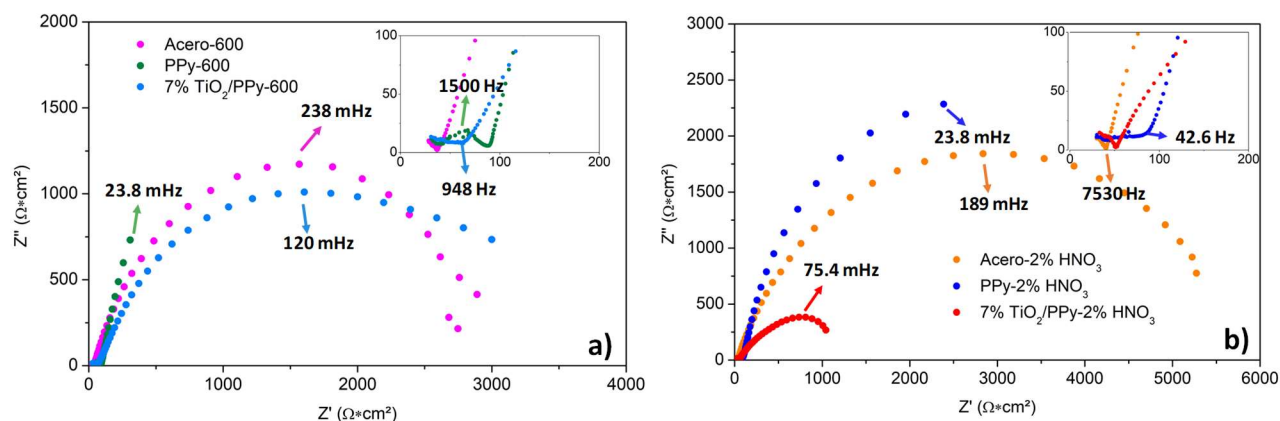


Figura 18. Diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) 2% HNO₃.

El diagrama de Nyquist obtenido para el metal desnudo, empleando los dos tratamientos superficiales propuestos a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v de HNO₃, presenta una curva característica, el cual es un semicírculo ligeramente deprimido, cuyo diámetro de las curvas coincide con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) (Tüken, Yazici, & Erbil, 2006).

El acero tratado superficialmente con 2% v/v HNO₃ (Figura 18 (b)), presenta un semicírculo con una impedancia mayor respecto al acero tratado con lija #600, presentando una resistencia a la transferencia de carga mayor, asociado con mayor resistencia a la corrosión, lo que permite concluir que el tratamiento químico, forma una capa de óxido protector.

Se ampliaron los diagramas de la Figura 18, observándose un semicírculo a altas frecuencias. Para los recubrimientos de PPy + 7%TiO₂ se observa una ventana pequeña, mostrando un semicírculo que proporciona información sobre el proceso de transferencia de carga que se produce en la parte inferior de los poros de la película del polímero. En todos los diagramas de Nyquist, se muestra un semicírculo a altas frecuencias. El incremento en el diámetro del semicírculo y la longitud del segmento, indica que el acero recubierto con PPy presenta mayor resistencia a la corrosión, sin afectar el tratamiento superficial empleado (Alam et al., 2017). Sin embargo, al adicionar nanopartículas de TiO₂, la resistencia a la transferencia de carga disminuye notablemente, asociado posiblemente al carácter semiconductor de las nanopartículas.

6.5 Evaluación de la resistencia al desgaste del acero AISI-SAE 1020 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂.

La medición de la fuerza tangencial durante las pruebas tribológicas permitió estudiar la evolución del coeficiente de fricción. En la Figura 18 se muestra la variación del coeficiente de

fricción del acero AISI-SAE 1020, con recubrimientos de PPy + 7%p/p TiO₂ en función de la distancia, dependiendo de la carga normal aplicada.

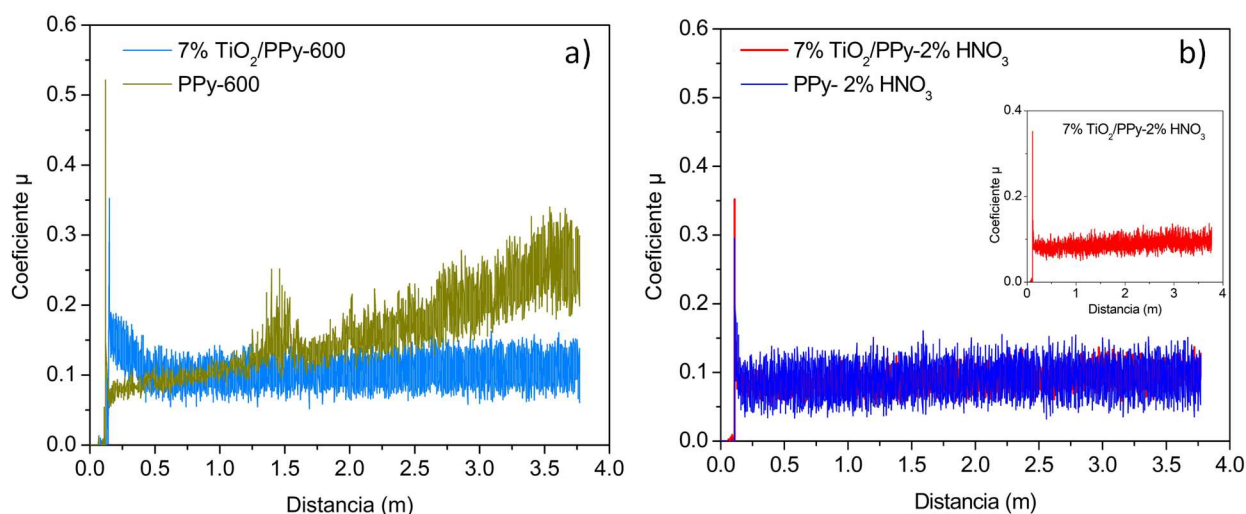


Figura 19. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de los recubrimientos recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ depositados sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃.

En la Figura 19 (a) se observa que el recubrimiento de PPy sobre el acero AISI-SAE 1020 con desbaste mecánico hasta lija #600 no se estabiliza, el coeficiente de fricción aumenta progresivamente durante la distancia total recorrida, alcanzando un coeficiente de fricción aproximado a 0.3, el cual es cercano al coeficiente del acero AISI- SAE 1020, de 0.33 (Aktas, Balak, & Carboga, 2017). Lo anterior se puede relacionar al bajo espesor del recubrimiento formado. Sin embargo, al adicionar nanopartículas al recubrimiento, se observa que este presenta alta resistencia al movimiento, alcanzando un coeficiente de fricción de 0.2 aproximadamente, pero después de una distancia recorrida de 0.25 m se estabiliza rápidamente, alcanzando un coeficiente de 0.1 aproximadamente, que permanece constante dentro de este rango hasta finalizar

la prueba (300 ciclos), lo que sugiere que la adición de nanopartículas, mejoran las propiedades tribológicas del recubrimiento (Chyla, Ryley, Walton, Liu, & Chetwynd, 1998).

En la Figura 19 (b) se muestra la variación del coeficiente de fricción del acero AISI-SAE 1020 tratado químicamente con 2% v/v de HNO₃ y recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂. El coeficiente de fricción permanece estable durante la distancia total recorrida (3.8 m). El tratamiento químico con 2% v/v HNO₃ permite disminuir el coeficiente, en relación con el coeficiente obtenido para el recubrimiento depositado sobre el tratamiento con desbaste mecánico hasta lija #600, presentando mayor resistencia al desgaste. Así mismo, en presencia de TiO₂, el coeficiente disminuye, lo que sugiere que al adicionar las nanopartículas, es posible aumentar el área superficial y disminuir la rugosidad superficial (Mahmoudian, Alias, Basirun, & Ebadi, 2013).

En la Tabla 8 se observa los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los recubrimientos obtenidos sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente.

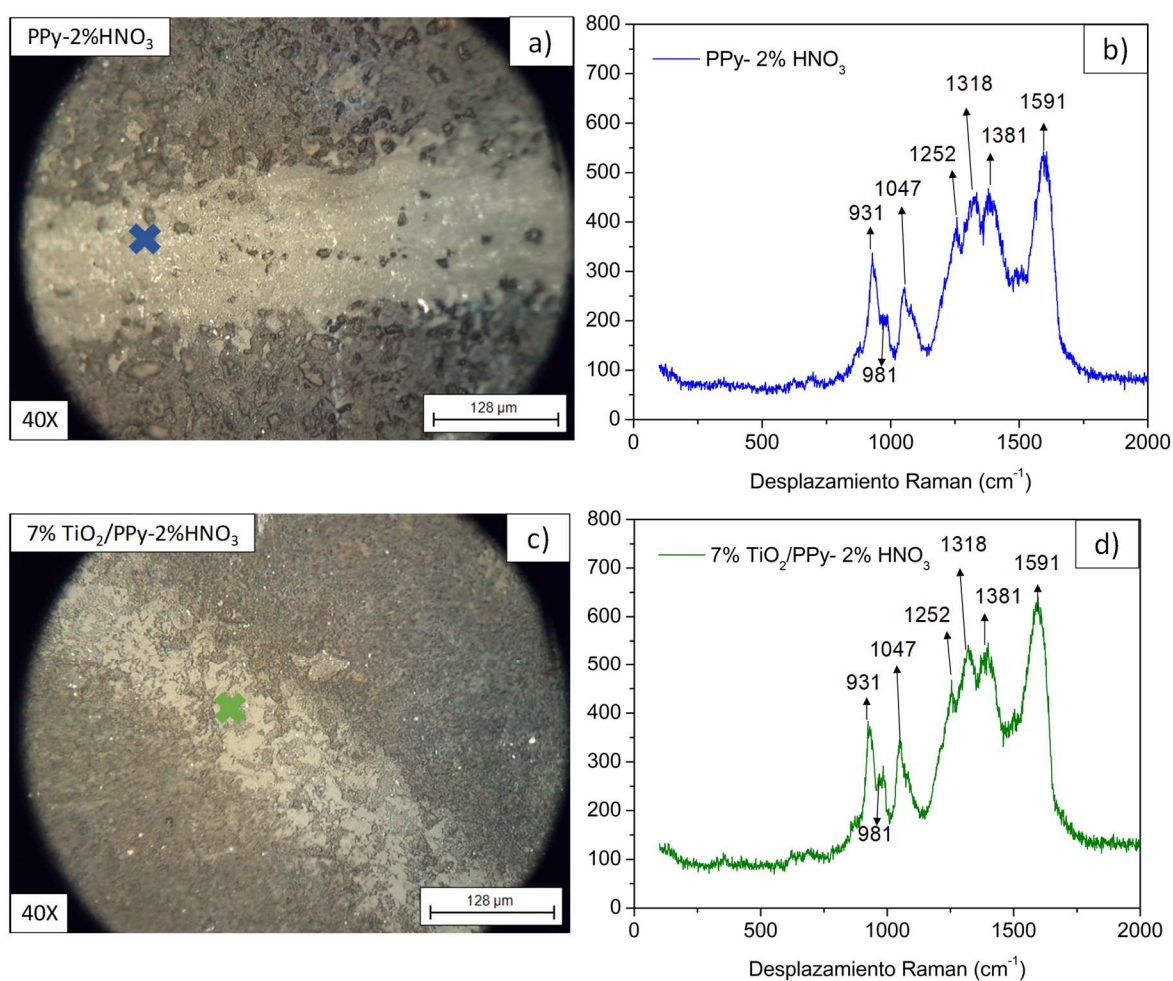
Tabla 8

Coeficiente de fricción y tasa de desgaste del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Inmersión en solución 2% v/v HNO₃ recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂.

Acero AISI-SAE 1020	Coeficiente (μ)	Tasa de desgaste (kg/Nm)
PPy- (600)	0.109	3.80E-09
7%p/p TiO ₂ -PPy-(600)	0.098	1.81E-09
PPy- (2% v/v HNO ₃)	0.090	3.72E-09
7%p/p TiO ₂ -PPy-(2% v/v HNO ₃)	0.088	3.59E-09

El coeficiente disminuye al agregar nanopartículas de TiO₂ sin importar el tratamiento superficial empleado antes de la electrodeposición de los recubrimientos. Así mismo, se observa que la tasa de desgaste también disminuye al disminuir el coeficiente de fricción, lo cual indica que las nanopartículas mejoran las propiedades lubricantes del recubrimiento y la resistencia al desgaste (Chyla et al., 1998). Estos resultados también se pueden asociar con la rugosidad obtenida para los recubrimientos, el cual permitió establecer que, entre menor rugosidad, mayor resistencia al desgaste.

En la Figura 20 se muestran las macrografías obtenidas por microscopía óptica y los respectivos espectros Raman de algunos recubrimientos que fueron estudiados después del ensayo de pin on disk.



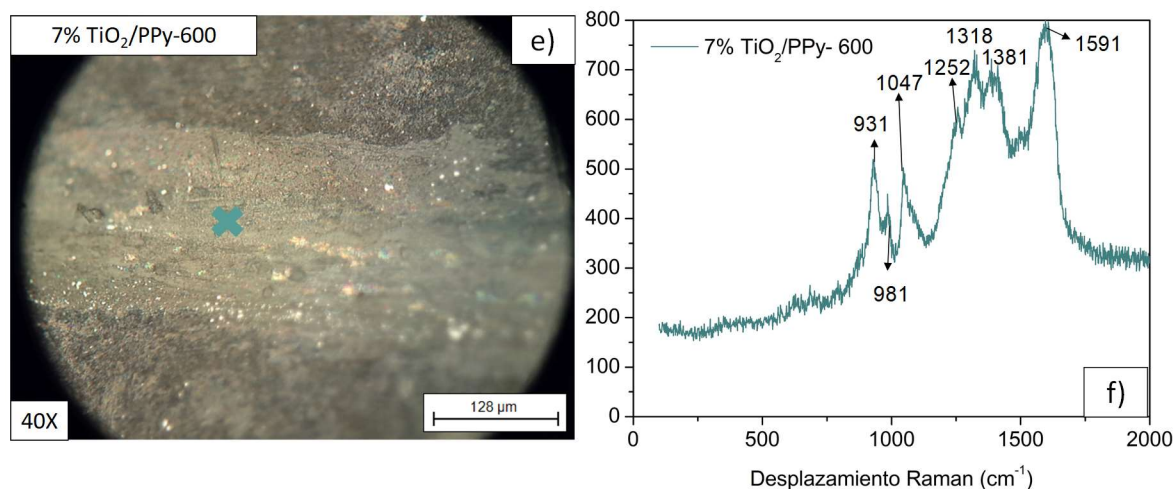


Figura 20. Macrografías y espectros Raman del acero AISI-SAE 1020 recubierto con a-b) PPy-2% HNO₃, c-d) PPy + 7% p/p TiO₂-2% HNO₃ y e-f) PPy + 7% p/p TiO₂-600.

El mecanismo de desgaste al realizar el ensayo está dado principalmente por desgaste adhesivo, el cual es producido por la fricción entre cuerpos sin lubricación, desprendiendo recubrimiento de la superficie, induciendo cambios en la tasa de desgaste con la presión aplicada y la velocidad de deslizamiento (Niu, He, & Li, 2018).

Así mismo, el respectivo análisis mediante espectroscopia Raman, que permite observar las bandas características del PPy, confirmando que el patrón deslizante empleado para las pruebas tribológicas no llegó al sustrato durante la distancia total recorrida. Se puede observar que todos los espectros presentan las bandas características a los modos de vibración del PPy, localizados en 931, 982, 1047, 1252, 1318, 1381 y 1591 cm⁻¹.

Con base en los resultados obtenidos, el acero tratado superficialmente con desbaste hasta lija 600 presentó una superficie con un valor de rugosidad media (Rz) de 3.166 μm, que permitió obtener recubrimientos homogéneos, con morfología globular y presencia de nanopartículas incorporadas en la superficie de forma uniforme y sin formación de precipitados. Así mismo, se

obtuvo recubrimientos de espesor controlado y altamente adherentes. El acero recubierto con PPy presentó alta resistencia a la corrosión, pero en presencia de nanopartículas de TiO₂, su desempeño se vio afectado negativamente. Respecto a la resistencia al desgaste, al agregar nanopartículas de TiO₂ en la matriz polimérica, disminuyó el coeficiente de fricción y aumentó la resistencia al desgaste de los recubrimientos PPy + 7% p/p TiO₂.

7 Electrodeposición de recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ sobre el acero AISI 304: Efecto del tratamiento superficial del acero sobre las propiedades del recubrimiento

En este capítulo se presenta los resultados del estudio del efecto de los tratamientos superficiales aplicados sobre el acero AISI 304 previo a la electrodeposición de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂. Se evaluó el efecto del tratamiento superficial sobre la adherencia del recubrimiento base PPy. Se propuso la formación de una película anódica como capa intermedia para la deposición de los recubrimientos de PPy y PPy/TiO₂.

Se evaluó las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos sobre el acero inoxidable.

7.1 Proceso de anodizado galvanostático sobre el acero AISI 304

En la Figura 21 se presenta la respuesta voltaje-tiempo del acero inoxidable AISI 304 durante el proceso de anodizado en una solución de etilenglicol (C₂H₆O₂), con 0.1 mol dm⁻³ de fluoruro de amonio (NH₄F) y 0.1 mol dm⁻³ de agua (H₂O), a 100 A m⁻² por 900 s a temperatura ambiente.

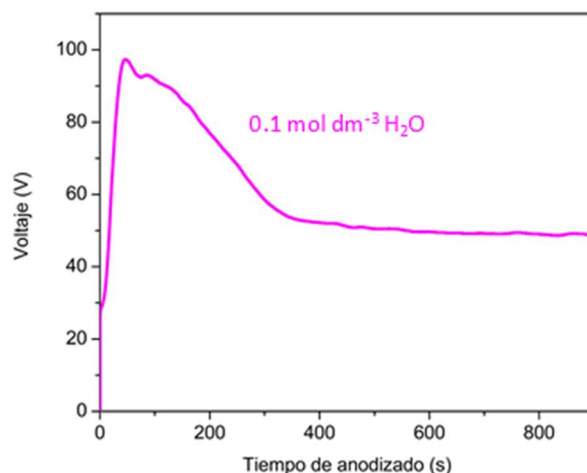


Figura 21. Curva voltaje-tiempo del acero inoxidable AISI 304 durante el proceso de anodizado galvanostático a 100 A m^{-2} en una solución de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ con $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ y $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$.

Al inicio del proceso, se presenta un aumento de voltaje de $\sim 10\text{-}20 \text{ V}$. El voltaje de formación de la capa anódica aumentó a valores máximos entre 90 y 100 V , debido principalmente al comportamiento resistivo de la solución, seguido por una reducción a voltaje estable entre 40 y 50 V cuando se emplea $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2O . Se propone la formación de una película anódica, que pueda usarse como capa intermedia para la síntesis de recubrimientos base PPy, que permita mejorar aún más la adherencia y la protección contra la corrosión del acero inoxidable (Konno et al., 2015).

7.2 Morfología del acero AISI 304 tratado superficialmente

La Figura 22 presenta las micrografías electrónicas de la superficie del acero AISI 304 luego de ser sometido a diversos tratamientos superficiales.

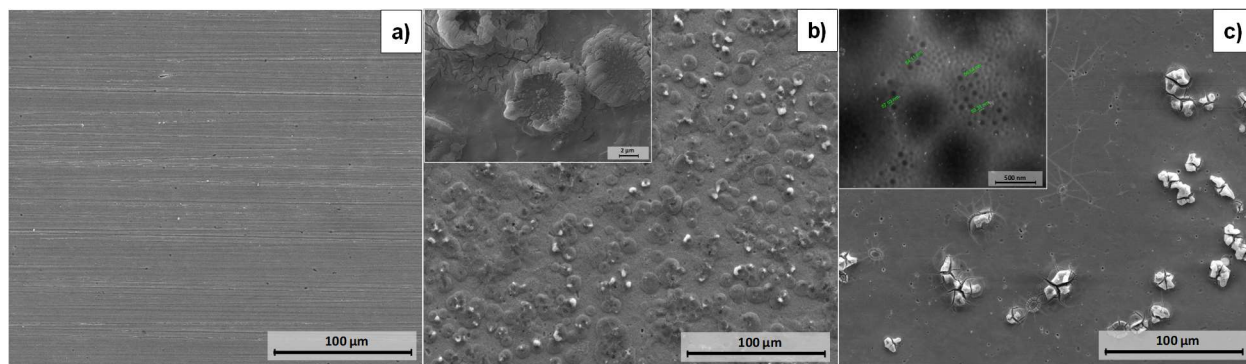


Figura 22. Micrografías SEM del acero AISI 304 tratado superficialmente: a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado, c) Anodizado y tratamiento térmico.

En la Figura 22(a) se presenta la micrografía SEM del acero luego del desbaste hasta lija de carburo de silicio #600, se observa una superficie rugosa con líneas de pulido en una sola dirección, así mismo, con presencia de óxidos en la superficie del acero.

La superficie del acero luego del anodizado se presenta en la Figura 22(b). Se observa una película homogénea con morfología globular, tipo rosetas. La película anódica formada tiene un espesor que varía entre 2 y 3 µm, obtenidos mediante el Positector 6000 y que concuerda con la literatura (Kure et al., 2012).

En la Figura 22(c) se muestra la superficie del acero anodizado y tratado térmicamente. El tratamiento térmico consistió en el calentamiento a 350°C durante 30 min. El tratamiento térmico permitió eliminar casi por completo la morfología globular y se presentó un ataque preferencial en los bordes de grano del acero. El tamaño de poro es bastante pequeño y no fue posible evidenciarlos mediante las micrografías SEM. Los factores que pueden contribuir a esta morfología porosa fina son la baja concentración de agua en la solución de anodizado y posiblemente la baja o nula disolución química de las paredes de los poros durante el anodizado (H. Habazaki, Shahzad, Hiraga, Tsujia, & Y. Aoki., 2015).

Debido a la presencia de especies de fluoruro, las películas anódicas formadas son altamente solubles en agua, sin embargo, después del tratamiento térmico, las películas dejan de serlo. La incorporación de especies de fluoruro en las películas anódicas, obtenidas del electrolito y empleando una concentración muy baja de agua, permite el crecimiento de la película anódica (Kure et al., 2012).

7.3 Electrodeposición de los recubrimientos base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂ sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente

En la Figura 23 se presentan las curvas potenciométricas de la electrodeposición del recubrimiento de PPy con adición de 7% p/p de TiO₂ sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente mediante a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado en etilenglicol y fluoruro de amonio y posterior tratamiento térmico. La deposición de los recubrimientos se realizó mediante síntesis galvanostática, aplicando una corriente constante al electrodo de trabajo de 1,13 mA cm⁻². El tiempo total de electropolimerización fue de 600 s.

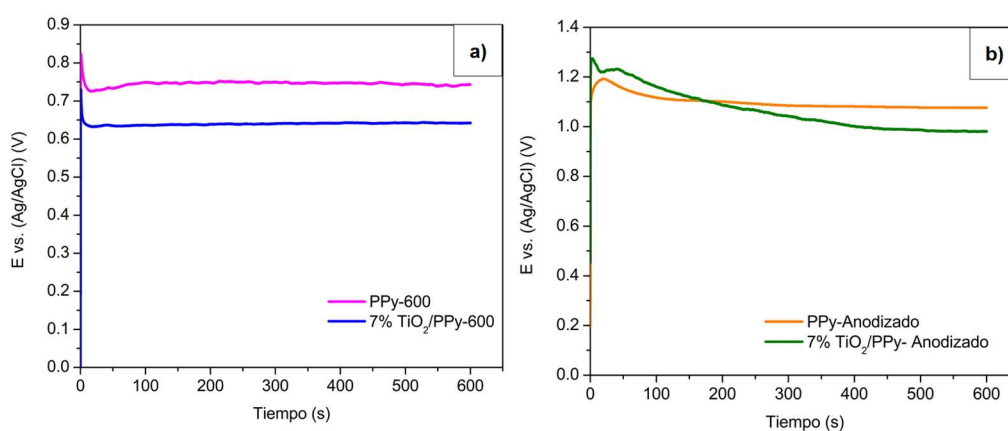


Figura 23. Curvas potenciométricas durante el proceso de electropolimerización del PPy + 7% p/p de TiO₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado + T.T.

Una vez el acero inoxidable fue sumergido en la solución de trabajo, inició la etapa de formación del recubrimiento, aumentando el potencial hacia valores positivos. Este fenómeno ocurrió sin importar el tratamiento superficial. A diferencia del acero al carbono, la deposición del PPy + 7% p/p TiO₂ sobre la superficie del acero inoxidable tratada superficialmente, no presentó un periodo de inducción y, por el contrario, una vez inició el proceso de síntesis, el potencial del acero alcanzó un potencial máximo y estable, lo cual sugiere que se formó espontáneamente una película de óxido sobre el acero, que facilitó la electropolimerización.

Para el caso del acero con desbaste hasta lija #600 (Figura 23 (a)), se alcanzó un potencial máximo de polimerización de aproximadamente 0.8 V Ag/AgCl y se estabilizó hasta un potencial constante de 0.75 V Ag/AgCl. Cuando se adicionaron las nanopartículas, el potencial disminuyó, alcanzando un potencial constante de 0.6 V Ag/AgCl aproximadamente. Cuando se realizó la síntesis de los recubrimientos PPy en presencia de TiO₂ sobre el acero anodizado y tratado térmicamente (Figura 23 (b)), se presentó un aumento de potencial de polimerización, entre 1.2 y 1.3 V Ag/AgCl. Los altos valores de potencial de electropolimerización pueden ser asociados con la alta resistividad eléctrica de la capa de óxido formada (Konno et al., 2015). Cuando se depositó el recubrimiento de PPy, el potencial alcanzó un valor máximo de 1.2 V y se estabilizó en un potencial de 1.1 V. Al depositar la película de PPy en presencia de nanopartículas, el potencial disminuyó considerablemente hasta 0.9 V, lo cual está asociado a que las nanopartículas previenen la sobre- oxidación del polímero y permite la estabilización hacia potenciales menores (P Montoya et al., 2014).

La morfología de los recubrimientos de PPy + 7% p/p TiO₂ electrodepositados sobre el acero AISI 304 después de aplicar cada tratamiento superficial propuesto se puede observar en la Figura 24.

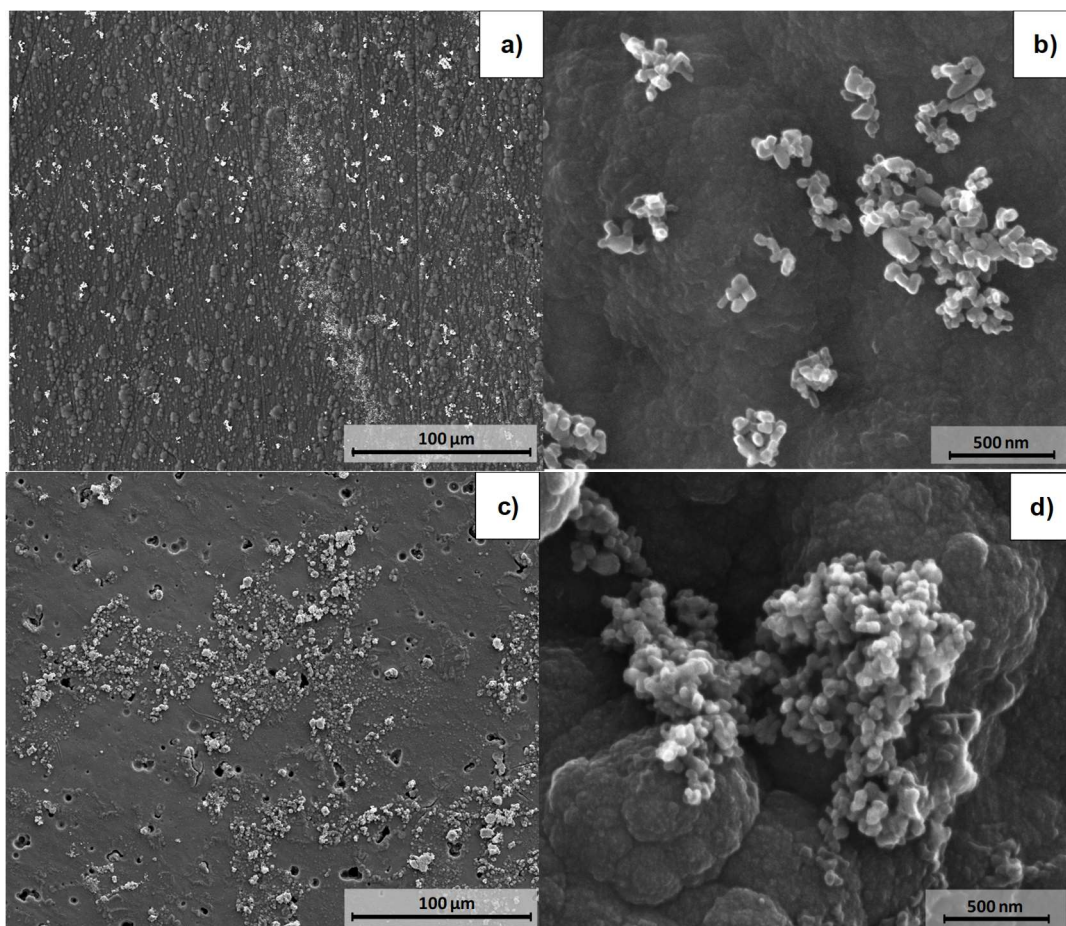


Figura 24. Micrografías SEM del acero AISI 304 recubierto con PPy + 7% p/p de TiO₂ y tratado superficialmente: a) Desbaste hasta lija #600, b) Detalle de (b), c) Anodizado + T.T, d) Detalle de (c).

Se observa que el recubrimiento de PPy + 7% p/p de TiO₂ depositado sobre el acero con desbaste mecánico hasta lija #600 (Figura 24 (a)) presenta una morfología globular y homogénea, con altos depósitos de TiO₂ distribuidos homogéneamente en toda la superficie. Así mismo, el polímero se depositó siguiendo las líneas de pulido, sin índice de porosidad o desprendimiento del recubrimiento (P Montoya et al., 2014).

Por otro lado, el recubrimiento obtenido sobre el acero anodizado, (Figura 24 (c)), presenta una morfología globular, con nanopartículas distribuidas en la superficie y situadas preferencialmente

en las porosidades. Se observa un alto índice de porosidad en la superficie, que podría afectar su comportamiento frente a la corrosión. Por otro lado, la morfología globular, se evidencia en los dos recubrimientos.

En la Tabla 9 se presentan el espesor promedio de los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ electrodepositados sobre el acero AISI 304 tratados superficialmente, medido usando la sonda Positector 6000, así como el espesor teórico calculado a partir de la ley de Faraday.

Tabla 9

Espesor promedio de los recubrimientos base PPy + 7% p/p de TiO₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente.

Tratamiento superficial	Recubrimiento	d _{prom} [μm] Positector	Desviación estándar	d _n [μm] Faraday
Desbaste hasta lija #600	PPy	3.4	0.55	1.57
	7%p/p TiO ₂ /PPy	3.4	1.14	1.57
Anodizado + T.T	PPy	5.2	0.84	1.57
	7%p/p TiO ₂ /PPy	5	0.71	1.57

Los recubrimientos de PPy + 7% p/p de TiO₂ depositado sobre el acero tratado superficialmente presentan un espesor que varía entre 3.4 y 5.2 μm. Los recubrimientos obtenidos sobre el acero anodizado presentaron mayor espesor, posiblemente porque también cuenta el espesor de la capa anódica que es de alrededor de 1.5 a 2 μm.

Por otra parte, el espesor calculado mediante la ley de Faraday para todos los recubrimientos obtenidos sobre el acero inoxidable tratado superficialmente fue de 1.57 μm, sin embargo, en la curva potenciométrica del recubrimiento base PPy + 7% p/p de TiO₂ depositado sobre el acero anodizado (Figura 23 (b)), se observa que el potencial disminuye progresivamente, por lo que la carga no es constante y el espesor teórico mediante la ley de Faraday podría variar.

7.4 Evaluación de la rugosidad superficial de los sustratos sobre la adherencia del recubrimiento base PPy con adición de nanopartículas de TiO₂

En la Figura 25 se presenta las imágenes obtenidas mediante microscopía confocal de las superficies de las muestras del acero AISI 304 tratadas superficialmente con y sin la electrodeposición del recubrimiento base PPy + 7% p/p de TiO₂.

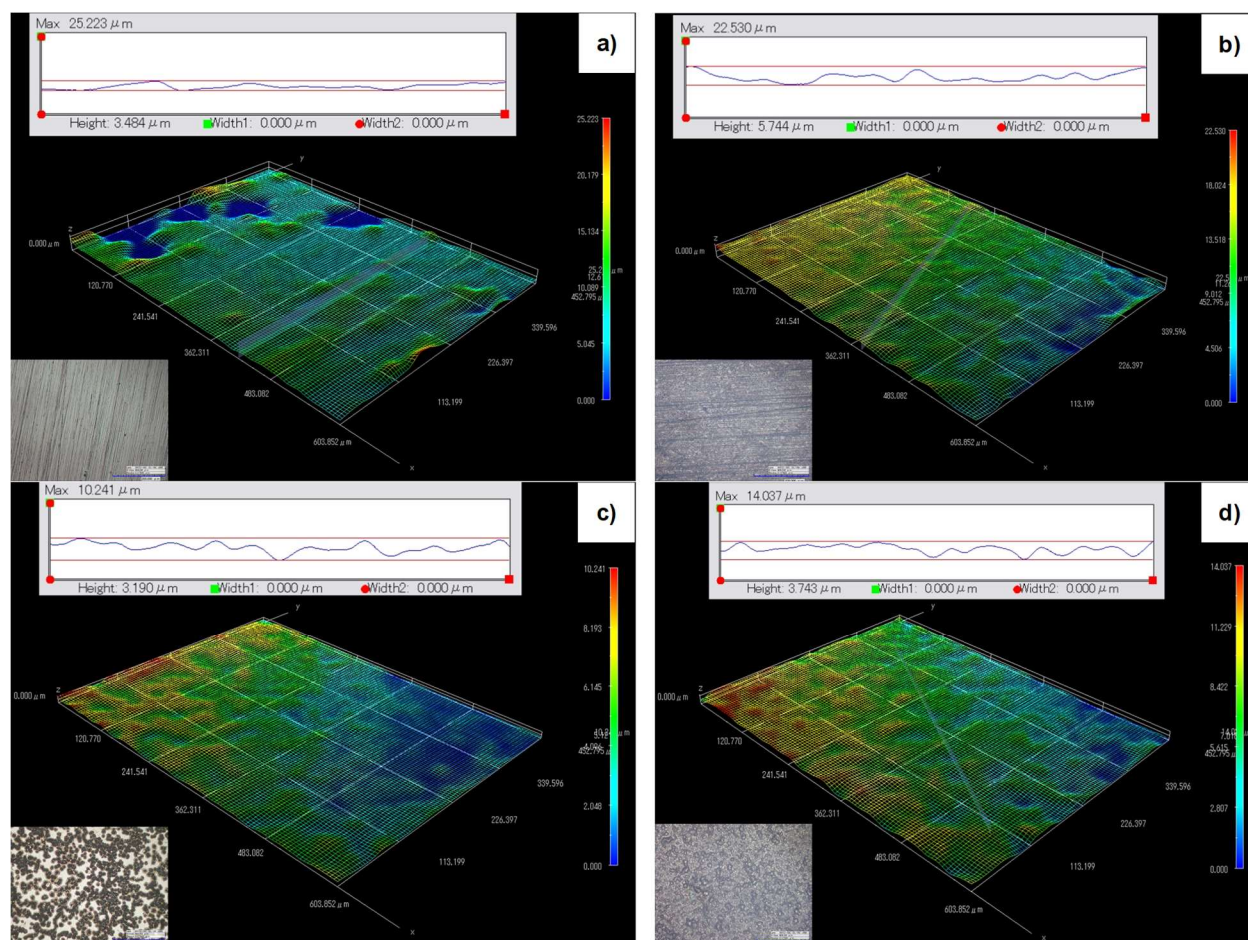


Figura 25. Imágenes de microscopía confocal (3D) del acero AISI 304 tratado superficialmente sin recubrimiento a) Desbaste hasta lija #600, c). Anodizado + T.T. Y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂, b) Desbaste hasta lija #600, d). Anodizado + T.T.

Una vez se deposita el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600, se observa una disminución en el valor de rugosidad y mayor cubrimiento de la superficie. Sin embargo, cuando se deposita el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero anodizado y tratado térmicamente, la rugosidad aumenta, debido a que el recubrimiento polimérico alteró la morfología obtenida de la película anódica y cubrió por completo la superficie.

En la Tabla 10 se presenta la rugosidad obtenida mediante microscopia confocal y la rugosidad media calculada, teniendo en cuenta la norma Din 4768 para el acero AISI 304.

Tabla 10

Medidas de rugosidad obtenida mediante microscopia confocal y rugosidad media mediante la norma Din 4768 del acero AISI 304 tratado superficialmente sin y con el recubrimiento base PPy + 7% p/p TiO₂.

Condición superficial	Rugosidad [μm] Confocal	Rugosidad media [μm] Norma Din 4768	Desviación estándar
Desbaste hasta lija #600	3.484	2.188	0.833
7%p/p TiO ₂ /PPy	5.744	3.874	0.979
Anodizado + T.T	3.190	1.968	0.391
7%p/p TiO ₂ /PPy	3.743	2.520	0.701

Para cada acero tratado superficialmente, se muestra una rugosidad media con valores entre 1.9 y 2.5 μm . La muestra con desbaste hasta lija #600 presenta una rugosidad media de $R_z = 2.188 \mu\text{m}$ y la muestra anodizada y tratada térmicamente presenta una rugosidad media de $R_z = 1.968 \mu\text{m}$.

Después de obtener los recubrimientos de PPy con adición de TiO₂ sobre cada muestra tratada superficialmente, la rugosidad media aumenta levemente, sin embargo, en las Figuras 25 (b) y (d)

se observa un aumento en la heterogeneidad superficial del recubrimiento, asociado con el comportamiento del polímero al ser depositado electroquímicamente sobre el acero inoxidable.

El recubrimiento obtenido sobre la muestra tratada superficialmente mediante un desbaste hasta lija #600 muestra una rugosidad media de $R_z = 3.874 \mu\text{m}$ (Figura 25 (b)) y el recubrimiento depositado sobre la muestra anodizada y tratada térmicamente muestra una rugosidad media de $R_z = 3.874 \mu\text{m}$ (Figura 25 (d)). La variación en la rugosidad coincide con los resultados obtenidos mediante las micrografías SEM (Figura 23). Aunque la técnica más adecuada para analizar la topografía y evaluar la rugosidad es mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), se pudo obtener una medida aproximada mediante microscopía confocal.

En la Figura 26 se presentan los resultados del ensayo de adhesión de los recubrimientos de PPy + 7%p/p TiO₂ medidos mediante la prueba de cinta, de acuerdo con la norma ASTM D3359, método B.

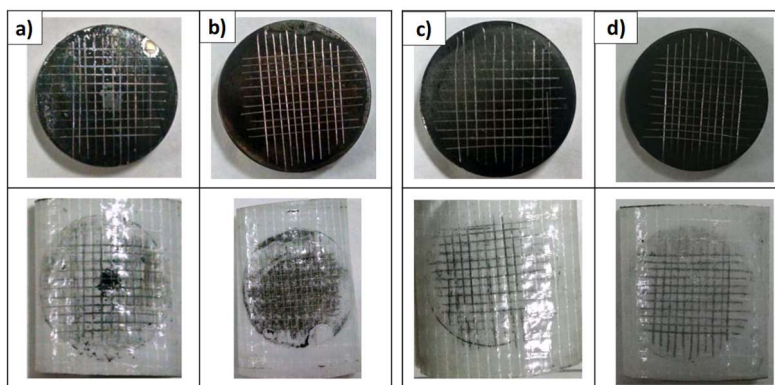


Figura 26. Imágenes de las muestras luego de la prueba de cinta para evaluación de adherencia de los recubrimientos sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente, según norma ASTM D3359, Método B. Recubrimientos base PPy a) Desbaste hasta lija #600, b) Anodizado + T.T. Recubrimientos base PPy + 7% p/p TiO₂, c) Desbaste hasta lija #600, d) Anodizado + T.T.

Para los recubrimientos de PPy depositados sobre el acero AISI 304 con desbaste hasta lija #600 se presentó un área desprendida del 5-15% aproximadamente, según la escala 3B, presentando una falla adhesiva. Por otro lado, para el acero anodizado y tratado térmicamente se presentó una remoción considerable del recubrimiento, con un área desprendida mayor del 65%, según la clasificación 0B, presentando una falla cohesiva entre el anodizado y el recubrimiento de PPy. Sin embargo, la adición de 7%p/p de TiO₂, permitió mejorar el comportamiento adhesivo, independientemente del tratamiento superficial empleado. Todos los recubrimientos ensayados son altamente adhesivos, siguiendo la escala 5B, lo que indica un porcentaje de área desprendida del 0% respectivamente.

En la Figura 27 se muestran las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para los recubrimientos de PPy + 7%p/p TiO₂, obtenidos mediante síntesis electroquímica sobre el acero AISI 304. Al igual que para el acero AISI-SAE 1020, la falla que se presenta en todos los recubrimientos es de tipo adhesivo, para cargas menores de 5N (Lc2), lo que indica que el recubrimiento presenta baja resistencia al rayado, sin importar el tratamiento superficial empleado y la presencia de nanopartículas inorgánicas.

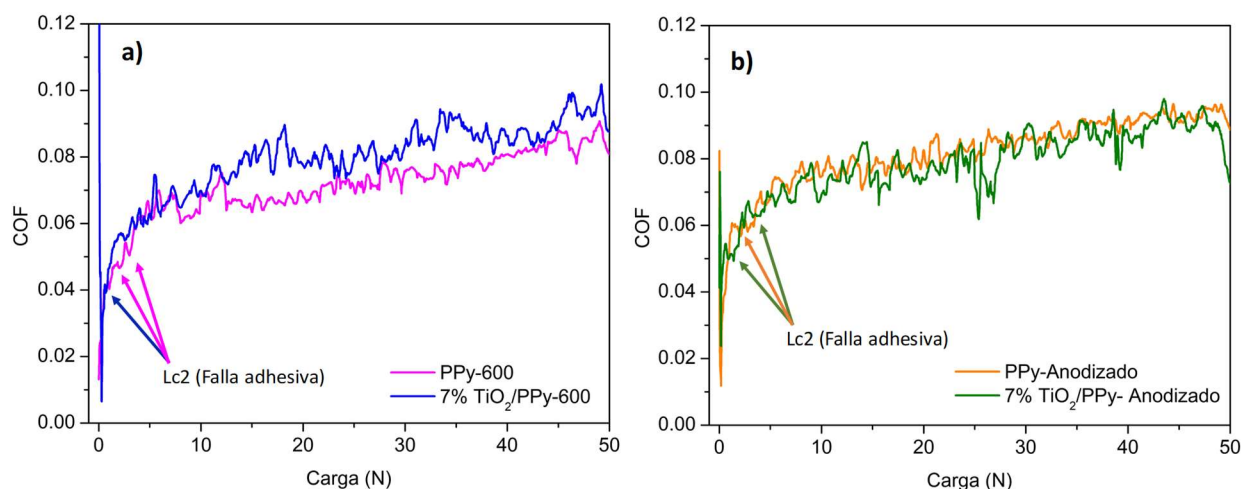


Figura 27. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada según ASTM D7027 de los recubrimientos base PPy, y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T.

En la Figura 28 se muestran las macrografías obtenidas por microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T, después de realizar el ensayo de adherencia mediante scratch test.

Se evidencia un daño por espalación y se presenta falla adhesiva, con cargas menores a 5N aproximadamente.

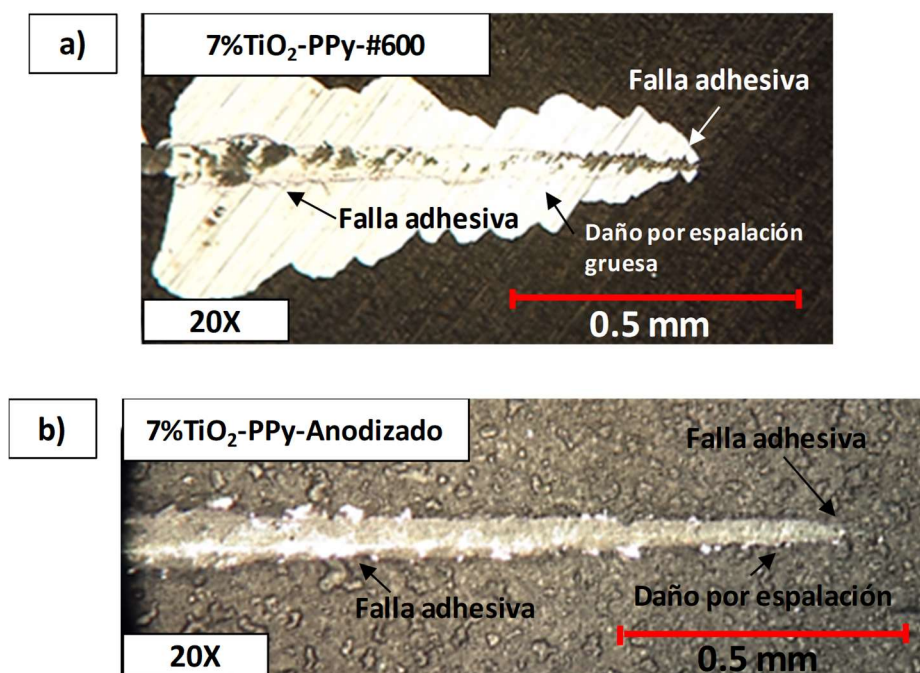


Figura 28. Macrografías de los recubrimientos de PPy, y 7% p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI 304 después del ensayo de adherencia mediante scratch test.

7.5 Evaluación electroquímica del acero AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂.

En la Figura 29 se presentan las curvas de polarización anódica obtenidas para las muestras de acero AISI 304 tratadas superficialmente y las muestras recubiertas con PPy y PPy + 7%p/p TiO₂ después de su inmersión en una solución de 3.5% p/p de NaCl durante 1 h.

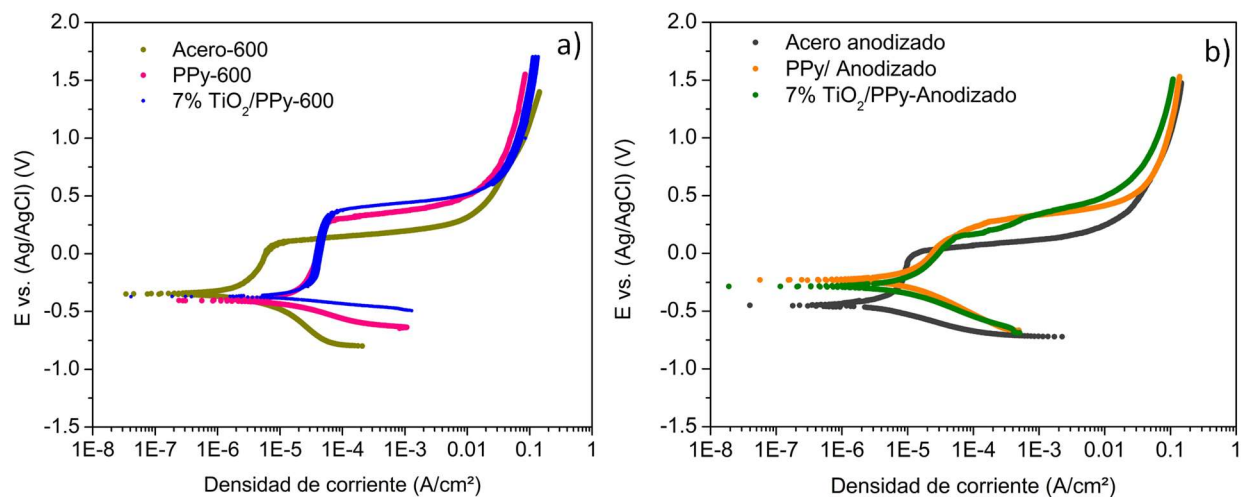


Figura 29. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7% p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T.

Para el acero AISI 304 tratado superficialmente con desbaste mecánico hasta lija #600 (Figura 29 (a)), se observa un potencial de corrosión E_{corr} , de -349.1 mV y una densidad de corriente, i_{corr} , de 0.792 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Una vez depositado el recubrimiento de PPy sobre la superficie, se observa un desplazamiento de la curva, disminuyendo el potencial de corrosión E_{corr} , hasta -403 mV y un aumento de la densidad de corriente de corrosión hasta 5.239 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Así mismo, cuando se adiciona 7% p/p de

nanopartículas de TiO₂, se observa una disminución del potencial de corrosión respecto al acero desnudo, hasta -371.4 mV y un aumento de la densidad de corrosión hasta 7.568 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Por lo anterior, el acero desnudo exhibe una corriente anódica más pequeña en comparación con el acero recubierto, por lo que se puede concluir que el acero desnudo exhibe buena resistencia a la corrosión debido a la presencia de óxidos de cromo presentes en la superficie. Por otro lado, cuando el acero está recubierto, las densidades de corriente aumentan, indicando que la capa pasiva formada naturalmente sobre la superficie del acero se desestabiliza y permite el ataque de especies corrosivas (iones de cloruro y oxígeno disuelto), es decir, que los recubrimientos depositados sobre el acero inoxidable no son suficientes para lograr una pasivación homogénea del acero inoxidable y por el contrario, promueve la corrosión del metal.

Cuando sobre el acero inoxidable se forma una película anódica y se realiza un tratamiento térmico posterior (Figura 29 (b)), se observa un potencial de corrosión E_{corr} , de -422 mV y una densidad de corriente, i_{corr} , de 1.509 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando se deposita el recubrimiento de PPy, ocurre un desplazamiento de la curva, aumentando el potencial de corrosión E_{corr} , hasta -223.4 mV y a su vez, aumenta la densidad de corriente de corrosión hasta 2.621 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando se adiciona 7% p/p TiO₂, se observa una disminución del potencial de corrosión hasta -288.7 mV y un aumento de la densidad de corrosión hasta 2.494 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respecto al acero desnudo y al acero anodizado.

Aunque la película anódica disminuye la velocidad de corrosión, respecto a los recubrimientos de PPy y 7% p/p TiO₂/PPy, no mejora las propiedades anticorrosivas del acero desnudo AISI 304, lo que sugiere que el acero desnudo presenta menor permeabilidad a las especies corrosivas, con relación a los recubrimientos. Así mismo, cuando el metal entra en contacto con un polímero conductor y partículas nanométricas y semiconductoras, aumenta el flujo de electrones del metal a la especie oxidante, aumentando la velocidad de corrosión (Düdükçü & Avci, 2016).

En la Tabla 11 se resume los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI 304, a partir de los tratamientos superficiales propuestos para cada uno.

Tabla 11

Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T y recubierto con PPy y PPy + 7% p/p TiO₂.

Condición	β_c	β_a	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	E_{corr} [mV]	V_{corr} [mpy]
Acero-600	-0.089	0.158	0.792	-349.1	0.244
PPy- (600)	-0.096	0.136	5.239	-403.0	1.613
7%TiO ₂ -PPy-(600)	-0.054	0.140	7.568	-371.4	2.331
Acero- (Anodizado)	-0.129	0.080	1.509	-422.0	0.465
PPy- (Anodizado)	-0.118	0.107	2.621	-223.4	0.807
7%TiO ₂ -PPy-(Anodizado)	-0.096	0.130	2.494	-288.7	0.768

El diagrama de Nyquist del acero AISI 304 tratado superficialmente con desbaste hasta lija #600 y con anodizado y posterior tratamiento térmico y los recubrimientos aplicados, se observa en la Figura 30.

El diagrama de Nyquist obtenido para el metal desnudo a) Desbaste hasta lija #600, presenta una curva característica, el cuál es un semicírculo, cuyo diámetro de las curvas coincide con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), el cual es simulado con un circuito simple (Tüken et al., 2006) y exhibe alta capacitancia, el cual es atribuido a una buena resistencia a la corrosión del acero desnudo, debido a la presencia de óxido de cromo en la superficie. Por otra parte, cuando el acero es recubierto con PPy y PPy + 7%TiO₂, se observa menor resistencia a la transferencia de

carga, lo cual se puede comprobar en los resultados simulados (Apéndice B), lo que sugiere que la capa pasiva formada naturalmente sobre la superficie del acero se desestabiliza (P Montoya et al., 2014).

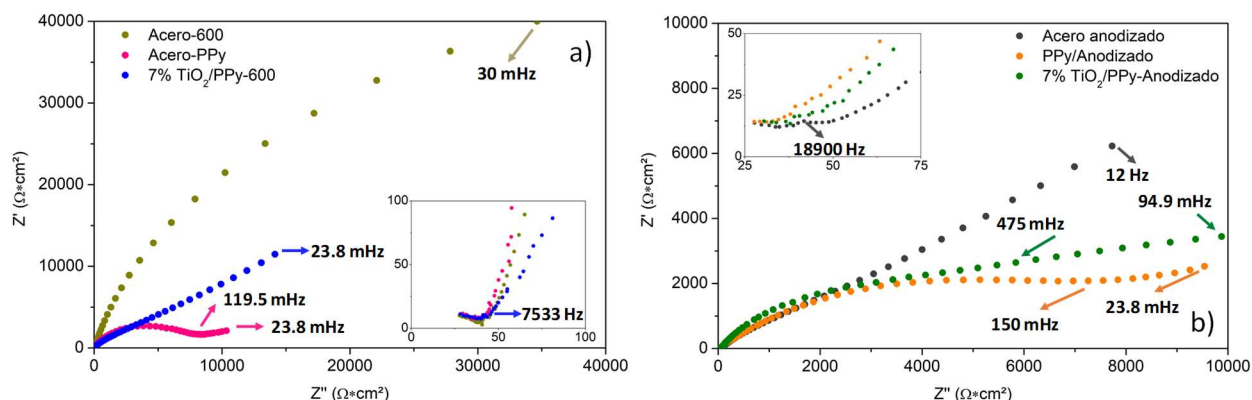


Figura 30. Diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de PPy y PPy + 7% p/p TiO₂ sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T.

Cuando se deposita una capa anódica y posterior tratamiento térmico, la resistencia a la transferencia de carga disminuye en relación con el acero desnudo, desestabilizando también la capa de óxido formada naturalmente sobre el acero, posiblemente a la capa porosa formada que facilita el ingreso de iones Cl⁻ a la superficie. Una vez, se deposita PPy y PPy + 7%TiO₂, disminuye notoriamente la resistencia a la transferencia de carga, debido a que la electrodeposición del polímero sobre la capa anódica formada no es eficiente, obteniendo una superficie muy porosa e irregular, cuyos resultados se observan en las micrografías SEM, Figura 24.

7.6 Evaluación de la resistencia al desgaste del acero AISI 304 con recubrimientos base PPy con nanopartículas de TiO₂

En la Figura 31, se muestra la variación del coeficiente de fricción del acero AISI 304 tratado superficialmente mediante desbaste mecánico hasta lija #600 (Figura 31(a)) y anodizado y posterior tratamiento térmico (Figura 31(b)) cuyas superficies fueron recubiertas con PPy y PPy + 7%p/p TiO₂.

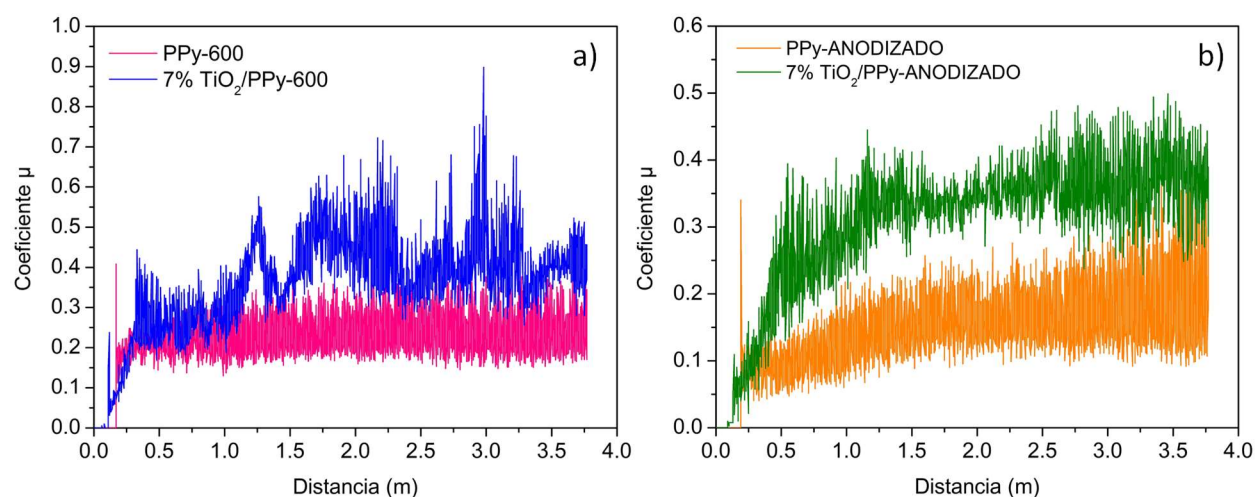


Figura 31. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy.

En la Figura 31 (a), se muestra que el coeficiente de fricción para el recubrimiento de PPy sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente mediante desbaste mecánico hasta lija #600 permanece estable durante la distancia total recorrida, presentando buenas propiedades lubricantes. Al incorporar nanopartículas de TiO₂, se observa una variación del coeficiente pronunciada, lo que indica que el patrón deslizante presenta oscilación entre el recubrimiento y cerca al sustrato. Este

comportamiento posiblemente es debido al aumento de la rugosidad superficial al incorporar nanopartículas al recubrimiento.

Con relación a los recubrimientos de PPy y PPy + 7%p/p TiO₂ sobre el acero AISI 304 anodizado y posterior tratamiento térmico (Figura 31 (b)), se observa que el coeficiente de fricción permanece estable durante la distancia total recorrida, presentando mayor variación en el acero recubierto con 7%p/p de nanopartículas de TiO₂. Se evidencia que el patrón deslizante no llegó al sustrato en ningún recubrimiento sobre el acero anodizado, ya que el coeficiente reportado para el acero inoxidable austenítico es mayor a 0.5 (Majumdar, 2013).

En la Tabla 12 se muestra el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste calculados para los recubrimientos PPy y 7%p/p TiO₂/PPy obtenidos sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente.

Tabla 12

Coeficiente de fricción y tasa de desgaste del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600 y b) Anodizado + T.T recubierto con PPy y PPy + 7%p/p TiO₂.

Acero AISI 304	Coeficiente (μ)	Tasa de desgaste (kg/Nm)
PPy- (600)	0.20	9.10E-09
7%p/p TiO ₂ -PPy-(600)	0.25-0.40	9.88E-09
PPy- (Anodizado)	0.16	7.84E-08
7%p/p TiO ₂ -PPy-(Anodizado)	0.33-0.37	1.36E-08

Para el acero con desbaste hasta lija #600, se observa que el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste es menor para el recubrimiento de PPy. Así mismo, la tasa de desgaste del recubrimiento PPy + 7% p/p TiO₂ es mayor, lo que confirma que, debido a la alta rugosidad superficial de este recubrimiento, las propiedades tribológicas disminuyen, en relación con el recubrimiento de PPy.

Por otro lado, cuando el acero AISI 304 es anodizado y tratado térmicamente, disminuye la tasa de desgaste de los recubrimientos base PPy + 7% p/p TiO₂, lo que permite afirmar que al tratar superficialmente al acero inoxidable mediante anodizado y posterior tratamiento térmico y al adicionar nanopartículas de TiO₂, la resistencia al desgaste aumenta. Estos resultados demostraron que estos recubrimientos pueden ser propuestos en algunas aplicaciones que requieran alta resistencia al desgaste. Sin embargo, el coeficiente de fricción aumenta en presencia de las nanopartículas, posiblemente asociado a la morfología obtenida y una superficie heterogénea.

Después de analizar los resultados obtenidos para el acero AISI 304, al tratarlo superficialmente con desbaste hasta lija #600, fue posible obtener recubrimientos PPy + 7% p/p TiO₂ con morfología globular, homogéneos, de espesor controlado y con nanopartículas incorporadas en la superficie.

Por otro lado, al depositar recubrimientos PPy + 7% p/p TiO₂, sobre la superficie pulida con desbaste mecánico hasta lija 600, disminuyó la resistencia a la corrosión, lo que indica que este tipo de recubrimientos no pueden ser empleados sobre el acero inoxidable para mejorar las propiedades anticorrosivas o que se requiere mayor estudio de las condiciones de síntesis para mejorar la resistencia a la corrosión sobre el acero inoxidable. Con relación a las propiedades tribológicas, al depositar este tipo de recubrimiento sobre el acero inoxidable AISI 304, tratado superficialmente mediante anodizado y la presencia de nanopartículas de TiO₂, es posible mejorar la resistencia al desgaste del acero, sin embargo, el coeficiente de fricción es mayor, posiblemente asociado a la heterogeneidad de los recubrimientos obtenidos. Por lo anterior, es posible que este tipo de materiales puedan ser usados en diversas aplicaciones que requieran buenas propiedades tribológicas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los dos aceros estudiados, se concluye que las condiciones de síntesis son de gran importancia para obtener recubrimientos altamente adherentes,

resistentes a la corrosión y al desgaste. Así mismo, el tratamiento superficial influye directamente en la morfología y la calidad de los recubrimientos. La síntesis electroquímica del PPy mediante deposición galvanostática, es más eficiente sobre el acero AISI-SAE 1020, ya que permite obtener recubrimientos adherentes, resistentes a la corrosión y con buenas propiedades tribológicas.

Es de gran importancia estudiar el mecanismo de interacción de las nanopartículas y su efecto sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos base PPy, que permita aumentar su carácter protector y pueda ser empleado como un recubrimiento durable a través del tiempo.

8 Conclusiones

La electrodeposición de PPy mediante síntesis galvanostática, demuestra ser un método eficiente, de fácil empleo para la obtención de recubrimientos de PPy con adición de TiO₂. La corriente aplicada, el tiempo de deposición y la concentración de nanopartículas, influyeron en la calidad de los recubrimientos obtenidos, afectando significativamente en la adherencia de estos. Por lo anterior, un control adecuado de las condiciones de síntesis permitió obtener recubrimientos uniformes, con morfología controladas y altamente adherentes.

Mediante los espectros obtenidos por espectroscopía Raman, fue posible evaluar las bandas características a los modos de vibración de la película de PPy compuesta de TiO₂. En este sentido, se caracterizó el comportamiento estructural de las cadenas de PPy en su estado oxidado con presencia de estructuras polarónicas y bipolarónicas y se concluye que las condiciones de síntesis y la concentración de las nanopartículas empleada mejora la relación de intensidad de las bandas, pero no altera la naturaleza del polímero.

El uso de los tratamientos superficiales aplicados sobre los sustratos metálicos antes de la electrodeposición influye directamente sobre la adherencia de los recubrimientos y el espesor obtenido. Así mismo, modifica la rugosidad media y la homogeneidad de los recubrimientos de PPy y TiO₂/PPy obtenidos, conservando la morfología típica del PPy, tipo globular.

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos obtenidos mejoran notablemente con la adición de nanopartículas de TiO₂ en la matriz polimérica, observando una disminución del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. La adición de nanopartículas permitió mejorar la resistencia al desgaste y aumentar las propiedades lubricantes del recubrimiento.

Los recubrimientos de PPy mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con desbaste hasta lija #600 y con 2%v/v HNO₃, reduciendo la densidad

de corriente de corrosión y aumentando la resistencia a la transferencia de carga. La adición de nanopartículas de TiO₂ afecta considerablemente el carácter protector de los recubrimientos de PPy, aumentando la densidad de corriente de corrosión, asociado posiblemente al carácter semiconductor.

La protección contra la corrosión de los recubrimientos de PPy y 7%p/p TiO₂/PPy depositados sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con desbaste hasta lija #600 y con anodizado y tratamiento térmico, disminuye considerablemente, en relación con el acero desnudo, desestabilizando la capa pasiva formada naturalmente sobre la superficie del acero inoxidable. En este sentido, es necesario optimizar las variables empleadas para realizar el proceso de anodizado que permita obtener películas intermedias para la formación de recubrimientos base PPy con buena adhesión.

9 Recomendaciones

Estudiar con mayor detalle el efecto de las nanopartículas de TiO₂ sobre la morfología y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de PPy.

Realizar un estudio de los parámetros de síntesis y el mecanismo de protección de los recubrimientos de PPy/TiO₂ depositados sobre el acero inoxidable AISI 304.

Evaluar el efecto de los tratamientos superficiales sobre los parámetros de electrodeposición de los recubrimientos de PPy/TiO₂, que permita mejorar la resistencia a la corrosión.

Analizar la rugosidad de los aceros tratados superficialmente sin y con recubrimiento de PPy/TiO₂, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para obtener una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

Optimizar las variables empleadas para realizar el proceso de anodizado, que permita obtener capas anódicas porosas con una estructura definida y que sirvan como capas intermedias para la formación de recubrimientos base PPy.

Referencias bibliográficas

- Aktas, B., Balak, V., & Carboga, C. (2017). Dry sliding wear behavior of boron-doped AISI 1020 steels. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 455–457. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.455>
- Alam, M. A., Samad, U. A., Sherif, E. S. M., Alothman, O., Seikh, A. H., & Al-Zahrani, S. M. (2017). Effects of minor additions of polypyrrole on the thermal, mechanical and electrochemical properties of epoxy-2pack coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(1), 74–89. <https://doi.org/10.20964/2017.01.01>
- Arenas, M. A., Bajos, L. G., de Damborenea, J. J., & Ocón, P. (2008). Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy. *Progress in Organic Coatings*, 62(1), 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.019>
- Armelin, E., Pla, R., Liesa, F., Ramis, X., & Alema, C. (2008). Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion Science*, 50, 721–728. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.006>
- ASTM D3359-17. (2017). Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/D3359-17>.
- ASTM D7027-13. (2013). Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/D7027-13.2>
- ASTM D7091-13. (2013). Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic , Nonconductive Coatings Applied to Non- Ferrous Metals. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/D7091-13.minimum>

- ASTM E3-11. (2017). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/E0003-11R17>
- ASTM E407-07. (2017). Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/E0407-07R15E01.2>
- ASTM G99-17. (2017). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/G0099-17>. Copyright
- Ates, M., & Topkaya, E. (2015). Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO₂, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties. *Progress in Organic Coatings*, 82, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.01.014>
- Baldissera, A. F., & Ferreira, C. A. (2012). Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. *Progress in Organic Coatings*, 75(3), 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.05.004>
- Beck, F., & Dahlhaus, M. (1992). Anodic codeposition of polypyrrole dispersed TiO₂. *Electrochim. Acta*, 3(7), 1265–1272. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85066-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85066-T)
- Beck, F., & Michaelis, R. (1992). Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron. *Journal of Coatings Technology*, 64, 59–67.
- Beck, F., Michaelis, R., Schlöten, F., & Zinger, B. (1994). Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid. *Electrochimica Acta*, 39(2), 229–234. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80058-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80058-8)
- Brânzoi, V., Golgovici, F., & Brânzoi, F. (2008). Electronically conductive polymers type polypyrrole and polyaniline obtained by electropolymerization onto aluminium substrate. *Revue Roumaine de Chimie*, 53(7), 553–561.

- Bukowska, J.; Jackowska, K. (1990). In situ Raman studies of polypyrrole and polythiophene films on Pt electrodes. *Synthetic Metals*, 35, 143–150. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779\(90\)90037-L](https://doi.org/10.1016/0379-6779(90)90037-L)
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiya, S., & Lacaze, P. C. (1998). Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. *Synthetic Metals*, 93, 133–142. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)04099-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)04099-X)
- Chyla, A. T., Ryley, S., Walton, D. J., Liu, X., & Chetwynd, D. G. (1998). Effect of dopant counter-anion on tribological properties of polypyrrole. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 8(2), 87–91. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0712\(199803/04\)8:2<87::AID-AMO334>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0712(199803/04)8:2<87::AID-AMO334>3.0.CO;2-3)
- DeBerry, D. . (1985). Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc.*, 132(5), 1022–1026. [https://doi.org/doi:10.1149/1.2114008](https://doi.org/10.1149/1.2114008)
- Deivanayagi, S., Ponnuswamy, V., Mariappan, R., & Jayamurugan, P. (2013). Synthesis and characterization of polypyrrole / TiO₂ composites by chemical oxidative method. *Optik*, 124, 1089–1091. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.02.029>
- Deshpande, P. P., Jadhav, N., Gelling, V., & Sazou, D. (2014). Conducting polymers for corrosion protection. A review. *Journal Coating Technology Res.*, 11, 473–494. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9586-7>
- Düdükçü, M., & Avcı, G. (2016). Electrochemical synthesis and corrosion inhibition performance of poly-5-aminoindole on stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, 97, 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.024>
- Elhalawany, N., Mossad, M. A., & Zahran, M. K. (2014). Novel water based coatings containing

- some conducting polymers nanoparticles (CPNs) as corrosion inhibitors. *Progress in Organic Coatings*, 77(3), 725–732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.017>
- ElNahrawy, A. M., Haroun, A. A., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A. H., & Kamel, S. (2017). Conducting cellulose/TiO₂ composites by in situ polymerization of pyrrole. *Carbohydrate Polymers*, 168, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.066>
- Fang, J., Xu, K., Zhu, L., Zhou, Z., & Tang, H. (2007). A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. *Corrosion Science*, 49, 4232–4242. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.05.017>
- Fedrizzi, L. (2011). Self-healing properties of new surface treatments. In *European Federation of Corrosion Series* (Wakefield, p. 307). UK: CRC Press.
- Ferreira, C. ., Aeiyaach, S., Aaron, J. J., & Diderot, D. (1996). Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta*, 41(1), 1801–1809. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00498-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00498-X)
- Ferreira, C. A., Aeiyaach, S., Aaron, J. J., & Lacaze, P. C. (1996). Electrosynthesis of strongly adherent PPy coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta*, 41, 1801–1809.
- Ferreira, C. A., Domenech, S. C., & Lacaze, P. C. (2001). Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 49–56. <https://doi.org/10.1023/A:1004149421649>
- González, M. B., & Saidman, S. B. (2011). Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention. *Corrosion Science*, 53(1), 276–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.021>
- Grari, O., Taouil, A. E., Dhouibi, L., Buron, C. C., & Lallemand, F. (2015). Multilayered

- polypyrrole – SiO₂ composite coatings for functionalization of stainless steel: Characterization and corrosion protection behavior. *Progress in Organic Coatings*, 88, 48–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.019>
- Grgur, B. N., Živković, P., & Gvozdenović, M. M. (2006). Kinetics of the mild steel corrosion protection by polypyrrole-oxalate coating in sulfuric acid solution. *Progress in Organic Coatings*, 56(2–3), 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.05.013>
- Habazaki, H., Konno, Y., Aoki, Y., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010). Galvanostatic growth of nanoporous anodic films on iron in ammonium fluoride - ethylene glycol electrolytes with different water contents. *J. Phys. Chem*, 114, 18853–18859. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp1078136>
- Habazaki, H., Shahzad, K., Hiraga, T., Tsujia, E., & Y. Aoki. (2015). Formation of Self-Organized Porous Anodic Films on Iron and Stainless Steels. *Electrochemical Society*, 69(2), 211–223. <https://doi.org/10.1149/06902.0211ecst>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, 46, 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hasanov, R., & Bilgic, S. (2009). Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution. *Progress in Organic Coatings*, 64, 435–445. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.004>
- Hermas, A. A., Al-Juaid, S. S., Al-Thabaiti, S. A., Qusti, A. H., & Abdel Salam, M. (2012). In situ electropolymerization of conducting polypyrrole/carbon nanotubes composites on stainless steel: Role of carbon nanotubes types. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.07.006>
- Hughes, A. E., Cole, I. S., Muster, T. H., & Varley, R. J. (2010). Designing green, self-healing

- coatings for metal protection. *NPG Asia Mater*, 2, 143–151.
<https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.136>
- J. Reut, A. O. & K. I. (1999). Corrosion behavior of polypyrrole coated mild steel. *Synthetic Metals*, 102, 1392–1393. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01036-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01036-4)
- Jadhav, N., & Gelling, V. (2014). Titanium dioxide / conducting polymers composite pigments for corrosion protection of cold rolled steel. *J. Coat. Technol. Res.*, 12(1), 137–152.
<https://doi.org/10.1007/s11998-014-9613-8>
- Jaouhari, A. El, Asbahani, A. El, Bouabdallaoui, M., Aouzal, Z., Filotás, D., Bazzaoui, E. A., ... Hartmann, D. (2017). Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole. *Synthetic Metals*, 226, 15–24.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.008>
- Koene, L., Hamer, W. J., & De Wit, J. H. W. (2006). Electrochemical behaviour of poly(pyrrole) coatings on steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(5), 545–556.
<https://doi.org/10.1007/s10800-005-9104-9>
- Kohl, M., Stejskal, J., Kalendová, A., & Vesel, D. (2014). Effect of surface treatment of pigment particles with polypyrrole and polyaniline phosphate on their corrosion inhibiting properties in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1465–1483.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.012>
- Konno, Y., Tsuji, E., Aoki, Y., Ohtsuka, T., & Habazaki, H. (2015). Corrosion protection of iron using porous anodic oxide/conducting polymer composite coatings. *Faraday Discussions*, 180, 479–493. <https://doi.org/10.1039/c4fd00232f>
- Kure, K., Konno, Y., Tsuji, E., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Habazaki, H. (2012). Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel. *Electrochemistry*

Communications, 21, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.05.003>

- Ladan, M., Jeffrey, W., Newaz, S., & Abdul, F. (2017). Corrosion protection of AISI 1018 steel using Co-doped TiO₂/polypyrrole nanocomposites in 3.5% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 192, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.085>
- Lei, Y., Sheng, N., Hyono, A., Ueda, M., & Ohtsuka, T. (2014). Influence of pH on the synthesis and properties of polypyrrole on copper from phytic acid solution for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 77, 774–784. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.002>
- Lenz, D. M., Delamar, M., & Ferreira, C. A. (2003). Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 35–44. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01272-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01272-X)
- Liu, Y. C., Hwang, B. J., Jian, W. J., & Santhanam, R. (2000). In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: Studies on the doping-undoping of polypyrrole film. *Thin Solid Films*, 374(1), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01061-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01061-0)
- Mahmoudian, M. R., Alias, Y., Basirun, W. J., & Ebadi, M. (2013). Effects of different polypyrrole/TiO₂ nanocomposite morphologies in polyvinyl butyral coatings for preventing the corrosion of mild steel. *Applied Surface Science*, 268, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.082>
- Mahmoudian, M. R., Basirun, W. J., & Alias, Y. (2011). Synthesis and characterization of poly (N-methylpyrrole)/TiO₂ composites on steel. *Applied Surface Science*, 257, 3702–3708. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.111>
- Mahmoudian, M. R., Basirun, W. J., Alias, Y., & Ebadi, M. (2011). Synthesis and characterization of polypyrrole / Sn-doped TiO₂ nanocomposites (NCs) as a protective pigment. *Applied*

- Surface Science*, 257, 8317–8325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.075>
- Majumdar, J. D. (2013). Mechanical and electro-chemical properties of laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC+Ni+NiCr. *Physics Procedia*, 41(October), 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.03.086>
- Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D., & Reischmann, T. (2008). Rutile chemistry and thermometry as provenance indicator: An example from Chios Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 203(1–2), 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.11.004>
- Michalik, A. (2009). *Conductive polymers for corrosion protection : a critical investigation*. Ruhr-Bochum. Retrieved from <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/MichalikAdam/diss.pdf>
- Mihranyan, A., Nyholm, L., Bennett, A. E. G., & Strømme, M. (2008). A Novel High Specific Surface Area Conducting Paper Material Composed of Polypyrrole and Cladophora Cellulose. *J. Phys. Chem*, 112, 12249–12255. <https://doi.org/10.1021/jp805123w>
- Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>
- Montoya, P., Jaramillo, F., Calderón, J., Torresi, S. I. C. De, & Torresi, R. M. (2010). Evidence of redox interactions between polypyrrole and Fe₃O₄ in polypyrrole – Fe₃O₄ composite films. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6116–6122. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.042>
- Montoya, P., Marín, T., Calderón, J. A., & Jaramillo, F. (2005). Electrodeposition of Polypyrrole Films : Influence of Fe₃O₄ Nanoparticles and Platinum Co-Deposition. In *Aspects on Fundamentals and Applications of Conducting Polymers* (pp. 137–158). <https://doi.org/10.1016/j.urolonc.2015.05.032>

- Montoya, P., Martins, C. R., Melo, H. G. De, Aoki, I. V, Jaramillo, F., & Calderón, J. A. (2014). Synthesis of polypyrrole-magnetite / silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties. *Electrochimica Acta*, 124, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.105>
- Nautiyal, A., Qiao, M., Cook, J. E., Zhang, X., & Huang, T. S. (2018). High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. *Applied Surface Science*, 427, 922–930. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.093>
- Niu, F., He, R., & Li, J. (2018). The influence of polypyrrole coatings on the mechanical and friction and wear properties of bamboo fiber filled PA6 composites. *Surface and Interface Analysis*, 50(1), 111–116. <https://doi.org/10.1002/sia.6345>
- Ocón, P., Cristobal, A. B., Herrasti, P., & Fatas, E. (2005). Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. *Corrosion Science*, 47(3 SPEC. ISS.), 649–662. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.005>
- Ohtsuka, T. (2012). Corrosion protection of steels by conducting polymers. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012, 1–7. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2012/915090>
- Palraj, S., Maruthan, K., & Muthukrishnan, S. (2011). Evaluation of PPy-TiO₂ composite coatings for corrosion protection of mild steel . In *Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology* (pp. 50–52). <https://doi.org/10.1109/ICONSET.2011.6167909>
- Popoola, A., Olorunniwo, O. E., & Ige, O. O. (2014). Corrosion Resistance Through the Application of Anti-Corrosion Coatings. *Developments in Corrosion Protection*, 2(12), 241–270. <https://doi.org/10.5772/57420>
- Porto, S. P. S., Fleury, P. A., & Damen, T. C. (1967). Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂,

- and MnF₂. *Phys. Rev.*, 154(1950), 522–526. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.522>
- Qi, K., Qiu, Y., Chen, Z., & Guo, X. (2015). Corrosion of conductive polypyrrole : Galvanic interactions between polypyrrole and metal substrates. *Corrosion Science*, 91, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.025>
- Radhakrishnan, S., Siju, C. R., Mahanta, D., Patil, S., & Madras, G. (2009). Conducting polyaniline – nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochimica Acta*, 54, 1249–1254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.069>
- Ren, Y. J., & Zeng, C. L. (2008). Effect of conducting composite polypyrrole / polyaniline coatings on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 182, 524–530. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.056>
- Rohwerder, M., & Michalik, A. (2007). Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success? *Electrochimica Acta*, 53 (3 SPEC. ISS.), 1301–1314. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.026>
- Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., & Sabourand, G. (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 283–293. <https://doi.org/10.1039/a807124a>
- Santos, M. J. L., Brolo, A. G., & Girotto, E. M. (2007). Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, 52(20), 6141–6145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.070>
- Sathiyarayanan, S., Azim, S. S., & Venkatachari, G. (2007). Corrosion protection of magnesium ZM 21 alloy with polyaniline–TiO₂ composite containing coatings. *Progress in Organic Coatings*, 59, 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.04.004>

- Sazou, P. P. D. & D. (2016). *Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers* (Primera Ed). New York: Group, Taylor & Francis.
- Silva, J. E. P., Torresi, S. I. C., & Torresi, R. M. (2005). Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: The role played by counter-ions. *Corrosion Science*, 47, 811–822. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.014>
- Sitaram, S. P., Stoffer, J. O., & O’Keefe, T. J. (1997). Application of conducting polymers in corrosion protection. *Journal of Coatings Technology*, 69(3), 65–69. <https://doi.org/10.1007/BF02696146>
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. (M.-H. intermanericana. Editores., Ed.) (Cuarta Ed.). México D.F.: Editores., McGraw-Hill interamericana.
- Spinks, G. M., Dominis, A. J., Wallace, G. G., & Tallman, D. E. (2002). Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals. *Solid State Electrochem*, 6(2), 85–100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s100080100211>
- Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2009a). Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys : Part I: Synthesis and spectroscopic Part I: Synthesis and spectroscopic characterization. *Progress in Organic Coatings*, 66, 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.004>
- Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2009b). Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys . Part II . Corrosion performance in neutral NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 66, 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.008>
- Tüken, T., Yazici, B., & Erbil, M. (2006). The corrosion behaviour of polypyrrole coating synthesized in phenylphosphonic acid solution. *Applied Surface Science*, 252(6), 2311–2318.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.004>

Viswanathan, R. (1989). *Damage Mechanisms and Life Assessment of High- Temperature Components*. (Metals Park, Ed.) (ASM Intern). Ohio.

Wencheng, S., & Iroh, J. O. (2000). Electrodeposition mechanism of polypyrrole coatings on steel substrates from aqueous oxalate solutions. *Electrochim. Acta*, 46, 1–8.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00518-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00518-1)

Wicks, Z. W. J., Jones, F. N., Pappas, S. ., & Wicks, D. A. (2007). *Organic coatings, science and technology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Xu, J., Zhang, Y., Zhang, D., Tang, Y., & Cang, H. (2015). Electrosynthesis of PANi/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. *Progress in Organic Coatings*, 88, 84–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.024>

Yeganeh, M., Saremi, M., & Rezaeyan, H. (2014). Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainers incorporated in the polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, 77(9), 1428–1435. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.007>

Yoneyama, H., Shoji, Y., & Kawai, K. (1989). Electrochemical synthesis of polypyrrole films containing metal oxide particles. *Chemistry Letters*, 18(6), 1067–1070.
<https://doi.org/10.1246/cl.1989.1067>

Zarras, P., Anderson, N., Webber, C., Irvin, D. J., Irvin, J. A., Guenther, A., & Strenger Smith, J. D. (2003). Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 387–394. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00189-0)

Zarras, P., & Strenger Smith, J. D. (2014). Electroactive polymer (EAP) coatings for corrosion protection of metals. In *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* (Woodhead P, pp. 328–369). Cambridge, UK. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857096883.2.328>

Apéndices

Apéndice A. Determinación de rugosidad media según norma DIN 4768

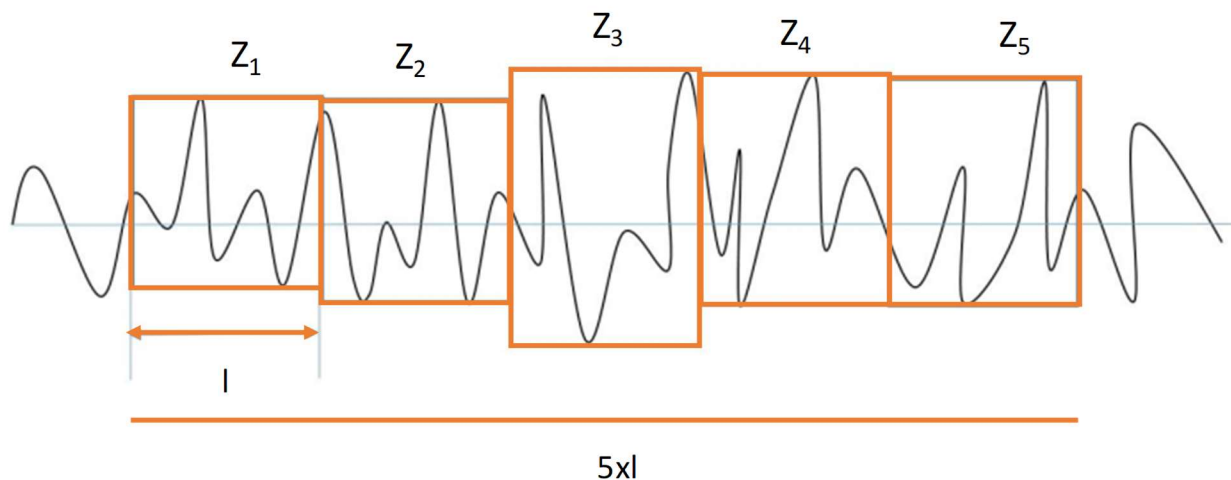


Figura 32. Curva de rugosidad media R_z del perfil de rugosidad.

El valor de rugosidad media fue hallado con base a la norma DIN 4768, teniendo como referencia la variación en la altura de la rugosidad registrada por el microscopio confocal. La rugosidad media se obtuvo dividiendo la longitud total medida en cinco secciones, registrada la variación en la altura para cada tramo.

$$R_z = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

Apéndice B. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia de los aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304.

Tabla 13

Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600y b) 2% v/v HNO₃ y recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy.

Condición	Rsol $\Omega \text{ cm}^2$	CPE 1 F cm^2	n ₁	R1 $\Omega \text{ cm}^2$	CPE 2 F cm^2	n ₂	R2 $\Omega \text{ cm}^2$	Chi ²
Acero-(600)	38.28	2.50E-04	0.79	3186	-	-	-	3.17E-03
PPy- (600)	30.21	5.33E-05	0.60	59.95	6.53E-03	0.60	43052	8.21E-04
7%TiO ₂ -PPy-(600)	65.94	4.39E-04	0.72	2780	2.72E-05	0.54	687.1	3.18E-03
Acero- (2% v/v HNO ₃)	41.52	9.64E-05	0.84	770.8	9.211E-05	0.60	5179	2.66E-04
PPy- (2% v/v HNO ₃)	81.30	5.89E-04	0.90	62.24	9.09E-04	0.87	5816	5.18E-04
7%TiO ₂ -PPy-(2% v/v HNO ₃)	50.48	1.00E-03	0.63	823.1	1.44E-03	0.95	505.4	2.12E-04

Tabla 14

Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del acero AISI 304 tratado superficialmente con a) Desbaste hasta lija #600y b) Anodizado + T.T y recubierto con PPy y 7% p/p TiO₂/PPy.

Condición	Rsol $\Omega \text{ cm}^2$	CPE 1 F cm^2	n ₁	R1 $\Omega \text{ cm}^2$	CPE 2 F cm^2	n ₂	R2 $\Omega \text{ cm}^2$	Chi ²
Acero-(600)	43.05	5.068E-05	0.87	106080	-	-	-	4.02E-03
PPy- (600)	36.64	1.184E-05	0.79	6555	3.85E-04	0.36	18708	1.15E-03
7%TiO ₂ -PPy-(600)	41.34	3.347E-05	0.73	3458	1.09E-04	0.51	64719	3.53E-04
Acero- (Anodizado)	42.48	1.41E-04	0.54	8215	2.47E-04	0.70	41005	2.26E-03
PPy- (Anodizado)	29.46	1.880E-02	0.62	1319	2.914E-05	0.46	7905	3.90E-04
7%TiO ₂ -PPy-(Anodizado)	43.42	1.462E-05	0.69	5639	1.47E-04	0.51	14939	5.90E-04

Apéndice C. Modelos propuestos de circuitos equivalentes

En la Figura 33 se muestra los modelos propuestos de circuitos equivalentes para simular los resultados de impedancia de las muestras analizadas. Para ello se empleó un ajuste y una simulación de los datos experimentales mediante el software Zview versión 3.3e.

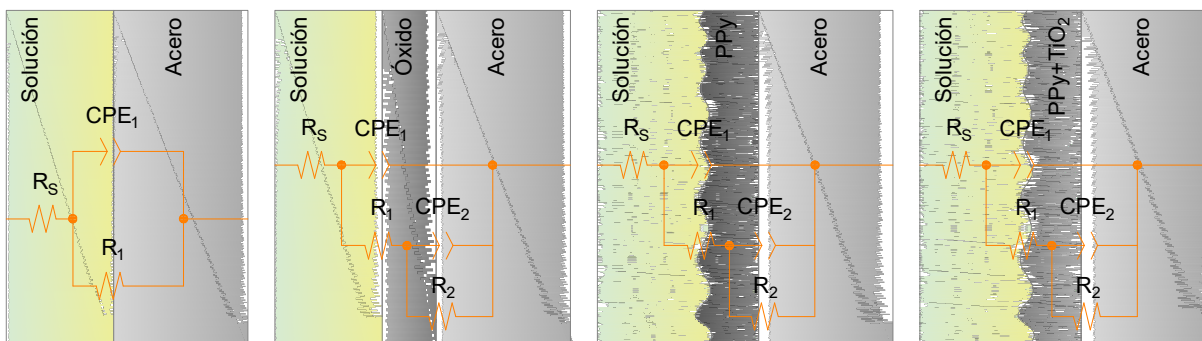


Figura 33. Circuitos equivalentes usados para simular los resultados de impedancia de las muestras
a) Aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 con desbaste mecánico lija #600, b) Aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 tratados superficialmente, c) PPy y d) 7% p/p TiO₂/PPy

Para la construcción y simulación de los diferentes circuitos eléctricos propuestos, se tuvo la necesidad de usar algunos componentes tales como: Resistencias (R) y elementos de fase constante (CPE), cuyos circuitos representan los diagramas de Nyquist y Bode, tomando como base los resultados experimentales obtenidos previamente (Ocón et al., 2005).

En la simulación para los dos aceros AISI-SAE 1020 y AISI 304 tratados superficialmente con desbaste mecánico hasta lija de carburo de silicio #600, se utilizó un circuito simple con tres componentes, (R_s) asociado a la resistencia a la solución, una capacitancia el cuál es representado con un elemento de fase constante (CPE_1) en paralelo a la resistencia de transferencia de carga (R_1), cuyos valores representan las propiedades eléctricas de los aceros.

Para el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con tratamiento químico con 2% v/v HNO₃ y el acero AISI 304 anodizado y tratado térmicamente se evidencia la formación de algún tipo de película formada sobre los aceros, por lo tanto, se usó un elemento de fase adicional (CPE₂). Para este circuito, se presenta una capacitancia representado con un elemento de fase constante (CPE₂) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga (R₂) asociado al acero y una resistencia de poro asociada a una capa de óxido (R₁) con su respectivo elemento de fase constante (CPE₁), en serie con la resistencia a la solución (R_s).

Para las muestras con recubrimientos de PPy y 7%TiO₂/PPy se registra dos constantes de tiempo relacionadas con la interacción recubrimiento- electrolito y sustrato- recubrimiento. La resistencia a la solución se representa con (R_s), la resistencia a la transferencia de carga a través de los poros del recubrimiento se representa con (R₁), con un elemento de fase constante el cual representa la capacitancia en la interfase recubrimiento- electrolito (CPE₁) y (R₂) representa la resistencia de transferencia de carga sustrato- recubrimiento con su respectivo elemento de fase constante (CPE₂).

Apéndice D. Diagramas de Bode

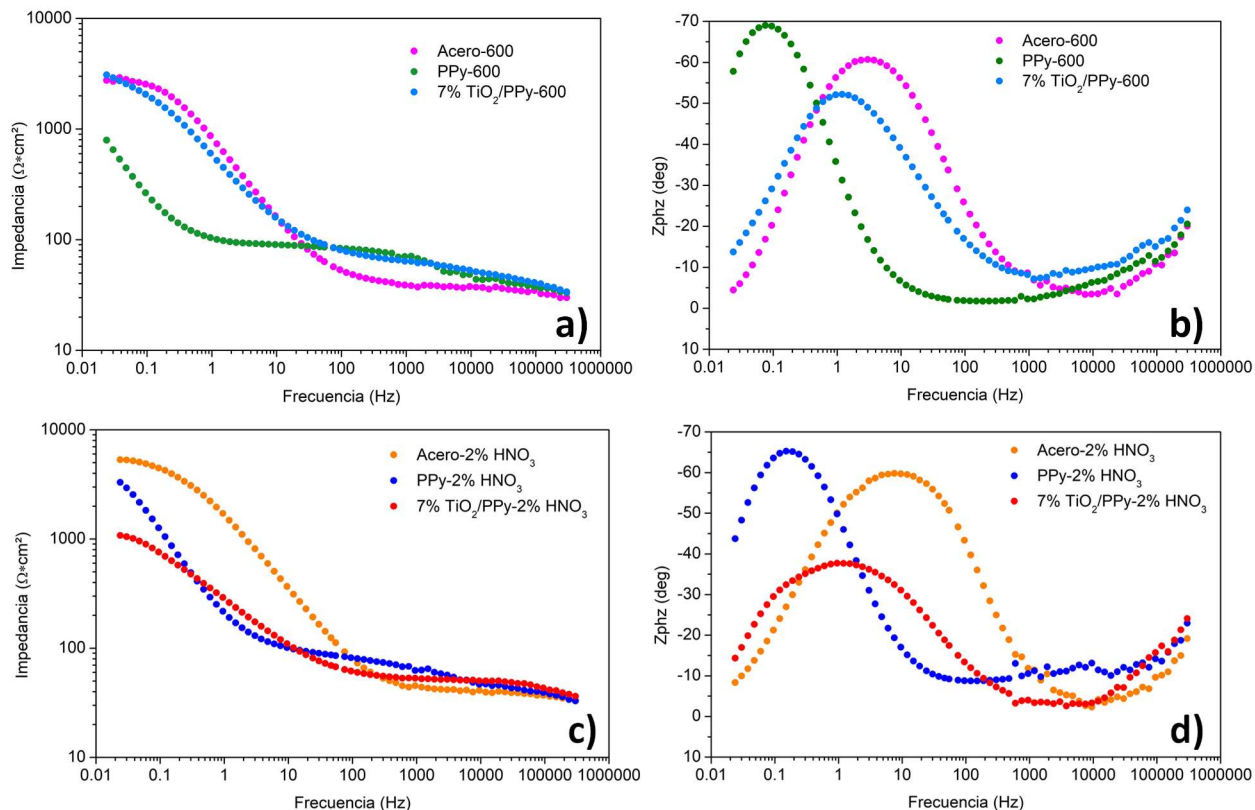
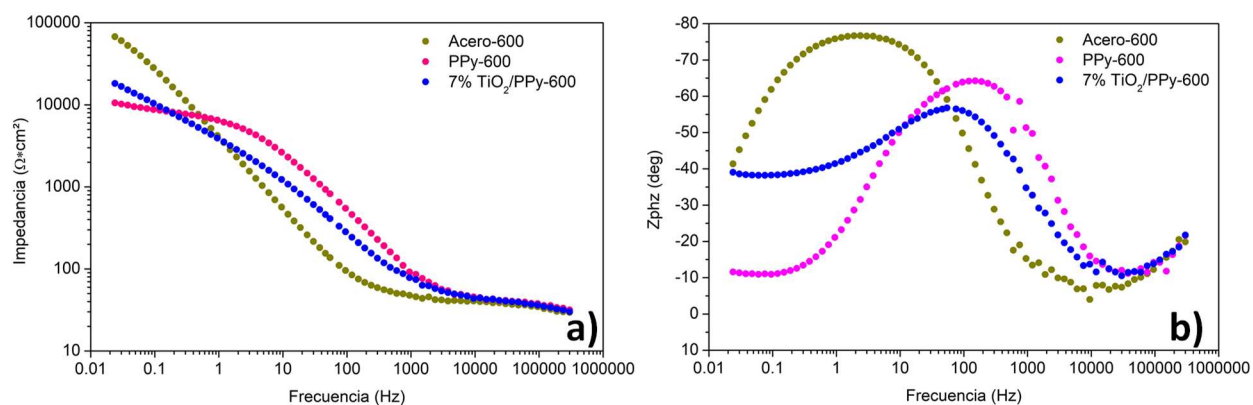


Figura 34. Evolución del módulo de impedancia y del ángulo de fase con el tiempo para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7%p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI-SAE 1020 tratado superficialmente con a- b) Desbaste hasta lija #600y c- d) 2% HNO₃.



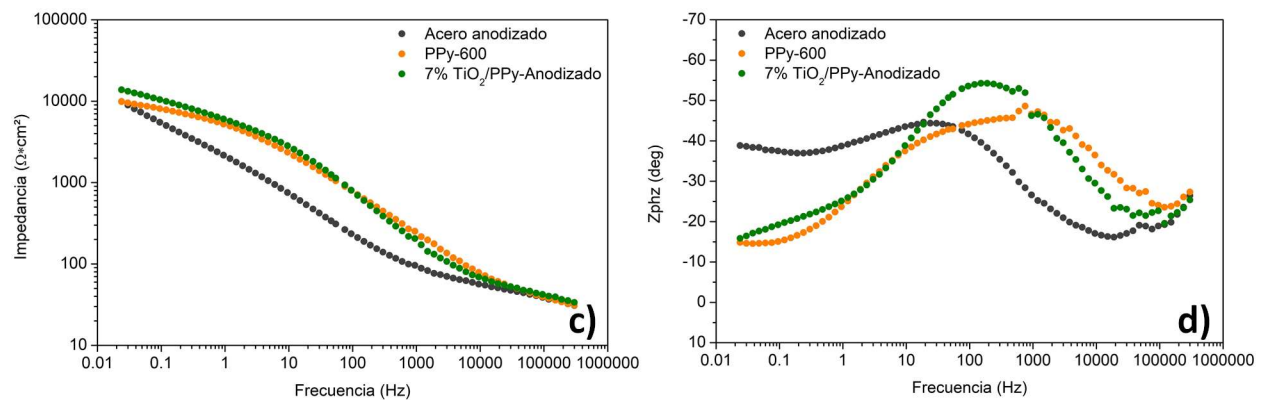


Figura 35. Evolución del módulo de impedancia y del ángulo de fase con el tiempo para los recubrimientos obtenidos de PPy y 7% p/p TiO₂/PPy sobre el acero AISI 304 tratado superficialmente con a-b) Desbaste hasta lija #600y c-d) Anodizado + T.T.