

Conformación de películas delgadas tipo sol-gel

Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas

Jorge Hernando Bautista Ruiz
César Armando Ortiz Otálora
Biviana Carolina Parada Albarracín
Enrique Vera López



Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Colciencias
Tunja
2008

Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas / Jorge Hernando Bautista Ruiz... [et al]. – Tunja: Uptc : Colciencias, 2008.
76 p.: il. – (Colección investigación Uptc; no.20)
ISBN 978-958-660- -
1. Películas Delgadas. – 2. Superficies (Tecnología).
–3. Corrosión y Anticorrosivos. – I. Bautista Ruiz, Jorge Hernando.—II. Parada Albarracin, Biviana Carolina. – III. Ortiz Otálora, César Armando. – IV. Vera López, Enrique. – V. Tit. – VI. Ser.
CDD 629.36 / C749

Primera edición, 2008
300 ejemplares

Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas

ISBN 978-958-660-133-7

Colección Investigación Uptc; no.20

© Jorge Hernando Bautista Ruiz
© Cesar Armado Ortiz Otálora
© Biviana Carolina Parada Albarracin
© Enrique Vera López
© Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
© Colciencias

Alfonso López Díaz, Rector
Wilson Alcides Valenzuela Pérez, Vicerrector Académico
Enrique Vera López, Director de Investigaciones

Resultado del proyecto de investigación Uptc – Colciencias- Universidad del Cauca “Recubrimientos cerámicos e híbridos funcionales con resistencia a la corrosión y propiedades ópticas”. Código 110906-17621

Libro financiado por la Dirección de Investigaciones de la Uptc y el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” - COLCIENCIAS

Coordinadora editorial: Yolanda Romero A., comite.editorial@uptc.edu.co
Corrector de Estilo: Luis Enrique Clavijo Morales

Prohibida su reproducción total o parcial, por cualquier medio, sin la autorización expresa y escrita de los titulares del derecho de autor.

Impresión: Editorial Jotamar Ltda.
Calle 57 No. 3-39 Tel.: 7426228
Tunja, Boyacá - Colombia
editorialjotamar@yahoo.com
www.jotamarltda.com

Contenido

Introducción

Símbolos utilizados

1. Aspectos básicos

- 1.1 Películas delgadas protectoras
- 1.2 Aspectos relevantes de la evaluación de corrosión en sustratos protegidos por películas delgadas
- 1.3 Aspectos generales sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304

2. El proceso sol-gel

- 2.1 Generalidades
- 2.2 Recubrimientos protectores obtenidos por sol-gel
- 2.3 Conformación de recubrimientos
- 2.4 Obtención de recubrimientos por sol-gel

3. Caracterización de películas sol-gel

- 3.1 Microscopía Electrónica de Barrido
- 3.2 Difracción de Rayos X
- 3.3 Adhesión
- 3.4 Resistencia al desgaste
- 3.5 Microdureza

4. Evaluación de películas sintetizadas vía sol-gel

- 4.1 Ensayos de resistencia a la corrosión
- 4.2 Determinación de las propiedades superficiales

5. Aplicaciones de recubrimientos vía sol-gel

- 5.1 Aplicaciones eléctricas
- 5.2 Aplicaciones ópticas

Conclusiones

Agradecimientos

Bibliografía

Introducción

El presente trabajo da a conocer los resultados alcanzados por el *Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión* (GSEC) de la Uptc, en desarrollo de su investigación en pro de obtener y caracterizar recubrimientos cerámicos de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Se estudiaron, especialmente, variables como tratamiento térmico de consolidación de los recubrimientos, temperaturas de tratamiento térmico y concentración de los precursores, las cuales determinan las propiedades finales de estos al aplicarlos sobre acero inoxidable AISI 304.

La aplicación de recubrimientos cerámicos a diversos sustratos permite alargar la vida útil de estos o extender, por encima de sus capacidades, el límite de uso de los materiales que los conforman, con la particularidad de mantener las propiedades básicas de ellos.

Se produjeron y caracterizaron recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ resistentes a la corrosión; para ello se realizó un estudio de la conformación y estabilidad del sol. La obtención de recubrimientos se llevó a cabo por inmersión de los sustratos en el sol, "dip coating", y se sintetizaron por temperatura las películas cerámicas. Lo anterior con el fin de controlar y optimizar los parámetros más importantes de estos procesos.

En esta publicación, el capítulo 1 presenta las generalidades de las películas delgadas o recubrimientos y las propiedades del acero AISI/SAE 304; el capítulo 2 presenta una breve descripción del proceso sol-gel; el capítulo 3 presenta los métodos utilizados para la caracterización a nivel de laboratorio de los recubrimientos obtenidos; el capítulo 4 presenta los resultados obtenidos de la caracterización, y por último, en el capítulo 5 se referencian algunas aplicaciones que tienen los recubrimientos obtenidos por el método sol-gel.

Símbolos utilizados

$M-(OR)_n$	Compuesto metalorgánico
$Si(OC_2H_5)_4$	Tetraethyl ortosilacate
$Zr(OC_3H_7)_4$	Zirconium (IV) butoxide
$Ti(OBu)_4$	Titanium (IV) butoxide
N	Número de coordinación del precursor
η	Viscosidad dinámica
ρ	Densidad
g	Aceleración debida a la gravedad
U	Velocidad del sustrato
h	Espesor de la película
γ_{LV}	Tensión superficial líquido-vapor
n	Número de moles
η_o	Viscosidad dinámica líquido patrón
t	Tiempo
ρ_o	Densidad del líquido patrón
E(t)	Potencial
E_o	Amplitud de la señal de potencial
I(t)	Corriente
ϕ	Ángulo de fase
ω	Frecuencia angular
Z	Impedancia compleja
Z'	Impedancia real
Z''	Impedancia imaginaria
E_{corr}	Potencial de corrosión
I_{corr}	Corriente de corrosión
Rp	Resistencia a la polarización
Rs	Resistencia de la solución de trabajo
Cf	Capacitancia de la doble capa
HV	Microdureza Vickers

1. Aspectos básicos

Películas delgadas protectoras

La aplicación de películas delgadas permite alargar la vida útil de los materiales o extender el límite de su uso por encima de sus capacidades, manteniendo las propiedades básicas de ellos. Este tipo de películas pueden actuar como barreras térmicas o modificar las propiedades del material base, por ejemplo, disminuyendo la fricción entre superficies en contacto. Una de las aplicaciones de dichas películas es la de actuar como barrera anticorrosiva, reduciendo el contacto de la superficie con el medio ambiente y aumentando la capacidad de utilización del material mediante el aporte de nuevas propiedades a la superficie. Existen diferentes tipos de recubrimientos que, según su naturaleza, pueden clasificarse en:

Recubrimientos poliméricos
Recubrimientos metálicos
Recubrimientos cerámicos y vítreos

1.1.1 Recubrimientos poliméricos. Las pinturas son los recubrimientos poliméricos más utilizados desde hace años para recubrir tanto superficies pequeñas como grandes. Dentro de las múltiples aplicaciones que presentan, destacan su carácter protector y su función decorativa.

La mayoría de las pinturas están formadas por tres componentes básicos: una fase líquida, una matriz polimérica y un conjunto de partículas (pigmentos, extendedores o cargas). Por razones ambientales, la fase líquida suele ser agua o una mezcla de agua con algún polialcohol, como el glicerol, que sirve para mejorar la solubilidad de los componentes orgánicos y, además, mejorar el secado de las capas.

La naturaleza de los polímeros determina las propiedades, tanto físicas como químicas, del recubrimiento. Así, por ejemplo, los polímeros de naturaleza vinílica o fenólica (metileno,

R-CH₂-R) proporcionan una resistencia elevada a la penetración del agua y los álcalis; las resinas de naturaleza epoxy y los derivados de la celulosa permiten desarrollar películas resistentes a la corrosión atmosférica, etc.

Por otro lado, a los recubrimientos poliméricos se añaden pigmentos en forma de partículas sólidas, cuya función principal es proporcionar una coloración determinada u opacidad al recubrimiento; aunque presentan otras propiedades, tales como:

Aumentar la durabilidad de los polímeros, incrementando la resistencia a la erosión del recubrimiento.

Disminuir la corrosión del metal, mediante la adición de inhibidores oxidantes como los cromatos, la adición de partículas de zinc, etc.

Impedir la penetración de los agentes agresivos.

Los pigmentos que más se emplean son los basados en óxidos metálicos, como TiO₂, Pb₃O₃, Fe₂O₃ y como ZnCrO₄, PbCO₃ y BaSO₄, entre otros.

El secado de las películas se produce a través de la polimerización de las especies orgánicas, que pueden ser de tipo condensativa o aditiva.

Otro tipo de recubrimiento polimérico son los barnices; originalmente se obtenían a partir de la disolución de polímeros de origen natural (resinas) en aceites. Cuando se depositan sobre la superficie por recubrir, los aceites insaturados reaccionan con el oxígeno, produciendo una reacción polimérica de tipo oxidativa, que permite la incorporación de la resina dentro del recubrimiento. Actualmente, la mayoría de los barnices se preparan a partir de suspensiones coloidales de pigmentos en agua o en aceites dispersados tensoactivos.

Por último, se pueden citar las lacas como un tipo de recubrimiento polimérico; están constituidas por resinas que presentan especies volátiles disueltas y a las que, en algunos casos, se adicionan pigmentos, dependiendo de las aplicaciones.

La introducción de resinas sintéticas, como nitrocelulosa o fenol-formaldehído, permitió disminuir el costo de muchas de las capas poliméricas y, por tanto, extender su campo de aplicación. Por otro lado, los avances experimentados en la tecnología de polímeros han permitido sustituir aceites naturales y las resinas sintéticas por polímeros sintéticos.

Los recubrimientos poliméricos pierden su poder protector básicamente por dos motivos: por su deterioro, que se conoce como envejecimiento, o por la pérdida de adherencia, producida por un fenómeno de ampollamiento o deslaminación. En ambos casos aparecen grietas o perforaciones que ponen en contacto la superficie metálica con el medio agresivo.

Si se elige utilizar un recubrimiento polimérico como recubrimiento protector, hay que tener en cuenta que pese a su aparente continuidad, son recubrimientos permeables. Por eso, los aspectos más importantes a la hora de su implantación son determinar la permeabilidad de estas capas al agua, humedad o medios corrosivos, así como el efecto del tiempo de exposición y las condiciones de uso.

1.1.2 Recubrimientos metálicos. En muchas ocasiones se plantea la utilización de recubrimientos metálicos en sustitución de los recubrimientos poliméricos, por ser más sencilla la preparación de capas más gruesas, con mayor adherencia y con propiedades como buena mojabilidad, facilidad de aplicación y resistencia a la corrosión. Sin embargo, no todo son ventajas, pues, de forma análoga a los recubrimientos poliméricos, la mayoría de los recubrimientos metálicos son porosos y, por tanto, se ve favorecida la penetración de agentes agresivos que aceleran la corrosión del material base. En muchos casos estos poros pueden sellarse utilizando resinas termoplásticas o mediante la penetración de un segundo metal que presente un punto de fusión más bajo y pueda difundirse dentro del recubrimiento a altas temperaturas, o bien mediante la aplicación de recubrimientos poliméricos. Este último caso es el más utilizado. El tipo de recubrimiento se relaciona con el material empleado para recubrir. En la tabla 1.1 se resumen los materiales más utilizados y los procesos a los que dan lugar.

Tabla 1.1. *Procesos de obtención de recubrimientos metálicos*

Material	Procesos
Estaño	Estañado
Aluminio	Aluminizado
Zinc +> 0,1 % Al	Galvanizado
Zinc + 5 % Al	Galfan®
Zinc + 55 % Al	Galvalume®
Zinc + recocido	Galvanneal®
Cromo	Cromado
Plomo + estaño	Emplomado

Fuente: Castro M. "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética EPD a partir de suspensiones Sol-gel". Tesis de Doctorado en Química. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, 2003.

El estañado fue uno de los métodos más empleados durante largo tiempo; gracias a él se desarrolló la industria de conservas alimenticias; sin embargo, con la aparición de las lacas el estaño fue perdiendo importancia, ya que estas presentan una mayor compatibilidad con el uso alimentario, además de una excelente adherencia y un costo menor.

En la actualidad, el galvanizado, Galfan® y Galvalume®, y, en menor medida, el cromado son los recubrimientos de mayor producción, que va en continuo aumento. Los métodos utilizados para producir este tipo de recubrimientos incluyen la técnica de inmersión en un

baño caliente del metal con el que se va a recubrir, el pulverizado y la electrodeposición; el más utilizado es el de inmersión en caliente. En el caso del galvanizado existen dos técnicas de inmersión, denominadas galvanizado en baño y galvanizado en continuo, siendo esta última la más empleada en los últimos años.

La temperatura necesaria para llevar a cabo la deposición de un recubrimiento depende de la composición del baño, que suele estar en torno a los 445 – 455 °C, y el tiempo de inmersión varía entre 3 y 6 minutos, dependiendo del espesor de la pieza.

La modificación de la superficie mediante la inmersión en un metal fundido es un proceso más complejo que la difusión entre dos superficies metálicas puestas en contacto. Cada tipo de recubrimiento presenta unas propiedades diferentes. Aunque algunos de ellos pueden obtenerse mediante las mismas técnicas de deposición. Entre algunas de las técnicas de deposición de películas delgadas están: electrodeposición, electroforesis, sedimentación, termoforesis, inmersión (*dip coating*), dispersión por centrifugación (*spin coating*), que son los más importantes. (En este trabajo la técnica utilizada es *dip coating*, que se definirá más adelante).

1.1.3 Recubrimientos cerámicos. Los recubrimientos cerámicos, al igual que los recubrimientos poliméricos y metálicos, tienen como objeto crear una barrera que impida el contacto físico o químico del metal con el entorno. Estos recubrimientos permiten combinar las propiedades de resistencia mecánica del metal base, con la inercia frente a la corrosión de los materiales cerámicos. Los óxidos cerámicos presentan propiedades singulares, como elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, alta resistencia eléctrica y térmica y resistencia al rayado, entre otras, que los hacen idóneos para actuar como buenos recubrimientos, ofreciendo una excelente resistencia frente a los procesos de corrosión y oxidación.

La variedad de materiales cerámicos es amplia; abarca específicamente desde óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$) hasta no óxidos, como carburos (SiC , TiC , BC), nitruros (Si_3N_4 , BN , AlN), boruros (TiB_2 , YB_6) y combinaciones de estos. Los cerámicos se caracterizan por el marcado carácter iónico y covalente de sus enlaces. No obstante, los materiales no están constituidos exclusivamente por enlaces covalentes, iónicos o metálicos puros, sino por una combinación de ellos, que depende de la electronegatividad, de la posibilidad de transferencia electrónica entre átomos y de la diferencia de energía entre las capas electrónicas dentro de un mismo átomo.

Las propiedades básicas que determinan el comportamiento de un recubrimiento son: la diferencia entre los coeficientes de expansión del sustrato y del recubrimiento, el tipo de unión mecánica o química y la tensión superficial entre ambos. Si la capa y el sustrato tienen coeficientes de expansión térmica muy diferentes, la posibilidad de obtener una buena unión será difícil a la hora de preparar películas gruesas. Por otro

lado, si el coeficiente de expansión del metal es menor que el del recubrimiento, este se hallará sometido a tracción y tenderá a agrietarse durante el secado y la sinterización. La posibilidad de obtener un recubrimiento bueno será mayor cuanto más parecidos sean los coeficientes de expansión.

Los recubrimientos cerámicos pueden depositarse en seco o a partir de suspensiones, por lo que se puede hablar de procesos vía seca o húmeda. En los procesos por vía húmeda las materias primas se dispersan para formar una suspensión y después se aplican, mientras que en los procesos en seco los polvos se aplican directamente, aunque sus características superficiales deben ajustarse antes de la aplicación.

De cara a la obtención de recubrimientos cerámicos ha cobrado gran importancia el estudio de las rutas de síntesis, destacando por su gran impacto tecnológico los procesos sol-gel.

1.2 Aspectos relevantes de la evaluación de corrosión en sustratos protegidos por películas delgadas

La aplicación de una película delgada, por alguno de los métodos descritos en este capítulo, tiene como función principal que esta actúe como una barrera física entre el medio agresivo (electrolito) y el sustrato que se quiere proteger (acero al carbono o acero inoxidable), tal y como se observa en la figura 1.1.

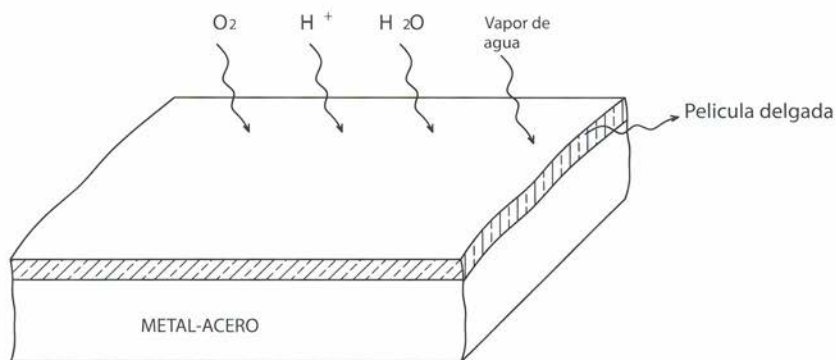


Figura 1.1. Modelo de protección contra la corrosión que brindan las películas delgadas vistas como una barrera física.

Algunas películas delgadas pueden contener microaleantes que actúan como pigmentos inhibidores, pero no es el caso de discusión del presente texto.

Normalmente, existe una probabilidad de que ocurran imperfecciones durante el proceso de deposición de una película delgada (poros, grietas, etc.) o de que se generen estas imperfecciones una vez depositada; como por ejemplo, por la acción de tensiones internas, debidas principalmente al proceso de ordenamiento de los átomos en la conformación de la película, que hacen que esta se fracture.

Durante el proceso de interacción con un medio agresivo, tal como electrolitos acuosos, todas las películas delgadas hacen visibles otros tipos de daños, que son propios de sus procesos de fabricación, tales como falta de uniformidad en la depositación, poros en algunas zonas de la película o depósitos de pequeñas partículas que quedan sobre la superficie, tal y como se esquematizan en la figura 1.2.

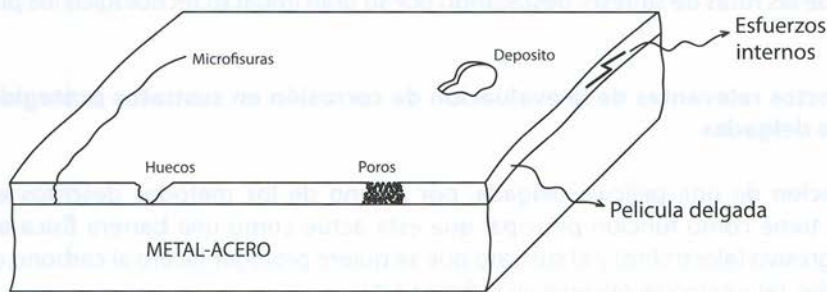


Figura 1.2. Morfologías típicas de daño en películas delgadas.

Como se observa en esta figura, normalmente los daños o imperfecciones en las películas delgadas son localizados y afectan solo una pequeña área (del orden de los micrómetros) del sustrato metálico, tal y como se esquematiza en la figura 1.3.

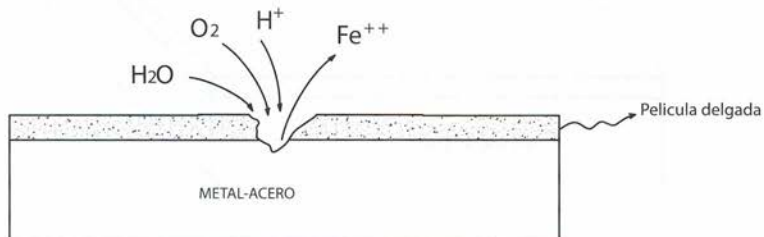


Figura 1.3. Corrosión en el sustrato por daño local en una película delgada.

Como se observa en la figura 1.3, la evaluación del desempeño anticorrosivo de las películas delgadas se orienta principalmente a evaluar el crecimiento de poros, grietas o

microdaños. A través de estos poros fluyen iones y masa en ambos sentidos; por ejemplo, H^+ y O_2 hacia el sustrato y iones de hierro (Fe^{++}) hacia el electrolito (solución acuosa), generando una corriente eléctrica localizada.

Las fórmulas existentes para calcular la velocidad de corrosión en mpy (milésimas de pulgada por año) o mmy (milímetros por año) deben tener en cuenta el área donde ocurren las reacciones electroquímicas, tal y como lo muestra la ecuación 1.

$$\text{Velocidad de corrosión} = \left(\frac{1.29 \times 105M}{zD} \right) \left(\frac{B}{RpA} \right) \quad (1)$$

Con: $B = [\beta_a \cdot \beta_c] / 2.3[\beta_a + \beta_c]$, como una constante.

Donde

β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica (mV/década).

M: Masa atómica de acero (g).

z: Electrones de transferencia en la reacción electroquímica.

D: Densidad del acero (g/cm^3).

A: Área donde ocurren los procesos de corrosión (cm^2).

Rp: Resistencia a la polarización (ohmios)

Como se observa en esta ecuación 1, se debe conocer el área (A) donde están ocurriendo las reacciones electroquímicas. Para el caso de un metal sin recubrimiento, es una tarea sencilla medir el área que está reaccionando electroquímicamente, pero para el caso de metales recubiertos con películas delgadas es muy difícil. En este marco de ideas, no es del todo acertado cuantificar con certeza el grado de deterioro o la velocidad de corrosión de un sustrato aplicando las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización o de Tafel, pues, como se explicó, se hace necesario conocer el área donde ocurre la corrosión.

Desde este punto de vista, el uso que se le da a las técnicas tradicionales, como LPR (Lineal Polarization Resistance) o Tafel, como técnicas aplicadas a determinar la velocidad de corrosión, no son en este concepto aplicables al estudio de películas delgadas anti-corrosivas. Pero, sin embargo, se pueden tomar algunos parámetros resultantes de estas técnicas (como es el valor de resistencia a la polarización y corrientes de intercambio) para evaluar la eficiencia protectora de las películas delgadas.

Además de las técnicas de corriente directa LPR y Tafel, existen otras que permiten cualificar de mejor manera el desempeño anticorrosivo de películas delgadas. Una de las más aplicadas es la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.2.1. Determinación de parámetros de interfase usando técnicas electroquímicas como métodos para determinar eficiencia protectora de las películas delgadas.

Este aparte ahondará en la explicación del uso de la técnica electroquímica para la determinación de los parámetros de interfase metal/solución acuosa, lo que permite utilizarlos para determinar y cuantificar los procesos de deterioro electroquímico de la capacidad de las películas delgadas para proteger un sustrato, como el acero.

1.2.1.1. **Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).** Una de las técnicas de mayor uso para evaluar fallas en películas delgadas, tales como porosidad, microgrietas o microhuecos, es la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Esta técnica, además, permite identificar procesos electroquímicos que ocurren en aquellas microzonas del sustrato (acero al carbono o inoxidable) donde ha fallado la película delgada.

Los parámetros de toda interfase metal/recubrimiento/electrolito son simulados comúnmente con circuitos equivalentes de interfase, tal y como se muestra en la figura 1.4.

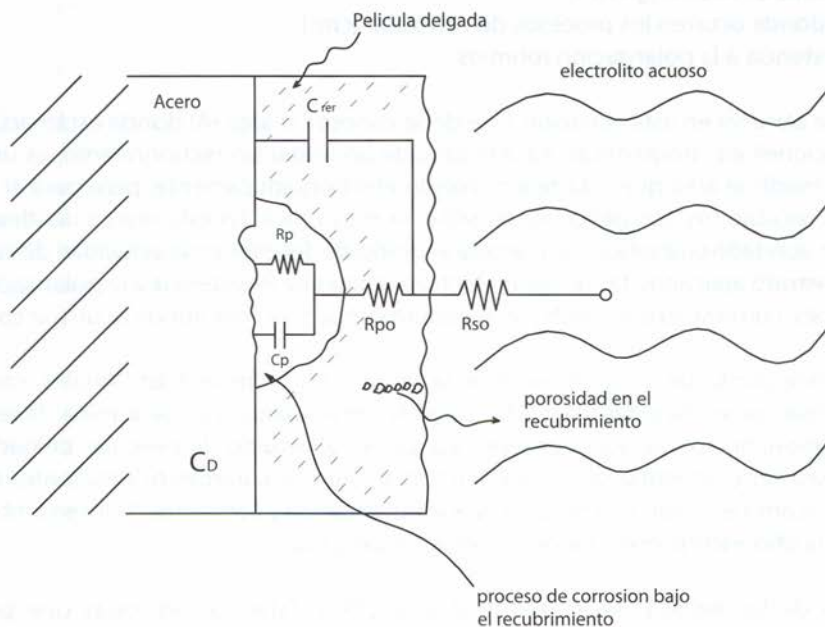


Figura 1.4. Parámetros de interfase de un sistema metal/película delgada/electrolito.

Los parámetros que describen las reacciones sobre el sustrato de acero son:

Rp: simula la resistencia a la polarización electroquímica.

Cp: Capacitancia de la doble capa electroquímica.

Los parámetros que describen el comportamiento dieléctrico de la película delgada son:

Cp: Capacitancia de la película.

Rpo: Resistencia eléctrica de la película, normalmente asociada a su resistencia de poro.

Y finalmente, Rs corresponde a la resistencia del electrolito, en ohmios.

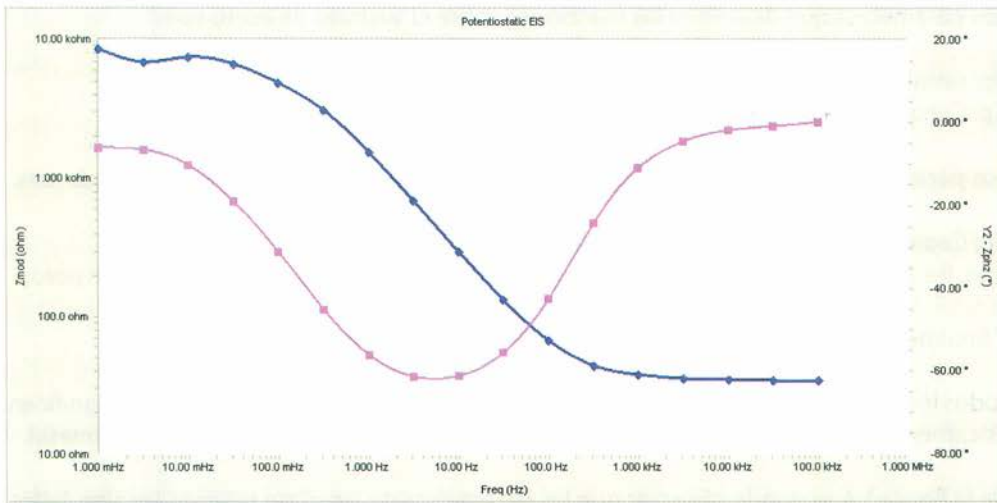
Todos los valores de resistencia aquí mencionados tienen unidades de ohmios y significan físicamente el impedimento al movimiento de iones o masa hacia la interfase del metal.

De la figura 1.4 se puede observar que los parámetros de interfase pueden ser simulados mediante elementos eléctricos, tales como la resistencia y el condensador (llamado elemento de fase constante en electroquímica).

La técnica EIS utiliza una señal de corriente alterna que varía en un rango desde los mHz a los kHz, lo que permite calcular todos los elementos capacitivos y resistivos a lo largo del recorrido de la señal (entre el contra-electrodo y el acero). De esta manera, la técnica EIS puede determinar los parámetros de la película, tales como resistencia de poro (Rpo) y la capacitancia de la película (Cp), principalmente. Con esta técnica se puede hacer seguimiento en el tiempo de la manera como se va deteriorando la película delgada, analizando el cambio en los parámetros de interfase que se han descrito.

Mediante el uso de instrumentación adecuada, se llevan a cabo medidas de espectroscopía de impedancia. En la figura 1.5. se ilustra un espectro típico de respuesta de un metal inmerso en un electrolito salino. Este esquema se supone para un rango de frecuencia desde los 1 mHz a los 100 kHz.

El diagrama presentado en esta figura es comúnmente llamado "diagrama de Bode", que tiene la particularidad de mostrar una información amplia en un solo gráfico. Aquí se puede observar cómo cambia la respuesta de la fase con respecto a la frecuencia (curva roja) de la corriente respecto al voltaje, lo cual informa sobre los parámetros de fase constante (condensadores) que están presentes en la interfase. Por otro lado, esta gráfica muestra la variación de la impedancia en función de la frecuencia, lo que permite establecer el comportamiento de los diferentes elementos óhmicos presentes en la interfase y el recubrimiento respectivo. Así, del análisis de esta curva se pueden establecer los parámetros eléctricos de la interfase y del recubrimiento y simular la cinética de deterioro mediante un circuito equivalente, que es llamado así, pues el circuito mismo equivaldría a la manera como reacciona el sistema electroquímico ante impulsos eléctricos de señales de corriente alterna que se aplican.



Fuente: Equipo GAMRY, Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión, Uptc.

Figura 1.5. Esquema de un espectro de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para un sistema acero/película delgada.

1.2.1.2. Las técnicas de resistencia de la polarización LPR y Tafel. Ambas técnicas utilizan señales de corriente directa como señales de perturbación de la doble capa electroquímica. Estas técnicas se diferencian por el rango de voltaje aplicado al material en que se ha depositado la película delgada, tal y como se muestra en las figuras 1.6 y 1.7.

Como ya se mencionó al inicio de este capítulo, las técnicas LPR y Tafel son comúnmente utilizadas para determinar la velocidad de corrosión de sustratos metálicos en contacto con electrolitos acuosos. Pero en el caso de películas delgadas como recubrimientos anticorrosivos, las cuales se deterioran de manera local y cuya área no es conocida, estas técnicas no se utilizan para cálculo de velocidad de corrosión; aunque sí es muy importante poder determinar parámetros como la resistencia a la polarización (R_p), a partir de la técnica LPR, y la corriente de difusión en el potencial de oxidación del hierro (técnica Tafel). El seguimiento de estos parámetros permite cualificar el desempeño de los recubrimientos; entre mayor sea el valor de R_p y menor la corriente de iones de hierro que fluye a través de la película delgada, mejor es el sellado de esta y mayor es su capacidad de protección contra la corrosión del sustrato de acero.

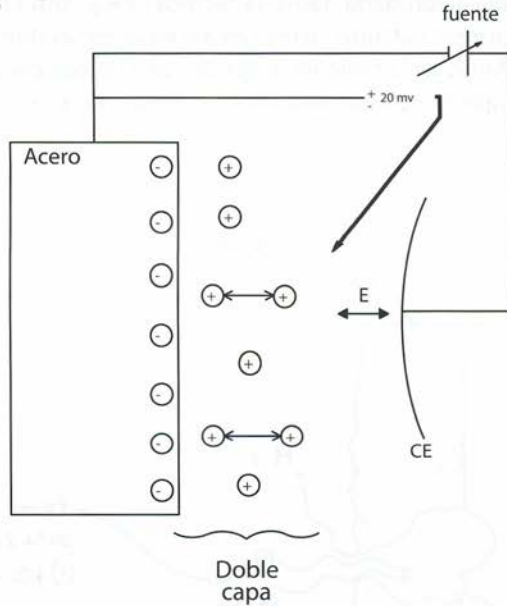


Figura 1.6. Forma de polarizar una interfase mediante una polarización débil (± 20 mV respecto al potencial de corrosión).

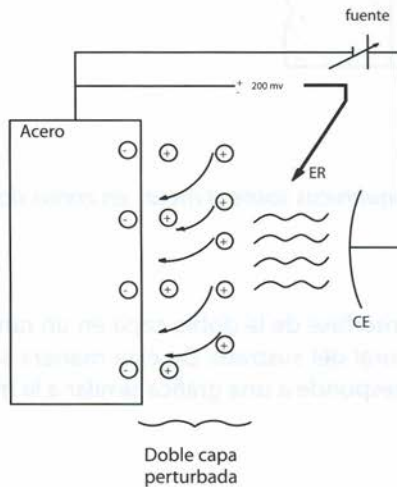


Figura 1.7. Forma de polarizar una interfase mediante una polarización fuerte (± 200 mV respecto al potencial de corrosión).

Teniendo en cuenta la explicación dada, tanto la técnica LPR y como la Tafel determinan parámetros de interfase sobre el sustrato (acero) en aquellas zonas donde el electrolito ha penetrado a través de las fallas de la película delgada que está depositada sobre el acero, para formar así la doble capa electroquímica sobre el metal, tal y como se observa en la figura 1.8.

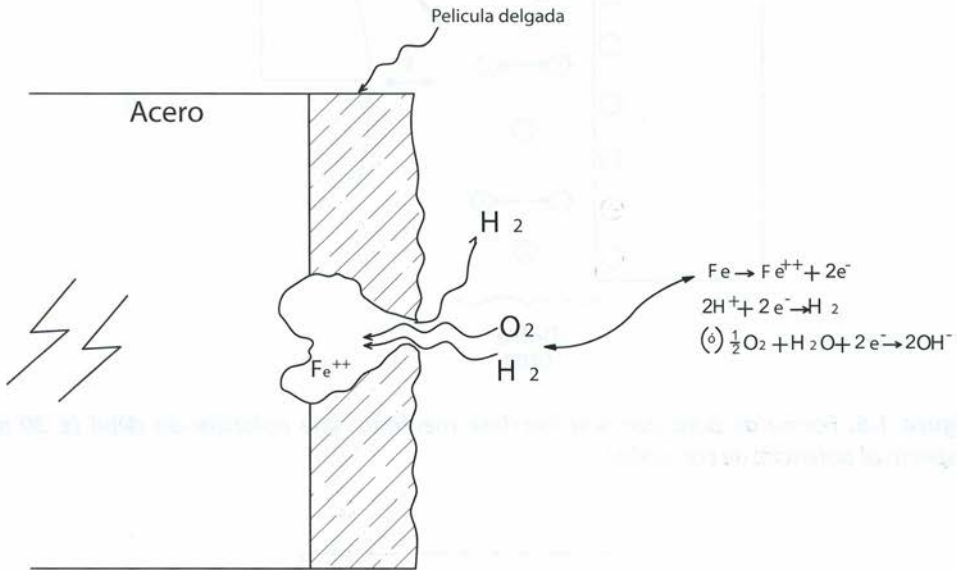
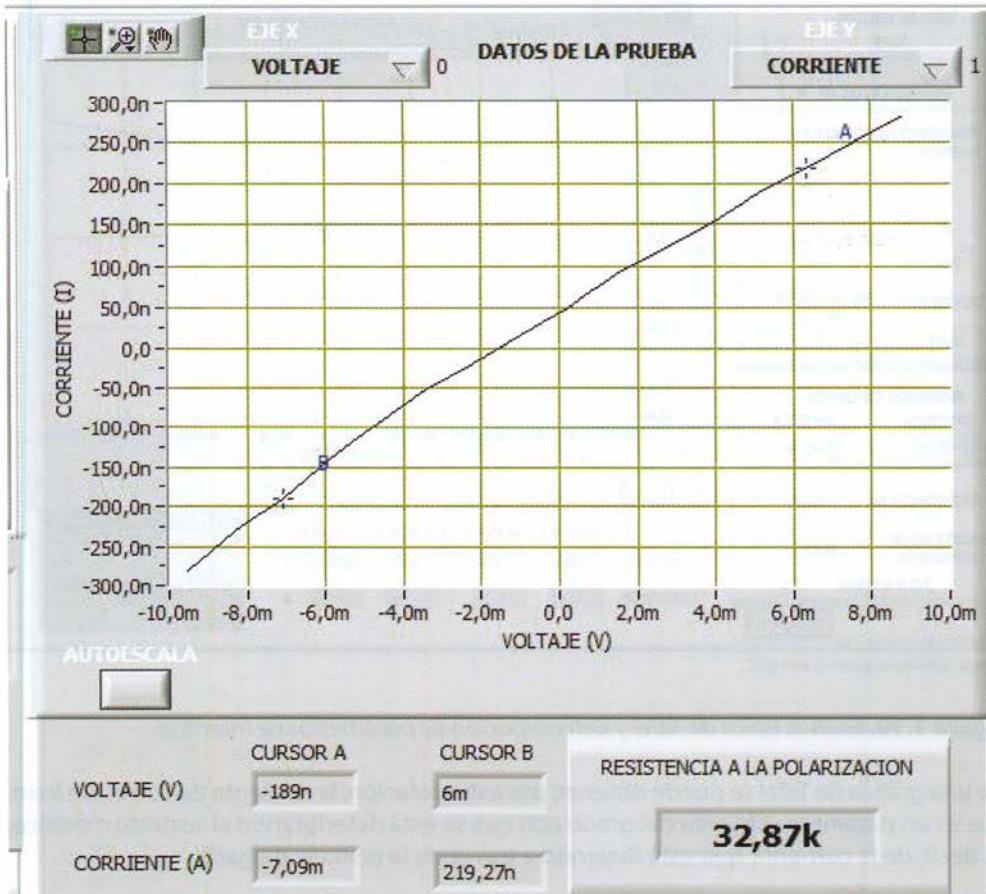


Figura 1.8. Reacciones electroquímicas sobre el metal, en zonas donde ha fallado la película delgada.

La técnica LPR polariza esta interfase de la doble capa en un rango de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión natural del sustrato. De esta manera se obtiene una respuesta lineal de la interfase, que corresponde a una gráfica similar a la mostrada en la figura 1.9.



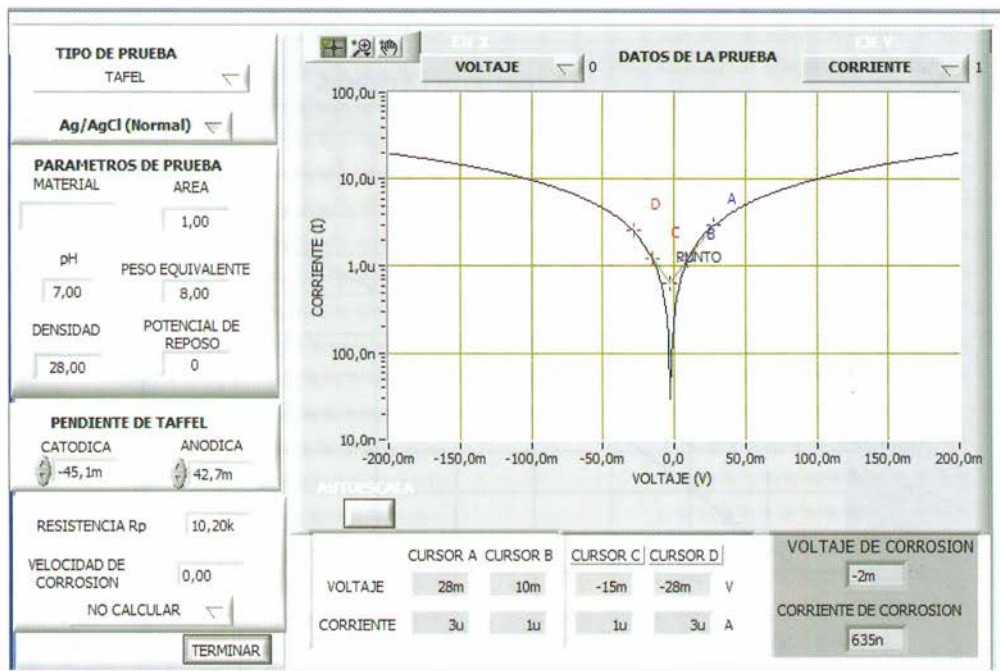
Fuente: Software de potenciostato GSEC.

Figura 1.9. Figura LPR típica en un rango de 20 mV.

Del cálculo de la pendiente de la línea recta ($\Delta E / \Delta I$) se determina la resistencia a la polarización R_p , que es un parámetro de la doble capa electroquímica (interfase) que está presente sobre el metal (sustrato).

Por otro lado, la técnica Tafel amplía el rango de polarización de la doble capa en ± 200 mV, respecto al potencial de corrosión.

Una polarización de estas características da una gráfica similar a la mostrada en la figura 1.10.



Fuente. Software de potenciostato GSEC.

Figura 1.10. Gráfica típica de Tafel y determinación de parámetros de interfase.

De una gráfica de Tafel se puede obtener, por extrapolación, la corriente de corrosión I_{corr} , que es un parámetro diciente del grado con que se está deteriorando el sustrato metálico, es decir, de la corriente que está fluyendo a través de la película delgada.

Como es concluyente, los parámetros que son influyentes en el estudio de las propiedades protectoras de películas delgadas son el cálculo de R_p e i_{corr} . Una disminución de la R_p podría indicar un aumento del número de poros en la película, y, de manera semejante, un incremento de la I_{corr} se asemejaría a un mayor deterioro del recubrimiento. Pero no es posible utilizar estas técnicas para cuantificar el grado de deterioro del sustrato, por cuanto no se conoce el área real donde ocurren las reacciones electroquímicas sobre este sustrato.

Un aspecto por tener en cuenta es que la técnica Tafel no es recomendada, dado que es destructiva de la película delgada, pues al polarizar en un rango de voltaje alto (± 200 mV) fuerza a que iones del electrolito (medio) o iones de hierro difundan a través de la película delgada, ocasionando daños en esta (fracturamiento de la película delgada), resultando de manera directa en incremento de poros o grietas.

Aspectos generales sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304

El acero inoxidable AISI-SAE 304 no es magnético y no puede ser endurecido por tratamiento térmico, es muy dúctil. El inoxidable austenítico AISI-SAE 304 contiene básicamente 18% de Cr y 8% de Ni, con un porcentaje de carbono limitado a un máximo de 0,08%. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, arquitectura, alimenticia, generación de energía eléctrica y transporte, es también utilizado en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en un sinnúmero de aplicaciones.

1.3.1 Corrosión en el sustrato acero inoxidable AISI-SAE 304. La corrosión de los aceros inoxidables se debe a la formación, en su superficie, de una película de óxido muy delgada y resistente, que recibe el nombre de película pasiva. Se forma esta película siempre que el medio que rodea el acero sea capaz de ceder oxígeno. Los principales tipos de corrosión presentes en los aceros inoxidables son: Corrosión galvánica, Corrosión por contacto, Corrosión selectiva o por picaduras, Corrosión bajo tensión, Corrosión intergranular.

En este libro se hace énfasis en la corrosión selectiva o por picaduras, que se produce cuando una serie de condiciones hacen que desaparezca la pasividad de algunos puntos de la superficie de un acero inoxidable; dichos puntos se transforman en ánodos, dando origen a la formación de pares galvánicos. Por lo general se manifiesta con picaduras muy finas que se desarrollan rápidamente en profundidad y longitud. Caso típico de esta corrosión es la producida por el agua de mar en casi todos los aceros, y es sumamente peligrosa porque no es fácil detectarla. Los cloruros, bromuros e hipocloritos son los que presentan mayor agresividad.

2. EL proceso sol-gel

2.1 Generalidades

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia, incluyendo un estado sol o gel. Es indispensable, con el objeto de una mayor claridad, conocer la terminología básica del proceso y así entender la información relacionada con la temática; los términos que se destacan son:

Sol: suspensión estable de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un *sol* deben actuar sobre las partículas fuerzas que contrarresten la fuerza de gravedad. El término coloidal originalmente se refiere a partículas sólidas que no pasan a través de una membrana de diálisis; partículas que tengan un tamaño comprendido entre 2 nm y 100 nm, aproximadamente. Para conformar los soles se utiliza comúnmente agua o una mezcla de ella con un alcohol, por ejemplo.

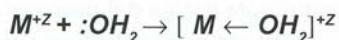
Gel: es una malla tridimensional porosa interconectada, que se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene. Si el gel está formado de partículas coloidales, se dice que es un gel coloidal, y si, por el contrario, está formado por unidades químicas subcoloidales, se denomina polimérico. La naturaleza de los geles depende de la coexistencia de una malla sólida y un medio líquido; si el líquido está compuesto principalmente por agua, al gel se le denomina acuagel; si el medio es alcohol, se le denomina alcolgel; si el agua ha sido eliminada completamente del sistema, se denomina xerogel o aerogel, dependiendo del método de secado utilizado.

Gelación: durante el proceso de gelación el gel se rigidiza o aumenta su viscosidad, debido a la formación de redes de "grandes" cadenas (polimerización inorgánica). Cuando el sistema cambia bruscamente de viscosidad, de líquido a una fase sólida, se dice que ha gelado. El punto de gelación y las propiedades de los soles y geles cerca de este punto han sido estudiados y constituyen los "fenómenos críticos" del proceso.

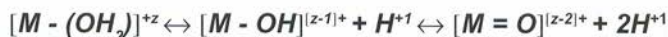
Precipitado gelatinoso: es un estado intermedio entre el estado gel y la formación de precipitados en el seno del sistema. Aunque esta definición es ambigua, se debe aclarar que el precipitado es el resultado de la formación de agregados densos que no se han dispersado totalmente en el sistema.

Los precursores más utilizados en el proceso sol-gel son los compuestos metalorgánicos, cuya fórmula química es: $M-(OR)_n$, donde **M** es el metal ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, \dots$), **OR** es un grupo alcóxido ($-OCH_3, -OCH_2CH_3, \dots$) y **n** es la valencia del metal. Otros precursores utilizados son las sales solubles en agua, entre las cuales están los nitratos, los cloruros y los sulfatos, que son los comúnmente usados. En muchas aplicaciones, por consideraciones de costo, las sales se hacen más atractivas que los alcóxidos. Durante el proceso sol-gel ocurren varias reacciones, que ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel.

2.1.1 Hidrólisis. La primera reacción que se da durante el transcurso del proceso es la de hidrólisis, que se lleva a cabo por la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse en agua los cationes metálicos, compuestos metal-orgánicos, estos se desarrollan de la siguiente forma:



Durante esta reacción ocurre una transferencia de carga del orbital $3a_1$, del agua, al orbital d, vacío del metal. Esto ocasiona que la carga parcial del hidrógeno se incremente, haciendo que en la molécula de agua la esfera de coordinación del catión se vuelva más ácida y se desprotona liberando un H^+ . Dependiendo de la acidez del agua solvatada, del pH del sistema y de la magnitud de la carga transferida, el siguiente equilibrio se puede establecer.



La reacción anterior indica cómo se puede hidrolizar el catión. Según esta reacción se pueden presentar tres tipos de ligandos:

- M - (OH_2) : complejo Acuoso
- M = O: complejo oxo
- M - OH: complejo Hidroxo

2.1.1.1 Hidrólisis catalizada en medio ácido. Se trata de una reacción basada en un ataque nucleofílico del agua al átomo de metal; si se utiliza un metal alcóxido, los ácidos aumentan la electrofilia del metal y transforman los grupos -OR en los mejores grupos salientes ROH (ver figura 2.1).

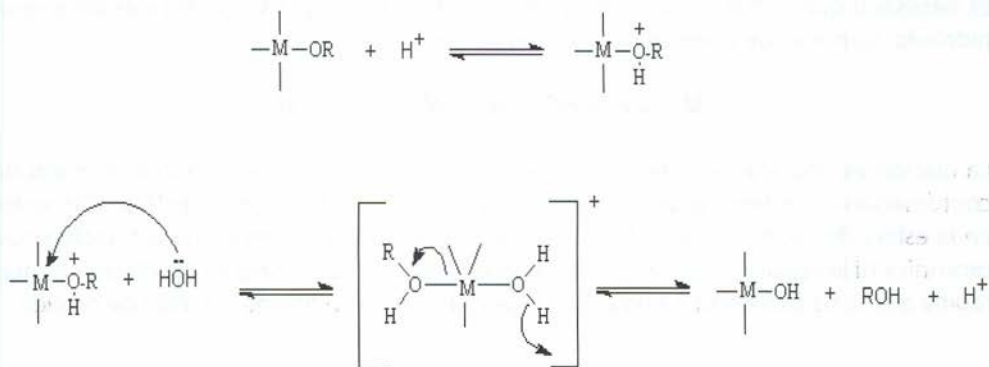


Figura 2.1. Hidrólisis catalizada en medio ácido

2.1.1.2 Hidrólisis catalizada en medio básico. Se trata de una reacción basada en un ataque electrofílico del grupo hidroxil al átomo de metal. Las bases aumentan la nucleofilia del agua produciendo OH⁻ (ver figura 2.2).

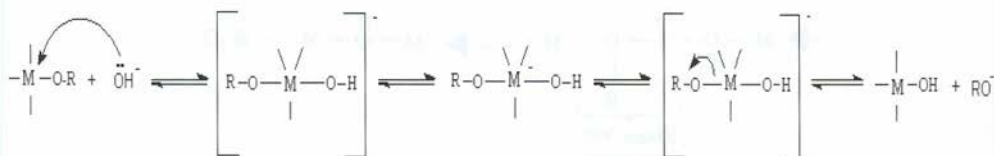


Figura 2.2. Hidrólisis catalizada en medio básico.

En general, la reacción que explica la hidrólisis en el sistema es:



Colocando el agua y el alcóxido en un solvente mutuo se origina un mecanismo que se desarrolla en tres pasos:

- Ataque nucleófilo al átomo metálico a través del oxígeno de una molécula de agua.
- Transferencia de un protón del agua a un grupo -OR del metal, y
- Liberación de una molécula resultante ROH.

2.1.2 Condensación. Tan pronto se forman los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, durante etapa de hidrólisis, estos reaccionan rápidamente con otros grupos, produciendo oligómeros ramificados y polímeros. A este proceso se le conoce como condensación. Dependiendo de las condiciones experimentales, la policondensación se produce mediante dos mecanismos competitivos, denominados olación y oxolación;

es necesario que inicialmente se dé la reacción de olación, que se produce entre grupos hidróxilo, formándose puentes hidroxilo según la reacción:



La olación es una reacción de adición nucleófila que tiene lugar cuando el número de coordinación del átomo metálico no está completo ($N-Z > 0$). El grupo nucleófilo (-OH) entra en la esfera de coordinación del metal. En esta reacción no es necesaria la transferencia protónica ni la expulsión de un grupo saliente, por lo tanto, la cinética de olación es más rápida que la de oxolación. La figura 2.3 muestra el proceso de una reacción de olación.

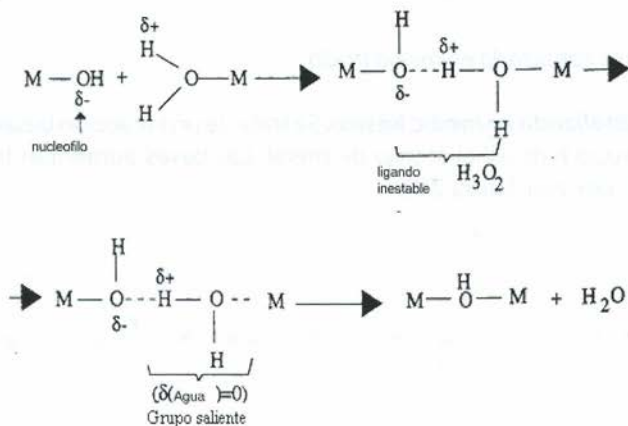
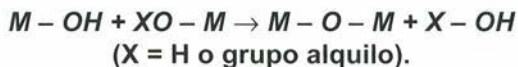


Figura 2.3. Reacciones de olación.

La reacción de oxolación se da entre dos grupos hidroxilo o entre un grupo hidroxilo y el alcóxido, formándose puentes de oxígeno entre los átomos metálicos según la reacción:



Esta es una reacción de sustitución nucleófila que ocurre a través de la eliminación de una molécula de H_2O o de $R-OH_x$, tal como se indica en la figura 2.4.

Las tres reacciones (hidrólisis, olación y oxolación) están presentes en la transformación del alcóxido metálico para la formación de una red inorgánica, cuya estructura depende de estas reacciones.

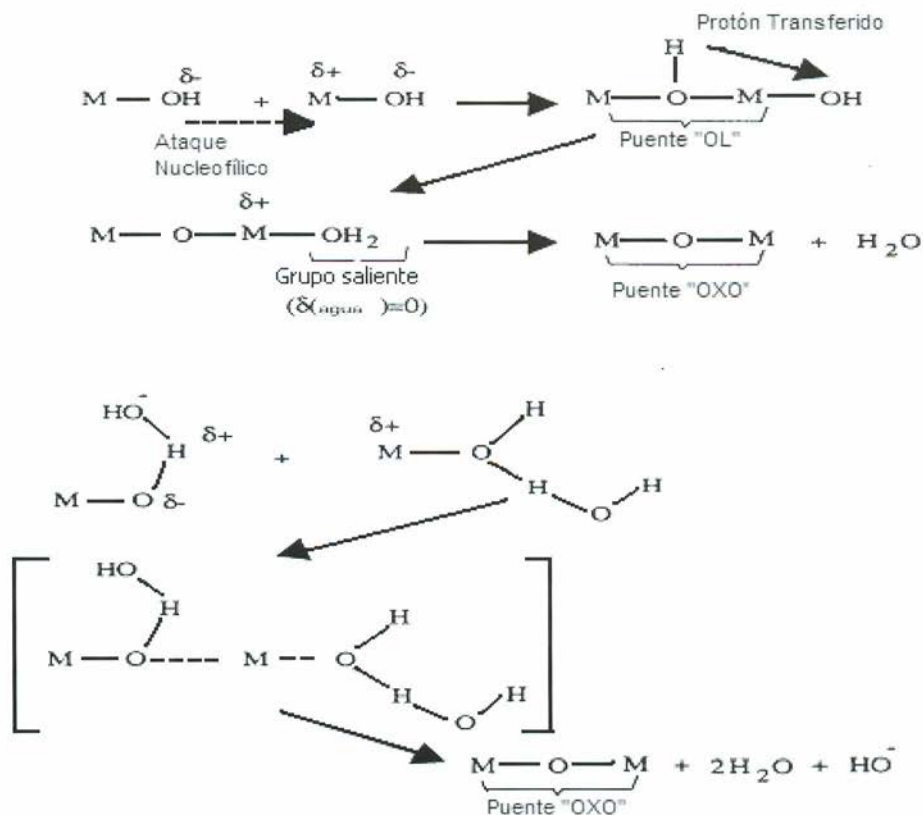


Figura 2.4. Reacciones de oxolación.

Hay muchos factores que pueden afectar los procesos anteriormente mencionados, entre ellos se encuentran el pH, la concentración del solvente, el agua, la temperatura y la presión, entre otros. Cada uno de estos parámetros puede influir sobre la formación de la red resultante y modificar sus propiedades, lo que ocasiona que en el proceso se presenten muchas variables, dando origen a una flexibilidad en la estructura y propiedades del material final. Por otra parte, la gran cantidad de variables ocasiona que el proceso no sea de fácil control.

2.1.3 Influencia del precursor. La elección del precursor es importante cuando se requiere obtener un material, ya sea vidrio o cerámico, para una aplicación específica, siendo un factor muy importante enfatizar su influencia en el recubrimiento para una aplicación en particular. Un parámetro importante por tener en cuenta para la elección del precursor es el número de instauración, que está expresado por la diferencia N-Z, donde N es el número de coordinación que normalmente presenta el catión y Z su estado de oxidación. Con base en este valor se puede determinar el grado de reactividad del precursor.

En la formación de materiales multicomponentes, como es este caso, se debe tener en cuenta que hay distintas velocidades de hidrólisis en los precursores, debiendo controlar la velocidad del más rápido, ya que esto ocasiona que no se alcance una condición homogénea y uniforme de los elementos en el sistema. Este efecto se estudiará durante el proceso de elaboración de soles en el desarrollo de este trabajo.

2.1.4 Influencia del alcohol. Tanto los precursores (silicio, titanio y zirconio) como el agua no son miscibles en el medio de reacción y es por esto que se requiere el uso de un solvente que permita la solubilidad del sistema. Se emplea entonces el alcohol, que juega un papel importante en el proceso, debido a que aumenta la solubilidad del medio, permitiendo la homogeneidad en el sol.

Es importante que se utilice un alcohol que contenga radicales orgánicos similares a los del alcóxido, para evitar la reesterificación, es decir, reacciones parásitas que ocasionen un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal, modificando su velocidad de reacción.

Se debe tener en cuenta que durante las reacciones del proceso sol-gel se libera alcohol, por lo que se genera exceso de él en el sistema, lo que ocasiona que las reacciones de hidrólisis no se desarrollen completamente.

2.1.5 Influencia de la cantidad de agua. La cantidad de agua requerida teóricamente para la hidrólisis de un alcóxido es de tantos moles de agua como radicales alcóxido estén unidos al átomo metálico por mol de alcóxido empleado. Se ha observado que cuando la cantidad de agua es mayor a la estequiométrica se producen polímeros entrecruzados, dando lugar a redes tridimensionales, conformándose geles monolíticos y posibles vidrios monolíticos. Bajas concentraciones de agua favorecen la formación de redes lineales, que son favorables para la conformación de recubrimientos y fibras.

2.1.6 Efecto del catalizador. Este es un factor decisivo en la cinética de la hidrólisis y de la policondensación. La acidez del sol permite regular su estabilización o desestabilización, ya que influye directamente en el tipo y concentración de especies predominantes o estables para una concentración determinada. En cuanto a la cinética, en medio ácido la hidrólisis es muy rápida, pero la policondensación es lenta, y en un medio alcalino la hidrólisis normalmente no se completa y se produce repentinamente la policondensación, con la formación de partículas de mayor tamaño. Este comportamiento es muy importante para la preparación de los polvos reactivos usados como precursores de materiales cerámicos. La hidrólisis realizada en medio ácido origina polímeros relativamente pequeños y aislados, mientras que en medio básico se obtienen especies polinucleares de mayor tamaño y redes tridimensionales.

2.1.7 Secado y consolidación. Durante el proceso sol-gel ocurren en el sistema diferentes transformaciones químicas y estructurales. En el transcurso de la transformación de gel húmedo a gel seco se produce desorción física de agua y disolvente, produciéndose

contracción y endurecimiento del material; generalmente, durante esta etapa las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente.

Los geles secos presentan un elevado número de poros, que se eliminan mediante tratamiento térmico. Durante este proceso se produce carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales, por lo tanto, es importante un adecuado programa de calentamiento para controlar, y evitar, la formación de grietas y destrucción del material. En este caso, el calentamiento debe realizarse a velocidades muy lentas, para que el agua residual, así como la materia orgánica, puedan difundirse fácilmente al exterior. Por lo tanto, la forma como se desarrolle el proceso de densificación afectará las propiedades últimas y la calidad del material tratado térmicamente.

2.2 Recubrimientos protectores obtenidos por sol-gel

El proceso sol-gel no es una técnica reciente; la obtención de materiales en los que se usan precursores coloidales y compuestos metalorgánicos se inició hace más de 50 años. Los primeros materiales que se obtuvieron fueron los vidrios, que parece son los más adecuados para ser preparados por esta técnica; específicamente, el primer material obtenido fue un vidrio uniforme de color rubí oro. La técnica sol-gel decayó un poco, pero tomó nuevamente auge a partir de los años setenta, debido a la gran diversidad de materiales que se pueden obtener y que presentan propiedades específicas muy interesantes, como ópticas, anti-corrosivas, etc.

Este proceso se basa en la polimerización química de especies químicas en estado líquido (sol) a baja temperatura. El sol es un sistema constituido por una fase dispersa de partículas coloidales (1-100 nm) en líquidos. En este proceso se dan principalmente reacciones de policondensación e hidrólisis que originan especies polinucleares, oligómeros, que ocasionan un aumento en el valor de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel).

Una de las innovaciones importantes que ofrece el proceso sol-gel es la posibilidad de preparar, a temperatura ambiente, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad y que no se pueden obtener por los métodos tradicionales. Además, como se parte de compuestos químicos muy puros, que se mezclan en soluciones acuoso-alcohólicas a temperatura ambiente, se obtienen materiales con pocas impurezas y más homogéneos que aquellos que se obtienen a partir de los procesamientos convencionales a altas temperaturas.

El procesamiento de cerámicos mediante esta técnica involucra gran cantidad de reacciones y puede emplear una gran variedad de precursores químicos.

Existen varias formas de preparación de materiales vía sol-gel; las más comunes se muestran en el esquema de la figura 2.5. En la parte izquierda de esta figura se indica

cómo un sol coloidal es preparado. Los polvos cerámicos son precipitados del sol, y esto se hace, generalmente, cambiando el pH. Los polvos resultantes se secan y posteriormente se usan técnicas tradicionales del procesamiento de materiales cerámicos para conformar las piezas. En la parte intermedia de la figura 2.5 se muestra cómo las partículas en el sol coloidal se conectan para formar el gel, que se deja secar para formar un cerámico poroso, que posteriormente se somete a una etapa de tratamiento térmico de consolidación (sinterización) para cristalizar o densificar el material. Por último, se indica cómo un gel es formado por polimerización de unidades individuales de oligómeros en lugar de la unión de partículas coloidales.

Para el proceso, se puede sumergir el sustrato dentro de la solución o depositar la solución sobre el sustrato; estas son solo algunas de las técnicas utilizadas. Hay que aclarar que la inmersión se debe realizar antes de la gelación, lo que hace que el proceso sol-gel sea una técnica conveniente para conformar recubrimientos.

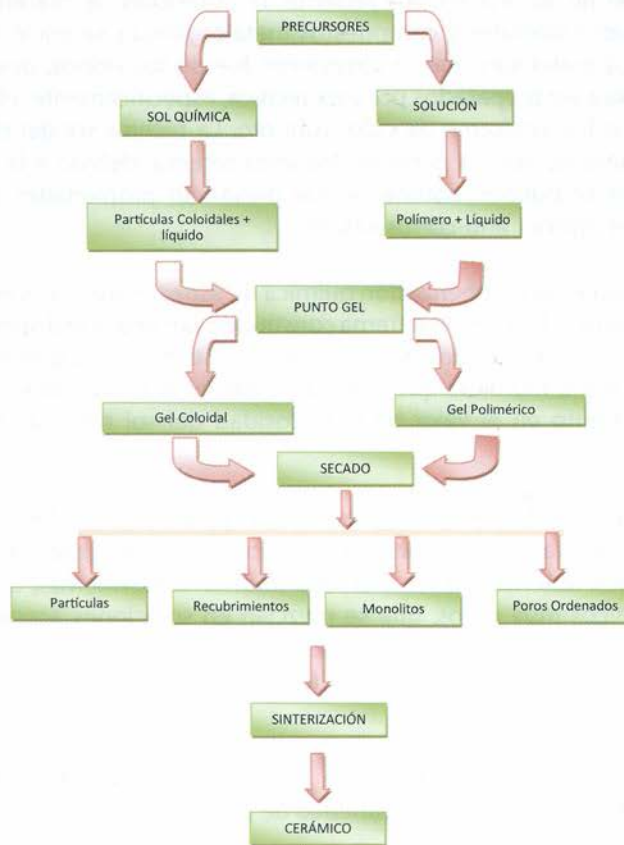


Figura 2.5. Preparación de materiales vía sol-gel.

Como ya se mencionó, el proceso sol-gel es una técnica muy versátil, de gran interés para la síntesis de materiales; sin embargo, como muchas otras técnicas, presenta ventajas y desventajas, tal como se indica a continuación.

Ventajas del proceso sol-gel:

Posibilidad de obtener productos especiales como polvos, películas o recubrimientos, microesferas, fibras.

Obtención de nuevos sólidos con propiedades mejoradas.

Alta pureza de los materiales obtenidos.

Homogeneidad en los materiales obtenidos.

Ahorro energético durante el proceso.

Control sobre el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos.

Posibilidad de realizar mezclas de varios óxidos a nivel atómico, favoreciendo la uniformidad de los aditivos o dopantes en el sistema.

Desventajas del proceso sol-gel:

Elevado costo de los precursores.

Existencia de poros y carbón residual.

Periodos largos para la formación de los productos.

2.3 Conformación de recubrimientos

2.3.1 Métodos de obtención de recubrimientos. Una vez sintetizada la solución por el método sol-gel, los recubrimientos pueden ser conformados por varias técnicas, entre las cuales se destacan:

Termoforesis

Deposición en fase vapor

Rocío pirolítico

Electrodeposición

Método de inmersión

Conformado por centrifugado

Electroforesis

Estas técnicas se pueden aplicar a gran variedad de geometrías de los sustratos, lo que representa una ventaja de los recubrimientos obtenidos por vía sol-gel. Además, los recubrimientos vía sol-gel se pueden conformar por técnicas que representan menor costo económico y menor simplicidad en su conformado. Para el desarrollo de esta investigación, los recubrimientos se depositaron por inmersión (*dip coating*), debido a su simplicidad y bajo costo, técnica de la cual haremos referencia a continuación:

Método de inmersión "dip coating". El proceso consiste en introducir el sustrato por recubrir en el sol que se ha conformado previamente, mantenerlo sumergido hasta que la solución lo recubra perfectamente y luego extraerlo a velocidad constante. Una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y, al entrar en contacto con la atmósfera, comienza a gelificarse por deshidratación brusca. Este método se divide en etapas bien diferenciadas, que son: inmersión del sustrato, extracción a velocidad controlada, drenaje con evaporación de disolventes y consolidación de la capa. El esquema del proceso se muestra en la figura 2.6.

a. Inmersión del sustrato en la solución. En esta etapa la solución recubre al sustrato y lo infiltra, en el caso de que el sustrato sea poroso.

b. Extracción del sustrato a velocidad controlada. Es una de las etapas más importantes del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, a velocidad constante, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde intervienen la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera. Como resultado, se forman dos capas de líquido: una exterior, que retorna al baño, y otra interior, que queda adherida al sustrato.

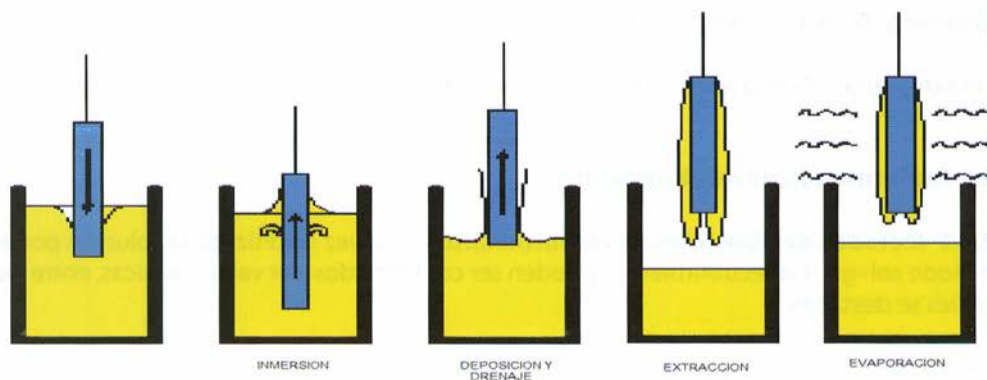


Figura 2.6. Etapas del proceso "dip coating".

c. Drenaje de la película por evaporación de disolventes. Durante el proceso de extracción de la capa de la solución, la película estará sometida a un gradiente de velocidades, con una velocidad menor en la parte del líquido que está cerca del sustrato. Pero debido a la

baja velocidad, además de que es constante, no se produce un gradiente muy grande de velocidades a lo largo del espesor de la capa. En el caso de una baja velocidad de evaporación de los disolventes, el espesor de la capa se reduce rápidamente por drenaje; en el caso contrario se producen fenómenos de solidificación prematura de la capa, originándose aumentos puntuales de viscosidad con el consiguiente gradiente de espesores. La capa líquida drena con facilidad cuando la velocidad de extracción es reducida, dando lugar a espesores finales bajos, y drena con más dificultad cuando la velocidad es elevada.

2.3.2 Tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. El tratamiento térmico para adherir partículas en una estructura coherente y predominantemente sólida se da vía eventos de transporte de masa que frecuentemente ocurren a escala atómica. El tratamiento térmico es resultado del movimiento atómico estimulado por una alta temperatura. Generalmente los procesos difusivos son los dominantes. Diferentes variables influyen la velocidad de tratamiento, como la densidad inicial, el material, el tamaño de la partícula, la atmósfera de sinterización, la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento.

La progresión geométrica asociada con la sinterización puede dividirse en tres estados: inicial, intermedio y final. Durante el estado inicial las partículas forman contactos entre ellas; a medida que avanza la densificación se formarán nuevos contactos y se harán variaciones en el grado de tratamiento térmico de punto a punto en la microestructura debido a un retardo en la formación de contactos; con un tratamiento prolongado, los poros de la estructura serán pulidos, llevando al estado intermedio. El estado intermedio corresponde a un estado abierto, en él la velocidad de sinterización decrece continuamente y es muy susceptible a la formación de una morfología de poro-grano; el crecimiento del grano ocurre en la siguiente fase de la sinterización, durante la cual los poros se volverán esféricos y aislados; la eliminación de poros aislados es difícil en este punto. El estado final del tratamiento térmico corresponde al estado cerrado; los poros esféricos se contraen lentamente por difusión de vacancia en las fronteras de grano; tal densificación es susceptible a un relativo tamaño de grano y al acoplamiento de poros a las fronteras de grano; cualquier aire atrapado en los poros inhibirá la densificación.

Efectos del tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. La principal razón para realizar el tratamiento térmico es mejorar las propiedades compactas, tales como dureza, transparencia, resistencia, conductividad eléctrica, expansión térmica, saturación y resistencia a la corrosión. La susceptibilidad de cada una de esas propiedades en el grado de tratamiento puede ser diferente, pero en general mejora con el grado de densificación.

La disminución en el tamaño de la partícula es favorable, porque partículas más pequeñas llevan a velocidades de calentamiento más rápidas y a películas más resistentes. Un mayor tiempo de tratamiento térmico llevará a más expansiones en el proceso. La temperatura

de tratamiento es una de las variables más influyentes en este proceso: altas temperaturas dan un proceso más rápido.

2.4 Obtención de recubrimientos sol-gel

Para la obtención de los recubrimientos se realiza el procedimiento que se muestra en el diagrama de flujo de las figuras 2.7 y 2.8.

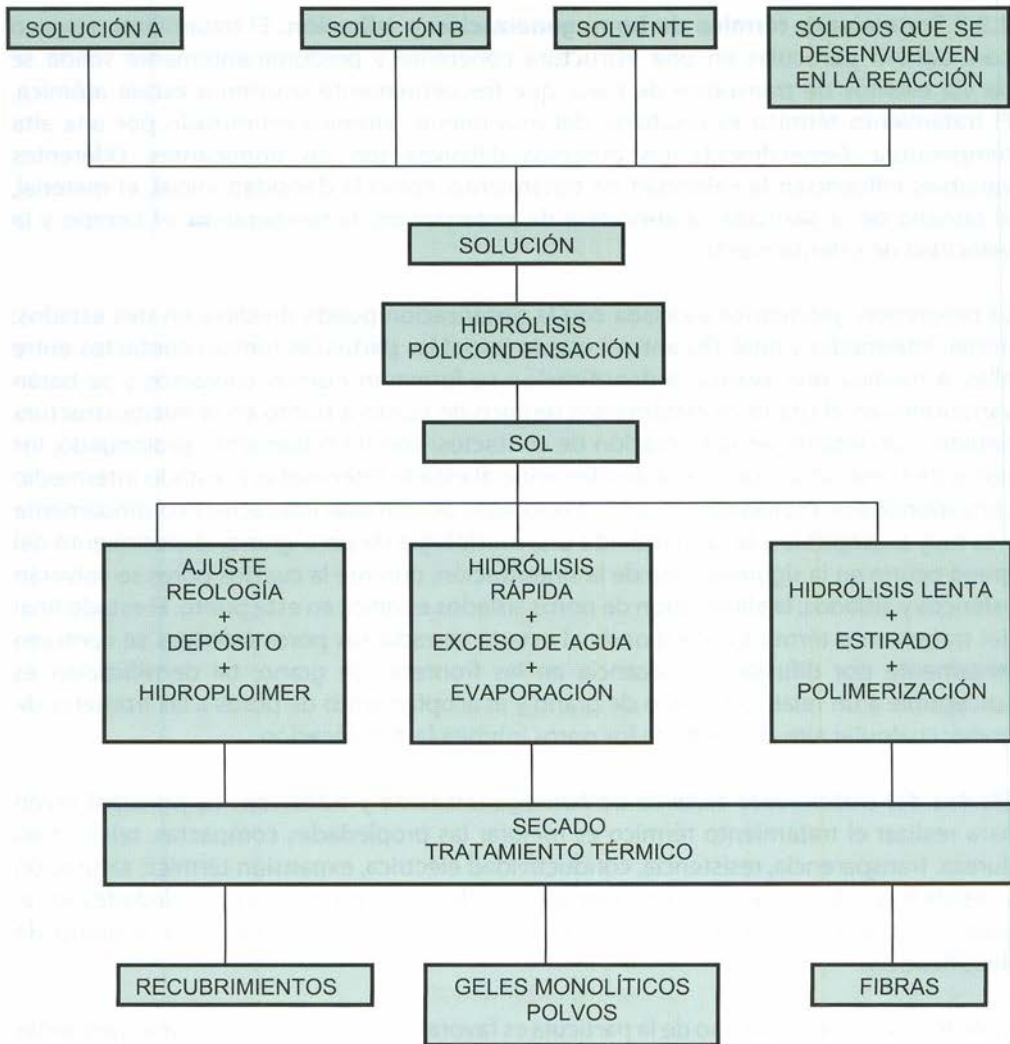


Figura 2.7 Diagrama de flujo para la obtención de recubrimientos cerámicos

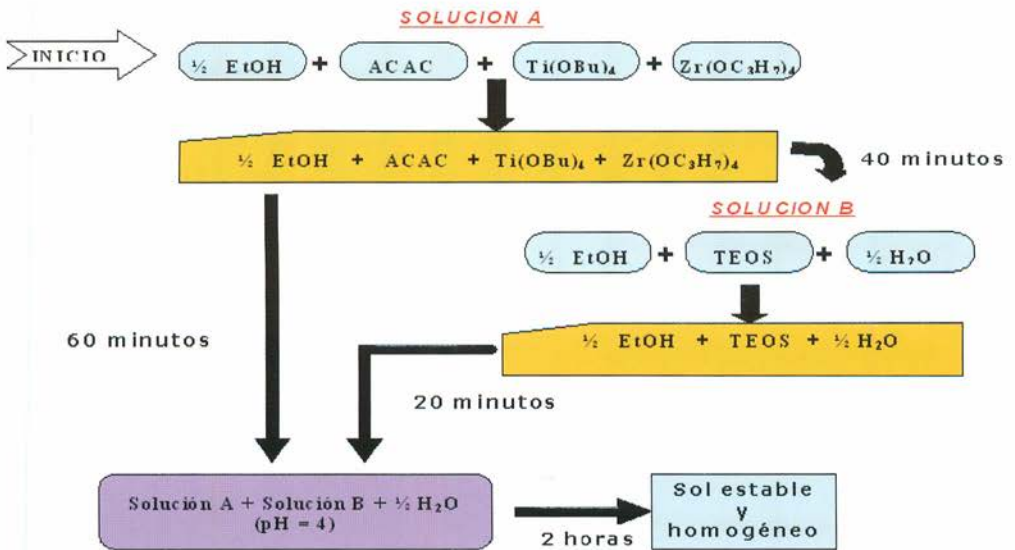


Figura 2.8 Proceso de conformación del sol para el sistema ternario

3. Caracterización de películas sol-gel

Con el fin de determinar la calidad y eficiencia de los recubrimientos, se evaluaron las propiedades mecánicas y microestructurales. Se realizó el ensayo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para determinar las propiedades anticorrosivas, y se evaluaron las características superficiales de las películas por Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X (DRX) y ensayos de Adhesión, Desgaste y Microdureza para las propiedades mecánicas superficiales.

La figura 3.1 muestra la celda electroquímica utilizada en la evaluación electroquímica de los recubrimientos. El electrodo de trabajo es la muestra por analizar, el contraelectrodo es de platino y el electrodo de referencia es de Ag/AgCl.

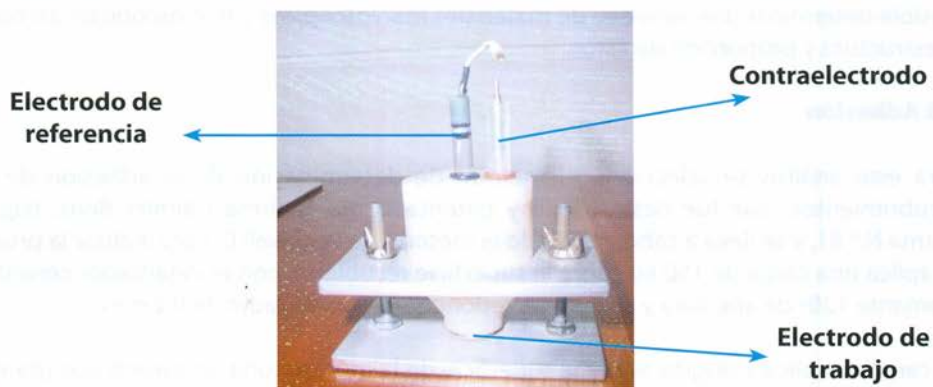


Figura 3.1. Celda electroquímica para los análisis de corrosividad.

3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido es una herramienta muy importante para la caracterización morfológica de los recubrimientos, ya que permite observar los defectos y discontinuidades presentes en este tipo de películas. En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, de forma que realiza un barrido de ella, siguiendo una trayectoria en líneas paralelas. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. El aumento de la imagen producida por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida; así, por ejemplo, si la onda barre un área de 1 mm^2 y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , esta ha sido ampliada 100 veces.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa o cuantitativa de la composición de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando rayos X inciden en la estructura de una muestra, o cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

La Difracción de Rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo, para analizar materiales más variados: polvos, metales, productos de corrosión, cristales perfectos, recubrimientos, etc. El ensayo por DRX es una herramienta muy útil para la determinación de materiales y el control de calidad. Si se trata de desarrollar nuevos compuestos, materiales o procesos u optimizar procesos de fabricación, el análisis no destructivo, utilizando rayos X, ofrece varias posibilidades. Con la Difracción de Rayos X es posible determinar una variedad de materiales macroscópicos y microscópicos, así como la estructura y proporción de estos.

3.3 Adhesión

Para este análisis se seleccionó el método de determinación de la adhesión de los recubrimientos, que fue desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz, bajo la norma N.º 81, y se lleva a cabo aplicando el método de Rockwell C. Para realizar la prueba se aplica una carga de 150 kg sobre la superficie recubierta, con el indentador cónico de diamante 120° de apertura y una punta redondeada con un radio de 0,2 mm.

La carga se aplica y origina sobre la superficie de la muestra una impresión con grandes tensiones inducidas de tracción y compresión a su alrededor. El valor de las tensiones puede superar la energía de adhesión de la interfase sustrato-recubrimiento, causando el

desprendimiento en algunas zonas. Para realizar el ensayo se necesita:

Equipo para la medición de dureza Rockwell C.

Microscopio con aumento mínimo de 50.

Cartas o tarjetas de comparación de Daimler Benz, para los diferentes tipos de impresiones Rockwell existentes, para determinar el grado de adherencia sustrato-recubrimiento.

Procedimiento para determinar el grado de adherencia

1. Se genera la huella en la muestra con el recubrimiento; esta etapa se realiza según el procedimiento para determinar la dureza Rockwell C.
2. La huella se observa en el microscopio, normalmente a 50 aumentos.
3. Se debe buscar alrededor de la huella:
 - Grietas
 - Cuarteamiento del recubrimiento
 - Desprendimiento total o parcial
 - Hundimiento de la superficie alrededor de la huella
4. Se determina el grado de adherencia comparando la huella con el patrón, que presenta seis grados de adherencia (ver figura 3.2).

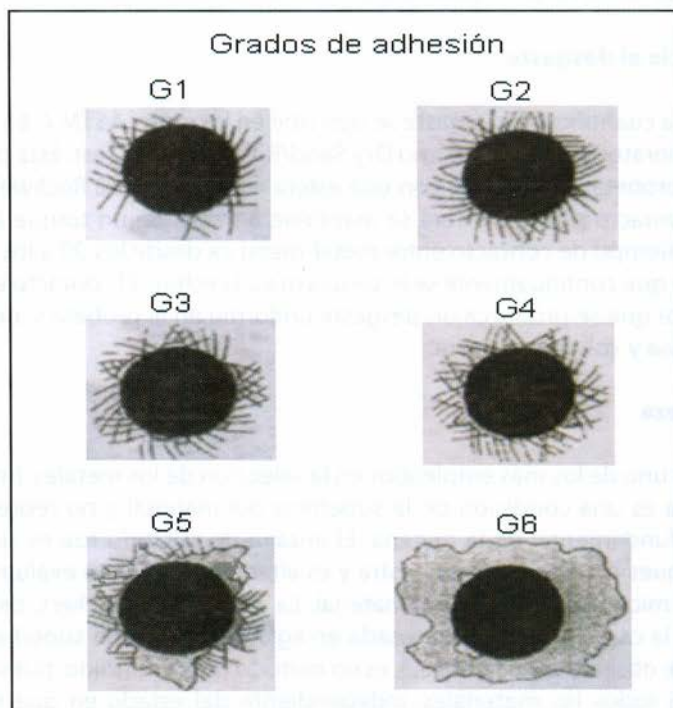


Figura 3.2. Carta de comparación de Daimler Benz para determinar el grado de adherencia.

G1. Superficie totalmente lisa o con algunas grietas alrededor de la huella. Sin cuarteamiento del recubrimiento, sin desprendimiento del recubrimiento, sin hundimiento de la superficie.

G2. Presencia de grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento.

G3. Presencia de mayor número de grietas y cuarteamiento alrededor de la huella.

G4. Superficie cuarteada alrededor de la huella, con escasas grietas y escaso desprendimiento de película.

G5. Superficie cuarteada alrededor de la huella, con escasas grietas, con parte del recubrimiento desprendido o con superficie parcialmente hundida.

G6. La mayor parte de la superficie alrededor de la huella está hundida o desprendida.

Es necesario que el indentador penetre la matriz (sustrato), de modo que garantice la deformación de la interfase recubrimiento sustrato.

3.4. Resistencia al desgaste

El método para cuantificar el desgaste se describe en la norma ASTM G 65-91, que es una práctica de laboratorio conocida como Dry Sand/Rubber Wheel Test. Esta prueba consiste en colocar la probeta en contacto con una esfera endurecida (62 Rockwell C) que rota a 535 rpm; el contacto probeta-esfera se mantiene a través de un torque aproximado de 15 lb/pie, y el tiempo de contacto entre metal-metal va desde los 20 a los 120 segundos, con lubricante que continuamente se le suministra a la esfera. El contacto entre la esfera y la probeta hace que se produzca un desgaste uniforme en la probeta y, por lo tanto, una pérdida en masa y volumen de esta.

3.5 Microdureza

Este ensayo es uno de los más empleados en la selección de los metales. Intrínsecamente, la microdureza es una condición de la superficie del material y no representa ninguna característica fundamental de la materia. El ensayo de microdureza es simple y de alto rendimiento, pues no destruye la muestra y es altamente útil para evaluar los diferentes componentes microestructurales del material. La microdureza Vickers, definida como la relación entre la carga aplicada (expresada en kgf) y el área de la superficie lateral de la huella, como se observa en la figura 3.3, es un método muy difundido, pues permite medir dureza en casi todos los materiales, independiente del estado en que se encuentren. El procedimiento emplea un indentador de diamante en forma de pirámide de base

cuadrada; tal penetrador es aplicado perpendicularmente a la superficie cuya dureza se desea medir, bajo la acción de una carga P ; esta carga es mantenida durante cierto tiempo, después del cual es retirada y medida la diagonal d de la huella sobre la superficie de la muestra; con esto, el equipo automáticamente suministra la medida de microdureza Vickers (HV).

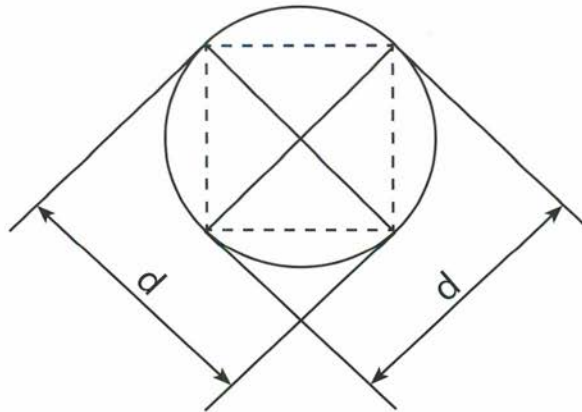


Figura 3.3. Huella impresa sobre la superficie de las probetas.

4. Evaluación de películas sintetizadas vía sol-gel

4.1 Ensayos de resistencia a la corrosión

Se conformaron soles de sistemas binario ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) y ternario ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$), variando el procedimiento para la realización del tratamiento de sinterizado y adhesión en tratamiento térmico convencional y vía plasma.

4.1.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de EIS realizados a los sustratos de acero AISI-SAE 304 en los sistemas binario y ternario, con las variaciones en el tratamiento térmico de homogeneización y adhesión. Los diagramas de Bode son la correlación de la información obtenida mediante EIS de la impedancia y la frecuencia, con un amplio barrido de la frecuencia comprendida entre 0,1 Hz y 100 000 Hz. La amplitud de la señal sinusoidal es de 10 mV, en un área de exposición de 0,2 cm². Utilizando como solución de trabajo HCl al 3%.

Se muestran gráficamente los resultados de la prueba EIS realizada a las películas en monocapas del sistema ternario tratadas térmicamente por plasma a diferentes temperaturas. En el diagrama de Bode para las monocapas de la figura 4.1 se puede observar cómo la resistencia a la polarización R_p crece a medida que aumenta la temperatura en el proceso de tratamiento térmico de homogeneización y adhesión por plasma.

En la figura 4.2 se observan las gráficas de los diagramas Bode 'ángulo de fase en función de la frecuencia', para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en monocapas, del sistema ternario utilizado, con tratamiento térmico por plasma a las diferentes temperaturas. En el diagrama Bode para las monocapas (figura 4.2) se puede observar, para el sustrato acero AISI 304, la deflexión propia de la doble capa a los 100 Hz, mientras que para las monocapas

tratadas térmicamente a diferentes temperaturas se observan dos punto de deflexión, es decir, la formación de dos "domos", cada uno representando un elemento capacitivo en el respectivo circuito equivalente. Estas curvas son propias del comportamiento de recubrimientos protectores frente a la corrosión.

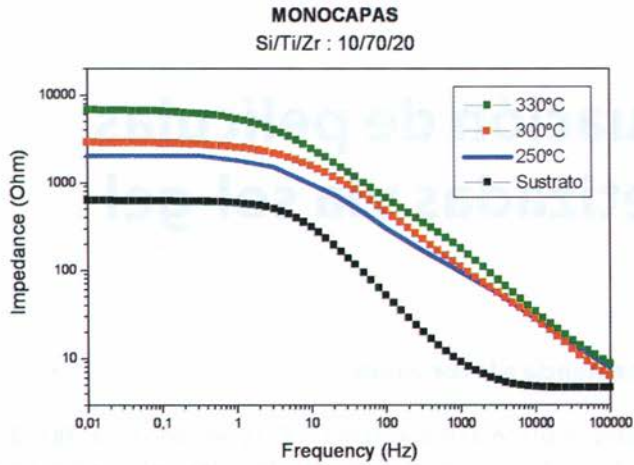


Figura 4.1 Representación gráfica para monocapas con tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas.

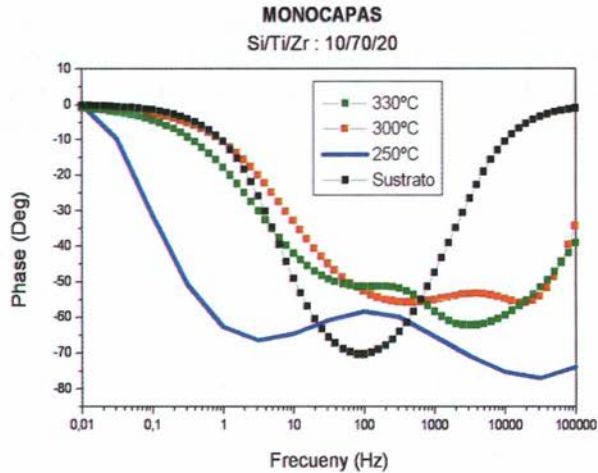


Figura 4.2. Diagrama de Bode para monocapas (ángulo de fase en función de la frecuencia)

En la figura 4.3 se observan las gráficas de los diagramas Bode 'impedancia en función de la frecuencia', para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en bicapas, del sistema ternario utilizado, para las diferentes temperaturas.

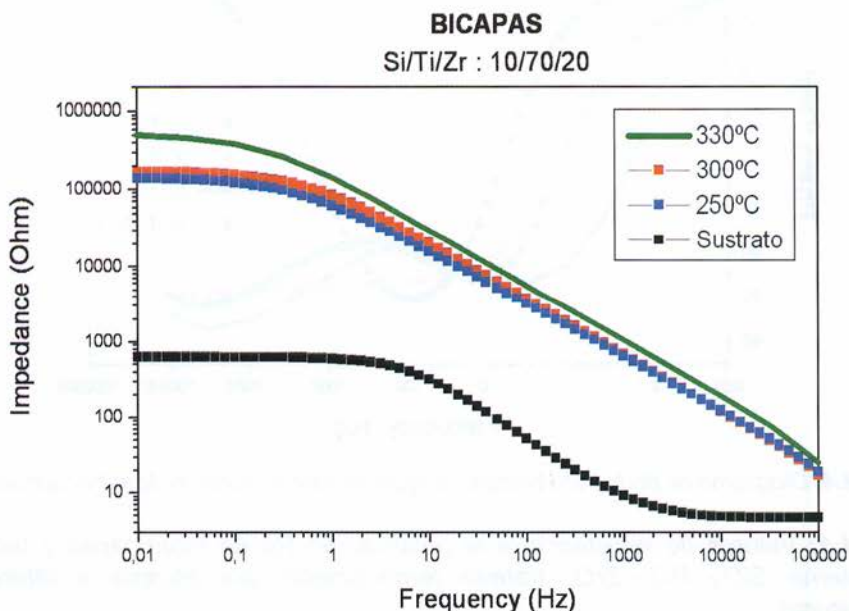


Figura 4.3. Diagrama de Bode para bicapas (impedancia en función de la frecuencia)

En las gráficas de las figuras 4.1 y 4.3 se observa aumento en el valor de resistencia a la polarización. Los valores obtenidos con las bicapas son mayores que los obtenidos con las monocapas en un porcentaje mayor al 50%.

En la figura 4.4 se observa que las curvas para las diferentes temperaturas presentan un comportamiento similar al de las curvas de la figura 4.3, es decir, corresponde al comportamiento de un recubrimiento anticorrosivo de las gráficas de los diagramas Bode, para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en bicapas, del sistema ternario utilizado, tratados térmicamente vía plasma a diferentes temperaturas. Comparando gráficamente los valores de la resistencia a la polarización de los recubrimientos a nivel de monocapa y bicapa se observa el aumento de esta para las diferentes temperaturas del proceso de sinterizado.

Los valores consolidados de la resistencia a la polarización R_p , para los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario estudiado, tratado térmicamente por plasma a diferentes temperaturas, se registran en la tabla 4.1.

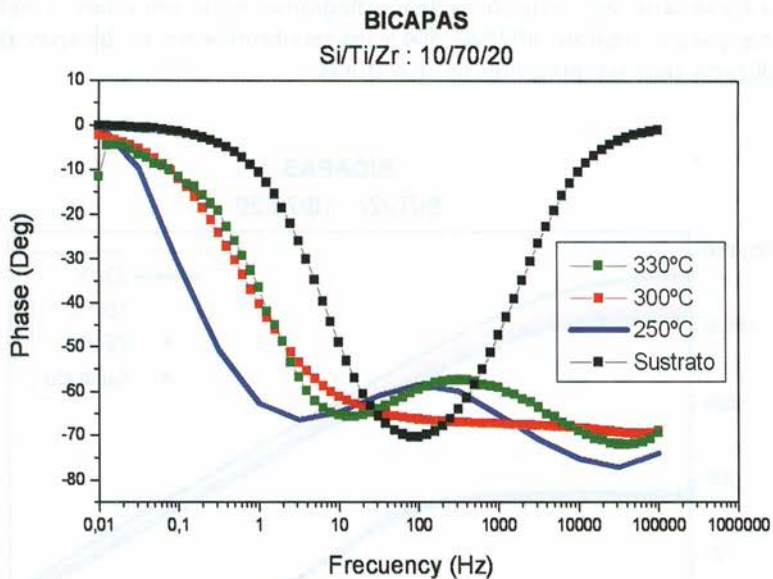
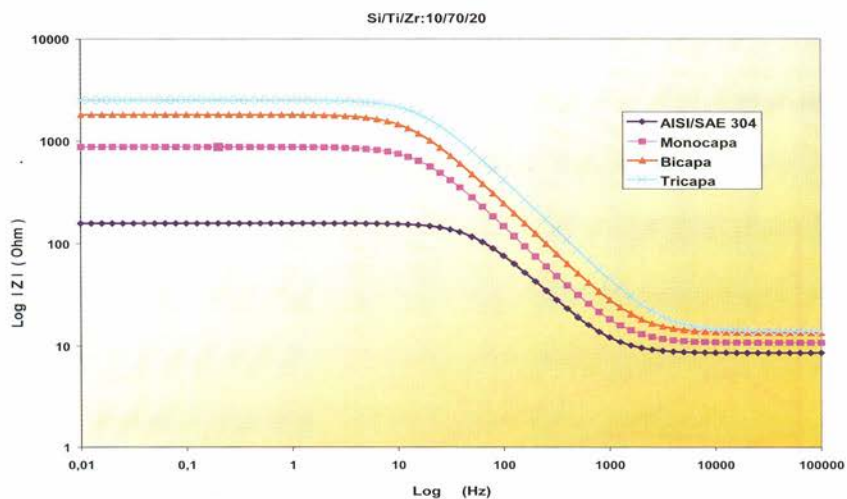


Figura 4.4. Diagrama de Bode para bicapas (ángulo de fase en función de la frecuencia)

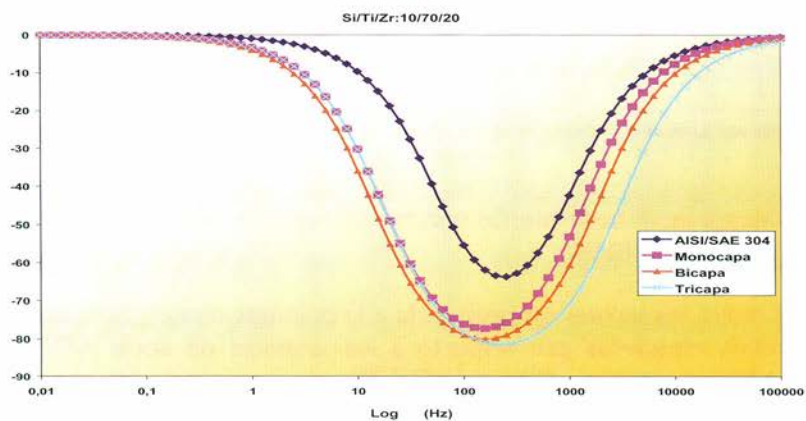
Tabla 4.1: Valores de resistencia a la polarización R_p de monocapas y bicapas del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tratado térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

Temperatura	$R_p(\text{k}\Omega)$		
	Monocapa	Bicapa	Sustrato
250 °C	2,862	136,1	0,574
300 °C	3,922	145,2	
320 °C	6,716	523,5	

En la figura 4.5 se observan las gráficas de los diagramas de Bode para el sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos con respecto a monocapa, bicapa y tricapa de la concentración $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. Esta gráfica revela el comportamiento del sustrato AISI/SAE 304 y de los recubrimientos frente a un agente corrosivo como la solución de HCl al 3%. Las gráficas de la figura 4.5 (a) muestran que: la resistencia de la solución (R_p) de trabajo tiene un valor promedio de 12,74 Ω ; los valores de R_p para monocapa, bicapa y tricapa son, respectivamente, 867 Ω , 1,8 k Ω y 2,5 k Ω . Los resultados de R_p tienden a aumentar en relación con el número de capas de recubrimiento aplicadas sobre el sustrato. La información anteriormente mencionada se registra en la tabla 4.2.



(a)



(b)

Figura 4.5. Diagramas de Bode para el sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. (a) Impedancia, (b) ángulo de fase.

Tabla 4.2. Valores de resistencia a la polarización del sistema Si/ Ti/Zr: 10/70/20 en aplicación de 3 capas.

Concentración	R_p (Ω)		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr:10/70/20	867,8	1800	2500

Resistencia a la polarización del sustrato AISI/SAE 304 = 147,4 Ω

En la figura 4.6 se observan las gráficas de los diagramas de bode para los sustratos de acero AISI/SAE 304 y los recubrimientos, con respecto a monocapa, bicapa y tricapa de la concentración $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$:10/90, con sinterización térmica; diagramas obtenidos a partir de una solución de HCl al 3%.

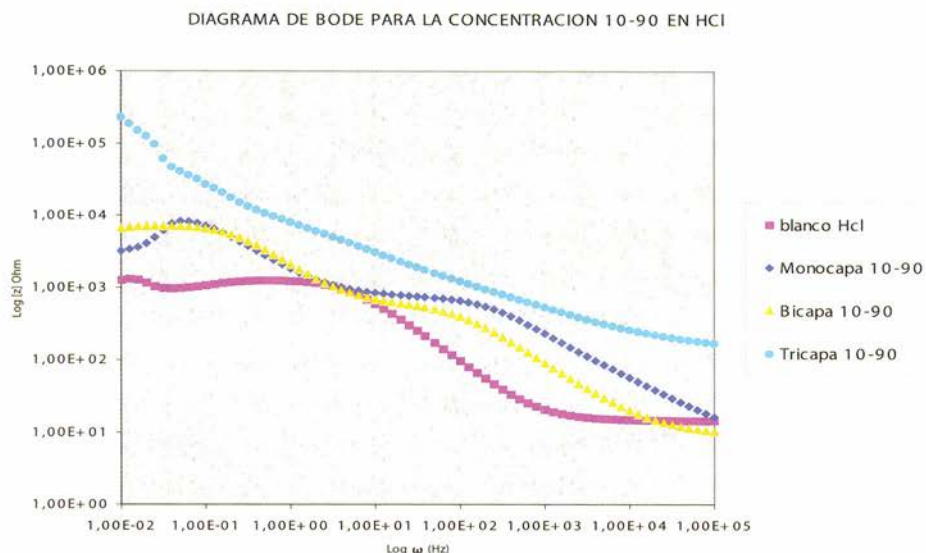


Figura 4.6 Diagramas de bode para los sustratos de acero 304 del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con una concentración de a) Si/Ti:10/90 .

La tabla 4.3 indica los valores de resistencia a la polarización R_p para cada una de las concentraciones estudiadas con respecto a los sustratos de acero AISI/SAE 304 en proporción 10/90 analizados, utilizando HCl al 3%.

Tabla 4.3. Valores de resistencia a la polarización del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$:10/90 en HCl

Concentración	R_p (Ω) en HCl		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti:10/90	$6,5 \times 10^4$	$7,2 \times 10^4$	$1,26 \times 10^7$
AISI SAE 304	$1,2 \times 10^3$		

De los valores obtenidos de la tabla 4.3 se observa que la concentración Si/Ti:10/90 ofrece resistencia o barrera anticorrosiva; se evidencia una resistencia mayor de los sustratos con aplicación de recubrimientos a nivel de bicapas y tricapas con respecto al sustrato desnudo.

4.2 Determinación de las propiedades superficiales

Para estudiar las propiedades superficiales de los sustratos de acero con aplicación de recubrimiento en los sistemas binario y ternario con tratamiento térmico convencional y por plasma se realizaron análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX) y ensayos de Adhesión, Desgaste y Microdureza.

4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para cada una de las muestras se observó la superficie de la película a 1000X, con el fin de evaluar las condiciones de homogeneidad y encontrar defectos e imperfecciones de los recubrimientos.

En la figura 4.7 se pueden observar las micrografías de las películas del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la concentración Si/Ti/Zr:10/70/20, con tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas.

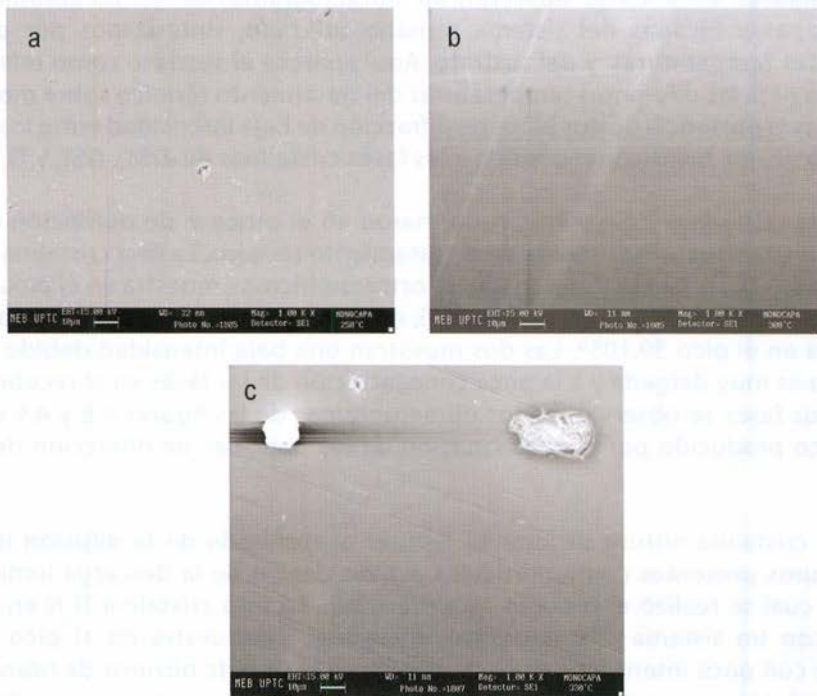


Figura 4.7. Micrografías tomadas a 1000X para monocapas del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En la figura 4.7 se observa una película casi homogénea, con alguna formación de pequeños cristales producto de la cristalización del silicio, dependiendo especialmente de la viscosidad del sol, y que se pueden observar especialmente

en la micrografía 4.7(c); la micrografía 4.7(b) muestra unas imperfecciones provenientes del sustrato, lo cual afectan en gran medida las propiedades de la película protectora.

4.2.2 Difracción de Rayos X. Con el fin de evaluar cualitativamente la formación de fases cristalinas en el material, se llevó a cabo un análisis por DRX de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la concentración Si/Ti/Zr:10/70/20, tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

La identificación de las fases y la indexación de los difractogramas obtenidos en este estudio se compararon con las fichas de PDF-2 Release 2005 en el programa X'pert High Score Plus. Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras crecidas con parámetros constantes (presión y tiempo) se muestran en uno solo, para ver la incidencia de la temperatura en la cristalinidad de los recubrimientos. En las figuras 4.8 y 4.9 se observan los difractogramas de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, sinterizados por plasma a diferentes temperaturas, y del sustrato. Aquí aparece el sustrato como referencia, y muestra para las diferentes temperaturas del tratamiento térmico sobre monocapas y bicapas la presencia de dos picos de difracción de baja intensidad entre los ángulos 39° y 40° . Estos picos corresponden a las fases cristalinas de ZrSi_2 , TiSi_2 y Ti_2N .

Las fases cristalinas ZrSi_2 y TiSi_2 se formaron en el proceso de obtención del sol y tomaron su estructura cristalina en el tratamiento térmico. La fase cristalina ZrSi_2 , en el plano (131), con un sistema cristalino ortorrómbico, se muestra en el pico $39,095^\circ$, y la fase cristalina TiSi_2 , en el plano (311), con un sistema cristalino ortorrómbico, se muestra en el pico $39,105^\circ$. Las dos muestran una baja intensidad debido a que la película es muy delgada y a la poca concentración de las fases en el recubrimiento. Estas dos fases se observan en los difractogramas de las figuras 4.8 y 4.9 como un solo pico producido por la conformación de los patrones de difracción de las dos fases.

La fase cristalina nitruro de titanio, Ti_2N , es el resultado de la difusión iónica de los nitruros presentes como partículas activas dentro de la descarga luminiscente bajo la cual se realizó el proceso de sinterizado. La fase cristalina Ti_2N en el plano (111), con un sistema cristalográfico tetragonal, se muestra en el pico $39,282^\circ$, aunque con poca intensidad, es decir, la concentración de nitruros de titanio en los recubrimientos no es muy alta, pero es importante como para ser reportada en el patrón de difracción.

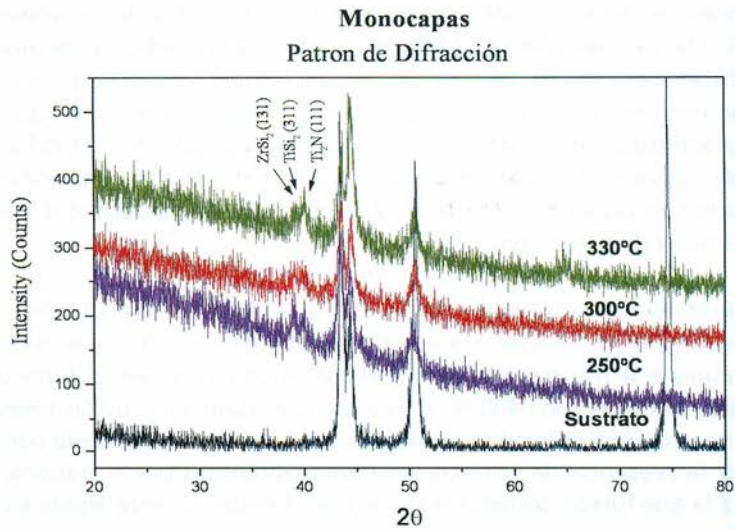


Figura 4.8. Patrones de difracción para monocapas.

Además, en los patrones de difracción de las figuras 4.8 y 4.9 se observa un pequeño domo (aumento de la intensidad) entre los ángulos 20° a 47°, que dan información de las existencias de las fases amorfas de SiO₂, TiO₂ y ZrO₂. La explicación a la no formación cristalina de estas fases se debe a que la temperatura a la cual se desarrolló el tratamiento térmico por plasma no es cercana a la temperatura de cristalización de los óxidos de Si y Ti.

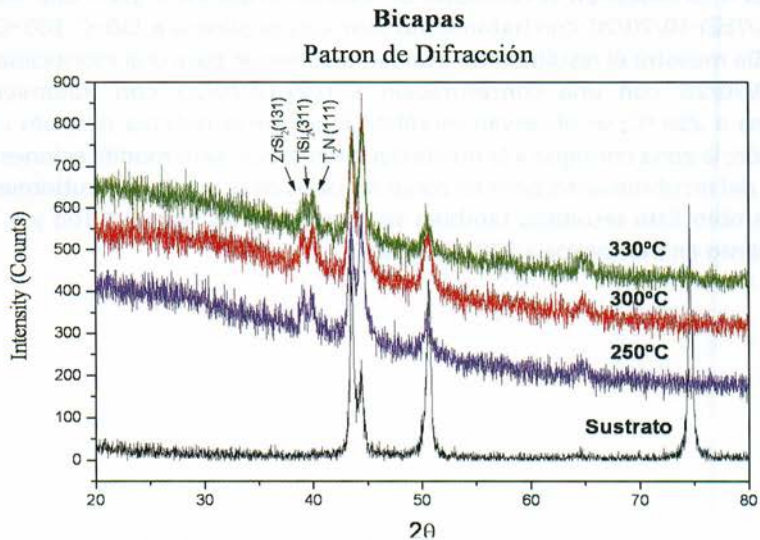


Figura 4.9. Patrones de difracción para bicapas

En los patrones de difracción de las figuras 4.8 y 4.9 se observa el refuerzo de picos característicos del sustrato acero AISI 304, en los ángulos 43° y 44° , esto se produce debido a que el recubrimiento tiene una formación o crecimiento cristalográfico preferencial similar al que presenta el sustrato. De igual forma, el pico de difracción que se presenta a los 74° , característico de sustrato, no aparece en los patrones de difracción de los recubrimientos tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas, es decir, el recubrimiento no presenta un crecimiento cristalográfico preferencial que refuerce la dirección cristalográfica del acero.

La presencia de las fases cristalinas $ZrSi_2$ y $TiSi_2$ y las fases amorfas de SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 es la responsable del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos sinterizados por plasma, aunque se recomienda realizar el proceso de tratamiento térmico por plasma a temperaturas cercanas a los $400^\circ C$, buscando la cristalización de las fases SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , hecho que se verá reflejado en mejoras frente al fenómeno de la corrosión. De la misma forma, la presencia de nitruros de titanio, obtenidos por el tratamiento térmico por plasma, a la que fueron sometidos los recubrimientos, se ve reflejada en el aumento de la microdureza de los recubrimientos con respecto a recubrimientos sinterizados por métodos convencionales. Este hecho se comprueba en la caracterización de microdureza de los recubrimientos tratados térmicamente por plasma a diferentes temperaturas.

4.2.3 Adhesión. Para realizar este análisis se seleccionó el método de determinación de la adhesión de los recubrimientos que fue desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz bajo la norma N.º 81.

Las figuras 4.10 muestran el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa del sistema $Si/Ti/Zr:10/70/20$, con tratamiento térmico por plasma a $250^\circ C$, $300^\circ C$ y $330^\circ C$. La figura 4.10a muestra el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa del sistema $Si/Ti/Zr:10/70/20$, con una concentración $Si/Ti/Zr:10/70/20$, con tratamiento térmico por plasma a $250^\circ C$; se observan modificaciones de la película después de realizar la indentación; la zona contigua a la huella del indentador sufre modificaciones en cuanto a la textura del recubrimiento, pero en zonas alejadas de la huella el recubrimiento no sufre ningún cambio. Este resultado también se observa en las figuras 4.10b y 4.10c, para un recubrimiento en monocapa a $300^\circ C$ y $330^\circ C$.

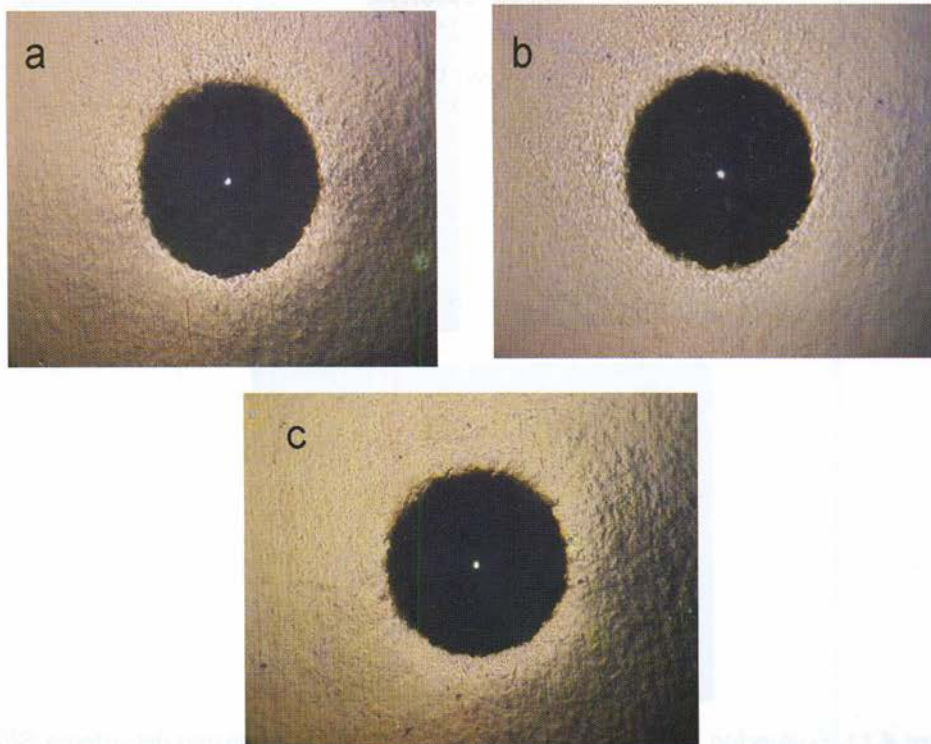


Figura 4.10. Evaluación de adhesión para los recubrimientos en monocapa del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20.

Al realizar la comparación de las fotografías de las figuras 4.10 con la carta de Daimler Benz, para determinar el grado de adhesión, se puede decir que el grado de adherencia de las monocapas tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C es G2, es decir, presentan grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento.

En la figura 4.11 se revelan los resultados de adhesión para bicapas del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20, con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20 sinterizada a 250 °C, 300 °C y 330 °C, respectivamente.

En las figuras 4.11 se revelan las modificaciones que han sufrido los recubrimientos después que penetra el indentador en la interfase película-sustrato. Comparando con la carta de Daimler Benz, se puede determinar que las bicapas tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C presentan grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento, es decir, tienen un grado de adherencia G2.

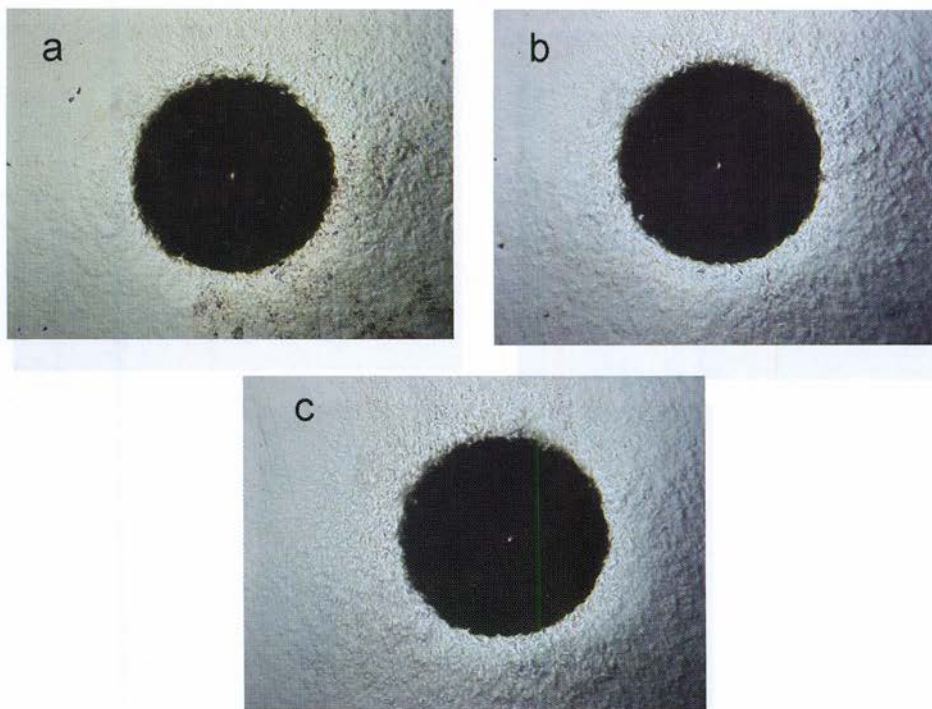


Figura 4.11. Evaluación de adhesión para los recubrimientos en bicapa del sistema Si/Ti/Zr:10/70/20

En la tabla 4.4 se observan los grados de adhesión obtenidos en las monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, tratadas térmicamente a 250 °C, 300 °C y 330 °C.

Tabla 4.4. Grados de adherencia de los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema SiO₂-TiO₂-ZrO₂ sinterizado por plasma a diferentes temperaturas

Temperatura	Monocapa	Bicapa
250 °C	G2	G2
300 °C	G2	G2
320 °C	G2	G2

El grado de adhesión G2 está catalogado como alto. Este resultado permite afirmar que los recubrimientos en monocapas y bicapas del sistema ternario utilizado, sinterizados por plasma a diferentes temperaturas, mejora las propiedades mecánicas del sustrato, debido a la formación de fuertes enlaces en la interfase recubrimiento sustrato, que limitan la deformación de la película.

Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran el resultado de evaluar la adhesión para una monocapa, bicapa y tricapa del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr:10/70/20. Las evaluaciones del grado de adhesión se registran en la tabla 4.5. El análisis se centró en la evaluación del grado de deterioro del recubrimiento alrededor de la huella y sus zonas contiguas.

Tabla 4.5. Grados de adhesión del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para la concentración de estudio.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr: 10/70/20	G2	G2	G2

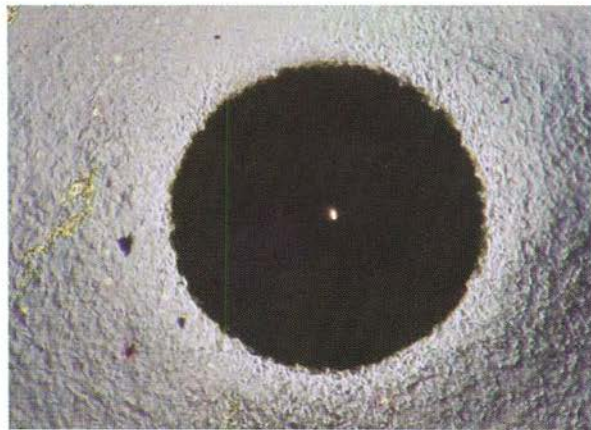


Figura 4.12. Evaluación de la adhesión de una monocapa del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.

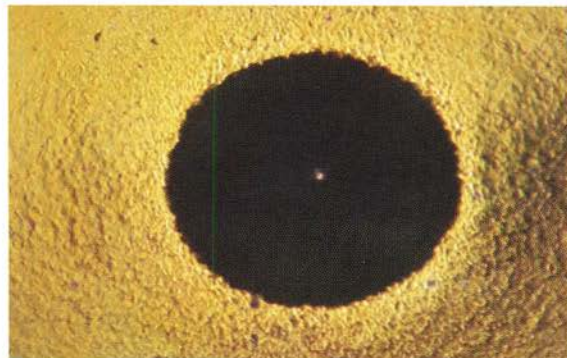
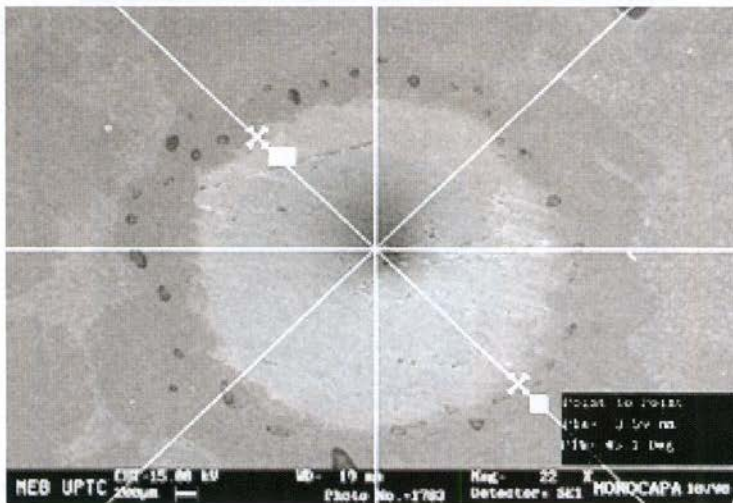


Figura 4.13. Evaluación de la adhesión de una bicapa del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.



Figura 4.14. Evaluación de la adhesión de una tricapa del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20.

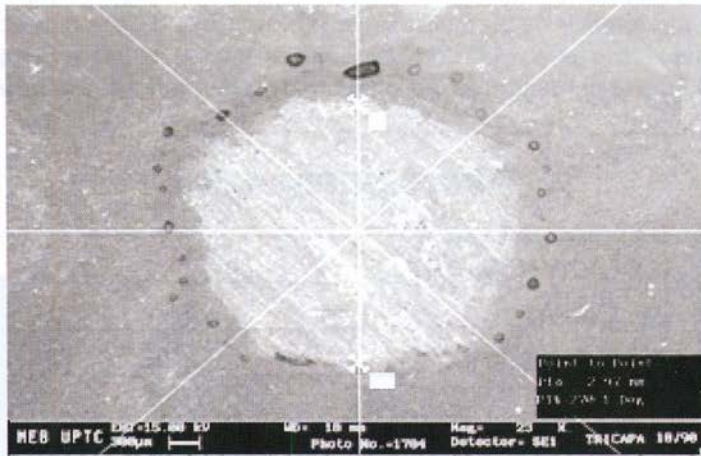
4.2.4 Desgaste. Para la prueba de desgaste se empleó una carga de 1 lb con un tiempo de contacto de 20 segundos, y las huellas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido a 100X. En la figura 4.15 se observan las fotografías de las huellas de desgaste resultantes del ensayo, para el sistema bicomponente Si/Ti en concentración 10/90 a nivel de monocapa, bicapa y tricapa



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15. Análisis de desgaste de substratos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$: 10/90 (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa.

En las figuras 4.15 se observa el diámetro de las huellas obtenidas al realizar el ensayo de desgaste para las tres capas aplicadas al sustrato en concentración 10/90; a, b y c muestran el desgaste de la película en monocapa, bicapa y tricapa, respectivamente. Se puede observar una disminución del diámetro de la huella a medida que aumenta el número de capas depositadas.

La tabla 4.6 relaciona los diámetros de las huellas obtenidas en el ensayo de desgaste de los recubrimientos en la concentración de estudio a nivel de monocapa, bicapa y tricapa.

Tabla 4.6. Resultados obtenidos en la prueba de desgaste.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti:10/90	3,62 mm	3,37 mm	3,09 mm

4.2.5 Microdureza Vickers (HV). Para determinar los valores de microdureza del sistema sustrato-recubrimiento cerámico, obtenido por proceso de tratamiento térmico por plasma a diferentes temperaturas, se aplicó una carga de 0,098 N con un tiempo contacto de 20 s. Los valores obtenidos se registran en la tabla 4.7, los cuales son el promedio de realizar cinco indentaciones por recubrimiento-sustrato.

En la figura 4.16 se muestran, en forma comparativa, las variaciones de los valores de microdureza en función de la temperatura y de las capas de recubrimiento aplicadas al sustrato. Se observa un aumento en el valor de la microdureza con respecto al valor de la microdureza del sustrato. Los más altos valores los registra la bicapa a temperatura de 330 °C del tratamiento térmico vía plasma, la sigue la bicapa a 300 °C y la monocapa a 330 °C. Es claro que el aumento de la microdureza es una variable directamente proporcional a la temperatura del tratamiento térmico y al número de capas aplicadas sobre el sustrato.

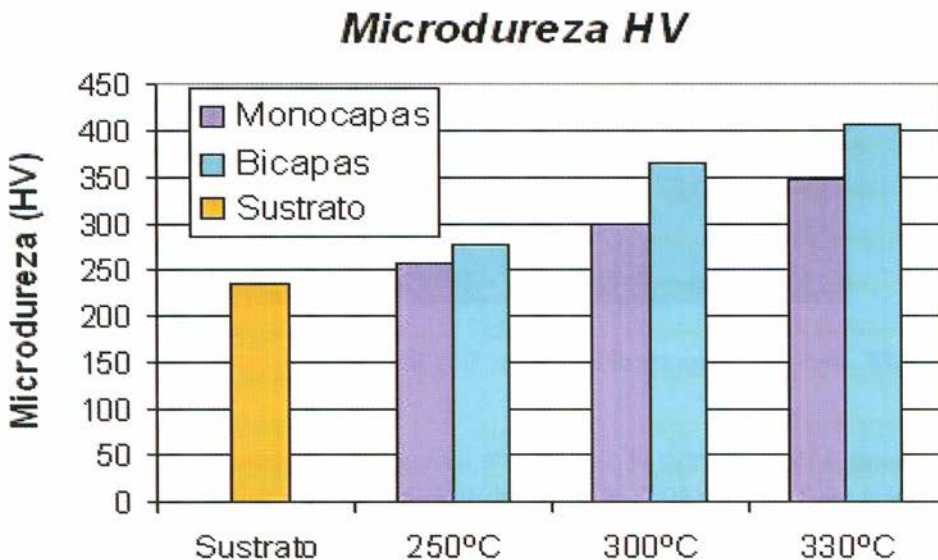


Figura 4.16. Resultados de microdureza obtenidos

Tabla 4.7. Valores de Microdureza (HV) del sustrato, monocapas y bicapas del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tratado térmicamente vía plasma diferentes temperaturas

Temperatura	Microdureza (HV)		
	Monocapa	Bicapa	Sustrato
250 °C	257	277	235
300 °C	299	365	
320 °C	347	407	

Al comparar los valores de microdureza de las capas aplicadas al sustrato, obtenidas a las diferentes temperaturas, se observa lo siguiente: para la bicapa con tratamiento térmico de 330 °C aumenta la microdureza con respecto del AISI/SAE 304 en un 73%; la bicapa con tratamiento térmico de 300 °C, en un 55%; para la monocapa con tratamiento térmico de 330 °C aumenta en un 47%.

Los valores de microdureza de los recubrimientos cerámicos obtenidos del sistema tricomponente con tratamiento térmico convencional y con la concentración de estudio $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$:10-70-20, así como del sustrato AISI/SAE 304, se registran en la tabla 4.8. Estos valores son el promedio de realizar cinco indentaciones por película. En la gráfica de la figura 4.17 se muestran, en forma comparativa, las variaciones de los valores de microdureza por número de capas aplicadas al sustrato.

Tabla 4.8. Valores de microdureza del sistema Si-Ti-Zr para las tres concentraciones estudiadas.

Concentración	Microdureza (HV)		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Si/Ti/Zr: 10/70/20	337	365	447

Microdureza del sustrato AISI/SAE 304 = 249 HV

Microdureza HV para el sistema Si/Ti/Zr 10/70/20

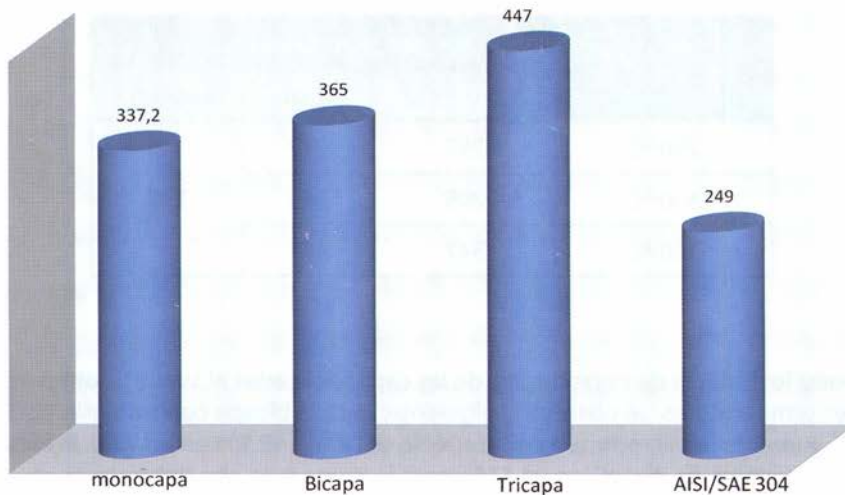


Figura 4.17 Microdureza del sistema Si–Ti–Zr para las tres concentraciones estudiadas.

Los resultados obtenidos al realizar el ensayo de microdureza al recubrimiento perteneciente al sistema bicomponente Si/Ti:10/90 se observa en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Valores de microdureza

Microdureza HV			
Concentración	Monocapa	Bicapa	Ticapa
Si/Ti:10/90	303	364	385
Substrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento: 219 HV			

El valor de microdureza del substrato AISI 304 sin recubrimiento es de 219 HV, lo que marca una diferencia entre los substratos que están recubiertos con la película cerámica. De la tabla 4.9 se deduce que los mayores valores de microdureza vickers se obtuvieron con el sistema bicomponente Si/Ti en concentración 10/90 a nivel de tres capas; se podría concluir que esto es debido a la alta concentración del precursor de titanio presente en el sistema.

La figura 4.18 muestra un gráfico de barras que compara los valores de microdureza obtenidos con las concentraciones de estudio, con respecto al sustrato desnudo. El valor de la microdureza aumenta con el número de capas aplicadas.

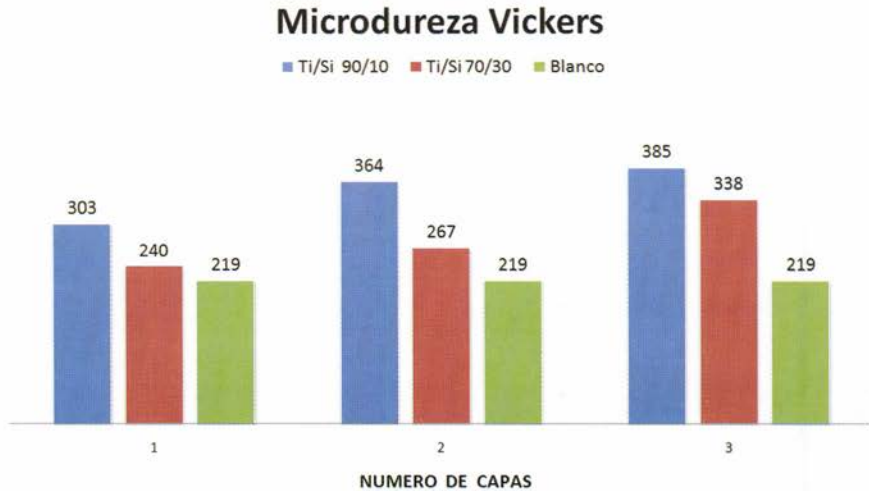


Figura 4.18. Comparación de los valores de microdureza obtenidos de los sustratos con recubrimiento, versus el sustrato sin recubrir

De este gráfico se puede concluir que a mayor número de capas, mayor es la microdureza superficial del recubrimiento, aumentando su resistencia mecánica a nivel de superficie.

5. Aplicaciones de recubrimientos vía sol/gel

5.1 Aplicaciones eléctricas

El uso de recubrimientos sol-gel en aplicaciones eléctricas es un área de considerable importancia. Tales recubrimientos incluyen películas ferroeléctricas, dieléctricas, superconductores de alta temperatura y recubrimientos transparentes con rápida conducción iónica. Las películas ferroeléctricas son las más usadas en aplicaciones diversas, y generalmente se usa la técnica de deposición en fase vapor para conformar los recubrimientos. Las películas ferroeléctricas (FE), basadas en sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, electroópticas y ferroeléctricas, cubren un gran rango de aplicación, que incluye transductores, capacitores con alta constante dieléctrica, sensores IR, ventanas ópticas y materiales para microondas, entre otros.

5.2 Aplicaciones ópticas

Las películas derivadas de procesos químicos están siendo muy usadas y tienen diversas aplicaciones en el campo de la óptica, tales como:

5.2.1 Recubrimientos antirreflectivos. Se utilizan, usualmente, para ayudar a solucionar dos problemas específicos: reducir las pérdidas por reflexión en la superficie de un medio óptico y reducir la reflexión causada por las imperfecciones que se presentan en la interfase. Algunos recubrimientos utilizados para estos fines son: películas de Ta_2O_5 , SiO_2 - TiO_2 y SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - BaO , entre los más importantes.

5.2.2 Guías de onda planas. Son usadas en circuitos ópticos integrados, que sirven de rutas de señales entre un punto de entrada y uno de salida, siendo guiada la luz a lo largo del plano de estos recubrimientos.

5.2.3 Recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectivos. Una variedad de recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectivos ha sido preparada por métodos químicos. Un particular interés son los productos comerciales de **Schott Glawerke** y **Central Glass/Nissan Motors**. Por ejemplo, los productos de **Glass/Nissan Motor** consisten en recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ derivados de alcóxidos, los cuales se aplican sobre vidrios y sirven como protección contra la abrasión y también proveen zonas de alta reflectividad.

5.2.4 Materiales electro-ópticos. Las películas delgadas de materiales electro-ópticos están tomando importancia en el desarrollo de instrumentos ópticos, por ejemplo, retardadores de fase y conmutadores electro-ópticos, moduladores de luz y aparatos ópticos basados en conjugación de fases. Las películas electro-ópticas, que cubren un amplio margen de composiciones, han sido conformadas por una gran variedad de técnicas, tales como sputtering, rocío pirolítico y sol-gel, entre otros.

Conclusiones

Se puede concluir que la eficiencia del comportamiento anticorrosivo de las películas se da por dos factores importantes: el número de capas y la temperatura del tratamiento térmico de las películas.

En el estudio experimental se comprobó la viabilidad de desarrollar el proceso de tratamiento térmico vía plasma de recubrimiento en monocapa y bicapa del sistema ternario SiO_2 TiO_2 ZrO_2 , en la concentración Si/Ti/Zr:10/70/20, aplicado sobre el sustrato acero AISI/304 por la técnica de deposición por inmersión (*dip coating*).

Los recubrimientos en bicapa tratados térmicamente vía plasma muestran menor susceptibilidad a la corrosión, según análisis electroquímico; las velocidades de corrosión disminuyeron en tres órdenes de magnitud con respecto al sustrato acero AISI/304.

Agradecimientos

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” –Colciencias–, que financió la investigación, en el marco del desarrollo del proyecto: “Recubrimientos cerámicos e híbridos funcionales con resistencia a la corrosión y con propiedades ópticas”, código 1109-06-17621.

Al Ph.D. Jorge Enrique Rodríguez Páez, del Departamento de Física de la Universidad del Cauca, por sus enseñanzas, apoyo y dedicación.

Bibliografía

- ANDRADE, G. *Conformación de recubrimientos de silicio-circonio y silicio-circonio-titanio utilizando la técnica sol-gel*. Monografía. Universidad del Cauca, 2004.
- BAUTISTA, J. *Producción y caracterización de películas cerámicas SiO₂ TiO₂ ZrO₂ sintetizadas por el método sol-gel para aplicaciones anticorrosivos*. Tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2006.
- BRINKER, C. J. and Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. New York: Academic Press, 1990.
- CAMARGO, J. *Estudio del proceso de sinterización por plasma de recubrimientos cerámicos tipo SiO₂ TiO₂ ZrO₂ obtenidos por el método sol-gel*. Monografía, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2007.
- CASTRO, M. *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética EPD a partir de suspensiones sol-gel*. Tesis de Doctorado en Química. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) Universidad Autónoma de Madrid. España, 2003.
- DAMBORONEA, J.; Pellegrini, N. and Durán, A. "Electrochemical Behavior of SiO₂ Sol-gel Coatings on Stainless Steel. *Journal Sol-Gel Technology*, N.º 4, pp. 239-244 (1995).
- DOEUF, S.; Henry, M.; Sánchez, C. and Livaje, J. "Hidrólisis of Titanium Alcoxides: Modification of the Molecular Presursor by Acetic Acid". *Journal noncrystallyne solid*, N.º 89, pp. 206-216 (1987).
- DEXTER, S. and Gao, G. "Effect of Sea Water Biofilms on Corrosion Potential and Oxygen Reductions on Stainless Steel". *Revista de Corrosión*, N.º 87, pp. 717-732 (1988).
- FLOCH, H. G.; Belleville, P. F.; Priotton, J. J. and Pergon, P. M. American. Ceramic Society. *Bulletin* N.º 74, p. 60 (1995).
- FONTANA, M. G. "Corrosion Prevention". In: *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, Inc. pp. 278-315 (1987).
- FONTANA, M. G. *Corrosión Engineering: Corrosión Damage*. McGraw-Hill, 1987.

- FONTANA, M. and Greene, N. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1978.
- GAMRY INSTRUMENTS. *Windows-Based Software Getting Started Guide and Primers and Tutorials*. Gamry Instruments, Inc. 2001, 3-2, 3-5. En: www.gamry.com
- HENCH, L. L. y Ulrich, D. R. *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites*. New York: Editorial J. Wiley & Sons. 1984.
- MAFLA, A. *Conformación de recubrimientos cerámicos de sílice titanio por el método sol-gel*. Monografía, Universidad del Cauca, 2003.
- MANGONON, P. L. *Ciencia de materiales: selección y diseño*. Editorial Pearson Educational, 2001.
- NAZERI, A.; Traskoma-Palette and Bauer, D. "Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Coating for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel". *Journal of Sol-Gel Technology*, N.º 10, pp. 317-331 (1997).
- PARADA, B. *Recubrimientos anticorrosivos SiO₂/TiO₂ obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y aplicados sobre acero AISI 304*. Monografía, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (2006).
- PÉREZ, C.; Collazo, A.; Merino, P. and Novoa, X. R. "Characterization of the Barrier Proprieties of Different Paint System. Part II, Non-ideal difusion and water uptake kinetics". *Prog. Org. Coat.*, 32, 169-177 (1999).
- RANDALL M., German. "Fundamental of sintering". Pennsylvania State University. pp. 260-269 (1996).
- RED-HILL, R. "Principios de metalurgia física", 2.^a edición. New Jersey: Editorial D. Van Nostrand Company, Inc. (1971).
- RODRÍGUEZ, J. E.; Mafla, A.; Andrade, G. y Durán, A. "Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice- titanio: Uso de acetilacetona". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, N.º 43, pp. 53-55 (2004).
- SÁNCHEZ, C.; Inage, J.; Henry, M. and Babonneau, F. "Chemical Modification of Alcoxide Precursors". *Journal Noncrystalline Solid* N.º 100, pp. 65-76 (1988).
- TRASKOMA-PAULETTE y Nazeri, A. Effects of Sol-Gel Coating on the Localized Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel. *Journal Electrochemical Society*, N.º 144, pp. 1307-1310 (1997).
- UHLIG, H. and Revie, R. "Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, (1985).
- VERA, E. Einsatz Neuartiger Elektrochemischer und Local Aufloesender Detektionsmethoden Zur Optimierung Von PVD-Korrosions Schutsschichten. Tesis doctoral. Heidelberg, Alemania, 1998. pp. 12-36.