

# Caracterización superficial de recubrimientos obtenidos por sol-gel

BIVIANA CAROLINA PARADA\*  
CÉSAR ARMANDO ORTIZ OTÁLORA\*\*  
ENRIQUE VERA LÓPEZ\*\*\*

- 
- \* Ingeniera en Metalurgia - Joven Investigadora, 2008  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión - GSEC  
Correo: biviana83@hotmail.com
- \*\* Docente Escuela de Física. Coordinador Grupo GSEC - Tutor  
correo: cesar.ortiz@uptc.edu.co
- \*\*\* Docente Escuela de Metalurgia. Investigador Grupo GSEC  
correo: Enrique.vera@uptc.edu.co

## Resumen

Este trabajo presenta los resultados obtenidos de la consolidación de películas cerámicas de tipo  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , en dos concentraciones diferentes 10-90 y 30-70 respectivamente, aplicadas por el método de inmersión a nivel de 3 capas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, con el fin de estudiar las propiedades que ofrece este tipo de películas al sustrato a nivel superficial. Se empleó la técnica Sol-Gel para la obtención del recubrimiento usando como precursores Tetrabutoxido de Titanio (TBT) y Tetraetil Orthosilicato (TEOS), 2,4 Pentanodiona como acomplejante y Etanol como solvente. La película se depositó usando la técnica de inmersión Dip Coating. El acero recubierto es sometido a un tratamiento térmico de homogenización y adhesión en un horno mufla con el fin de garantizar que las películas queden adheridas al sustrato. Las propiedades superficiales del acero recubierto fue evaluado por medio de los análisis de Microdureza, Adhesión y desgaste. Los resultados muestran un aumento significativo en las propiedades superficiales del acero AISI/SAE 304.

## INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se utilizó la técnica de obtención de recubrimientos por el método sol-Gel con el fin de mejorar las propiedades superficiales del acero AISI-SAE 304. El proceso sol-gel es una técnica muy versátil, y de gran interés para la síntesis de materiales.

El desarrollo de la ciencia y la tecnología de los procesos sol-gel ha permitido la obtención de materiales cerámicos a partir de suspensiones coloidales mediante la hidrólisis y polimerización de compuestos metalorgánicos a baja temperatura [1].

Investigadores griegos emplearon la técnica Sol-gel para fabricar recubrimientos sobre acero basados en silicio y titanio con unas propiedades de la superficie idóneas para su uso en diferentes aplicaciones, los Ingenieros han aplicado cada vez con más frecuencia esta técnica debido a su control inherente de la estructura y la composición química resultante. Científicos del CPERI (instituto de Investigación de ingeniería de procesos químicos) en el Norte de Grecia, aprovecharon las ventajas de la técnica sol-gel para diseñar recubrimientos avanzados de acero. El CPERI, en colaboración con otros ochos socios de la Unión Europea, desarrolló recubrimientos de Silicio, Titanio y Silicio –Titanio. Basándose en la teoría que los recubrimientos deben tener impermeabilidad, resistencia mecánica, y buena adherencia [2].

El grupo de superficies electroquímica y corrosión de la UPTC en marco del proyecto Colciencias “RECUBRIMIENTOS CERAMICOS E HIBRIDOS FUNCIONALES CON RESISTENCIA A LA CORROSION Y PROPIEDADES OPTICAS” ha venido estudiando este tipo de recubrimientos a nivel de monocapa, bicapa, tricapa obteniéndose buenos resultados referente al desempeño de estas películas.

En comparación con el sustrato de acero inoxidable sobre el que se aplican, los recubrimientos son incluso más duros y lo que es más importante, tienen una superficie más lisa. Este aumento en la dureza significa que no sólo se ha mantenido la durabilidad, sino que se ha mejorado.

Para determinar las propiedades superficiales resultantes del acero inoxidable AISI-SAE 304 se realizaron los análisis de Microdureza, adhesión y Desgaste.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El primer paso para la conformación de soles estables del sistema binario  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  Es la determinación de las características de los reactivos a utilizar, en la tabla 1 se referencia las características de los reactivos utilizados para el proceso de conformación del sol.

Tabla 1. Principales características de los reactivos utilizados

Tipo de alcóxido	Pureza/ Concentración	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Tetraetil Orthosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98%	208.33	0.933
Tetrabutoóxido de Titanio $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	97%	340.36	1

Fuente: J. Bautista, "Producción y caracterización de películas cerámicas  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  sintetizadas por el método Sol-gel para aplicaciones anticorrosivas", Tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2006).

El procedimiento utilizado para la fabricación de los soles estables, se observa en la Figura 1, la cual comprende una serie de pasos secuenciales, como sigue: primero se preparan dos soluciones separadas, la primera de ellas conteniendo la mitad del volumen del solvente (EtOH), el volumen total del acomplejante (2,4 Pentanodiona), el volumen total del precursor de titanio  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , se mezclan en el orden en que se nombraron, teniendo en cuenta que el alcohol es el solvente de los precursores y el acomplejante es la sustancia que va a disminuir la velocidad de hidrólisis y condensación del  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . Teniendo preparada la primera solución, se procede a obtener la segunda solución, compuesta por, la mitad del volumen del etanol (EtOH), el volumen total del precursor de Silicio  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  y la mitad del volumen de agua; estas se mezclaron en el orden de mención, tal que el alcohol cumple con el papel de solvente y el agua da inicio al proceso de prehidrólisis del  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , para lograr una buen mezcla y homogeneidad en el recubrimiento a producir, la mezcla se realizó utilizando agitación magnética a 300 r.p.m. Cuando las dos soluciones ya estén

preparadas por completo se procede a mezclarlas, después se agrega el volumen de restante de agua, esto con el fin de favorecer la hidrólisis del sistema; manteniendo la agitación magnética, procurando cubrir el vaso o recipiente en el cuál se está preparando el sol, para evitar contaminantes que se pueden encontrar en la atmósfera circundante, lo cual altera las propiedades del recubrimiento.

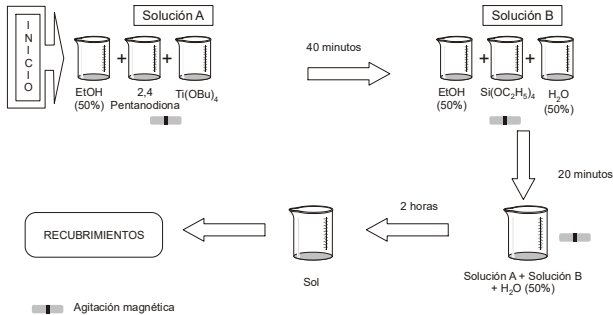


Figura1. Proceso de Conformación del recubrimiento para un sistema binario.  
Fuente: J. Bautista, “Producción y caracterización de películas cerámicas  $SiO_2$   $TiO_2$   $ZrO_2$  sintetizadas por el método Sol-gel para aplicaciones anticorrosivas”, Tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2006).

Después de consolidar el recubrimiento, se procede a aplicarlo sobre acero AISI-SAE 304 el cual se ha sometido a previa preparación metalografía hasta brillo espejo con el fin de obtener una superficie lisa homogénea libre de suciedades e inclusiones ajenas al metal, las cuales influyen negativamente en la adherencia y las propiedades del recubrimiento aplicado y finalmente se realiza la caracterización de los recubrimientos usando las pruebas de microdureza, adhesión y desgaste. La microdureza se describe como la condición de la superficie del material no representando ninguna característica fundamental de la materia. El ensayo de microdureza es simple y de alto rendimiento, y es altamente útil para evaluar los diferentes componentes microestructurales del material, Para determinar los valores de microdureza de los substratos de acero AISI-SAE 304 con y sin aplicación de recubrimiento, se aplicó una carga de 0.245N o 25 g, con un tiempo de contacto de 20 segundos, el análisis se hizo por triplicado, promediando los valores respectivos. Para la realización del análisis de adhesión 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°81. se aplicó una carga de 150 Kg. sobre la superficie del acero recubierta utilizando un 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 la adhesión de la interfase sustrato- recubrimiento causando el desprendimiento en algunas zonas. El método para cuantificar el desgaste se describe en la norma ASTM G 65-91, la cuál 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 la cuál rota a una velocidad determinada, el contacto probeta esfera se mantiene a través de un torque el tiempo de contacto entre metal-metal, va desde los 20 a 120 segundos con lubricante que continuamente se le suministra a la esfera. Como resultado del contacto entre la esfera y la probeta, hace que se produzca un desgaste uniforme en la probeta, y por lo tanto una perdida en masa y volumen de la misma.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos de la prueba de microdureza se observan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de microdureza obtenidos

Microdureza HV Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
Ti/Si			
90-10	303	364	385
70-30	240	267	338
Substrato de Acero inoxidable AISI-SAE 304 sin recubrimiento : 219 HV			

Fuente: el autor

El valor de microdureza del sustrato AISI- SAE 304 sin recubrimiento es de 219 HV, lo que marca una diferencia entre los sustratos que están recubiertos con la película cerámica, de la tabla 2 se deduce que los mayores valores de microdureza vickers, se obtuvieron con el sistema bicomponente Ti/Si en concentración 90/10 a nivel de 3 capas, lo cual a través de el proceso de investigación se podría concluir que esto es debido a la alta concentración del precursor de titanio presente en el sistema. La figura 2 muestra en forma esquemática un diagrama de barras comparativo de los resultados del ensayo de microdureza.

Los resultados del ensayo de adhesión se observan en las figuras 3 y 4 y la tabla 3

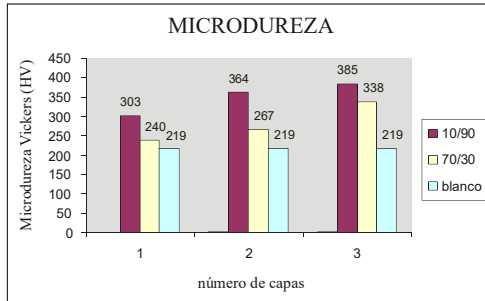


Figura 2. Diagrama de barras comparativo de los valores de microdureza obtenidos.

Fuente: el autor

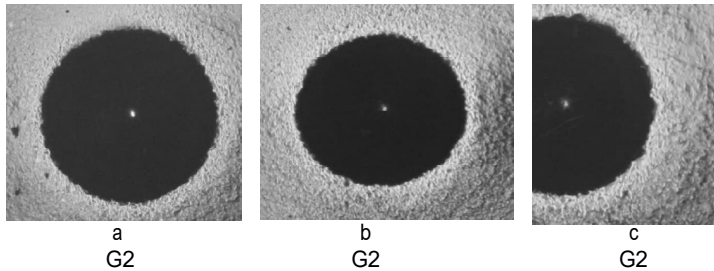


Figura 3. Análisis de Adherencia para los recubrimientos de los sustratos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  10/90 en sus 3 capas

Fuente: el autor

De la figura 3 se tiene que al evaluar el grado de adhesión para los 3 niveles de aplicación de las capas a. monocapa, b. bicapa, C. Tricapa se encuentra que es G2 porque denota una pequeña deformación de la película, sin embargo no se encuentran indicios de desprendimiento de ésta, alrededor de la indentación.

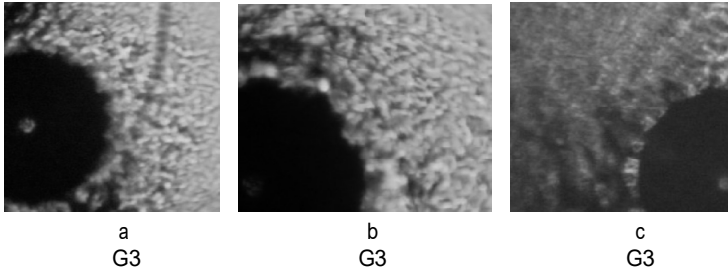


Figura 4. Análisis de Adherencia para los recubrimientos de los substratos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  30/70 en sus 3 capas  
Fuente: el autor

De la figura 4 se puede observar el resultado de la evaluación de adhesión corresponde a un grado G3 para los 3 niveles de aplicación de las capas a. Monocapa, b. bicapa, c. Tricapa correspondiente al sistema  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , señalando la presencia de grietas alrededor de las huellas y con cuarteamiento del recubrimiento alrededor de la huella.

Tabla 3. Grados de adhesión del sistema  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  para las dos concentraciones evaluadas.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 10/90	G2	G2	G2
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 30/70	G3	G3	G3

Fuente: el autor

Al realizar una comparación de los resultados que se encuentran en la tabla 3, se puede decir que los recubrimientos que poseen un mayor grado de adhesión son los correspondientes a la concentración  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  10/90 con un grado G2. Este grado es catalogado como alto. Para la prueba de desgaste se empleó una carga de 1Lb con un tiempo de contacto de 20 segundos, y las huellas se analizaron en el microscopio electrónico de barrido de la UPTC. En las figuras 5 y 6 y la tabla 4 se observan los resultados obtenidos de esta prueba.



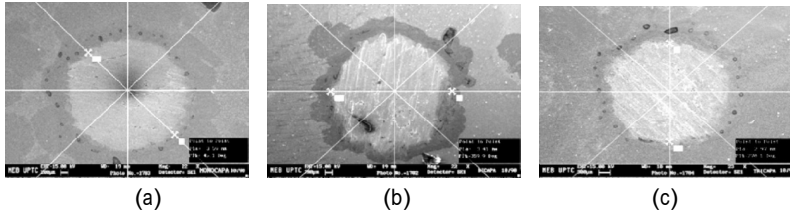


Figura 5. Análisis de desgaste de sustratos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  10/90  
 (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa  
 Fuente: el autor

En la figura 5 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, las letras a, b y c muestran el desgaste de la película en monocapa, bicapa y tricapa respectivamente. Se puede observar una disminución de diámetro de huella a medida que aumenta el número de capas depositadas.

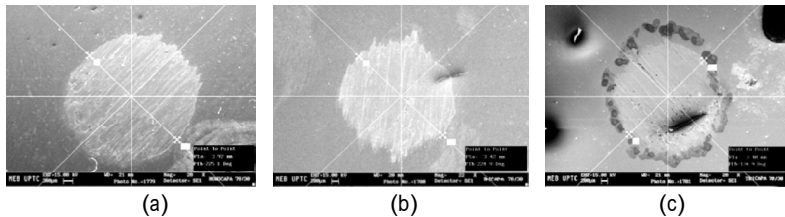


Figura 6. Análisis de desgaste de sustratos  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  30/70,  
 (a) monocapa, (b) bicapa, (c) tricapa  
 Fuente: el autor

En la figura 6 al igual que la 5, se referencia el diámetro de las huellas obtenidas al realizar el ensayo de desgaste para las tres capas aplicadas al sustrato en concentración 30/70. Se puede observar una disminución de diámetro de huella a medida que aumenta la cantidad de capas. La tabla 4 relaciona los diámetros de las huellas obtenidas en el ensayo de desgaste de los recubrimientos en las dos concentraciones estudiadas a nivel de monocapa, bicapa y tricapa.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la prueba de desgaste.

Concentración	Monocapa	Bicapa	Tricapa
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 10/90	3.62 mm	3.37mm	3.09mm
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 30/70	4.02mm	3.57mm	3.34mm

Fuente: el autor

#### 4. CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos de la prueba de adhesión aunque cualitativos, permiten concluir que los recubrimientos multicomponentes mejoran las propiedades mecánicas superficiales del sustrato
2. De los resultados del análisis de desgaste se puede concluir que el recubrimiento con concentración 10/90 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, presenta los más altos valores en cuanto a resistencia al desgaste en contraste con los obtenidos en concentración 30/70 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>
3. En general los recubrimientos obtenidos por el método sol-gel y aplicados por inmersión Proporcionan un aumento en las propiedades mecánicas especialmente en las del acero AISI/SAE 304.

#### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación es financiada por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas”-COLCIENCIAS, en el marco de desarrollo del proyecto: “Recubrimientos cerámicos e híbridos funcionales con resistencia a la corrosión y con propiedades ópticas”, código 1109-06-17621

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

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Andrade G., “Conformación de recubrimientos de silicio – circonio y silicio – circonio – titanio utilizando la técnica sol – gel” Universidad del Cauca. (2004).

- [2] www.certh.gr Revestimientos mixtos de silicio y titanio, mejoran las propiedades del acero inoxidable, [http:// on line](http://on_line), Noviembre 28 de 2005.
- [3] Andrade de M., Feliu S. “Corrosión y protección metálica” Consejo Superior de investigaciones científicas (CSIC) Vol I, Madrid (1991).
- [4] B. Parada. Recubrimientos anticorrosivos SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtenidos a partir de suspensiones Sol-gel y aplicados sobre acero AISI 304. Monografía, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2006)
- [5] Brinker, C. J., Scherer, G. W. «Sol-Gel Science: the physics and chemistry of Sol-gel processing» Academic Press, Inc. (1990).
- [6] Cahn R. W. , Maasen P., Kramer E., “Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatmen”, Vol 7 New York. (1992).
- [7] 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)
- [8] Dexter S., Gao G., “Effect of Sea Water Biofilms on Corrosion Potential and Oxygen Reductions on Stainless steel”. Corrosion, 87, 7171 – 732. (1988).
- [9] Durán A. “Recubrimientos Protectores Producidos por Sol-gel”. Instituto de cerámica y vidrio, Madrid (2002).
- [10] Fisher, G. Ceramic Coatings enhance Performace Engineering. Am. Ceram. Soc. Bull. 283-287. (1986)
- [11] Floch, H.G., Belleville, P.F, Priotton, J.J, Pergon, P.M.; Amer. Ceram. Soc. Bull., 74, 60 (1995).
- [12] J. Camargo, “Estudio del proceso de sinterización por plasma de recubrimientos cerámicos tipo SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> obtenidos por el método sol-gel”, Monografía, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2007)
- [13] J. Bautista, “Producción y caracterización de películas cerámicas SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> sintetizadas por el método Sol-gel para aplicaciones anticorrosivas”, Tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2006).
- [14] L.D. Landau and B.G. Levich, Acta Physionchim, U:R:S:S., 17, 42 – 54 (1942).
- [15] Mafla A. “Conformación de recubrimientos cerámicos de sílice titanio por el método sol-gel”. Universidad del Cauca (2003)
- [16] Mangonon, P. L. Ciencia de materiales: selección y diseño; Pearson Educational. (2001)
- [17] Manual clasificación y características del acero inoxidable. Centro Nacional Para el

Desarrollo del Acero Inoxidable "CENDI" , México, Mayo 2002.

- [18] Ohring Milton, *The Materials Science of Thin Films*, 1992, Academia Press, London, pp 420-438.
- [19] Perez C., Collazo A., Merino P., Novoa X. R., "Characterisation of the barrier properties of different paint system. Part II, Non-ideal difusión and water uptake kinetics", *Prog. Org. Coat.*, 32, 169-177 (1999).
- [20] Perez Nestor, *Electrochemistry and Corrosion*, Kluwer Academia Publisher, 2004, pp 84-92
- [21] Pierre A. "Introduction to sol – gel processing" Kluwer A. P. 4(1988).
- [22] Randall M. German, "Fundamental of sintering". Pennsylvania State University. 260 – 269.
- [23] Rodríguez, J. E., Mafla, A., Andrade, G., Durán, A. "Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice- titanía: Uso de acetilacetona", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 53 – 55 (2004).
- [24] Sánchez, C., Ribot, F.; *New Journal of Chemistry*, 18,1007 (1994).
- [25] Sánchez, C., Ribot, F.; *New Journal of Chemistry*. 18, 1009 (1996).
- [26] Schroeder, H., *Phys. Thin Films* 5:87-141 (1969)
- [27] T. Yoko, K. Kamiya, A. Yuasa, K. Tanaka, and S. Sakka, *J. Non – Cryst. Solids* 100, 483 (1988).
- [28] Taylor, T.A.; Begeron, c.; Eppler, R. A. *Ceramic coatings*, 9th. *Metal Hand-Book*. Vol. 5. Am. Society for Metals usa. (1992).
- [29] Velasco, M. *Síntesis y caracterización de ormolises obtenidos a partir del TEOS y PDMS*, Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
- [30] Yoldas, B. E., U.S. Patent 4, 346, 131 (Aug. 24, 1982).
- [31] Zarzychi, J.; "Advances in Ceramics". *AM. Ceram. Soc.* 41 (1982).