

**CONFORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SILICIO – CIRCONIO
Y SILICIO – CIRCONIO – TITANIO
UTILIZANDO LA TÉCNICA SOL-GEL**

GUSTAVO ANDRES ANDRADE MUÑOZ

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2004

**CONFORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SILICIO – CIRCONIO Y
SILICIO – TITANIO – CIRCONIO
UTILIZANDO LA TÉCNICA SOL-GEL**

GUSTAVO ANDRES ANDRADE MUÑOZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2004**

**CONFORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SILICIO – CIRCONIO Y
SILICIO – TITANIO – CIRCONIO
UTILIZANDO LA TÉCNICA SOL-GEL**

GUSTAVO ANDRES ANDRADE MUÑOZ

**Trabajo de Grado para optar al título de
INGENIERO FÍSICO**

**Director
Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2004**

Nota de Aceptación

Jurado

Msc. Germán Cuervo
Departamento de Química
Universidad del Cauca

Jurado

Msc. Gilberto Bolaños
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Popayán, Noviembre ____ de 2004.

*A mis Padres y a
Mis hermanos*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera expresar mi agradecimiento al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, por todo su apoyo y ayuda durante el desarrollo de este trabajo de grado, por sus enseñanzas y por su dedicación constante durante todo el tiempo.

Al Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, y en especial al Dr. Jorge Andrés Calderón.

A mis amigos y compañeros: Diego Alberto, Ever Andrés, Wilson Andrés, Wilsón, Miller y Fernando..., por su ayuda y amistad sincera.

A los profesores: Jaury, Hermes (q.e.p.d), Sonia, Servio, Luz Helena, Gilberto, Luis Fernando, Edgar..., que me ayudaron de manera directa a mi formación como Ingeniero.

Finalmente quiero agradecer a mis padres, Graciela y Gustavo, por su apoyo incondicional.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
2. JUSTIFICACIÓN	5
3. OBJETIVOS	7
3.1 OBJETIVO GENERAL	8
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	8
4. MARCO TEORICO	9
4.1 INTRODUCCION	10
4.2 PROCESO SOL – GEL	13
4.2.1 Hidrólisis.	13
4.2.2 Condensación.	15
4.2.3 Influencia del precursor.	17
4.2.4 Influencia del alcohol.	18
4.2.5 Influencia de la cantidad de agua.	19
4.2.6 Efecto del catalizador.	19
4.2.7 Secado y consolidación.	19
4.3 CONFORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	20
4.3.1 Métodos de obtención de los recubrimientos.	20
4.3.2 Método de inmersión (" <i>dip coating</i> ")	21
4.4 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS	24
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
5.1 CONFORMACION DE LOS SOLES	28
5.1.1 Sistema silicio - circonio ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$)	28

	Pág.
5.1.2 Sistema silicio - circonio - titanio ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 \text{TiO}_2$).....	32
5.2 CARACTERIZACION DE LOS SOLES	33
5.2.1 Espectroscopía infrarroja.	33
5.2.2 Viscosidad.	35
5.3 CONFORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	37
5.3.1 Preparación de los sustratos.	37
5.3.2 Obtención de las películas.....	38
5.3.3 Tratamiento térmico de los recubrimientos.....	39
5.4 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	40
5.4.1 Impedancia Compleja.....	40
5.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	45
6. ANALISIS Y RESULTADOS.....	46
6.1 CONFORMACION DE LOS SOLES.....	47
6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS SOLES.....	49
6.2.1 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18.	49
6.2.2 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45.	52
6.2.3 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72.	55
6.3 VISCOSIDAD DE LOS SOLES DURANTE SU ENVEJECIMIENTO.	56
6.3.1 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$	57
6.3.2 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$	59
6.4 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	64
6.4.1 Perdida de peso de muestras sometidas a tratamiento térmico.	66
6.4.1.1 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$	67
6.4.1.2 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$	68

	Pág.
6.5 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	71
6.5.1 Sistema SiO ₂ – ZrO ₂	71
6.5.2 Sistema SiO ₂ – ZrO ₂ – TiO ₂	81
7. CONCLUSIONES	93
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA	96
9. ANEXOS	100

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1 Preparación de materiales vía sol – gel	11
Figura 4.2 Hidrólisis catalizada en medio ácido	14
Figura 4.3 Hidrólisis catalizada en medio básico	15
Figura 4.4 Reacciones de olación	16
Figura 4.5 Reacciones de oxolación	17
Figura 4.6 Etapas del proceso "dip coating"	21
Figura 4.7 Etapa de extracción controlada	23
Figura 5.1 Proceso Sol - Gel	31
Figura 5.2 Viscosímetro capilar tipo "Ostwalt"	35
Figura 5.3 Equipo de inmersión, ascensor, para conformar los recubrimientos ...	38
Figura 5.4 a) Esquema de una reacción electroquímica y b) Circuito equivalente de un sistema controlado por activación	44
Figura 5.5 Diagrama de Impedancia Compleja	44
Figura 6.1 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18...	49
Figura 6.2 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45...	52
Figura 6.3 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72...	54
Figura 6.4 Variación de la viscosidad de los soles utilizando Acac como acomplexante	57
Figura 6.5 Variación de la viscosidad de los soles utilizando dietilamina como acomplexante	59
Figura 6.6 Variación de la viscosidad de los soles SiO ₂ – ZrO ₂ – TiO ₂ utilizando Acac como acomplexante	60
Figura 6.7 Variación de la viscosidad de los soles SiO ₂ – ZrO ₂ – TiO ₂ utilizando Acac como acomplexante	61

	Pág.
Figura 6.8	Sustratos de acero 304 sin recubrimiento (a) Antes del tratamiento y (b) Después del tratamiento de pulido y limpieza 64
Figura 6.9	Recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ (a) Monocapa y (b) Bicapa 65
Figura 6.10	Transición Sol – Gel (a) Sol y (b) gel 66
Figura 6.11	Pérdida en peso para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ usando Acetilacetona como acomplejante, al ser sometido a tratamientos térmicos 67
Figura 6.12	Pérdida en peso para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones Si/Zr/Ti 10/72/18, 10/45/45, 10/18/72, al ser sometidos a tratamientos térmicos 68
Figura 6.13	Pérdida en peso para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones Si/Zr/Ti 30/56/14, 30/35/35, 30/14/56, al ser sometidos a tratamientos térmicos 69
Figura 6.14	Preparación de la muestra (acero 304) para realizar las medidas de impedancia compleja 72
Figura 6.15	Montaje experimental del sustrato para someterlo a medida de impedancia compleja 73
Figura 6.16	“Thales” Software para la medida de impedancias compleja 74
Figura 6.17	Curvas de impedancia compleja en circuito abierto de una chapa de acero 304 recubierta con películas de $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ que tenían una concentración molar Si/Zr a) sin recubrimiento, b) sin recubrimiento (acero tratado térmicamente), c) 10/90*, d) 20/80, e) 30/70, f) 40/60, g) 20/80* y h) 10/90 75
Figura 6.18	Esquema general de corrosión del acero 304 78
Figura 6.19	Curvas de impedancia compleja en circuito abierto de acero 304 recubierto con películas cerámicas de $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ cuyas concentraciones molares son Si/Zr a) sin recubrimiento, b) 10/90, c) 10/90*, d) 20/80, e) 20/80* y f) 40/60 80
Figura 6.20	Espectros de impedancia compleja en circuito para el acero 304 con recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones molares de Si / Zr / Ti a) acero sin recubrimiento, b) 10/72/18*, c) 10/45/45* y d) 10/18/72* 82

Figura 6.21	Espectros de impedancia compleja en circuito para el acero 304 con recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones molares de Si / Zr / Ti a) acero sin recubrimiento, b) 10/72/18 *, c) 10/45/45* y d) 10/18/72* (Soles con viscosidades intermedias)	84
Figura 6.22	Recubrimientos del sistema Si / Zr / Ti: 10/18/72 a) monocapa y b) bicapa	86
Figura 6.23	Recubrimiento del sistema Si / Zr / Ti: 10/18/72 (viscosidad media del sol)	87
Figura 6.24	Recubrimientos bicapa de los sistemas Si / Zr / Ti: a) 10/45/45, b) 10/72/18 (soles de viscosidad intermedia)	88
Figura 6.25	Recubrimiento bicapa del sistema Si / Zr / Ti: 30/56/14	89
Figura 6.26	Espectro elemental del sistema Si/Zr/Ti: 10/18/72 (monocapa)	90
Figura 6.27	Espectro elemental de sistema Si/Zr/Ti 10/18/72 (bicapa)	90
Figura 6.28	Espectro elemental del sistema Si/Zr/Ti: 10/45/45 (bicapa)	91
Figura 6.29	Espectro elemental de sistema Si/Zr/Ti 30/56/14 (bicapa)	91

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 5.1 Materias primas utilizadas en el proceso Sol – Gel	28
Tabla 5.2 Variación de la concentración molar en los soles de SiO ₂ - ZrO ₂	29
Tabla 5.3 Cantidad empleada de los reactivos: sistema SiO ₂ - ZrO ₂ usando acetilacetona	30
Tabla 5.4 Cantidad empleada de los reactivos: sistema SiO ₂ -ZrO ₂ usando dietilamina.....	30
Tabla 5.5 Variación de la concentración molar en los soles de SiO ₂ - ZrO ₂ - TiO ₂	32
Tabla 5.6 Cantidad empleada de los reactivos del sistema SiO ₂ - ZrO ₂ - TiO ₂	33
Tabla 5.7 Zonas en la región del infrarrojo	34
Tabla 6.1 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18	51
Tabla 6.2 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45	53
Tabla 6.3 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72	56
Tabla 6.4 Tiempo de gelificación de los soles.....	62
Tabla 6.5 Regiones de viscosidad de los soles.....	63

TABLA DE SIMBOLOS

η :	Viscosidad dinámica.
ρ :	Densidad.
g :	Gravedad.
U :	Velocidad del sustrato.
h :	Espesor de la película.
γ_{LV} :	Tensión superficial líquido – vapor.
n :	Número de moles.
η_0 :	Viscosidad dinámica líquido patrón.
t :	Tiempo.
ρ_0 :	Densidad del líquido patrón.
δE :	Perturbación sinusoidal de potencial.
ω :	Frecuencia angular.
δI :	Variación sinusoidal de corriente.
Z :	Impedancia compleja.
Z' :	Impedancia real.
Z'' :	Impedancia imaginaria.
φ :	Angulo de fase entre la corriente y el potencial.
C :	Condensador.

RESUMEN

Los recubrimientos cerámicos presentan gran interés debido a la funcionalidad que ellos presentan; un caso especial es la resistencia a la corrosión. La corrosión es un problema grave que se presenta en la totalidad de los procesos industriales, acarreando grandes pérdidas económicas. Por tanto, se dedica un gran esfuerzo para reducir y controlar los problemas de corrosión que presentan los materiales en la industria y a condiciones normales de operación. Entre los principales desarrollos, para cumplir este objetivo, está la elaboración de nuevos materiales resistentes a la corrosión, tales como aleaciones y superaleaciones, y la conformación de recubrimientos sobre la superficie de las piezas a proteger.

Existen varias técnicas de conformado de películas tales como: Pechini, Método de Precipitación Controlada, Gelificación de suspensiones acuosas, conformado con lámina apoyada, conformado por deslizamiento, etc..., entre las que se destaca el proceso sol – gel [4,5,12,33]. La técnica sol – gel es un método con el que se pueden obtener tanto cerámicos cristalinos como vidrios; además es posible conformar recubrimientos (películas delgadas o gruesas) a los cuales se les puede dar diversas aplicaciones; ésto hace que este método presente un gran interés científico y tecnológico.

Los recubrimientos conformados, utilizando el método sol – gel, se pueden utilizar como capas anti-corrosivas resistentes a la abrasión, entre otras muchas aplicaciones (recubrimientos ópticos: antirreflectantes [15], reflectivos [15], electro-ópticos [15], guías de onda plana [16]; recubrimientos eléctricos [14]; recubrimientos porosos; recubrimientos coloreados [15], ...). El mayor problema para la elaboración de estos recubrimientos es la optimización de ciertos parámetros que determinan su funcionalidad, como por ejemplo la estabilidad del sol, la porosidad y la densificación de la película. Para favorecer las propiedades

de los recubrimientos se deben determinar la composición óptima del sistema que contiene los diversos cationes de interés uniformidad de las fases y un control adecuado de las propiedades funcionales requeridas de este material.

En el presente trabajo de grado se conformaron recubrimientos cerámicos de los sistemas sílice - circonio y sílice - circonio - titanio, de los cuales se evaluó su comportamiento como barreras protectoras contra la corrosión. Para ello se realizó un estudio sobre la conformación del sol inorgánico, y se obtuvieron recubrimientos por inmersión de sustratos metálicos en el sol ("**dip coating**") controlando y optimizando los parámetros más importantes de estos procesos. Finalmente se caracterizó la resistencia a la corrosión de los sistemas conformados mediante análisis de impedancia compleja.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La búsqueda de soluciones del problema de la corrosión ha propiciado avances en la generación de nuevos materiales y desarrollo de métodos industriales para contrarrestar el problema. En la actualidad se usa una diversidad de materiales (metales puros, aleaciones, cerámicos, entre los más importantes) y diferentes técnicas y/o métodos de aplicación de recubrimientos (inmersión, dispersión por centrifugación, electrodeposición, etc) para favorecer la vida útil de las piezas industriales [34]. En el presente trabajo de investigación se estudiará la elaboración de recubrimientos cerámicos de los sistemas SiO_2 - ZrO_2 y SiO_2 - ZrO_2 - TiO_2 que presenten propiedades anti-corrosivas y buena adherencia [16].

Desde este punto de vista, el presente proyecto abre una gran expectativa en torno a un desarrollo tecnológico de gran importancia tanto para el sector industrial como para el científico, porque abordará el problema de determinar las concentraciones adecuadas de los cationes de interés para lograr los mejores desempeños en servicio del material, cuales son las condiciones de viscosidad del sol más adecuadas para el conformado del recubrimiento y el tratamiento térmico que permita una mejor densificación del mismo.

Mediante la ejecución de este proyecto, se dará respuesta a preguntas como: cuál es la mejor composición del sol para que no se produzca separación de fases y cómo se pueden obtener recubrimientos con una adecuada resistencia a la corrosión con buenas propiedades de adherencia.

2. JUSTIFICACIÓN

Con base en lo mencionado hasta el momento, es evidente la necesidad de elaborar nuevos materiales protectores que contrarresten la corrosión de piezas metálicas en servicio y el de los dispositivos susceptibles a la corrosión, elementos que normalmente son utilizados en procesos industriales donde se presenta gran interacción física y química de ellos con el entorno de trabajo.

Se requiere del desarrollo de un recubrimiento que, por un lado, sea una barrera eficaz al paso tanto de iones como de vapor de agua, principales incubadores de procesos de corrosión bajo el recubrimiento, y que por otro lado brinde mejores propiedades de dureza y resistencia al desgaste; esto tendrá un gran impacto sobre el uso de dispositivos y partes sometidos a condiciones extremas de trabajo.

Actualmente se desarrollan nuevas técnicas de obtención de materiales con características adecuadas según las necesidades del cliente o beneficiario, entre las cuales están: método de gelificación de suspensiones acuosas, etc.. [35]. En el presente trabajo, se analizará el uso de la técnica sol – gel en la conformación de recubrimientos cerámicos que presenten características favorables para contrarrestar el desgaste físico - químico de los materiales.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar los soles, conformar las películas y caracterizar los recubrimientos, destacando su protección a la corrosión, de los sistemas sílice - circonio y sílice - circonio - titanio.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar la conformación de soles de SiO_2 - ZrO_2 y SiO_2 - ZrO_2 - TiO_2 considerando los siguientes parámetros del proceso: concentración de los precursores de silicio, circonio y titanio, naturaleza del acomplejante, variación de la viscosidad con el tiempo y tiempo de envejecimiento del sistema.
- Caracterizar tanto el sistema SiO_2 - ZrO_2 como el sistema SiO_2 - ZrO_2 - TiO_2 para determinar los principales grupos funcionales presentes en ellos.
- Estudiar la conformación de los recubrimientos de estos sistemas, sobre sustratos de metal, para optimizar los parámetros que afectan las propiedades de las películas, tales como viscosidad del sol y condiciones del tratamiento térmico.
- Determinar las condiciones óptimas para el tratamiento térmico a los cuales se deben someter los recubrimientos para favorecer su densificación y reducir al mínimo su porosidad.
- Caracterizar los recubrimientos densificados, considerando principalmente capacidad de protección contra la corrosión.

4. MARCO TEORICO

4.1 INTRODUCCION

El proceso sol – gel no es una técnica reciente ya que 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, los que parece son más adecuados para ser conformados a través de esta técnica [1]; es así como en el siglo XVII se obtuvo un vidrio uniforme de color rubí oro, el cual se considera como uno de los primeros materiales obtenidos. Sin embargo, esta técnica tomó nuevamente auge a partir de los años 70 debido a la gran diversidad de materiales que se pueden obtener y que presentan propiedades específicas muy interesantes entre las que se encuentran las ópticas, anti-corrosivas, etc [1].

Este proceso se basa en la polimerización de especies químicas en estado líquido (sol) a baja temperatura. El sol es un sistema constituido por una fase dispersa de partículas coloidales (1-100nm) en líquidos. En este proceso se dan principalmente reacciones de hidrólisis y policondensación que originan especies polinúcleares, oligómeros, que ocasionan un aumento en el valor de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel) [2].

Una de las innovaciones importantes que ofrece el proceso sol – gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, 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 vía esta técnica, involucra una gran cantidad de reacciones y la posibilidad de 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 4.1.

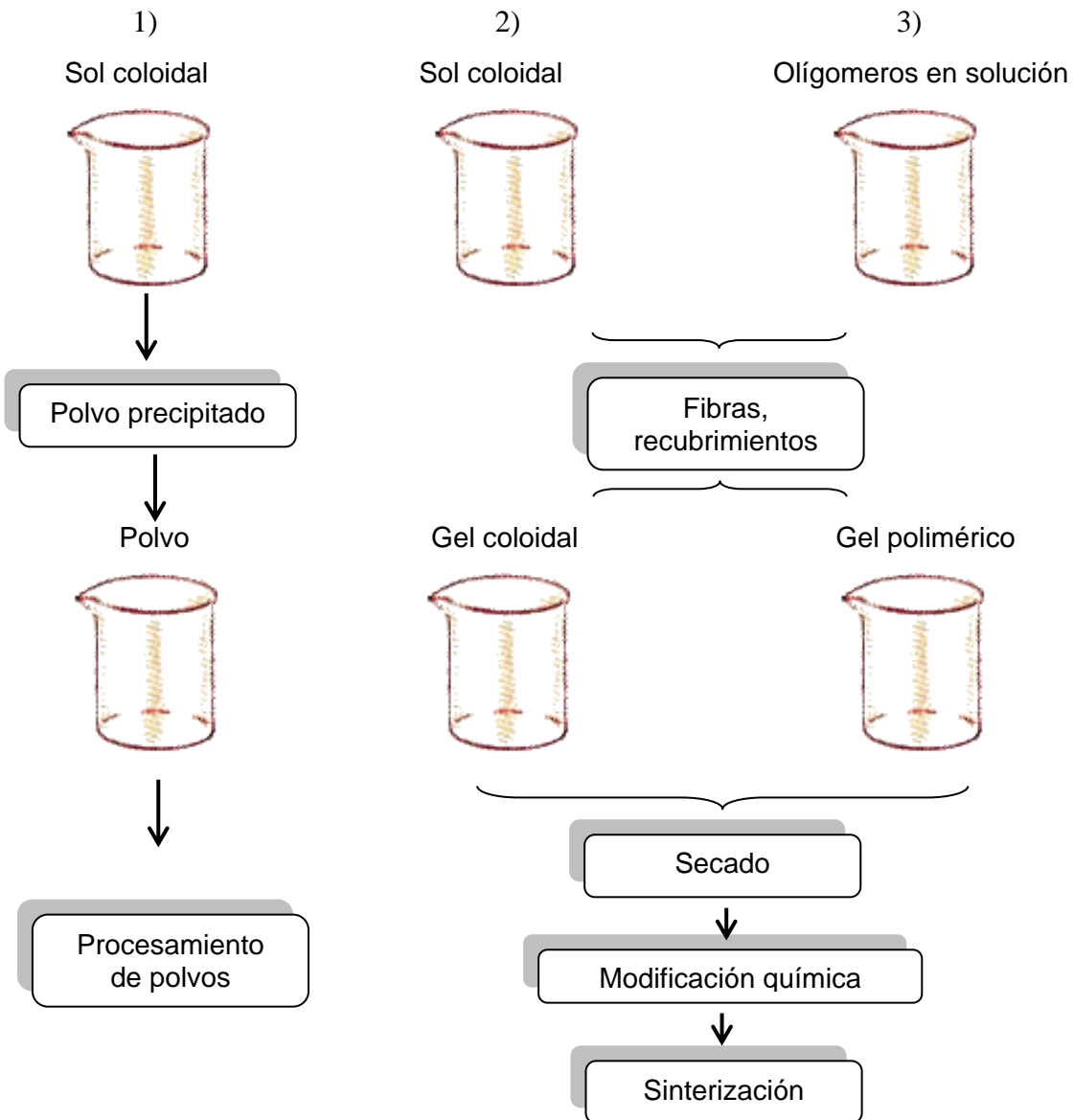


Figura 4.1 Preparación de materiales vía sol – gel [3].

En la parte izquierda de la figura 4.1, numeral 1, se indica como un sol coloidal es preparado. Los polvos cerámicos son precipitados del sol y éste 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 4.1, numeral 2, se muestra como 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 sinterización para cristalizar y/o densificar el material. Por último, el numeral 3, indica como un gel es formado por la polimerización de unidades individuales de oligómeros en lugar de la unión de partículas coloidales.

Tanto para el proceso del numeral 2 como para el del numeral 3, se puede sumergir un sustrato dentro de la solución o depositar la solución sobre el sustrato para conformar una película sobre él; estas son solo algunas de las técnicas utilizadas para obtener los recubrimientos cerámicos. 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 la conformación de recubrimientos.

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

Ventajas:

- 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:

- Elevado costo de los precursores.
- Existencia de poros y carbón residual.
- Períodos largos para la formación de los productos.

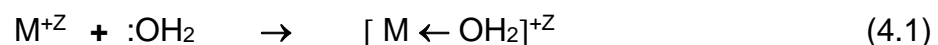
4.2 PROCESO SOL – GEL

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 ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn...$), OR es un grupo alcóxido ($-OCH_3, -OCH_2CH_3, ...$) y n la valencia del metal [4].

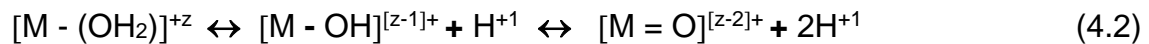
Otros precursores utilizados son las sales solubles en agua, entre las cuales están los nitratos, cloruros, sulfatos, etc, siendo estos precursores los comúnmente usados por consideraciones de costo [5].

Durante el proceso sol – gel se dan varias reacciones las cuales ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel.

4.2.1 Hidrólisis. La primera reacción que se da, durante el transcurso del proceso, es la de hidrólisis, la cual se lleva a cabo por la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse el compuesto metal – orgánico en agua, el catión metálico es solvatado de la siguiente forma [6]:



Durante esta reacción ocurre una transferencia de carga del agua al orbital d vacío del metal. Esto ocasiona que la carga parcial del hidrógeno se incremente haciendo que la molécula de agua de la esfera de coordinación del catión se vuelva más ácida y se desprotone 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 Acuo.

$M = O$: complejo oxo.

$M - OH$: complejo Hidroxo.

Hidrólisis catalizada en medio ácido. Es una reacción basada en un ataque nucleofílico del agua al átomo de metal, si se utiliza un metal alcóxido los ácidos aumentan la condición electrofílica del metal y transforman los grupos $-OR$ en grupos salientes ROH [6].

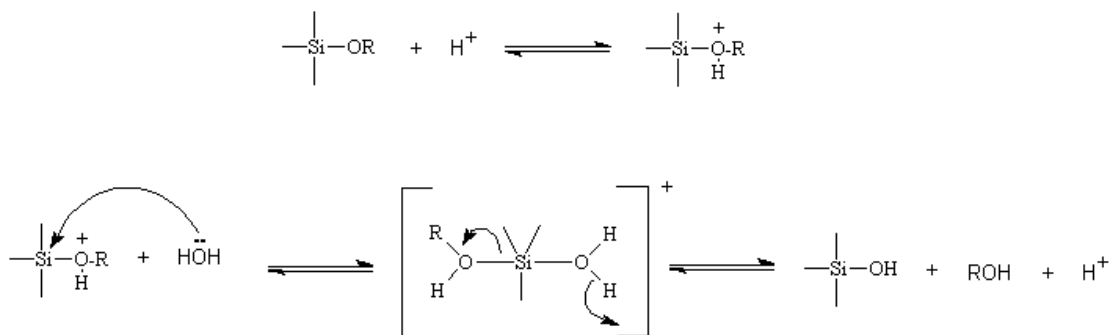


Figura 4.2 Hidrólisis catalizada en medio ácido.

Hidrólisis catalizada en medio básico. Esta reacción se basa en un ataque nucleofílico del grupo hidroxil al átomo metálico. La base aumenta la condición nucleofílica del agua produciendo OH^- [6].

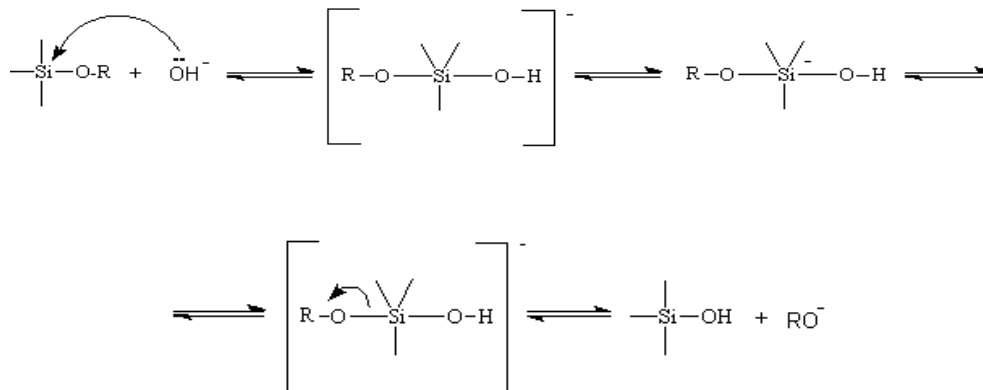
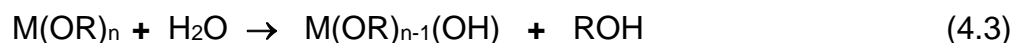


Figura 4.3 Hidrólisis catalizada en medio básico.

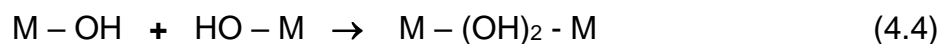
En general, la reacción que ilustra la hidrólisis en el sistema es:



Colocando el agua y el alcóxido en un solvente mutuo se origina un mecanismo que se desarrolla en tres pasos: (a) ataque nucleófilo al átomo metálico a través del oxígeno de una molécula de agua, (b) transferencia de un protón del agua a un grupo -OR del complejo y (c) liberación de una molécula resultante ROH.

4.2.2 Condensación. Tan pronto se forman los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, durante la etapa de hidrólisis, éstos 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 [7]; es necesario que inicialmente se de la reacción de olación.

La olación es una reacción que ocurre 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 ($N-Z > 0$), lo que permite que el grupo nucleófilo ($-OH$) entre en la esfera de coordinación del metal. En esta reacción no es necesaria la transferencia protónica ni la salida de un grupo saliente, por lo tanto, la cinética de olación es más rápida que la de oxolación debido a la eliminación de estos dos últimos pasos [7].

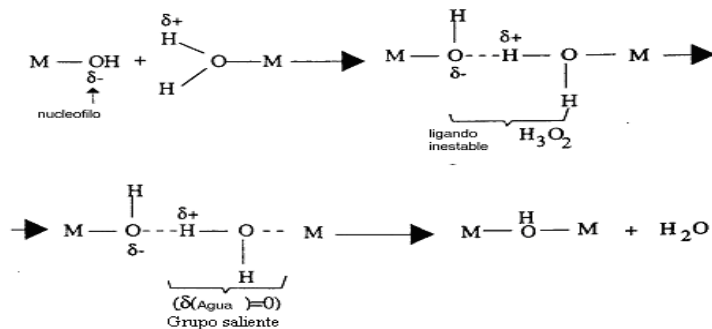
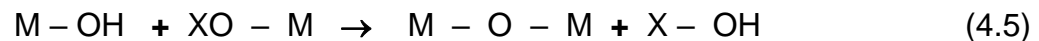


Figura 4.4 Reacciones de olación [8].

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:



($X = H$ ó grupo alquilo).

Esta es una reacción de sustitución nucleofílica 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 4.5.

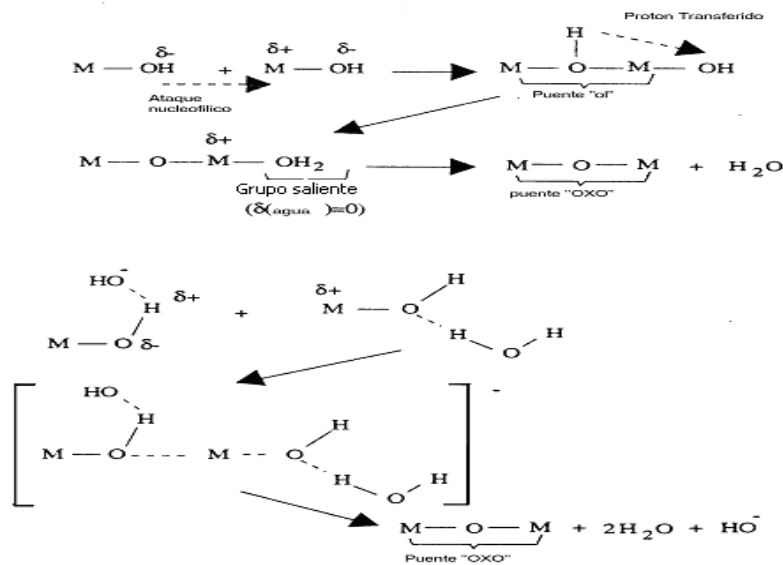


Figura 4.5 Reacciones de oxolación [8].

Las tres reacciones anteriores (hidrólisis, olación y oxolación) están presentes en la transformación del alcóxido metálico a la formación de una red inorgánica siendo la estructura formada dependiente de estas reacciones.

Hay muchos factores que pueden afectar los procesos anteriormente mencionados, éstos pueden ser el pH, la concentración del solvente (normalmente agua), la temperatura, 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, lo que lleva 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.

4.2.3 Influencia del precursor. La elección del precursor es importante cuando se requiere obtener un material, ya sea vidrio o cerámico, para una aplicación específica.

Un parámetro importante a tener en cuenta, para la elección del precursor, es el número de instauración el cual 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.

El silicio es uno de los elementos de la naturaleza más estables y que favorece las reacciones en el proceso sol - gel. El silicio presenta un estado de oxidación de 4 y un número de coordinación de 4, por lo que $N-Z=0$, por lo tanto el silicio como el precursor de silicio presentan una reactividad baja. Sin embargo, otros elementos como el titanio y el circonio presentan estado de oxidación más bajo que su número de coordinación, $N-Z>0$, lo que los convierte en alcóxidos más reactivos que el del silicio.

En la formación de materiales multicomponentes, como es nuestro caso, se debe tener en cuenta que los precursores presentan distintas velocidades de reacción, lo que exige el control de la velocidad del más rápido, ya que si ésto no se hace sería imposible alcanzar una condición homogénea y uniforme de los elementos en el sistema. Esto se estudiará durante el proceso de elaboración de soles en el desarrollo de este trabajo.

4.2.4 Influencia del alcohol. Tanto los precursores de silicio, titanio y circonio como el agua no son miscibles en el medio de reacción y es por esto que se requiere el uso de un solvente que favorezca la solubilidad del sistema. Es por esto que el alcohol 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 re-esterificación, es decir, reacciones parásitas que ocasionen un intercambio 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.

4.2.5 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, las cuales son favorables para la conformación de recubrimientos y fibras [9].

4.2.6 Efecto del catalizador. Este es un factor decisivo en la cinética de la hidrólisis y la policondensación. La acidez del sol permite regular la estabilización o desestabilización del mismo, ya que influye directamente en la naturaleza y concentración de especies predominantes y/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 [9]. La hidrólisis realizada en medio ácido origina polímeros relativamente pequeños y aislados, mientras que en medio básico se obtienen especies polinúcleares de mayor tamaño y redes tridimensionales.

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

disolvente, produciendo así una contracción del material y endurecimiento del mismo; generalmente durante esta etapa las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente [10].

Los geles secos presentan un elevado número de poros los cuales se eliminan mediante tratamiento térmico. Durante este proceso, se produce carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales, por lo tanto un adecuado programa de calentamiento es importante 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 hacia el exterior. Por lo tanto, la forma como se desarrolle el proceso de densificación afectará las propiedades últimas del dispositivo y la calidad del material sinterizado.

4.3 CONFORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.3.1 Métodos de obtención de los recubrimientos. Una vez sintetizada la solución por el método sol – gel, los recubrimientos pueden ser conformados por varias técnicas, entre las cuales se destacan [11].

- Termoforesis
- Deposición en fase vapor
- Rocio pirolítico
- Método de inmersión
- Conformado por centrifugado
- Electroforesis

Estas técnicas se pueden aplicar a una gran variedad de geometrías de los sustratos, condición que representa una ventaja para el conformado de los recubrimientos por sol – gel. Los recubrimientos obtenidos por sol – gel se conforman a un menor costo económico, relativamente, y de manera más fácil.

Entre las técnicas más utilizadas comercialmente están el de inmersión y el de conformado por centrifugado debido a su simplicidad, y bajo costo, con relación a otras técnicas tales como deposición en fase vapor y plasma [11]. Para el desarrollo del presente trabajo se utilizó la técnica de inmersión.

4.3.2 Método de inmersión (“*dip coating*”). El proceso consiste en introducir el sustrato a 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 las cuales son: inmersión del sustrato, extracción a velocidad controlada, drenaje con evaporación de disolventes y consolidación de la capa [12]. El esquema del proceso se muestra en la figura 4.6.

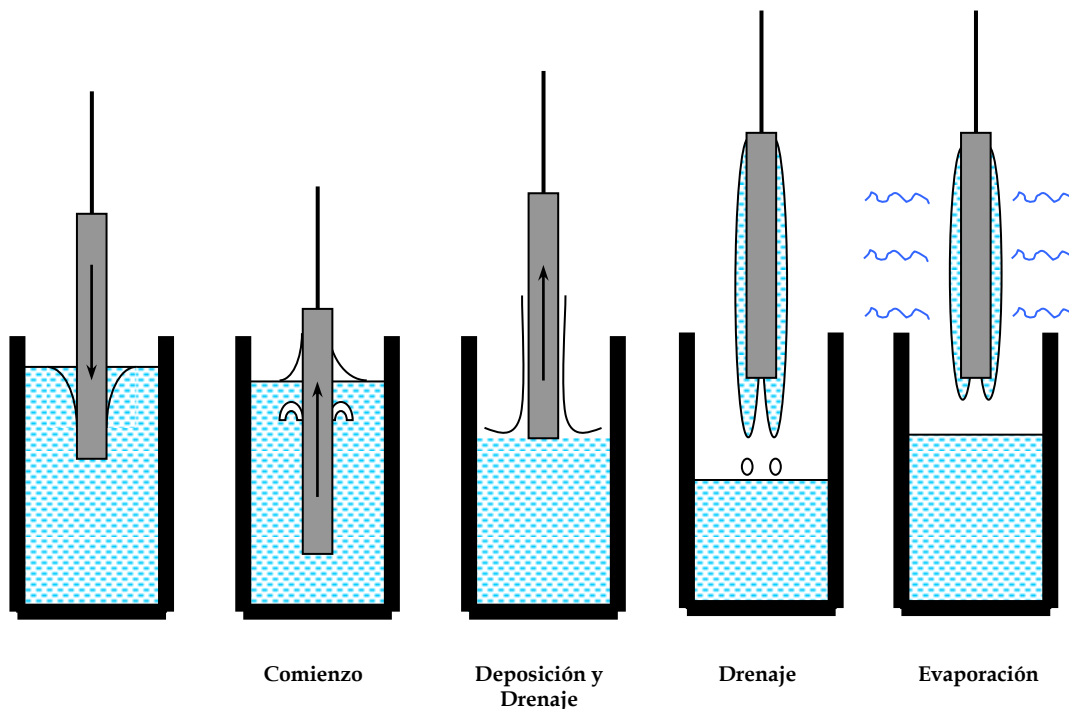


Figura 4.6 Etapas del proceso “*dip coating*”.

La etapa de extracción del sustrato, a velocidad controlada, es una de las más importantes dentro del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, a velocidad constante, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde interviene 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. Esta etapa se muestra más en detalle en la figura 4.7 y en ésta ocurren por lo menos seis fenómenos diferentes.

- Arrastre de la solución en contacto con el sustrato a medida que ésta se extrae. Esta fuerza es proporcional a la viscosidad de la solución y a la velocidad de extracción.
- Acción de la fuerza de gravedad que actúa en sentido contrario a la anterior y que depende de la densidad de la solución y de la aceleración de la gravedad.
- Acción de la fuerza correspondiente a la tensión superficial del líquido que reduce la presión en el menisco cóncavo que forma la capa líquida arrastrada por el sustrato con la superficie líquida del baño.
- Inercia o momento de flujo de la capa de líquido que separa la zona de deposición del resto del líquido.
- Interacciones entre el sustrato y la fase líquida, fuerzas que son del tipo Van der Waals o electrostáticas en el caso de soluciones iónicas.
- Posibles gradientes de tensión superficial.

En el caso de no existir gravedad todo el líquido de la capa se desplazaría a la misma velocidad que la del sustrato por lo que la presencia de la gravedad retarda la velocidad ascendente de la capa líquida con relación al sustrato, originando un gradiente de velocidad a lo largo del espesor de la capa líquida; la parte de la capa más próxima al sustrato cae más lentamente hacia el baño que la parte más

alejada. La evaporación de los componentes volátiles tiene lugar cuando la atmósfera circundante no está saturada. Cuando es muy baja la velocidad de evaporación de los disolventes el espesor de la capa se reduce rápidamente por drenaje pero cuando es demasiado elevada se produce la solidificación prematura de la capa originando aumentos puntuales de velocidad y por lo tanto un gradiente de espesores. La capa líquida drena con facilidad cuando la velocidad de extracción es reducida, dando lugar a una película delgada, y drena con más dificultad cuando la velocidad es elevada, por lo tanto, origina mayor espesor final de la película.

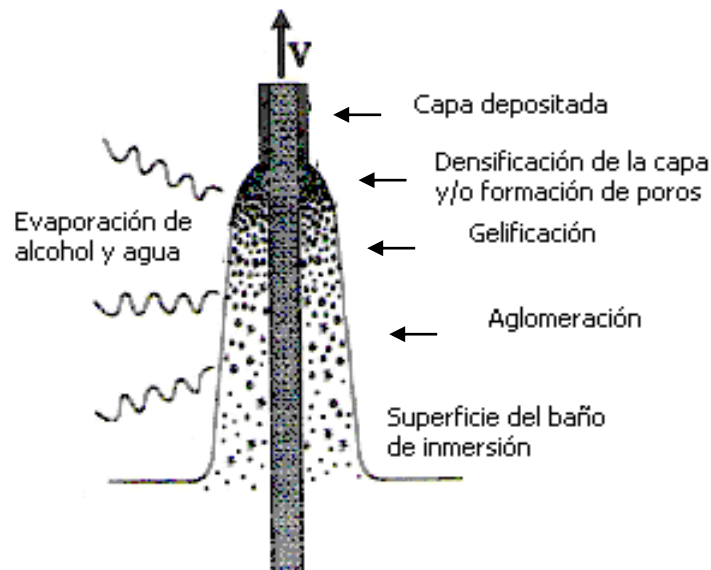


Figura 4.7 Etapa de extracción controlada.

Como ya se indicó, las fuerzas presentes durante la deposición de la película sobre el sustrato son debidas a: la viscosidad del sol, la gravedad, la tensión superficial y la inercia en los límites de la película unida al sustrato. Teniendo en cuenta la viscosidad del líquido (η), la densidad (ρ), la gravedad (g), la velocidad de movimiento del sustrato (U) y la curvatura del menisco, el espesor de la película (h) está dado por [13]:

$$h = C_1 (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (4.6)$$

donde, la constante de proporcionalidad C_1 tiene un valor cercano a 0.8 para líquidos newtonianos.

Sin embargo, cuando la viscosidad y la velocidad de deposición no presentan valores altos, como ocurre en el proceso sol – gel, el balance de fuerzas estará modulado por la tensión superficial líquido – vapor (γ_{LV}) y la expresión del espesor de la capa estaría dada por la ecuación 4.7, la cual fue desarrollada por Landau y Levich [13].

$$h = 0,94(\eta U / \gamma_{LV})^{1/6}(\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (4.7)$$

Cabe anotar que las ecuaciones anteriores se aplican solo en un número determinado de casos y que el espesor juega un papel importante en la aplicabilidad de los recubrimientos, como se indicará en capítulos posteriores.

4.4 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS

APLICACIÓN ELECTRICA

El uso de recubrimientos en aplicaciones eléctricas es un área de considerable importancia. Tales recubrimientos incluyen películas ferroeléctricas, dieléctricas, superconductoras 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. Es así como las películas ferroeléctricas (FE) presentan un gran rango de aplicación y se basan en sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, electro - ópticas y ferroeléctricas. Estas películas se pueden utilizar como transductores, capacitores con alta constante dieléctrica, sensores IR, ventanas ópticas y materiales para microondas, entre otros [14].

APLICACIONES OPTICAS

Las películas obtenidas por procesos químicos son muy usadas y tienen diversas aplicaciones en el campo de la óptica, tales como:

Recubrimientos antirreflectivos. Estos recubrimientos se utilizan, usualmente, para ayudar a dar solución a dos problemas específicos, los cuales son: a) reducir las pérdidas por reflexión en la superficie de un medio óptico y b) reducir la reflexión, la cual es 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 , $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-BaO$, entre los más importantes [15].

Guías de onda planas. Las guías de onda planas son usadas en circuitos ópticos integrados, para generar rutas de señales entre un punto de entrada y uno de salida, donde la luz es guiada a lo largo del plano de estos recubrimientos.

Recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectivos. Una variedad de recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectivos han sido preparados por métodos químicos [15]. Un particular interés se centra en los productos comerciales de *Schott Glawerke* y *Central Glass/Nissan Motors*. Por ejemplo, los productos de *Glass/Nissan Motor* consisten en recubrimientos de SiO_2-TiO_2 derivados de alcóxidos, los cuales se aplican sobre vidrios y sirven como protección contra la abrasión y también provee zonas de alta reflectividad.

Materiales electro-ópticos. Las películas delgadas de materiales electro-ópticos están adquiriendo 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 [15]. Las películas electro-ópticas cubren un amplio margen de composiciones, las cuales han sido conformadas por una gran variedad de técnicas, tales como *sputtering*, rocío pirolítico y sol – gel, entre otros.

TINTES EN GELES

Los procesos químicos que permiten la conformación de materiales a bajas temperaturas abren un gran número de oportunidades para incorporar moléculas orgánicas a la red química. Usando ésto como una alternativa se ha logrado dar

mayor estabilidad fotoquímica a las soluciones en comparación a matrices de polímeros o a las mismas soluciones [16].

Una gran variedad de tintes han sido usados, tales como: *rhodamine 6G*, *rhodamine B* y *oxazine-4-perchlorate*, los cuales han sido incorporados a óxidos basados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 . La incorporación de estos tintes ha aumentado la estabilidad térmica y la fotoestabilidad de los mismos.

RECUBRIMIENTOS POROSOS

La porosidad en los recubrimientos es considerada como un defecto, más aún cuando éstos están destinados a la protección química de la parte recubierta. Pero, en algunas ocasiones, esta porosidad permite importantes aplicaciones del recubrimiento como sensor o como superficie catalítica.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 CONFORMACION DE LOS SOLES

5.1.1 Sistema sílice – circonio ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$). En términos generales, el proceso experimental para la formación de soles de sílice – circonio ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$), y las condiciones específicas del proceso, se enuncian a continuación.

Los reactivos utilizados en la elaboración de soles de sílice – circonio se enuncian en la tabla que se presenta a continuación:

Tabla 5.1 Materias primas utilizadas en el proceso Sol – Gel.

Precursor de silicio	Tetraetilortosilicato (TEOS) 98% - Aldrich
Precursor de circonio	Butóxido de circonio IV (TBZ) 80% - Aldrich
Solvente	Etanol (EtOH) – Aldrich 100%
AComplejante	Acetil acetona (Acac) 100% - Aldrich
AComplejante	Dietilamina (DA) – 98% Aldrich

En el proceso de elaboración se mantienen fijas las siguientes relaciones:

- $n \text{ Zr} / n [\text{AComplejante}] = 1$
- $n \text{ H}_2\text{O} / n [\text{Zr} + \text{Si}] = 1.5$
- Volumen total de la solución de 50mL.
- Temperatura de la solución: Aproximadamente 20°C, aunque ésta no es constante debido a las reacciones que ocurren en el seno del sistema.

donde n es el número de moles.

Durante el proceso lo que se varia es la concentración molar de silicio y circonio como se indica en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Variación de la concentración molar en los soles de SiO₂ - ZrO₂.

Soles	Concentración molar de Si	Concentración molar de Zr
Si – Zr (10/90)	0,1	0,9
Si – Zr (20/80)	0,2	0,8
Si – Zr (30/70)	0,3	0,7
Si – Zr (40/60)	0,4	0,6
Si – Zr (50/50)	0,5	0,5

Otra variable que se analizará parcialmente es el efecto de la naturaleza del acomplejante a emplear durante la elaboración de los soles.

El procedimiento que se siguió para la conformación de los soles es el siguiente. Como se utilizaron dos precursores, el de silicio y el de circonio, se prepararon dos soluciones iniciales separadas, correspondientes a cada catión. La primera de ellas contenía la mitad del volumen del solvente (etanol), el volumen total del acomplejante (Acac) y el volumen total del precursor de circonio (TBZ); éstas se mezclaron en el orden en que se indicaron anteriormente considerando que el alcohol es el solvente del precursor y el acomplejante es la sustancia que va a disminuir la velocidad de hidrólisis y condensación del TBZ. La segunda solución contenía la mitad del volumen de etanol, el volumen total del precursor de silicio (TEOS) y la mitad del volumen de agua; éstas se mezclaron en el orden en que se mencionaron anteriormente tal que el alcohol cumple el papel de solvente y el agua de inicio al proceso de prehidrólisis del TEOS.

Hay que resaltar que para lograr una buena miscibilidad de los precursores, y por lo tanto buena homogeneización de las soluciones, éstas se agitaron utilizando agitación magnética a 300 r.p.m. y además se protegieron para evitar la contaminación y la interacción de la solución con el agua presente en el medio ambiente.

Posteriormente las soluciones se mezclaron y se agregó el volumen restante de agua, ésto para favorecer la hidrólisis del sistema; la agitación magnética se mantuvo y se tapó el frasco (en nuestro caso un beaker de 50 mL).

En la figura 5.1 se indica el proceso de elaboración de un sol, con las respectivas etapas y tiempos empleados en cada una de ellas.

En las tablas 5.3 y 5.4 se indica la cantidad empleada de los precursores para la elaboración de soles de sílice – circonio, variando en primer lugar la concentración de TEOS y TBZ en el sistema y segundo el acomplejante usado (acetil acetona o dietilamina); cabe anotar que el proceso utilizado para la elaboración de los dos sistemas, cuando se varió la naturaleza del acomplejante, fue el mismo.

Tabla 5.3 Cantidad empleada de los reactivos: sistema SiO₂ - ZrO₂ usando Acac

Razón molar	TEOS	TBZ	Acac	H ₂ O	Etanol
Si / Zr	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)
10 / 90	0.4867	8.7992	1.9824	0.5773	38.1541
20 / 80	1.0290	8.2680	1.8627	0.6103	38.2297
30 / 70	1.6369	7.6725	1.7285	0.6472	38.3145
40 / 60	2.3232	7.0003	1.5771	0.6890	38.4102
50 / 50	3.1041	6.2354	1.40480	0.7364	38.5191

Tabla 5.4 Cantidad empleada de los reactivos: sistema SiO₂-ZrO₂ usando DA.

Razón molar	TEOS	(TBZ)	Dietilamina	H ₂ O	Etanol
Si / Zr	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)
10 / 90	0.4867	8.7992	1.68	0.5773	38.415
20 / 80	1.0290	8.2680	1.48	0.6103	38.647
30 / 70	1.6369	7.6725	1.42	0.6472	38.6814

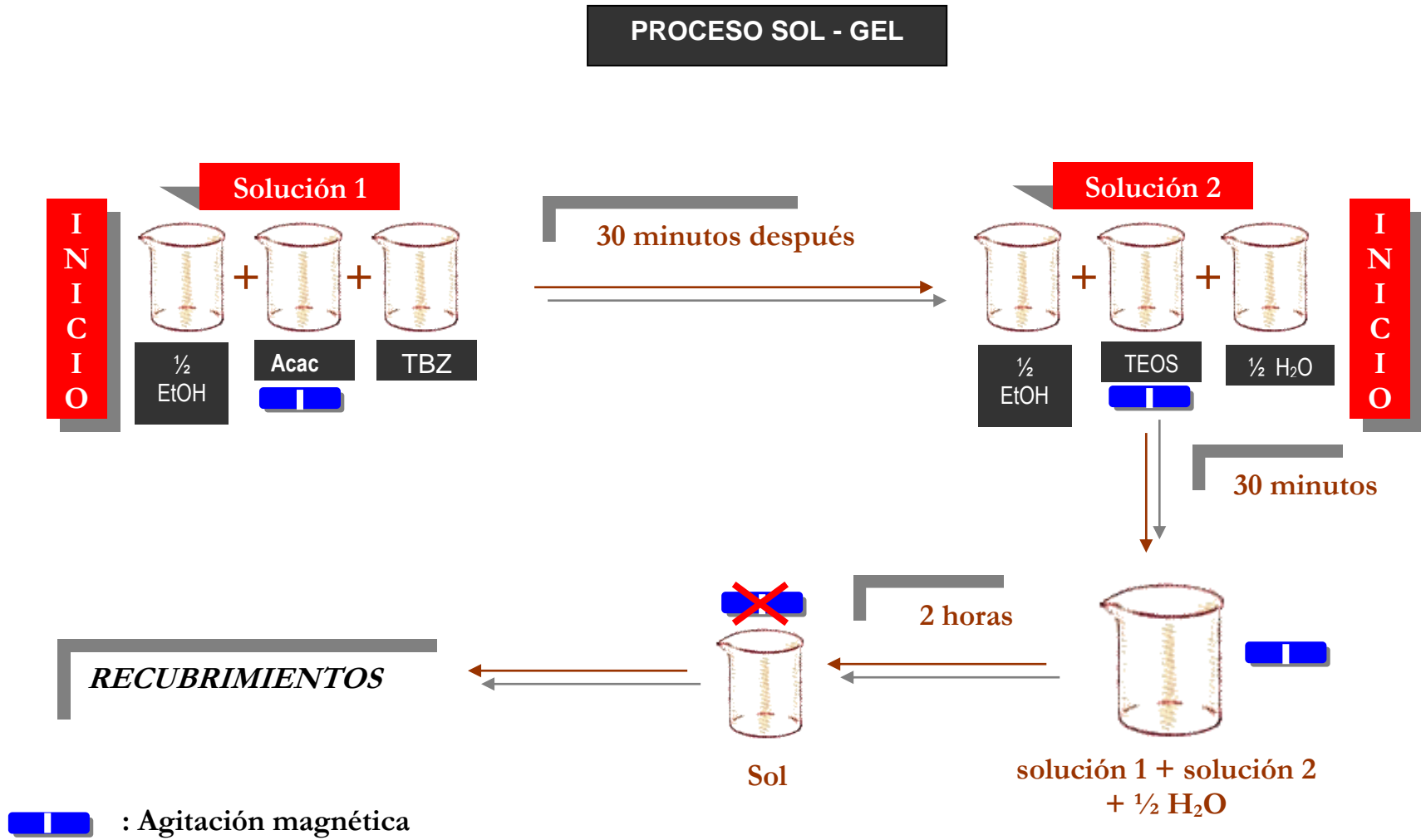


Figura 5.1 Proceso Sol – Gel.

5.1.2 Sistema sílice – circonio – titanio (SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂). Los reactivos utilizados en la elaboración de soles de sílice – circonio – titanio fueron los mismos que se emplearon para la conformación de soles de sílice – circonio presentadas en la tabla 5.1, claro está que para este nuevo sistema se utilizó el butóxido de titanio IV – Aldrich como precursor del catión titanio presente en el sistema.

El proceso experimental, para la formación de los soles de sílice – circonio - titanio (SiO₂ - ZrO₂ - TiO₂), fue básicamente el mismo que para el sistema sílice - circonio (SiO₂ - ZrO₂) considerando la presencia del otro precursor así:

Variación en las relaciones:

- $n (\text{Zr} + \text{Ti}) / n [\text{Acomplejante}] = 1$
- $n \text{H}_2\text{O} / n [\text{Zr} + \text{Si} + \text{Ti}] = 1.5$

donde n es el número de moles.

Durante el proceso lo que se varió fue la concentración molar de silicio, circonio y titanio, tal como se indica en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Variación de la concentración molar en los soles de SiO₂-ZrO₂-TiO₂.

Soles	Concentración molar de Si	Concentración molar de Zr	Concentración molar de Ti
Si – Zr – Ti (10-45-45)	0,1	0,45	0,45
Si – Zr – Ti (10-72-18)	0,1	0,72	0,18
Si – Zr – Ti (10-18-72)	0,1	0,18	0,72
Si – Zr– Ti (30-35-35)	0,3	0,35	0,35
Si – Zr– Ti (30-56-14)	0,3	0,56	0,14
Si – Zr– Ti (30-14-56)	0,3	0,14	0,56

En el proceso se partió de dos soluciones, una de ellas contenía el precursor de silicio y la otra solución contenía los precursores de circonio y titanio; el orden para agregar los precursores de Zr y Ti es indiferente y se debe realizar lo más rápido posible para evitar la formación de precipitados en la solución, el proceso experimental posterior es igual que el seguido en el sistema (SiO₂ - ZrO₂).

En la tabla 5.6 se indica la cantidad de los precursores empleada para la elaboración de soles de sílice – circonio – titanio.

Tabla 5.6 Cantidad empleada de los reactivos del sistema SiO_2 - ZrO_2 - TiO_2 .

Razón molar Si - Zr-Ti	TEOS (mL)	TBZ (mL)	TBT (mL)	Acac (mL)	H ₂ O (mL)	Etanol (mL)
10-45-45	0,5841	5,4623	4,023	2,3742	0,6929	36,8574
10-72-18	0,5215	7,8028	1,4367	2,1194	0,6185	37,5011
10-18-72	0,6638	2,4830	7,3152	2,6982	0,5249	36,3146
30-35-35	1,9154	4,64	3,42	2,01	0,75	37,24
30-56-14	1,73	6,74	1,24	1,83	0,68	37,75
30-14-56	2,13	2,06	6,09	2,24	0,84	36,6

5.2 CARACTERIZACION DE LOS SOLES

5.2.1 Espectroscopía infrarroja. La espectroscopía infrarroja se ha convertido en un instrumento esencial para la obtención de datos estructurales de sustancias orgánicas. Se aplica como técnica cualitativa y cuantitativa; a nivel cualitativo permite determinar la presencia de grupos funcionales específicos que serían muy difíciles de determinar utilizando otros ensayos convencionales. Además se puede adquirir información sobre velocidades de reacción y constantes de equilibrio de las reacciones químicas. Utilizando métodos más refinados, las posiciones específicas de las bandas de absorción permiten determinar la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares y diferencias estructurales entre isómeros y conjugaciones [17].

Un espectro infrarrojo se origina por la absorción - emisión de una molécula, en la región infrarroja, debido a un salto energético de un nivel cuántico vibracional bajo a otro superior (absorción) y viceversa (emisión) [17]. La región infrarroja puede dividirse en 3 zonas como lo indica la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Zonas en la región del infrarrojo.

Región infrarroja	Intervalo de Absorción (cm⁻¹)
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300 – 4000
Rotación – vibración fundamental	4000 – 400
Infrarrojo lejano (vibración de esqueleto)	400 – 20

Si en la muestra a analizar están mezcladas varias sustancias, el espectro que se obtiene es aproximadamente una curva de absorción compuesta que corresponde a la suma de los compuestos individuales que la componen. Además, se encuentra que ciertas absorciones permiten obtener una medida semi - cuantitativa de la concentración de algunas sustancias de la mezcla.

Existen cuatro hipótesis fundamentales en la espectroscopia infrarroja:

- Las sustancias orgánicas presentan frecuencias que corresponden a modos vibracionales característicos de los compuestos en la región infrarroja.
- Generalmente el espectro de absorción de una sustancia es característico y solo se da para esa sustancia.
- El espectro infrarrojo de absorción de mezclas es generalmente aditivo, o sea que corresponde a la suma de los espectros individuales de los componentes.
- La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

Los espectros están conformados, en la mayoría de las ocasiones, por bandas anchas generadas por el posible solapamiento de distintos modos vibracionales. La interpretación de tales espectros se lleva a cabo determinando algunos parámetros de las bandas que determinan la forma del perfil experimental

real. Estos parámetros son fundamentalmente: la frecuencia del máximo, la intensidad máxima y el ancho medio de la banda.

En este trabajo de grado se utiliza la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en los sistemas y los distintos enlaces, principalmente Si-Zr y Si-Ti.

El estudio de espectroscopia infrarroja se realizó en la Universidad del Valle.

5.2.2 Viscosidad. La medida de la viscosidad juega un papel importante en la determinación de la evolución del proceso de condensación de los sistemas conformados. Además, este parámetro tiene influencia directa sobre las propiedades de los recubrimientos como se mencionará más adelante.

Para efectuar la medida de la viscosidad se utilizó un viscosímetro capilar tipo "Ostwald" como el que se muestra en la figura 5.2. Este viscosímetro se utiliza para medir valores de viscosidad entre ~1 y ~15 cSt.

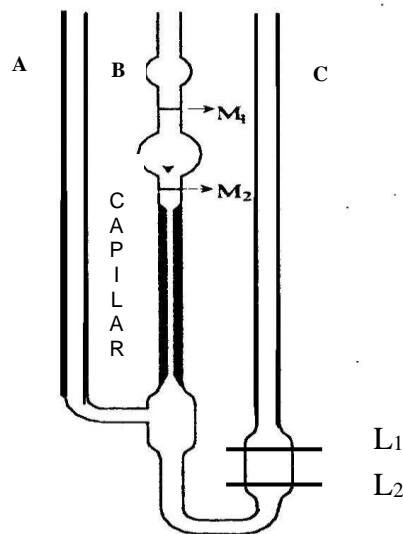


Figura 5.2 Viscosímetro capilar tipo "Ostwald"

El líquido en este viscosímetro fluye a través de su capilar, como consecuencia de la fuerza de gravedad, y el procedimiento a seguir para medir la viscosidad es el siguiente:

- Se introduce la solución, cuya viscosidad se va a determinar, por el tubo C de tal manera que éste quede entre los límites $l_1 - l_2$.
- Posteriormente se tapa el tubo A y por intermedio de una pipeta colocada en el tubo B se eleva el fluido por encima del nivel M_1 .
- Luego se liberan los tubos y se mide el tiempo que transcurre entre el paso del líquido por las marcas M_1 y M_2 .

La expresión que se utiliza para el cálculo de la viscosidad es:

$$\eta = \eta_0(t.\rho) / (t_0.\rho_0) \quad (5.1)$$

siendo: η = viscosidad dinámica del líquido problema.

η_0 = viscosidad dinámica líquido patrón.

t = tiempo de paso entre las marcas M_1 y M_2 .

t_0 = tiempo de paso entre las marcas M_1 y M_2 del líquido patrón.

ρ = densidad del líquido problema.

ρ_0 = densidad del líquido patrón.

El líquido patrón que se empleó fue agua destilada y la viscosidad dinámica, tanto del líquido patrón como la del líquido problema, se calculó multiplicando los tiempos t y t_0 respectivamente por la constante del viscosímetro, la cual es de 0.01003 cSt/s.

Como se mencionó anteriormente, la viscosidad da una idea de la rapidez con la que los procesos de condensación de los diferentes sistemas ocurren, además la viscosidad influye en la conformación de los recubrimientos ya que es un factor importante para la determinación de su espesor y tiene gran influencia sobre la

uniformidad del recubrimiento, formación o no de grietas en la película, y por lo tanto sobre la capacidad de protección contra la corrosión de la película.

5.3 CONFORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.3.1 Preparación de los sustratos. Los sustratos que se utilizaron fueron trozos metálicos de acero 304 los que se limpiaron adecuadamente para favorecer la adherencia del recubrimiento. Existen varias técnicas para limpiar sustratos metálicos y poder eliminar las impurezas y los óxidos presentes en la superficie de éstos [18]. En el presente trabajo se prepararon los sustratos siguiendo la metodología que se describe a continuación.

Los pequeños trozos de acero 304, con dimensiones de 6 cm x 2.5 cm empleados como sustratos, presentan defectos (principalmente rayones en la superficie) los cuales pueden ocasionar imperfecciones en los recubrimientos (formación de grietas y poros) y ocasionar un mal desempeño funcional de las películas contra la corrosión. Los rayones en la superficie de los sustratos son muy profundos y por ésto se sometieron inicialmente a un pulido mecánico utilizando como superficie abrasiva papel de lija #400; el tiempo que se sometió el sustrato al pulido dependió de la cantidad de defectos presentes en él.

Posteriormente, el sustrato se sometió a otro pulido utilizando como superficie abrasiva un paño cubierto con alúmina. Esto permitió obtener una superficie con un acabado tipo espejo que se considera, favorece la adherencia metal - recubrimiento y la homogeneidad en el recubrimiento evitándose la formación de grietas.

Luego de la etapa de eliminación de imperfecciones en la superficie se procedió a limpiar de grasa y posibles óxidos de la misma. Para ello el sustrato se limpio y se sumergió en acetona durante 10 minutos, luego se paso varias veces por agua desionizada. Por último, se colocó en una estufa, a una temperatura de 50°C durante 10 minutos, para eliminar los residuos de acetona y agua.

5.3.2 Obtención de las películas. Para la obtención de los recubrimientos cerámicos se utilizó un ascensor como el que se muestra en la figura 5.3.



Figura 5.3 Equipo de inmersión, ascensor, para conformar los recubrimientos

Como se ve en la figura 5.3, la solución y el sustrato se colocaron en las posiciones indicadas, luego se procedió a sumergir la placa metálica en la solución de tal manera que quedó cubierta por ésta e inmediatamente se elevó el sustrato a la misma velocidad con la cual se sumergió. La velocidad de desplazamiento del sustrato más adecuada para la obtención de los recubrimientos se determinó previamente.

En el presente trabajo se realizaron recubrimientos sobre el sustrato de una o varias capas. Para la obtención de varias capas, se procedió de la siguiente manera, primero se conformo una capa sobre el sustrato a la cual se le realizó el tratamiento térmico, posteriormente se sumerge el sustrato (el cual ya tiene un recubrimiento conformado y sinterizado) y se procede a realizar otra vez el tratamiento térmico; es decir, por cada capa conformada se realiza un tratamiento térmico.

5.3.3 Tratamiento térmico de los recubrimientos. La etapa de sinterización de las películas es importante debido a que las propiedades finales del recubrimiento dependen en gran medida de ella; la uniformidad, la adherencia, la formación de poros y grietas en el recubrimiento estarán determinadas por el proceso de sinterización.

Luego de la conformación de los recubrimientos éstos se sinterizan siguiendo el siguiente programa de calentamiento:

- Se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Se mantuvo constante la temperatura a 300°C durante 1 hora para permitir la volatilización de los compuestos orgánicos.
- Luego se eleva la temperatura de 300°C hasta 400°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Se mantuvo constante la temperatura a 400°C durante ½ hora para favorecer la densificación de las películas.
- La temperatura se disminuyó, hasta alcanzar la temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno.

El procedimiento seguido, en la etapa de sinterización, se estableció considerando que los solventes tienden a volatilizarse bruscamente al aumentar la temperatura lo que ocasionaría la formación de poros y grietas muy fácilmente; por esto la velocidad de calentamiento es muy lenta. A 300°C y a 400°C la temperatura se mantuvo constante, durante una y media hora respectivamente, con el fin de facilitar el desprendimiento de los grupos orgánicos y la eliminación de poros (densificación de la película). El tiempo de permanencia de la muestra a 300°C fue mayor debido a que a esta temperatura el sustrato no experimenta variaciones apreciables de sus dimensiones lo que podría ocasionar defectos en el recubrimiento. En cambio, a temperaturas superiores, los recubrimientos pueden agrietarse debido a que las constantes de dilatación del sustrato (acero 304) y recubrimiento son diferentes; el sustrato (metal) se expande más que el recubrimiento (cerámico) a temperaturas elevadas ocasionando tensiones de origen térmico que pueden ocasionar la generación de fisuras en la película cerámica.

5.4 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.4.1 Impedancia Compleja. Dada la naturaleza electroquímica de la corrosión no debe sorprender que se acuda a la medida de las propiedades eléctricas de la interfase metal / solución para averiguar la tendencia de los metales a corroerse. El método de espectroscopia de impedancia compleja es una técnica transitoria, o pseudoestacionaria, que proporciona información sin el requisito de que el sistema alcance el estado estacionario. Esta información permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de la superficie del electrodo (sustrato); un parámetro importante es el valor de la resistencia de transferencia de carga [19]. Utilizando la espectroscopía de impedancia compleja se pueden distinguir los diversos procesos que se desarrollan en la interfase metal / medio corrosivo: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc [20, 21].

La impedancia del sistema electroquímico se mide aplicándole al electrodo una perturbación sinusoidal de potencial δE , que se compara con su respuesta, que es también otra perturbación sinusoidal, esta vez de corriente δI .

Por lo general, la corriente alterna que atraviesa la interfase del electrodo se divide en dos partes: a) una corriente de desplazamiento, ocasionada por el comportamiento capacitivo de la interfase, y b) una corriente de transferencia que surge por el intercambio de cargas debido a las reacciones electroquímicas entre el electrodo y el electrólito. Las ecuaciones básicas para el estudio del proceso interfacial utilizando impedancia compleja son:

$$\delta E = E_m \cdot \text{sen} \omega t \quad (5.2)$$

$$\delta I = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (5.3)$$

La relación entre δI e δE está completamente definida por [21]:

$$Z = f(|Z|, \varphi) = f(Z', Z'') \quad (5.4)$$

donde $|Z|$ es el módulo del vector impedancia, cociente de las amplitudes fundamentales de voltaje y corriente.

$$|Z| = E_m / I_m \quad (5.5)$$

$$Z = Z' - jZ'' \quad (5.6)$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad (5.7)$$

$$Z'' = |Z| \text{sen} \varphi ; j^2 = -1. \quad (5.8)$$

donde φ es el ángulo de fase entre ellos y j la unidad compleja.

La señal de voltaje alterno debe estar en el intervalo entre 10 – 20mV, cresta a cresta ya que si esto no ocurre la respuesta voltaje – corriente sería de tipo exponencial y no se cumpliría la aproximación lineal que es condición indispensable para que tenga validez la hipótesis de trabajo. Otro motivo por el cual la señal aplicada debe ser lo más pequeña posible es para evitar su influencia sobre el proceso que se da en el electrodo y no generar cambios sensibles en su superficie.

Representación de la impedancia electroquímica. Para obtener el diagrama de impedancias de un sistema se debe variar la frecuencia (ω) de la señal sinusoidal aplicada dentro de un amplio intervalo, por ejemplo entre 10^{-4} y 50 kHz, determinándose la impedancia, Z, para los distintos valores de ω . Los valores de impedancia que se miden, al aplicar un barrido de frecuencias, dependerán de las características de la interfase en particular, la cinética electroquímica incluyendo la velocidad de corrosión, y de la doble capa electroquímica u otras superficies presentes en la superficie del metal. Con relación a la doble capa cabe anotar que la superficie metálica en un electrólito posee una carga superficial que queda equilibrada por la acumulación de iones de carga contraria en la solución adyacente, generándose así un condensador.

Desde el punto de vista gráfico, el diagrama de impedancia es el lugar geométrico de las posiciones ocupadas por la extremidad del vector Z en su recorrido por el plano complejo; cada punto del diagrama en el plano $Z' - Z''$ representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada. Esta forma de representar la variación de la impedancia con la frecuencia se conoce, a menudo, por el nombre de diagrama de *Nyquist* (o *Cole*). Existen otras formas de representación que pueden resultar especialmente apropiadas en ciertos casos como es el caso del diagrama de *Bode*, variación de la impedancia con la raíz cuadrada de la frecuencia [19,20].

Concepto de circuito equivalente. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, en una celda electroquímica, es importante recurrir al concepto de circuito equivalente. Este circuito está constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos que da un comportamiento similar al del electrodo estudiado (metal corroyéndose). En el circuito, la interfase electroquímica está representada por un condensador, C , vinculado principalmente a la doble capa y la impedancia, R_T , en paralelo que depende de la reacción electroquímica (Fig 5.4); además, en este circuito se incluye una resistencia en serie, R_e , simulando la resistencia del electrolito. Cuando el metal se corroe, la corriente alterna se descompone en dos partes: la corriente asociada a la reacción de transferencia de carga que constituye la corriente farádica, y que está en fase con el potencial aplicado, y la corriente resultante de la carga y descarga de la doble capa, que es capacitiva por naturaleza [19,20].

La figura 5.5 muestra el diagrama de *Nyquist* para el circuito equivalente de la figura 5.4b. Puesto que los condensadores conducen fácilmente a altas frecuencias, cuando la frecuencia sea mayor que, por ejemplo, 10kHz el condensador (C) podrá prácticamente cortocircuitar a la resistencia R_T , en cuyo caso la impedancia pasará a depender únicamente del efecto de la resistencia R_e que simula la resistencia de la solución electrolítica y de la posible película sobre el electrodo; tal circunstancia corresponde al punto de corte de la semicircunferencia con el eje horizontal (lado izquierdo de la figura 5.5). A medida que decrece la frecuencia, el condensador se vuelve menos conductor lo que ocasiona que la impedancia trace, en función de ω , la semicircunferencia de la figura 5.5, cuyos puntos exhiben a la vez componentes capacitiva y resistiva. A muy bajas frecuencias, por ejemplo cuando $\omega \rightarrow 0$, el condensador deja prácticamente de conducir en cuyo caso la impedancia equivale a la suma de $R_e + R_T$ que coincide con el segundo punto de interacción de la semicircunferencia con el eje horizontal. El diámetro de la semicircunferencia es igual a R_T .

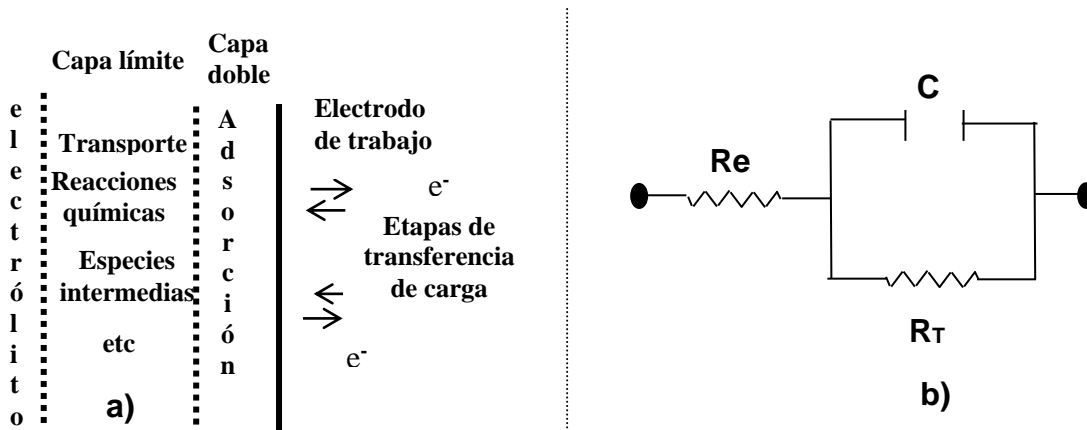


Figura 5.4 a) Esquema de una reacción electroquímica y b) Circuito equivalente de un sistema controlado por activación.

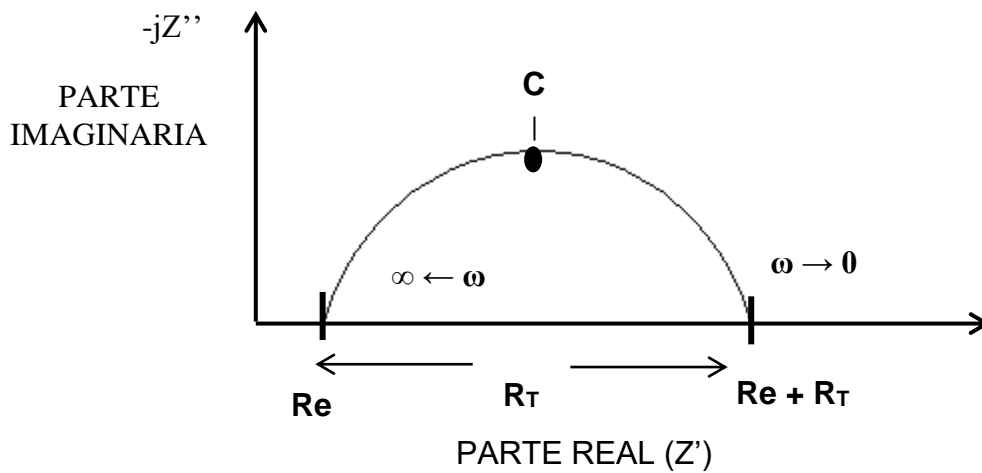


Figura 5.5 Diagrama de Impedancia Compleja.

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia de impedancia compleja con el fin de evaluar la capacidad anti-corrosiva de los recubrimientos. El equipo que se utilizó fue un impedancímetro *IMG* e *ZAHER* perteneciente a la Universidad de Antioquia.

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de barrido, MEB, es una técnica muy versátil que permite obtener información estructural dentro de un amplio margen de observación. En particular, la microscopía electrónica de barrido complementa a la microscopía óptica (M.O) cuando se realiza el estudio microestructural de muestras ya que ésta cubre un rango de visión comprendido entre el límite de resolución de la microscopía óptica ($\sim 1\mu\text{m}$) y el mínimo de resolución del microscopio electrónico de transmisión ($\sim 0,1\mu\text{m}$) [22].

El microscopio electrónico permite obtener elevados aumentos, y alto poder de resolución, ya que utiliza un haz de electrones de corta longitud de onda producidos por un filamento incandescente el cual es acelerado por un campo eléctrico para luego hacerlo incidir sobre la muestra a estudiar. En el MEB los electrones secundarios y los retrodifundidos son los de mayor interés ya que estos varían de acuerdo a las diferencias topográficas de la superficie.

En el presente trabajo se observaron con MEB las superficies de varias capas depositadas sobre sustratos de Acero 304 con el fin de determinar la homogeneidad y las fallas o defectos que ellas presentan. También se realizó análisis elemental puntual de la película, utilizando la micro-sonda, para determinar la composición de las mismas. Para este estudio se utilizó el microscopio electrónico marca *JEOL JMS – 5910LV*, perteneciente a la Universidad Nacional.

6. ANALISIS Y RESULTADOS

6.1 CONFORMACION DE LOS SOLES

Los soles de sílice – circonio, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, y sílice – circonio – titanio, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, fueron elaborados siguiendo la metodología descrita en el capítulo quinto y utilizando como catalizador ácido clorhídrico (HCl) para garantizar que las soluciones se encuentren bajo condiciones ácidas ($\text{pH} = 2$). Por otra parte, estudios previos realizados utilizando la metodología sol – gel indican la necesidad de usar acomplejantes en la conformación de materiales multicomponentes [23], debido a que la velocidad de hidrólisis y condensación de los precursores empleados es diferente ocasionando la formación de un precipitado en el sol.

Considerando lo anterior, es necesario tener en cuenta que la velocidad de reacción del precursor de silicio, el TEOS, es más lenta que la de los reactivos de circonio y titanio, TBZ y TBT. Dada esta condición se debe tener en cuenta lo anterior para la obtención de los soles porque fácilmente se pueden conformar complejos intermedios de los cationes de Zr y Ti que favorezcan su precipitación.

Por otro lado, es importante tener en cuenta el orden en que se agregan los reactivos (TBZ, TBT, TEOS, Acac, etanol) para la conformación del sol, es así que inicialmente se debe agregar el alcohol y posteriormente el acomplejante (Acac o la dietilamina). En el caso de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, y $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, con Acac, si se adicionan los precursores de circonio y titanio antes que el acomplejante se forman precipitados en la solución. Cabe indicar que la relación de acomplejamiento para todos los sistemas es de uno ($R_c = 1$) como se indico en el capítulo 5, esto para garantizar la homogeneidad en los sistemas.

La solución donde se encuentra el TEOS no necesita de acomplejante ya que, como se mencionó anteriormente, el silicio tiene una reactividad muy baja y no forma precipitados fácilmente.

Otro factor importante a considerar es la velocidad con que se adicionan los reactivos ya que éste parámetro determina el tiempo mínimo de interacción del precursor con el medio ambiente, una velocidad adecuada permite evitar su contaminación y/o la contaminación de la solución; además, la actividad hidrofílica del TBZ y del TBT hacen que la humedad del ambiente facilite su hidrólisis. Cabe anotar que durante la elaboración del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ se determinó que era necesario agregar rápidamente el precursor de circonio y el de titanio, ya que de no hacerse así se precipita el precursor que primero se adicione. Lo anterior se puede justificar considerando que el sistema queda sobresaturado del acomplejante, así:

$$n (\text{Zr} + \text{Ti}) / n [\text{Acomplejante}] = 1$$

donde “n” representa el número de moles.

Considerando la anterior relación es evidente que hay que agregar los precursores lo más rápido posible para garantizar el cumplimiento de la misma y evitar el exceso de acomplejante en la solución. Este inconveniente no se presenta durante la conformación de los soles de $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ debido a la utilización de un solo precursor de alta reactividad, en este caso el TBZ.

Finalmente, otro parámetro a tener en cuenta para la obtención de los recubrimientos es la viscosidad del sol ya que el espesor de la película es función de ella. Además, se debe tener mucho cuidado en la determinación experimental de este parámetro porque se puede contaminar el sol debido al contacto del sistema con el medio ambiente y/o con el mismo viscosímetro. Los resultados y el análisis de la viscosidad se indicaran más adelante.

6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LOS SOLES

6.2.1 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18. En la figura 6.1 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a este sistema.

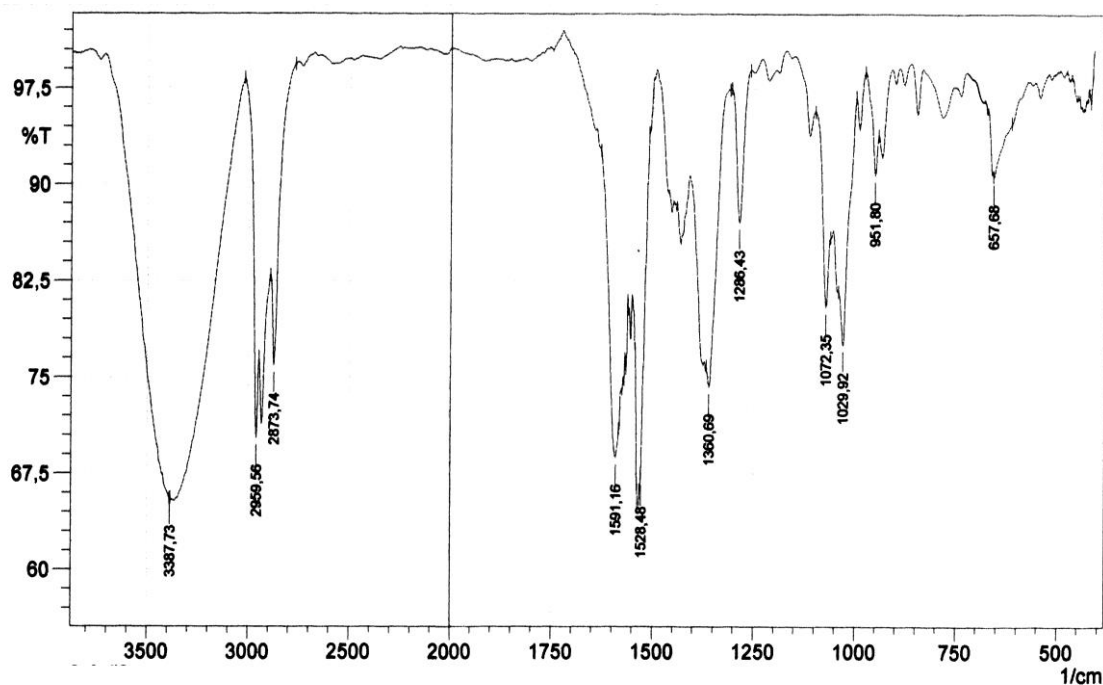


Figura 6.1 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18.

La banda a 3388 cm^{-1} tiene información tanto del agua como del OH del etanol. Las bandas a 2960 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} y 2874 cm^{-1} son modos vibracionales de tensión, $\nu(\text{CH}_3)$ simétrico y asimétrico y $\nu(\text{CH}_2)$, tanto del TBT como del compuesto titanio – acetil acetonato que se forma en el sistema [24]. El doblete de bandas ubicado a 1591 cm^{-1} y 1528 cm^{-1} , que corresponden a los modos vibracionales $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$, ponen en evidencia que los ligandos Acac están ligados directamente al titanio ya que si el Acac estuviera libre debería presentar una banda ancha de absorción alrededor de 1620 cm^{-1} [25]. Las bandas a 1455 cm^{-1} y

1361 cm^{-1} se pueden asociar a las vibraciones de tensión de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 del precursor de titanio [26] y el etanol; estas bandas están ligeramente desplazadas con relación a las que presentan estos grupos funcionales en el sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [27]. Algo similar sucede con las bandas ubicadas a 1286 cm^{-1} , que se puede asignar al modo combinado ((C- CH_3) + (C=C) y la de 658 cm^{-1} que debe contener información sobre los modos ((C- CH_3) + deformación del anillo + (Ti-O). La expresión deformación del anillo hace referencia al ambiente coordinativo tipo benceno que puede presentar el compuesto titanio – Acac [28]. La banda a 940 cm^{-1} puede corresponder al enlace (Ti-O) [28] y la que está ubicada a 952 cm^{-1} al butanol generado por la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Por otro lado, la banda a ~952 cm^{-1} se puede atribuir a la formación de especies silanol (Si-OH), tal como aparece en los espectros IR de vidrios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$; es a esta banda a la que normalmente se le asigna este grupo funcional [29]. La banda a ~980 cm^{-1} , menos intensa que la ubicada en 952 cm^{-1} , se puede asignar al enlace Si-O-Zr [30] y la banda de 940 cm^{-1} al enlace Si-O-Ti. Esto indica que tanto el circonio como el titanio se incorporan a la red conformando estructuras del siguiente tipo: $\text{-(O-Si)}_m\text{-O-Zr-O-Si-O-Ti-O-(Si-O)}_n\text{-}$. El enlace O-Si-O estaría representado por la banda ubicada a 460 cm^{-1} y las bandas 795 cm^{-1} y 658 cm^{-1} pueden tener información sobre los modos vibracionales de tensión asimétrico y simétrico, respectivamente, de los tetraedros de silicio ($[\text{SiO}_4]$).

Las bandas que se mencionan a continuación se les puede asignar los siguientes grupos funcionales: a la ubicada a 1110 cm^{-1} se le puede asociar la vibración de tensión del grupo ZrO-C; la banda a 835 cm^{-1} debe contener información de la vibración de deformación del enlace C-C y la ubicada en 625 cm^{-1} se le puede atribuir a la vibración del grupo Zr-O [31,32]. En la tabla 6.1 se indica la ubicación de las bandas, en el espectro de la figura 6.1, y su asignación a grupos funcionales determinados.

Tabla 6.1 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:72:18.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
ν O-H	3388
ν_a C-H en CH ₃	2960
ν_s C-H en CH ₃	2930
ν_a C-H en CH ₂	2873
Modo vibracional ν (C=C)	1591
Modo vibracional ν (C=O)	1528
ν CH ₂	1455
ν CH ₃	1361
Modo combinado ν (C-CH ₃) + ν (C=C)	1286
Tensión ZrO-C	1110
Enlace Zr=O	1072
Vibración Ti-O-C	1030
Enlace Si-O-Zr	980
Enlace Si-OH	952
Enlace Ti-O-Si	940
Vibración de grupos Si-OH final de cadena	890
Vibración de deformación C-C	835
ν_a (Si-O-Si)	780
Banda característica del ZrO ₂	750
Modo combinado ν (C-CH ₃) + deformación del anillo + ν (Ti-O)	658
Vibración Zr-O	625
Vibración de deformación O-Si-O	460

De los resultados obtenidos se puede concluir de que se establecen enlaces Si – O – Zr y Si – O – Ti que se justifican con la existencia de bandas entre 940 cm⁻¹ y 980 cm⁻¹; en este intervalo de frecuencias también se encuentra una banda a ~952 cm⁻¹ que pone en evidencia la presencia de silanoles en el sistema. Lo

anterior justifica una adecuada mezcla de los cationes de interés, evitándose la separación de fases, pero no se puede concluir nada contundente acerca de la homogeneidad y uniformidad de la misma. Los resultados anteriores indican además que las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema se van desarrollando.

6.2.2 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45. El espectro infrarrojo de este sistema, figura 6.2, es muy similar al del sistema anterior, presentándose ligeros desplazamientos de las bandas.

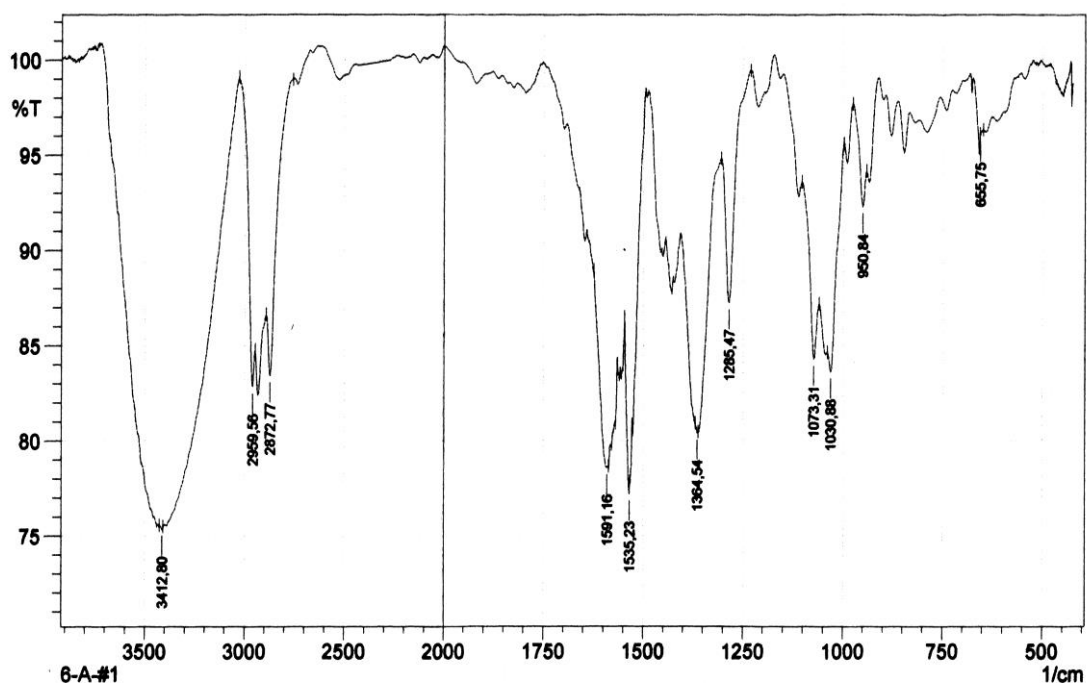


Figura 6.2 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45

Se hace evidente en el espectro una banda a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ que debe corresponder a la vibración de tensión Si-C de cadena polimérica. Las bandas que corresponden a modos vibracionales de los compuestos que forma el Acac con el titanio y el circonio, modo vibracional combinado $\delta(\text{CH})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ y el modo $\delta_d(\text{CH}_3)$, se desplazan a $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ y 1440 cm^{-1} , respectivamente. En la tabla 6.2 se indica la

ubicación de las bandas en el espectro de la figura 6.2. y la correspondiente asignación a grupos funcionales determinados.

Tabla 6.2 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:45:45.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
ν O-H	3412
ν_a C-H en C-H ₃	2960
ν_s C-H en C-H ₃	2940
ν_a C-H en C-H ₂	2873
Modo vibracional ν (C=C)	1591
Modo vibracional ν (C=O)	1535
ν CH ₂	1460
Modo combinado δ (CH) y ν (C=C)	1455
Modo vibracional δ_d (CH ₃)	1440
Vibración de deformación C-H	1364
Modo combinado ν (C-CH ₃) + ν (C=C)	1286
Tensión ZrO-C	1108
Enlace Zr=O	1073
Vibración Ti-O-C	1030
Enlace Si-O-Zr	975
Enlace Si-OH	951
Enlace Ti-O-Si	930
Vibraciones de los grupos Si-OH final de cadena	890
Vibración de deformación C-C	830
Banda característica del ZrO ₂	750
Vibración Zr-O	620
Vibración de deformación O-Si-O	460

6.2.3 Sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72. El espectro de infrarrojo correspondiente a este sistema se muestra en la figura 6.3 y en la tabla 6.3 se indica la asignación de grupos funcionales a las bandas que aparecen en el espectro.

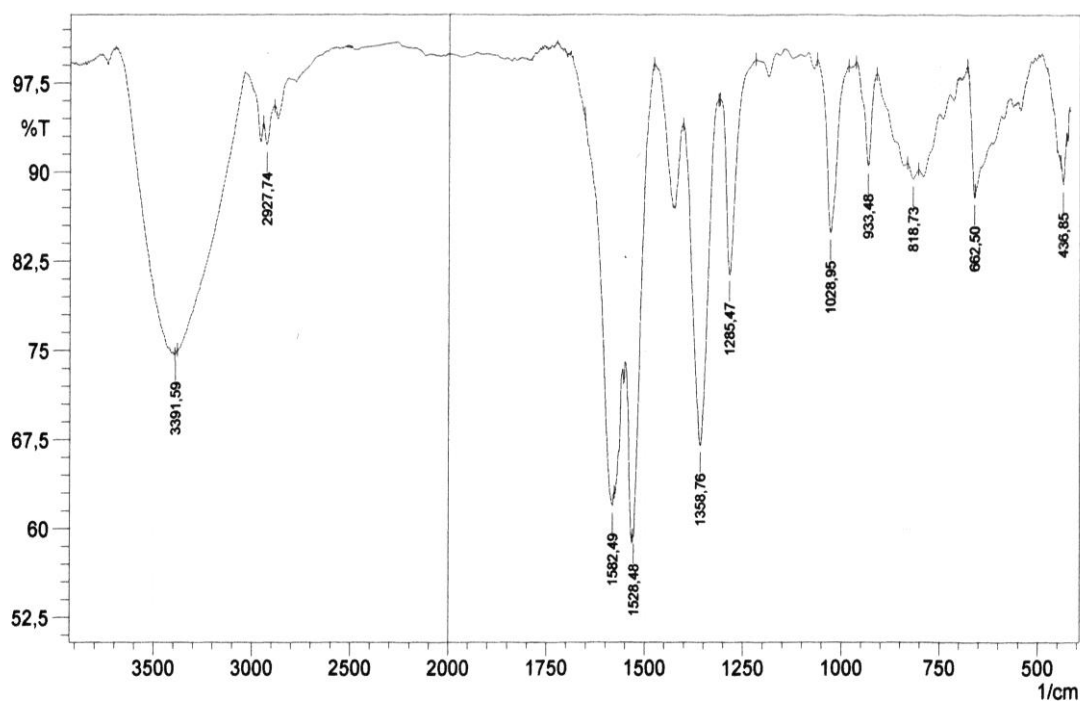


Figura 6.3 Espectro infrarrojo del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72

Adicional al desplazamiento de ciertas bandas de gran intensidad presentes en los espectros de las figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se pueden resaltar las siguientes modificaciones de este último espectro con relación a los anteriores. En la región donde aparecen las bandas asociadas a los complejos Acac – titanio o circonio, ya no se presentan dos bandas sino una muy bien definida a 1430 cm^{-1} . Las bandas ubicadas a 1070 cm^{-1} y $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, que se asocian a los enlaces $\text{Zr}=\text{O}$ y $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ respectivamente, en el sistema $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ti} / 10:18:72$ reducen muchísimo su intensidad hasta ser prácticamente indetectables en el espectro. Este resultado es coherente con la relación en composición que se analizó, más rica en Ti que en Zr, por lo que se hace más notoria la presencia del enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ representado en

la banda a $\sim 933\text{ cm}^{-1}$ frente a bandas como la que corresponde a los silanoles, $\sim 950\text{ cm}^{-1}$. por otro lado, las bandas a 2955, 2928 y 2880 cm^{-1} , tiene una intensidad mucho menor que la que presentaban en los espectros de las figuras 6.1 y 6.2.

Otros aspectos a resaltar, en el espectro de infrarrojo de la figura 6.3, son los siguientes: (1) presencia evidente de una banda a 1180 cm^{-1} que se puede atribuir a la tensión Si-O en las unidades Si-O-Si condensadas [33]; (2) reducción de la intensidad de la banda a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, convirtiéndose en un hombro, indicando que la presencia de silanoles en el sistema es baja; (3) clara evidencia de una banda a 850 cm^{-1} que se puede atribuir a la vibración de grupos metilo alrededor del enlace Si-CH₃ y que da información sobre la reacción de copolimerización que tiene lugar entre silanoles libres, o silanoles de las estructuras condensadas, ocasionando la disminución de la concentración de grupos Si-OH en el sistema; (4) presencia de la banda de tensión del enlace Si-C de la cadena polimérica respectiva y que está situada a 800 cm^{-1} en el espectro; (5) la banda a 819 cm^{-1} puede corresponder al CH₂ "rocking" del TEOS [33] y (6) la presencia de la banda situada a 430 cm^{-1} , debida a la vibración de deformación del enlace O-Si-O, que indica un alto avance del proceso de gelificación del TEOS en el sistema. Con base en lo anterior se puede concluir que para altas concentraciones de titanio, y bajas de circonio, se catalizaría la condensación de los silanoles. Por otro lado, es evidente la formación de enlaces del titanio con otros grupos del sistema en estudio y la presencia del complejo Acac – titanio en el mismo, dada la presencia de la banda característica del complejo a $\sim 663\text{ cm}^{-1}$ y que se asocia, en el sistema SiO₂-TiO₂, a los modos $\nu(\text{C-CH}_3)$ + deformación del anillo + $\nu(\text{Ti-O})$ [27].

Tabla 6.3 Absorciones infrarrojas del sistema Si: Zr: Ti con composición 10:18:72.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
ν O-H	3392
ν_a C-H en CH ₃	2955
(s C-H en CH ₃	2928
(a C-H en CH ₂	2880
Modo vibracional ((C=C)	1583
Modo vibracional ((C=O)	1528
Vibración deformación C-H	1358
Modo combinado δ (C-CH ₃) + ((C=C)	1285
Tensión Si-O en las unidades Si-O-Si	1180
Tensión ZrO-C	1105
Enlace Zr=O (circonil)	1070
Vibración Ti-O-C	1028
Enlace Ti-O-Si	933
Vibración del grupo metil alrededor del enlace Si-CH ₃	850
CH ₂ "rocking" del TEOS	819
Vibración de deformación O-Si-O	437

6.3 VISCOSIDAD DE LOS SOLES DURANTE SU ENVEJECIMIENTO.

A medida que el sol se va envejeciendo, las reacciones de hidrólisis y condensación al interior del sistema van ocurriendo; éstas dan origen a especies polinúcleares que conforman entre sí enlaces generando una estructura interna y dando una rigidez mediana al sistema. Para estudiar el desarrollo de estas reacciones con el tiempo se utiliza la medida de la viscosidad del sistema.

6.3.1 Sistema SiO₂ – ZrO₂. Las relaciones molares de los soles de silicio y circonio conformados, utilizando acetilacetona (Acac) como acomplejante, fueron: Si / Zr 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50. En la figura 6.4 se muestra la variación de la viscosidad de estos soles respecto al tiempo.

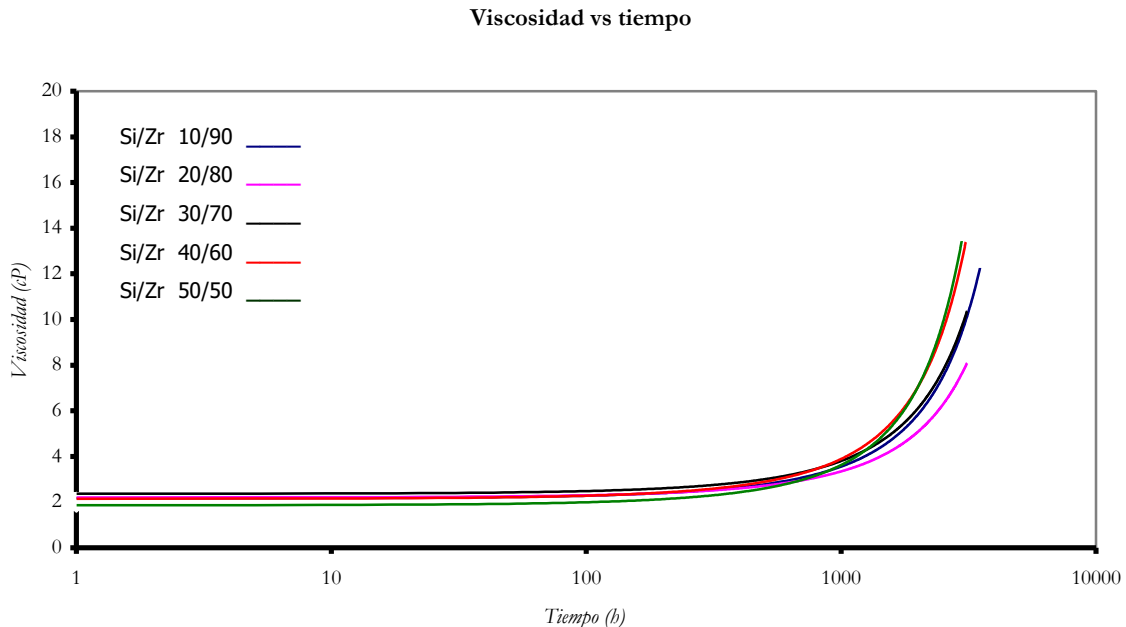


Figura 6.4 Variación de la viscosidad de los soles utilizando Acac como acomplejante.

En las curvas presentadas en la figura 6.4 es evidente la estabilidad de los soles, además se puede concluir que se requieren varias semanas para que comience la gelación del sistema. Esto indica que los ligandos Acac se comportan como reactivos de terminación, difíciles de hidrolizar, ocasionando la reducción de la funcionalidad del precursor molecular de circonio, evitando la formación de precipitado en el seno del sistema, tal como evidentemente se observó en todos los sistemas estudiados. La gelación ocurre de manera lenta, durante varias semanas, y al final se desarrolla de manera rápida. El tiempo de gelación está determinado por el momento en que la viscosidad del sistema sufre una variación apreciable en su valor con respecto a los valores medidos previamente; en la curva corresponderá a la pérdida de horizontalidad en ésta (primer cambio apreciable de la pendiente de la curva).

Observando detalladamente las curvas de viscosidad, figura 6.4, se ve que el tiempo de gelación aumenta cuando se disminuye la concentración de circonio pero esta tendencia se modifica para una concentración molar Si/Zr: 40/60 y 50/50, a medida que se continúa la disminución de la concentración del catión circonio; a partir de esta concentración disminuye el tiempo de gelación de los sistemas. Esto se puede justificar considerando que a bajas concentraciones del precursor de circonio, $Zr(OBu)_4$, este catión puede actuar como catalizador de la condensación de los silanoles favoreciéndose la gelificación del sistema.

Como ya se mencionó, el acomplejante juega un papel importante en la estabilidad de los soles, por eso se estudió el efecto de la naturaleza del mismo sobre el comportamiento de los soles; para ello se utilizó como acomplejante dietilamina que contiene nitrógeno y no oxígeno como el Acac. Las relaciones molares de silicio - circonio de los soles utilizando dietilamina como acomplejante son: Si / Zr 10/90, 20/80, 30/70. La variación de la viscosidad de estos sistemas con el tiempo se muestra en la figura 6.5. Las curvas de la figura 6.5 presentan el mismo comportamiento que las de los sistemas cuando se utilizó Acac como acomplejante, es decir aumenta el tiempo de gelación en un comienzo al disminuir la concentración de circonio, pero se invierte este comportamiento para una concentración mayor de titanio, ocasionando que el tiempo de gelación disminuye. Esta tendencia se observó en todos los sistemas realizados con igual concentración de los cationes (Si, Zr y Ti) e igual acomplejante (DA) utilizado.

La diferencia entre los sistemas silicio – circonio utilizando Acac o dietilamina, está en los tiempos de gelación; dependiendo del complejo utilizado el tiempo de gelación es diferente. En el primer caso, utilizando Acac como acomplejante, el tiempo de gelación es mayor que para el segundo sistema, utilizando dietilamina como acomplejante, pero la tendencia de las curvas es la misma independiente de la naturaleza del acomplejante (ver figuras 6.4 y 6.5); los dos acomplejantes

garantizan la adecuada mezcla de los cationes en los soles y actúan como catalizadores de la condensación de los silanoles.

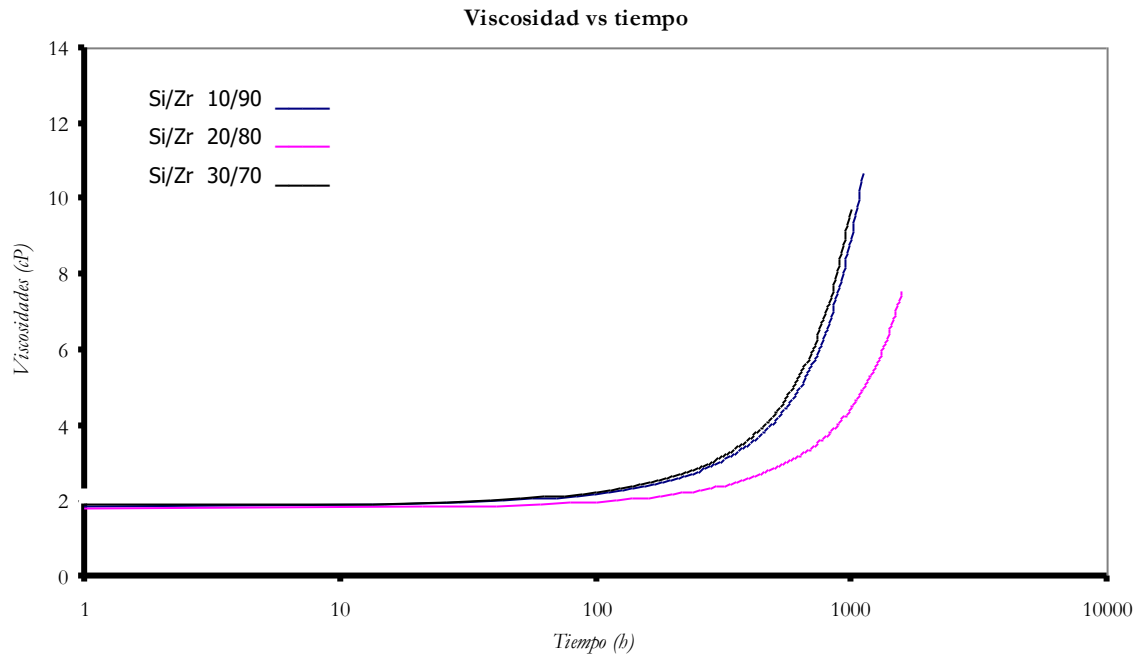


Figura 6.5 Variación de la viscosidad de los soles utilizando dietilamina como acomplexante.

6.3.2 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$. Debido a la cantidad de precursores utilizados en este sistema, se analizaron variaciones en dos de los tres cationes (Zr, Ti) y se mantuvo fijo la concentración de uno de ellos (Si). En la figura 6.6 se observan las curvas de variación de la viscosidad en función del tiempo, de los sistemas de relación molar Si / Zr / Ti: 10/72/18; 10/45/45 y 10/18/72. Las curvas muestran como el tiempo de gelación disminuye al disminuir la concentración del circonio. En este caso, el comportamiento de las curvas se diferencia de lo que sucede en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$; obviamente en el presente sistema, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, la concentración de silicio se mantiene constante y es muy riesgoso, por lo tanto, enunciar con este único resultado una conclusión definitiva relacionada con la viscosidad del sistema.

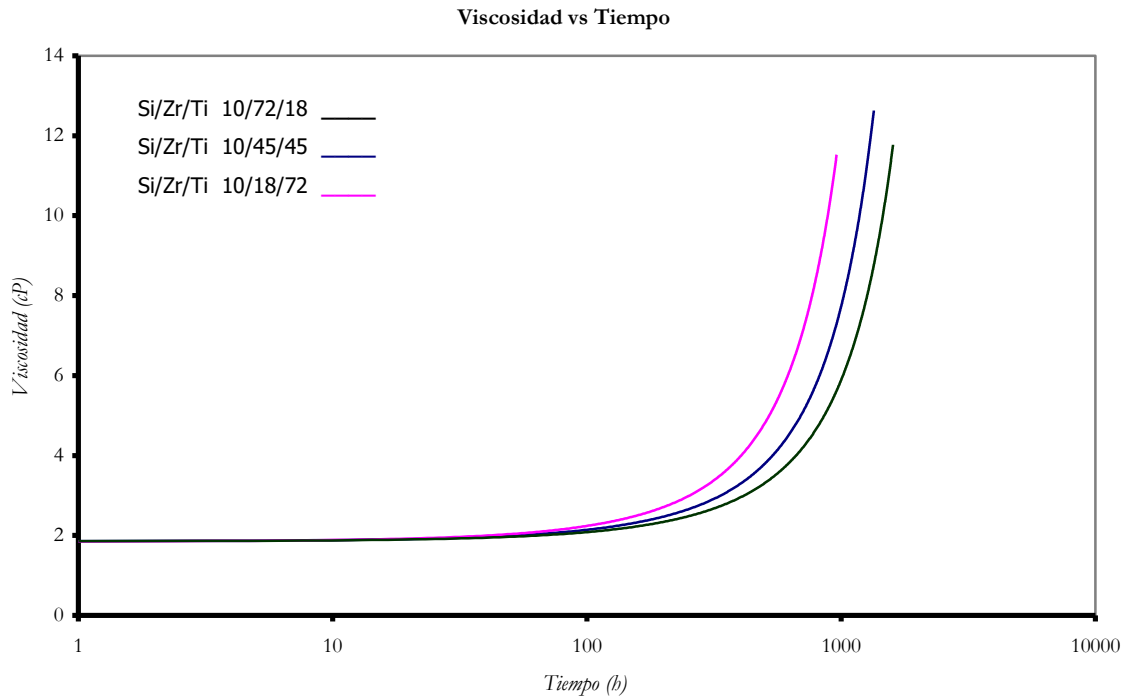


Figura 6.6 Variación de la viscosidad de los soles $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ utilizando Acac como acomplexante.

En el presente sistema tanto la concentración de circonio como de titanio determinan el tiempo de gelación de los soles, a medida que se disminuye la concentración de circonio, y aumenta por lo tanto la concentración de titanio, el tiempo de gelación disminuye.

En la figura 6.7 se muestran las curvas de variación de la viscosidad en función del tiempo para los sistemas de relación molar Si / Zr / Ti: 30/56/14, 30/35/35 y 30/14/56. El comportamiento del sistema es similar al estudiado anteriormente, es decir a menor concentración de circonio y mayor concentración de titanio menor es el tiempo de gelificación.

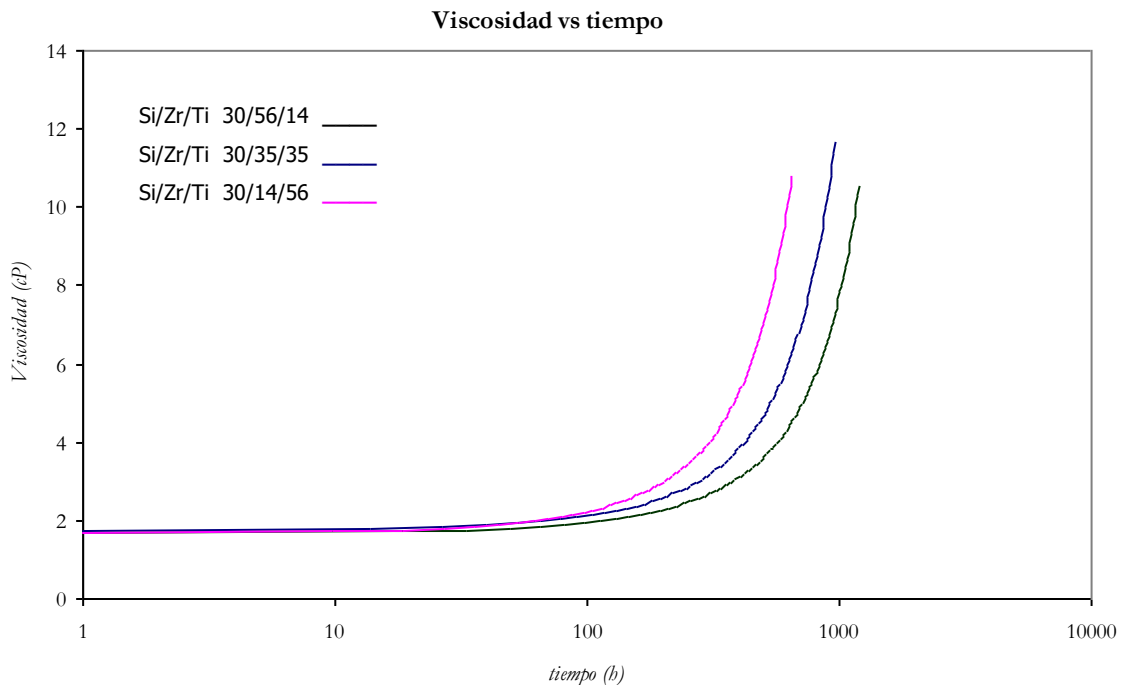


Figura 6.7 Variación de la viscosidad de los soles $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ utilizando Acac como acomplexante.

La diferencia entre los resultados de viscosidad de los sistemas mostrados en la figura 6.6 y en la figura 6.7, se pueden justificar con base en que las concentraciones son distintas. En la figura 6.7 se observa como a mayor concentración de silicio el tiempo de gelación tiende a disminuir, esto se puede atribuir debido a que el titanio es buen formador de red actuando este catión como catalizador de la red polimérica del silicio, provocando así que el sol tienda a gelar mas rápido, esto debido a la mayor concentración de silicio presente en el sistema (figura 6.7). Entonces a mayor concentración de silicio, mayor es el efecto catalizador del titanio.

En los sistemas correspondientes a las figuras 6.6 y 6.7 no se observó formación de precipitados lo cual indica que el acomplexante contribuye satisfactoriamente a la estabilidad de los soles. En la tabla 6.4 se resumen los tiempos de gelificación para los diferentes sistemas estudiados.

Tabla 6.4 Tiempo de gelificación de los soles

Sistema			Tiempo de gelificación (h)
Si	Zr	Ti	
10	90	■	4000
20	80	■	4300
30	70	■	3950
40	60	■	3800
50	50	■	3730
10*	90	■	1100
20*	80	■	2000
30*	70	■	900
10	72	18	1400
10	45	45	2000
10	18	72	900
30	56	14	1000
30	35	35	1300
30	14	56	800

* Usando dietilamina como acomplexante.

Por último, observando cuidadosamente el comportamiento de la viscosidad de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ descritos en las gráficas 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 se pueden determinar claramente tres regiones en donde la viscosidad se comporta de manera diferente; los resultados se indica en la tabla 6.5.

Como es evidente, la evolución del sistema (tendencia del sol a gelificarse) se ve reflejada por los cambios en las viscosidades del sistema, modificaciones que permiten dividir el proceso de envejecimiento del sol en tres regiones: a) la región 1 donde la viscosidad no sufre cambios considerables (el valor de la viscosidad es casi constante), b) la región 2 donde el valor de la viscosidad aumenta constantemente, pero este incremento no es muy rápido y c) la región 3 cuando la

viscosidad aumenta rápidamente de un día a otro, es en esta etapa donde el sistema gelifica.

Tabla 6.5 Regiones de viscosidad de los soles

SISTEMA			REGIÓN 1		REGIÓN 2		REGIÓN 3	
<i>Si</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>Rango de Tiempo(h)</i>	<i>Rango de η (cP)</i>	<i>Rango de Tiempo (h)</i>	<i>Rango de η (cP)</i>	<i>Rango de Tiempo (h)</i>	<i>Rango de η (cP)</i>
10	90	■	0 – 100	2 – 2,4	100-1200	2,4 – 4	> 1200	> 4
20	80	■	0 – 100	2 – 2,4	100-1600	2,4 – 4	> 1600	> 4
30	70	■	0 – 100	2 – 2,4	100-1100	2,4 – 4	> 1100	> 4
40	60	■	0 – 100	2 – 2,4	100-1100	2,4 – 4	> 1000	> 4
50	50	■	0 – 100	2 – 2,4	100-1100	2,4 – 4	> 1000	> 4
10*	90	■	0 – 100	2 – 2,2	100-500	2,2 – 3	> 500	> 3
20*	80	■	0 – 100	2 – 2,2	100-800	2,2 – 3	> 800	> 3
30*	70	■	0 – 100	2 – 2,2	100-450	2,2 – 3,2	> 450	> 3
10	45	45	0 – 100	2 – 2,2	100-700	2,2 – 3,5	> 700	> 3,5
10	72	18	0 – 100	2 – 2,2	100-800	2 – 3	> 800	> 3
10	18	72	0 – 90	2 – 2,2	100-600	2,2 – 3,5	> 600	> 3,5
30	35	35	0 – 80	2 – 2	80-600	2 – 3	> 600	> 3
30	56	14	0 – 80	2 – 2	80-700	2 – 2,6	> 700	> 2,6
30	14	56	0 – 80	2 – 2	80-450	2 – 3,2	> 450	> 3,2

* Usando dietilamina como acomplejante.

Es determinante distinguir las tres regiones en las curvas de viscosidad en función del tiempo ya que para la conformación de los recubrimientos es muy importante la viscosidad de los soles y la elección de una viscosidad adecuada define en gran parte las buenas características en textura, micro - estructura y homogeneidad de las capas conformadas. Como se vera más adelante, la región 2 es la más favorable para la conformación de los recubrimientos que protegen contra la corrosión.

6.4 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

Los sustratos sobre los que se conformaron los recubrimientos fueron sometidos a un tratamiento de pulido y posteriormente de limpieza, tal como se mencionó en el capítulo 5. En la figura 6.8 se muestran las fotografías de un sustrato antes y después de ser sometido al tratamiento de pulido y limpieza, evidenciándose que el sustrato (figura 6.b) sufre modificaciones considerables después del tratamiento; tales como: superficie libre de impurezas, superficie casi en su totalidad libre de rayones, siendo estas condiciones necesarias para la conformación de buenos recubrimientos; la superficie libre de impurezas favorece la adherencia del recubrimiento y los pocos rayones presentes en la superficie evitan en gran parte la formación de grietas en la capa depositada sobre el sustrato durante la etapa de sinterización.

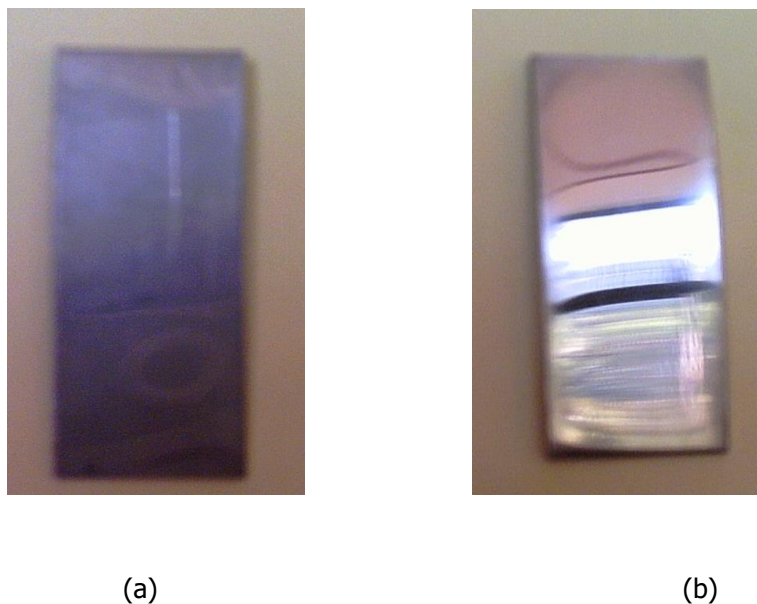


Figura 6.8 Sustratos de acero 304 sin recubrimiento
(a) Antes del tratamiento y (b) Después del tratamiento de pulido y limpieza

Posterior al tratamiento antes mencionado, se procedió a la conformación de los recubrimientos (monocapa y bicapa) a partir de soles con diferentes viscosidades, considerando las regiones determinadas que consideran los valores de este parámetro en las distintas curvas. En la figura 6.9 se enseñan dos fotografías de sustratos con recubrimientos (monocapa y bicapa) del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con diferentes concentraciones, mostrando éstos a simple vista escasa formación de defectos; aunque esta apreciación se hace más evidente cuando se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido a través de los cuales se verifica la buena conformación de las capas.

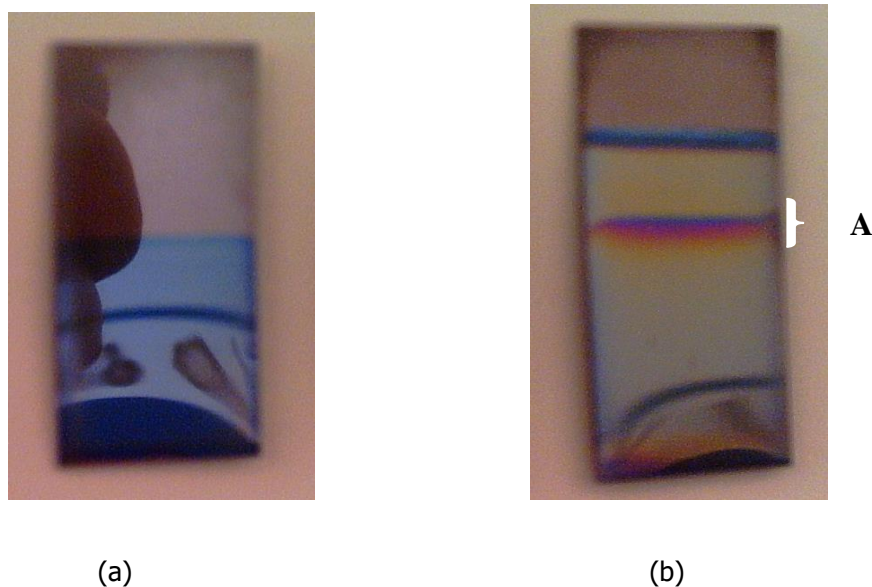


Figura 6.9 Recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones
(a) Si/Zr/Ti 10/72/18 y (b) Si/Zr/Ti 10/18/72*

* Recubrimientos bicapa

De la figura anterior se puede destacar que el recubrimiento monocapa (zona azul) presenta pocos defectos, igualmente el recubrimiento bicapa (color amarillo). El cambio de color de azul a color amarillo se debe a la mayor concentración de titanio presente en el recubrimiento bicapa, ya que el titanio presenta propiedades fotocatalíticas. En el recubrimiento bicapa también se observa una región A, donde se presenta un cambio de color, esto se puede deber a que el sol con el cual se

conforme el recubrimiento presentaba una viscosidad muy baja ocasionando que la película depositada sobre el sustrato drenara fácilmente por efecto de la gravedad, o también se puede deber a un fallo en el equipo de recubrimiento, Cabe resaltar que la gran mayoría de los recubrimientos bicapa no presentaron estos cambios bruscos de color. Más adelante se constatará que los recubrimientos bicapa presentan mejores propiedades protectoras.

6.4.1 Pérdida de peso de muestras sometidas a tratamiento térmico. Como ya se mencionó en el capítulo quinto, la etapa de sinterización es de gran importancia para la conformación de los recubrimientos por la densificación que se puede lograr de la película y por lo tanto la eliminación de los poros presentes en ella. Esta condición motivó a que se realizara un estudio de pérdida en peso del gel para determinar en que intervalo de temperatura ocurre la eliminación de la fase orgánica del recubrimiento, durante el tratamiento térmico, y a qué temperatura se alcanza la condición de masa constante. Los resultados de este estudio permitieron establecer el programa de calentamiento a que se debían someter los recubrimientos cerámicos para eliminar adecuadamente la parte orgánica y lograr la máxima densificación de los mismos. En la figura 6.10 se muestra una fotografía de la transición sol – gel.



(a)



(b)

Figura 6.10 Transición Sol – Gel
(a) Sol y (b) gel

No sobra recordar que el sol, al aumentar bruscamente su viscosidad, tiende a volverse más rígido cambiando bruscamente de un estado gelatinoso a una fase sólida (Figura 6.10b); es a esta fase sólida a la que se le realizó el estudio de pérdida en peso para determinar las condiciones adecuadas para el proceso de sinterización de los recubrimientos.

6.4.1.1 Sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$. En la figura 6.11 se muestran las curvas de pérdida en peso correspondientes al sistema Si / Zr 20/80, 30/70, 40/60 y 50/50.

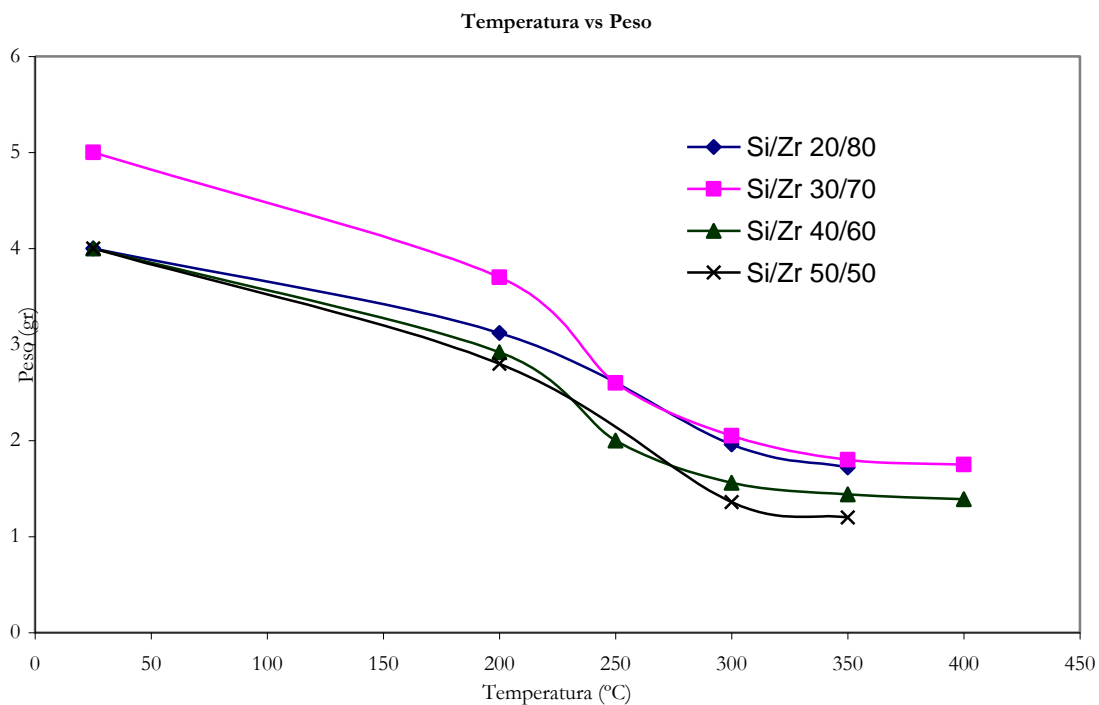


Figura 6.11 Pérdida en peso para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ usando Acac como acomplejante, al ser sometido a tratamientos térmicos.

En las curvas de la figura 6.11 se observan claramente tres etapas que ocurren durante el tratamiento térmico del material: una pérdida progresiva de peso entre temperatura ambiente (aprox. 25°C) y 200°C; posteriormente ocurre una segunda etapa donde se presenta la mayor pérdida de peso, entre 200°C y ~350°C, y a partir de esta temperatura el peso permanece prácticamente constante.

De lo anterior puede deducirse que en un comienzo, primera etapa, debe presentarse la eliminación de los solventes que aún existen en el sistema (etanol y agua) y durante la segunda etapa, entre 200° y 350°C, debe ocurrir principalmente una combustión; los carbonos aún presentes en el recubrimiento reaccionan con el oxígeno presente en la atmósfera liberando CO₂ en poca cantidad ocasionando una pequeña pérdida de peso.

Con base en los resultados indicados debe considerarse un programa donde se elimine inicialmente, de manera lenta, la parte orgánica (a una temperatura de ~350°C) y luego se favorezca la densificación.

6.4.1.2 Sistema SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂. En las figuras 6.12 y 6.13 se muestran las curvas de pérdida en peso correspondientes a los sistemas Si/Zr/Ti 10/72/18, 10/45/45, 10/18/72 y Si/Zr/Ti 30/56/14, 30/35/35, 30/14/56, respectivamente.

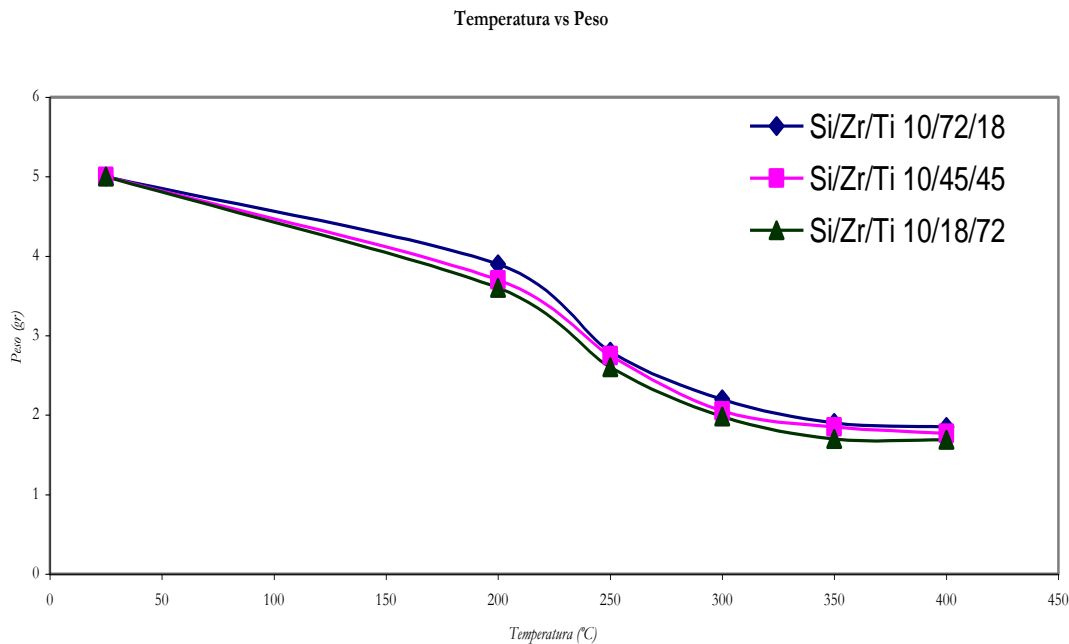


Figura 6.12 Pérdida en peso para el sistema SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂ con concentraciones Si/Zr/Ti 10/72/18, 10/45/45, 10/18/72, al ser sometido a tratamientos térmicos.

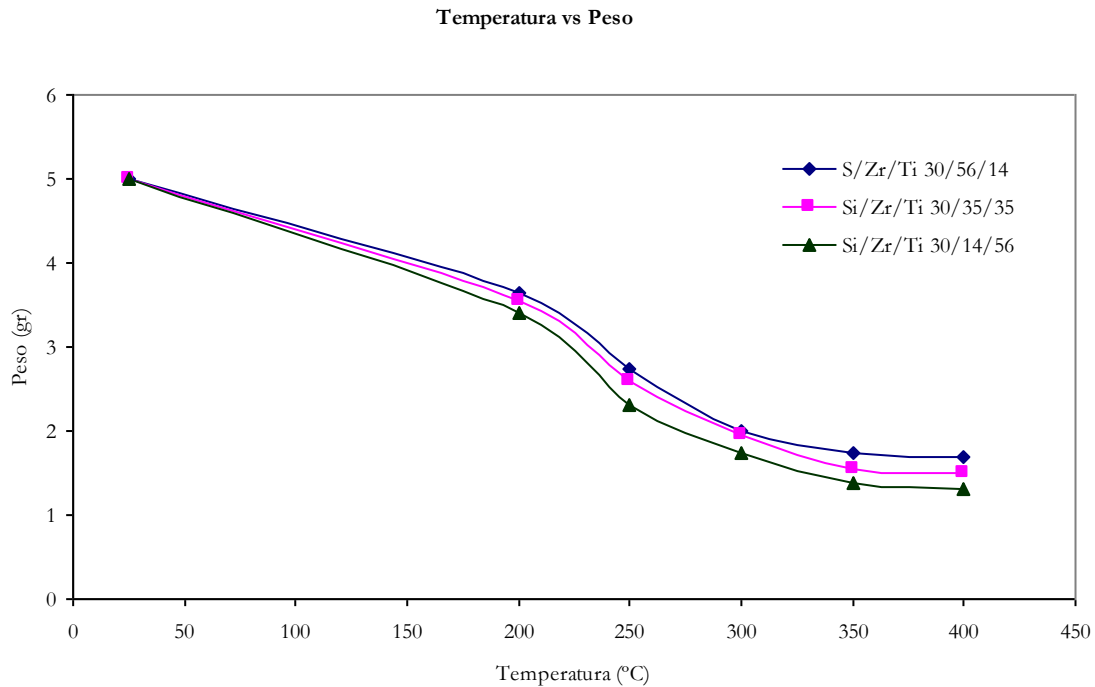


Figura 6.13 Pérdida en peso para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones Si/Zr/Ti 30/56/14, 30/35/35, 30/14/56.

El comportamiento que presenta el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ (Fig. 6.12 y 6.13) es similar al observado para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ (Fig. 6.11). Aquí también se presentan tres etapas bien definidas; la primera entre 25 y $\sim 200^\circ\text{C}$, la segunda entre 200 y $\sim 350^\circ\text{C}$ y la última etapa, peso constante, para temperaturas mayores a 350°C . Como en el sistema anterior, en la primera etapa ocurre una pérdida gradual de peso debido a la eliminación del solvente que aún existe en el sistema, durante el desarrollo de la segunda etapa debe ocurrir una combustión como se da en el sistema anterior (gran pérdida de peso en la etapa inicial y poca disminución de peso en la segunda etapa).

Del anterior estudio de pérdida en peso, para los sistemas en estudio, se definió el programa de calentamiento (sinterización) al que deben someterse los recubrimientos, teniendo en cuenta los siguientes resultados:

- Se destacan tres regiones en las curvas de pérdida de peso donde ocurren procesos importantes cuando las muestras se tratan térmicamente: de 25 a ~200°C, de 200 a ~350°C y a temperaturas mayores de 350°C.
- En la primera etapa se da una variación progresiva del peso con la temperatura y ésta corresponde a la eliminación de los solventes, agua y etanol, que aún están presentes en el sistema.
- En la segunda etapa la eliminación de la fase orgánica es el proceso más importante y es el que ocasiona la variación apreciable de peso.
- En la tercera etapa la muestra mantiene su peso constante.
- La velocidad de calentamiento debe ser muy lenta, tanto en la primera como en la segunda etapa, debido a que si esta velocidad es rápida los solventes se eliminan muy bruscamente, al igual que el CO₂ resultado de la oxidación de la parte orgánica puede desprenderse bruscamente, generando porosidad y grietas en el recubrimiento.
- Se debe tener cuidado en que la temperatura máxima de sinterización no sea mayor a 400°C, ya que el sustrato (acero 304) puede sensibilizarse y la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmico entre la capa y el sustrato puede ser grande a altas temperaturas lo que favorecería la formación de grietas.

Con base en lo mencionado se definió el programa de calentamiento que se indica en el capítulo quinto, El programa de calentamiento se utilizó en este trabajo, y se elaboró con base en los resultados obtenidos de pruebas de pérdida de peso a los cuales se sometieron los geles, tal como se indicó en este capítulo.

Vale la pena recordar el programa de calentamiento, el cual es:

- Se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Se mantuvo constante la temperatura a 300°C durante 1 hora para permitir la volatilización de los compuestos orgánicos.
- Luego se eleva la temperatura de 300°C hasta 400°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Se mantuvo constante la temperatura a 400°C durante ½ hora para favorecer la densificación de las películas.
- La temperatura se disminuyó, hasta alcanzar la temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno.

6.5 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos conformados sobre la superficie de pequeños trozos rectangulares de acero 304, a partir de soles envejecidos que presentaban ciertos valores de viscosidad, fueron caracterizados funcional y estructuralmente.

6.5.1 Sistema SiO₂ – ZrO₂. Es evidente que la viscosidad del sol juega un papel importante en la conformación y las propiedades finales de los recubrimientos. Los recubrimientos se obtuvieron de soles que habían envejecido, y se encontraban en las regiones 2 y 3, con el fin de identificar la viscosidad adecuada que permita obtener buenas propiedades de protección ante la corrosión de las capas.

Para determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos conformados se realizaron pruebas de impedancia compleja en un medio de ácido, que contenía

HCl a una concentración 0.5M. Como se mencionó en el capítulo quinto, la impedancia compleja es una técnica que permite estudiar el comportamiento de una interfase superficie metálica – solución; para el presente caso sería la interfase superficie del recubrimiento – solución.

MONTAJE EXPERIMENTAL DE LAS MUESTRAS PARA LA MEDIDA DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

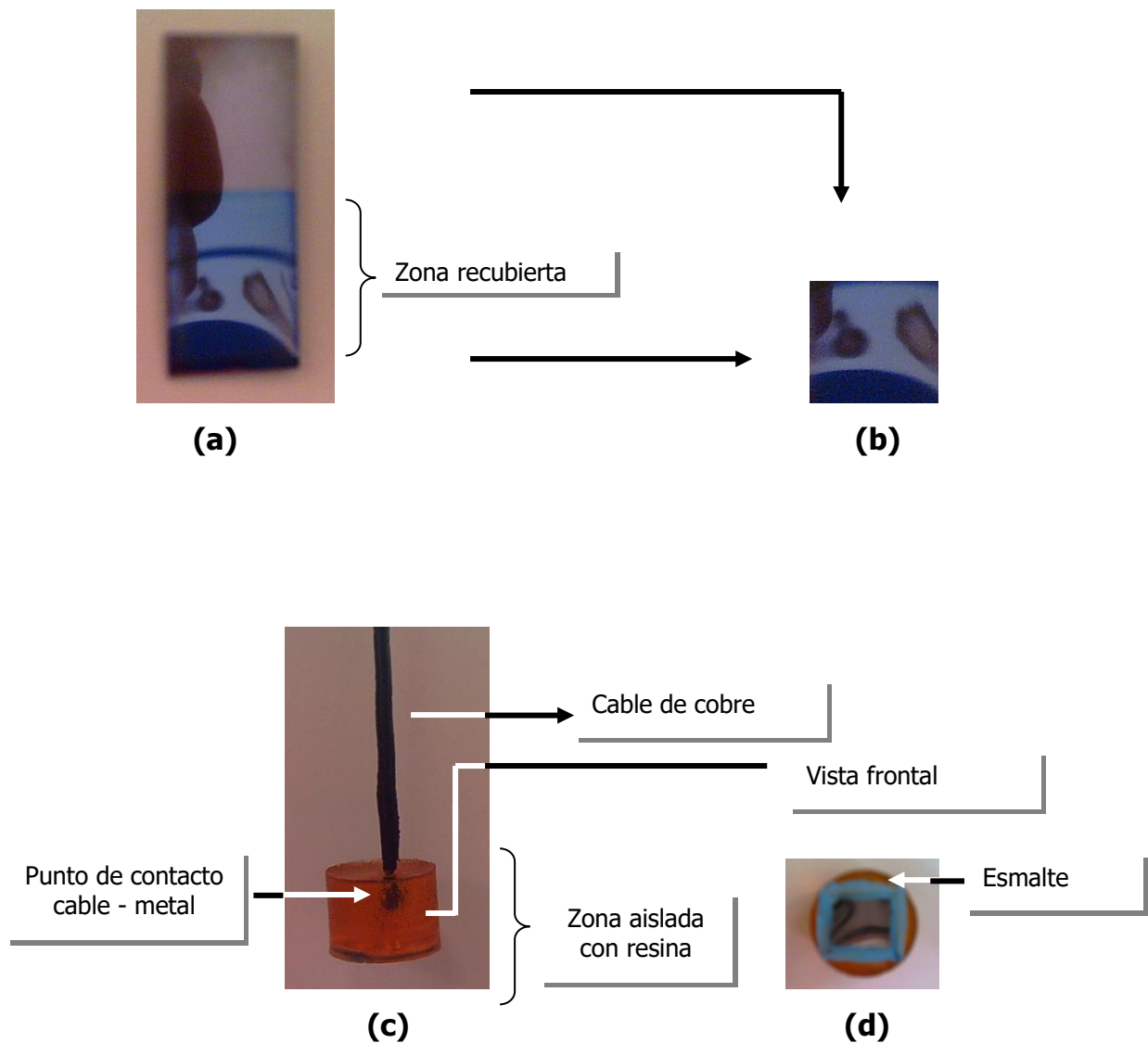


Figura 6.14 Preparación de la muestra (acero 304) para realizar las medidas de impedancia compleja.

En la figura 6.14 se muestra el manejo de la muestra para acondicionarla y realizar las medidas de impedancia compleja. Se parte del sustrato con el recubrimiento conformado y sinterizado (parte a), posteriormente se corta con una tijera una porción rectangular del recubrimiento (aprox. 3cm^2), parte b de la figura 6.14, luego se soldó un cable de cobre en el centro de la placa; el punto de soldadura se realizó en la parte contraria al área que se expuso a la acción del medio corrosivo y se aisló la parte no recubierta de la placa aplicándole una resina (parte c). La resina cumple la función de aislar la zona del recubrimiento que no será sometida a análisis. Por último, la parte d de la figura indica como se recubre los bordes de la película con un esmalte; éste cumple la función de aislar bordes en los cuales se presentan imperfecciones debido a la manipulación de la muestra.

En la figura 6.15 se ilustra como la muestra ya preparada (etapa 4 de la figura 6.14) se somete a la medida de impedancia compleja.

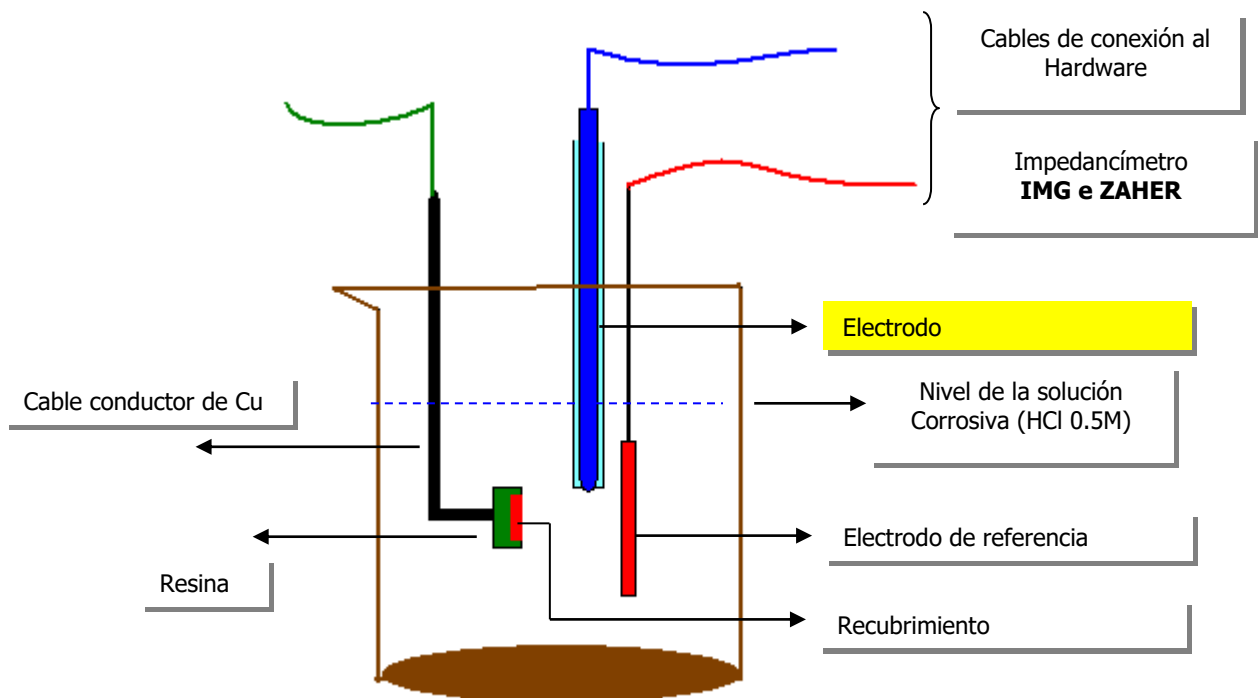


Figura 6.15 Montaje experimental del sustrato para someterlo a medida de impedancia compleja

Cabe resaltar que el beaker, en el cual se realizó el montaje, estaba totalmente aislado del exterior porque se selló con silicona; es decir, la señal registrada por el software se tomó solamente a través de los cables de conexión correspondientes a los electrodos y a la muestra.

En la figura 6.16 se muestra el software que entrega los datos registrados en la toma de medida de impedancia compleja. Después de preparar la muestra y conectarla al sistema, la manipulación de los parámetros se realizó a través del PC, siendo el sistema totalmente autónomo después de haber iniciado la toma de medidas. Se ve como en la parte izquierda de la figura se colocan los parámetros (corriente alterna, límites de frecuencia, ciclos de medida, etc.) y en la parte derecha se observa la gráfica de impedancia. Todas las medidas de impedancia compleja se realizaron en un promedio de tiempo de dos horas y media, tiempo que se demora el sistema en barrer las frecuencias desde 10KHz hasta 0 Hz.

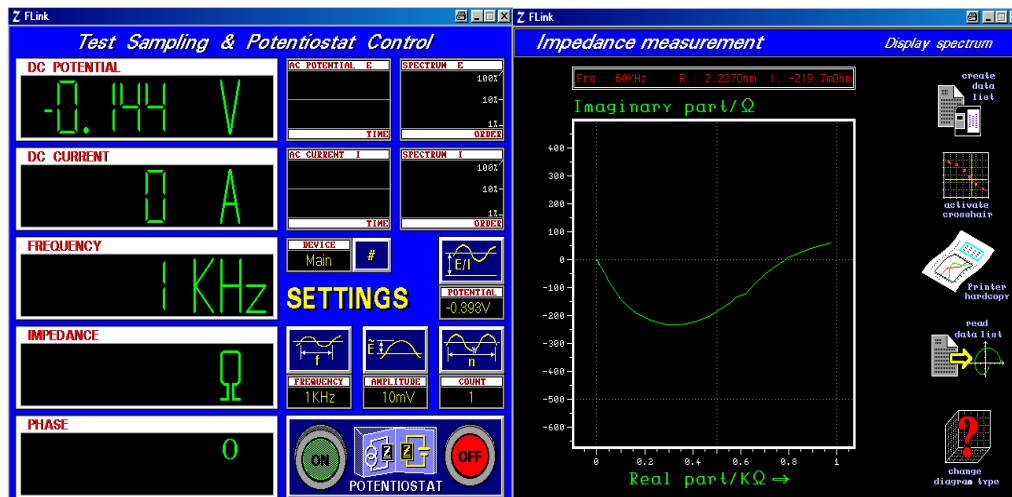


Figura 6.16 "Thales" Software para la medida de impedancias compleja.

RESULTADOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA. En la figura 6.17 se muestran los diagramas de impedancia compleja para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, en el que se utilizó como acomplejante acetilacetona (Acac), y que fue introducido en un medio acuoso HCl 0.5M. Los recubrimientos se conformaron de soles envejecidos que se encontraban en la etapa intermedia de la curva de viscosidad, correspondiente a la región 2.

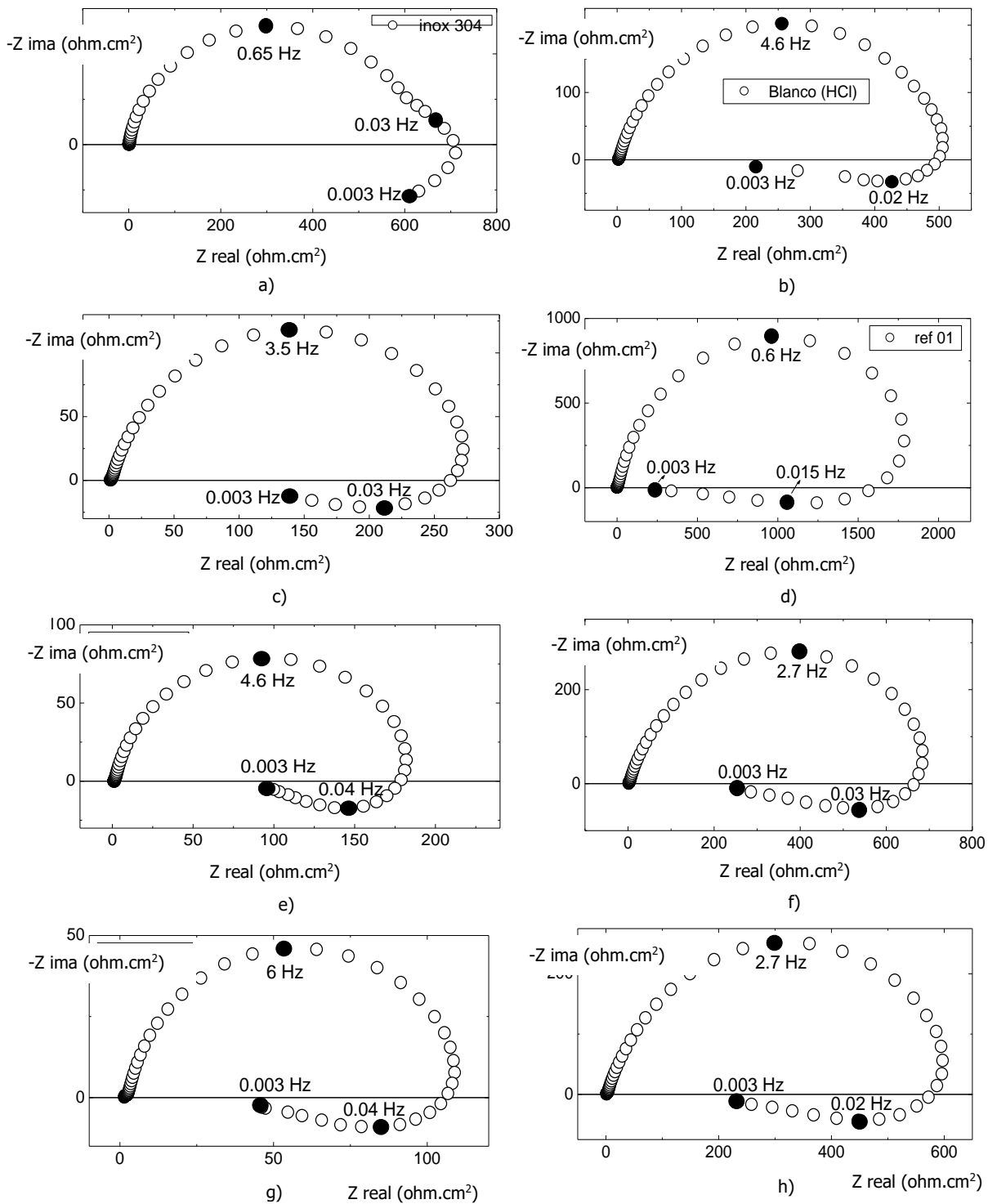


Figura 6.17 Curvas de impedancia compleja en circuito abierto de un sustrato de acero 304 recubierta con películas de $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ que tenían una concentración molar Si/Zr a) sin recubrimiento (acero 304), b) sin recubrimiento (acero tratado térmicamente), c) 10/90, d) 10/90* e) 20/80, f) 20/80*, g) 30/70 y h) 40/60

* Recubrimientos bicapa.

En la figura 6.17a se muestra el diagrama correspondiente al sustrato acero 304, y la figura 6.17b el correspondiente al acero 304 con tratamiento térmico a una temperatura de 400°C; esto se realizó para observar el comportamiento del metal desprotegido, sin recubrimiento. Los otros diagramas, figuras 6.17 c, d, e, f, g y h, corresponden a muestras de acero 304 protegidas con recubrimientos que presentan diferentes concentraciones de SiO₂ – ZrO₂

Considerando los espectros de impedancia de la figura 6.17 se puede indicar lo siguiente con base en el comportamiento de las curvas.

- En los diagramas de impedancia de las muestras sin recubrimiento se observan como mínimo 3 constantes de tiempo. En la curva de la figura 6.17a se dan dos arcos capacitivos acoplados a frecuencias intermedias y uno inductivo a bajas frecuencias, la resistencia de transferencia de carga en esta muestra es de 700 ohm.cm².
- Para la muestra sin recubrimiento, y con tratamiento térmico (figura 6.17b), solo se presenta un arco capacitivo a frecuencias intermedias (4.6 Hz) y dos arcos inductivos a bajas frecuencias, en este caso la resistencia de transferencia de carga es de 500 ohm.cm².
- El arco capacitivo que aparece a 0.03 Hz, en la curva de la figura 6.17a, se transforma en un inductivo en la muestra que corresponde a la curva de la figura 6.17b. Esto muestra que se dan procesos de disolución, indicando que el metal, sustrato, al someterse a tratamientos térmicos pierde propiedades anticorrosivas posiblemente debido a la sensibilización del material. No sobra recordar que los arcos capacitivos se asocian a procesos de adsorción de intermediarios, inicio de la formación de la capa pasivante, recubrimientos, etc, por lo que las propiedades del recubrimiento se deben caracterizar utilizando el arco capacitivo.

- Las curvas de impedancia compleja de las muestras con recubrimiento, figuras 6.17c, d, e, f, g y h, son similares al diagrama de la muestra sin recubrimiento y tratada térmicamente, figura 6.17b, presentándose un arco capacitivo y dos arcos inductivos a bajas frecuencias. Tres de las muestras presentan propiedades anticorrosivas, figuras 6.17d, f y h que corresponden a las concentraciones Si/Zr 10/90 (bicapa), 20/80 (bicapa) y 40/60 respectivamente. La muestra con concentración Si/Zr 10/90 (bicapa) presenta propiedades anticorrosivas; en éste caso la resistencia de transferencia de carga es de 1800 ohm.cm² en comparación a 500 ohm.cm² obtenido en la muestra de acero sin recubrimiento.
- Para las demás muestras las propiedades anticorrosivas son inferiores a las del acero sin recubrimiento, conclusión a la que se puede llegar si se observa el valor del cierre del primer arco en los respectivos diagramas. Este resultado se puede justificar considerando la presencia de defectos significativos, como porosidad, en los recubrimientos los cuales posibilitan la formación de hendiduras y posterior picadura del metal.

Cabe resaltar que en casi todos los recubrimientos las medidas de impedancia compleja manifestaron la no protección del recubrimiento contra la corrosión, aunque esto es ilógico se puede explicar mediante la siguiente figura 6.18.

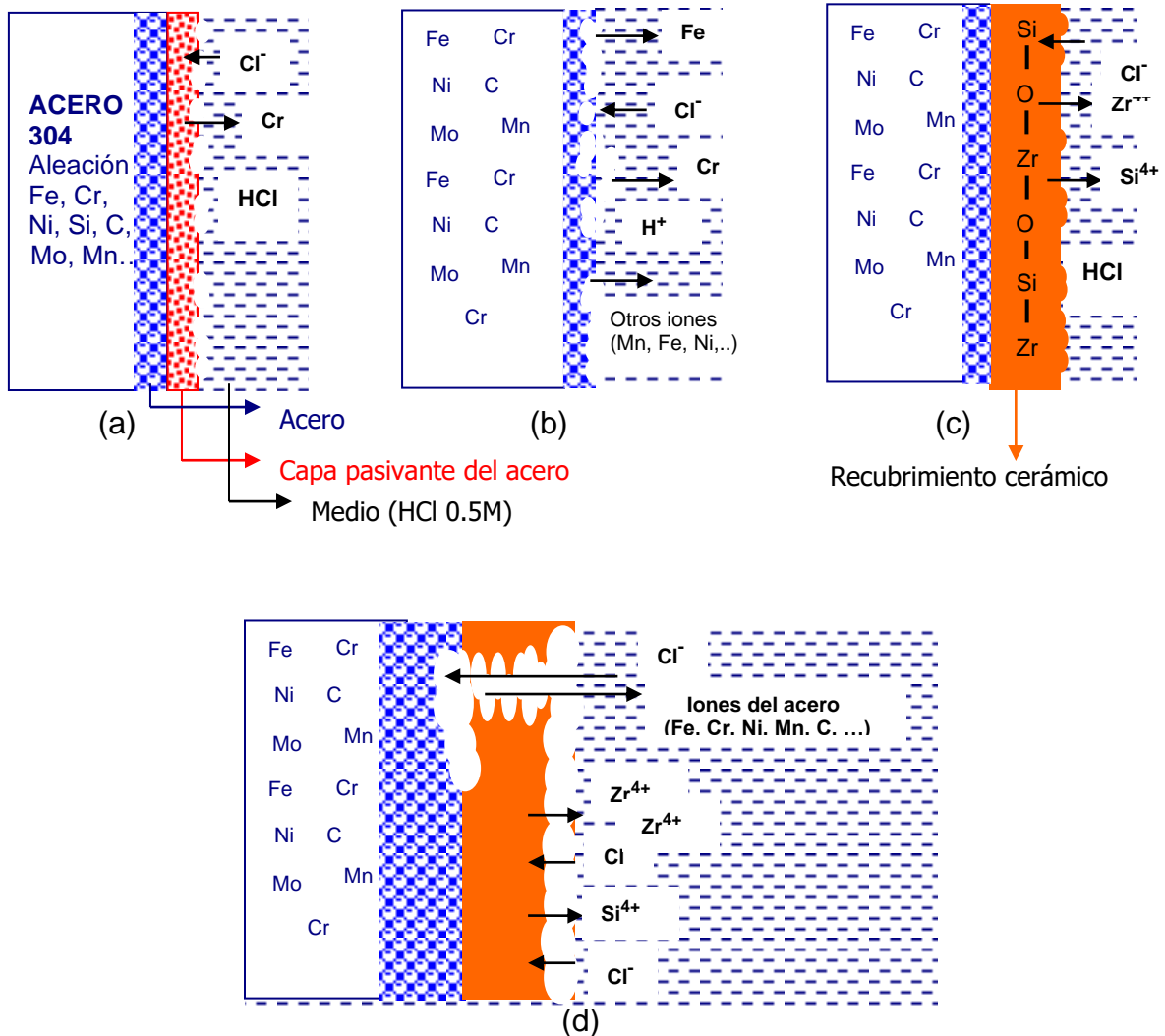


Figura 6.18 Esquema general de corrosión del acero 304.

En la parte (a) de la figura 6.18 se observa como el acero inoxidable tiene una capa pasivante (película adherente de óxido de cromo), la cual, cumple la función de protegerlo contra agentes oxidantes, en la parte (b) de la figura 6.18 se observa como el acero sin la capa pasivante estaría directamente expuesto a los agentes oxidantes ocasionando que su deterioro sea más rápido, y en la parte (c), se observa como se reemplaza la capa pasivante del acero por el recubrimiento cerámico (capas de $SiO_2 - ZrO_2$), dependiendo de las propiedades protectoras de la película el ataque al acero por parte del medio será más rápido o más lento.

Entonces, si el recubrimiento presenta muchos defectos (poros, grietas) el ataque del medio va a ser más rápido, ya que el medio (HCl) llega directamente al acero, el cual ya no tiene su capa pasivante, haciendo que el ataque se localice, razón por la cual las medidas de impedancia compleja presentan menor resistencia a la transferencia de carga, como se evidencio en el análisis de impedancia compleja (Figura 6.17).

Otro aspecto importante es que el recubrimiento puede presentar cluster (regiones de la capa) donde se encuentre solo el silicio o el circonio, provocando así enlaces débiles y facilitando la difusión de iones sustrato – medio a través de las redes formadas por la capa, esto debido el ataque de los iones cloro, provocando así un rápido deterioro del recubrimiento, y por ende, un desgaste rápido del acero, del cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones (Fe, Cr, C, Ni, Si, Mn,) al electrolito (HCl), se resalta que hay mayor cantidad de transferencia de iones de hierro, cromo y níquel debido a la misma composición del acero 304 (rico en Fe, Ni, Cr).

Podría pensarse que el circonio presente en el sol aumentara el transporte de carga, pero como se manifestó durante la etapa de conformación de soles, éstos fueron totalmente homogéneos y no presentaron precipitaciones, lo que de alguna forma me esta indicando que el circonio no esta libre, de lo contrario precipitaría. El circonio estaría ayudando a la formación de la red dentro del sistema y recubrimiento.

En la figura 6.19 se muestran diagramas de impedancia compleja del sistema SiO_2 – ZrO_2 , utilizando como acomplejante acetilacetona (Acac), y sometidos a la acción de una solución de HCl 0.5M. Los recubrimientos utilizados se conformaron durante la etapa final de la viscosidad (región 3).

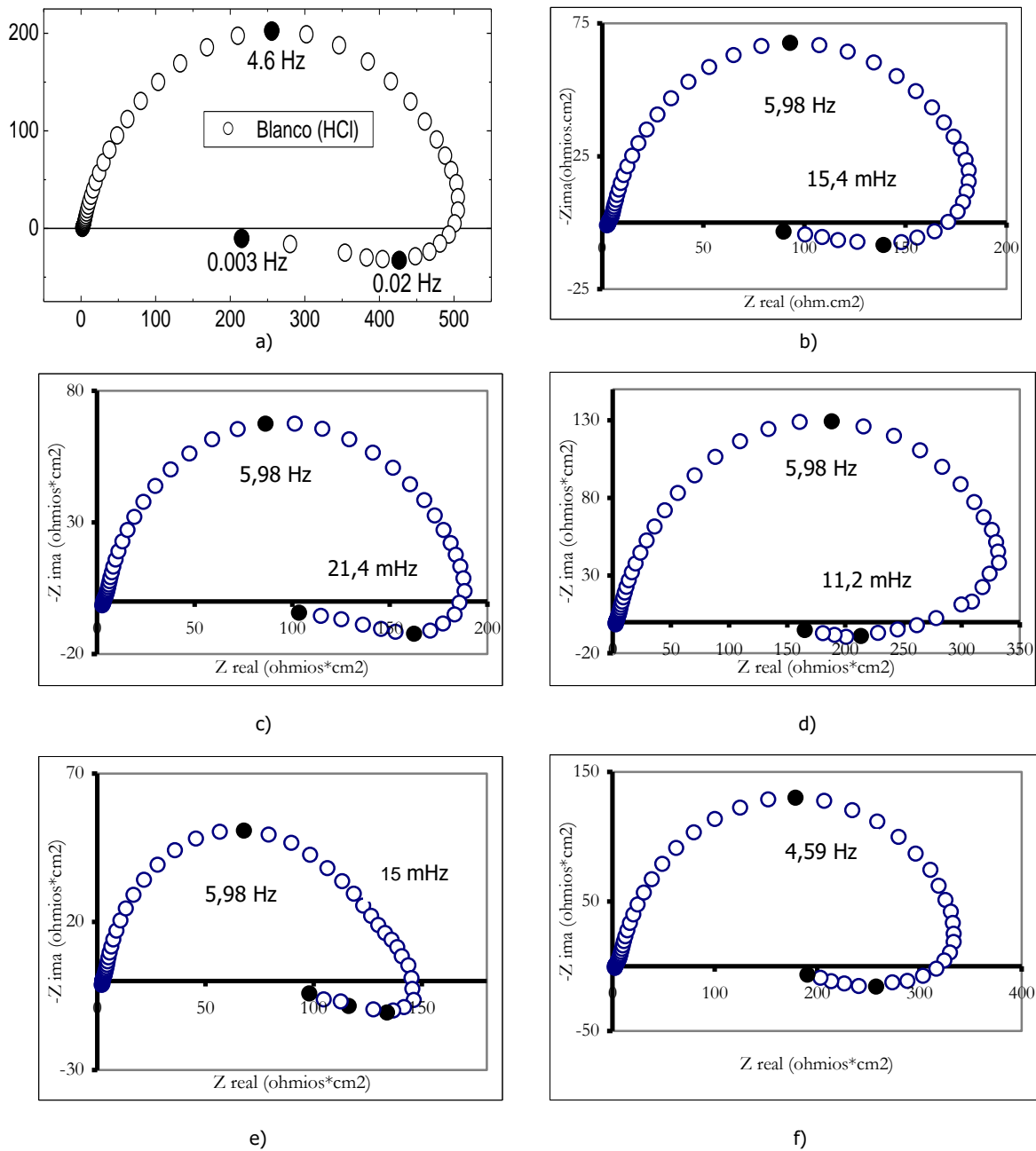


Figura 6.19 Curvas de impedancia compleja en circuito abierto de acero 304 recubierto con películas cerámicas de $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ cuyas concentraciones molares son Si/Zr
 a) sin recubrimiento b) 10/90, c) 10/90* d) 20/80, e) 20/80* f) 40/60.

* Recubrimiento bicapa.

De los diagramas de impedancia compleja presentados en la figura 6.19 se puede resaltar lo siguiente:

- Todos los diagramas presentan un arco capacitivo a 5,98 Hz y un arco inductivo a bajas frecuencias, a excepción de la curva correspondiente a la composición Si/Zr 20/80 (bicapa), el cual presenta un arco capacitivo y dos arcos inductivos, indicando claramente que éste es el recubrimiento que presenta peor resistencia a la corrosión como evidentemente se comprueba con el valor de resistencia de transferencia de carga que presenta, aproximadamente 150 ohm.cm²; éste último comportamiento reitera que la presencia de arcos inductivos en la curva indica que el sustrato ha sufrido un ataque químico.
- Se ve claramente que para las condiciones de conformado utilizadas ninguno de los recubrimientos depositados, con diferente composición, presentan protección anticorrosiva ya que el valor de resistencia a la transferencia de carga que presentan es menor que para la muestra de acero desnuda. Esto se puede deber a que la viscosidad de los soles utilizados para la conformación de los recubrimientos es alta, lo que ocasiona la formación de grietas en el recubrimiento y posibilita el ataque del metal por la solución, particularmente en algunos sectores del sustrato, o se puede estar dando una difusión de iones metal – medio a través de las redes de la capa como se indico anteriormente.

6.5.2 Sistema SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂. Teniendo en cuenta los resultados del análisis de impedancia compleja realizado a los recubrimientos del sistema SiO₂ – ZrO₂ se observó como algunos recubrimientos conformados durante la región intermedia de viscosidad presentaron propiedades anticorrosivas (Figura 6.17d, f y h), en cambio los recubrimientos conformados durante la región 3 de viscosidad no presentaron ninguna protección, además se observó que las capas conformadas con un sol que presenta viscosidad alta presenta mayor cantidad de defectos en sus superficie (grietas y poros), por este motivo se consideró que la viscosidad favorable para la conformación de recubrimientos corresponde a valores de la región intermedia. Por este motivo, para la conformación de los

recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, se utilizaron viscosidades con valores correspondientes a la primera región y a la intermedia (región 2). Los recubrimientos del presente sistema se caracterizaron utilizando impedancia compleja, pero además se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar más en detalle las características de los recubrimientos.

RESULTADOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA. En la figura 6.20 se muestran los espectros de impedancia compleja correspondientes al sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, utilizando como acomplejante la acetilacetona (Acac), y que fueron sometidos a la acción de soluciones que contenían HCl 0.5M. Los recubrimientos se conformaron utilizando soles con valores de viscosidad que se encuentran en la región inicial de la curva (bajas viscosidades).

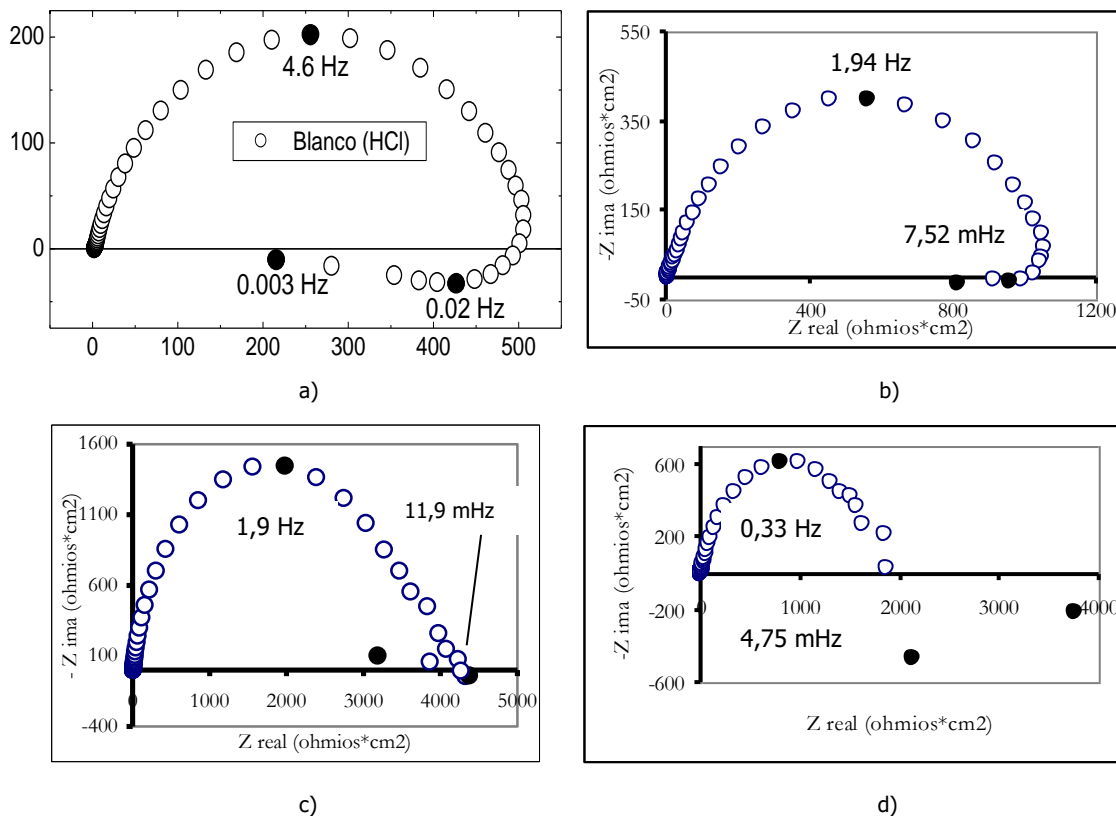


Figura 6.20 Espectros de impedancia compleja en circuito para el acero 304 con recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones molares de Si / Zr / Ti a) acero sin recubrimiento, b) 10/72/18*, c) 10/45/45*, d) 10/18/72* (Soles con baja viscosidad)

*Recubrimiento bicapa.

A partir de los espectros indicados en la figura 6.20, se puede concluir lo siguiente:

- Los espectros de las figuras 6.19 (a) y (c) presentan un arco capacitivo acoplado a frecuencias intermedias, y dos arcos inductivos acoplados a frecuencias bajas, lo cual indica que el sustrato comienza a ser atacado ocasionando la transferencia de carga, afectando las propiedades químicas de la película.
- Respecto a la muestra que le corresponde el espectro de la figura 6.20 (d), ésta presenta un arco capacitivo acoplado a frecuencias más bajas que en los casos anteriores (0,33 Hz), y un comportamiento inductivo fuerte como se ve en el diagrama; ésto indica que la superficie del sustrato está siendo mucho más afectada y por ende es mas susceptible a ataques corrosivos.
- Con relación a la capacidad de protección contra la corrosión que presentan los recubrimientos se puede afirmar que todos protegen el sustrato, unos en mayor medida que otros. Es así como la resistencia de transferencia de carga aumenta, con relación al acero sin recubrimiento (500 ohm.cm²), para la muestra “b”, a 1100 ohm.cm², para la muestra “c”, a 4250 ohm.cm² y para la muestra “d” a 1900 ohm.cm².

Comparando los valores de resistencia de carga de este sistema con el SiO₂ – ZrO₂, es evidente que los recubrimientos del sistema SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂ presentan mejor protección a la corrosión; ésto puede deberse a la inclusión en el sistema del titanio (Ti) el cual parece favorecer las propiedades protectoras de las capas. Además, cabe resaltar que los recubrimientos son bicapa lo cual los hace más protectores, tal como se mencionó en trabajos anteriores.

En la figura 6.21 se muestran los espectros de impedancia compleja correspondientes a recubrimientos del sistema SiO₂ – ZrO₂ – TiO₂, los cuales se conformaron de soles cuyos valores de viscosidad se encontraban en la región intermedia de la curva de viscosidad; por la experiencia, y considerando los

resultados anteriores del sistema binario, en teoría estos deben ser más resistentes ya que estos valores de viscosidad permiten el conformado de capas con pocos defectos.

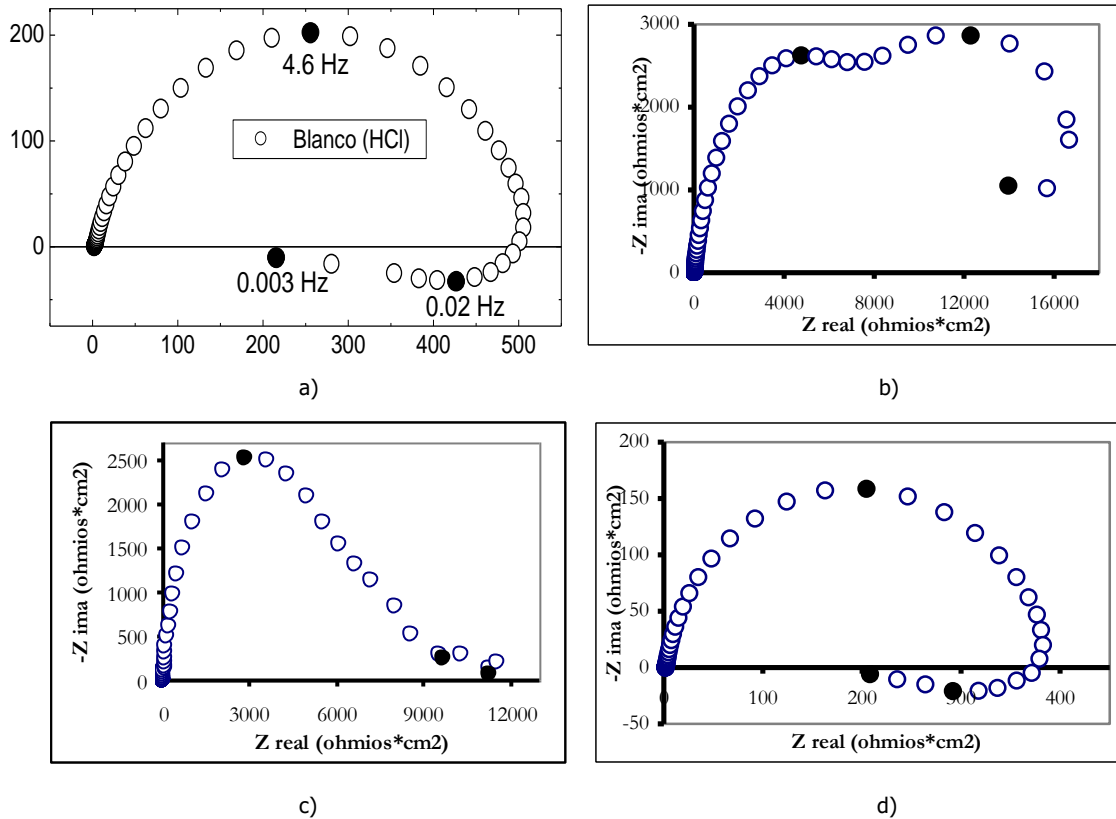


Figura 6.21 Espectros de impedancia compleja en circuito para el acero 304 con recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ con concentraciones molares de Si / Zr / Ti a) acero sin recubrimiento, b) 10/72/18 *, c) 10/45/45*, d) 10/18/72. (viscosidades intermedias)

*Recubrimiento bicapa.

De los espectros de impedancia compleja de la figura 6.21 se puede decir::

- Se observa que en los espectros (b) y (c) de la figura 6.21 no se presentan arcos inductivos, a diferencia de los diagramas (a) y (d) de la misma figura, los cuales presentan un arco inductivo acoplado a bajas frecuencias y un arco capacitivo acoplado a frecuencias intermedias; los espectros (b) y (c) presentan dos arcos capacitivos acoplados a frecuencias intermedias y bajas.

- El arco capacitivo acoplado a bajas frecuencias que se observa en los espectros (b) y (c) se transforma en arcos inductivos en los espectros (a) y (d), esto indica que pueden ocurrir procesos de disolución los cuales ocasionan que las propiedades anti-corrosivas se pierdan, como evidentemente se ve.
- La transferencia de carga en las muestras que corresponden a los espectros (b) y (c) es de 18.000 y 12000 ohm.cm², respectivamente, valores mucho más altos que el del acero descubierto (500 ohm.cm²); estos resultados indican que las propiedades protectoras de los recubrimientos son buenas si se consideran los valores registrados anteriormente para los otros recubrimientos estudiados. Esto reitera una vez más que la viscosidad juega un papel importante en la conformación de recubrimientos protectores, ya que en el caso de recubrimientos elaborados a bajas viscosidades las transferencias de carga registradas para los sistemas estuvieron en el rango de 1100 – 4250 ohm.cm², que son valores considerablemente bajos con relación a los que presenta el sistema actual.
- El recubrimiento correspondiente al espectro (d), a pesar de haber sido conformado utilizando un sol que presentaba un valor de viscosidad de la región intermedia, no presentó propiedades protectoras favorables. Esto se puede deber a que este recubrimiento estaba constituido por una sola capa, a diferencia de las muestras que corresponden a los espectros (b) y (c) que son recubrimientos bicapa.
- Por último, cabe resaltar la importancia del número de capas que constituyen el recubrimiento, (los recubrimientos bicapa presentan mejor protección que los monocapa), además la inclusión del titanio en los recubrimientos favorece la protección anticorrosivo de éstos, puede deberse esto a que el titanio es buen formador de red provocando que los enlaces silicio, titanio, circonio y oxígeno sean mas fuertes y por lo tanto favorezcan las propiedades de protección.

- Con lo mencionado anteriormente se puede concluir que el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ presenta propiedades protectoras más altas que el sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ y que la viscosidad más adecuada para la conformación de los soles es la intermedia (región 2).
- En la figura 6.22 se muestran fotografías del recubrimiento Si/Zr/Ti 10/18/72 (viscosidad baja), esta película presenta pocos defectos en su conformado pero estos defectos, a pesar de su poca cantidad, favorecen al ataque del sustrato, ocasionando que el recubrimiento no brinde ninguna protección.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB). Para conocer aspectos estructurales y de textura de los recubrimientos de los sistemas Si/Zr/Ti : 10/45/45, 10/72/18 y 10/18/72, se realizó el análisis de los mismos con MEB.

En la figura 6.22 se observan recubrimientos monocapa y bicapa del sistema Si/Zr/Ti : 10/18/72 utilizando soles que presentaban valores de viscosidad correspondientes a la primera región.

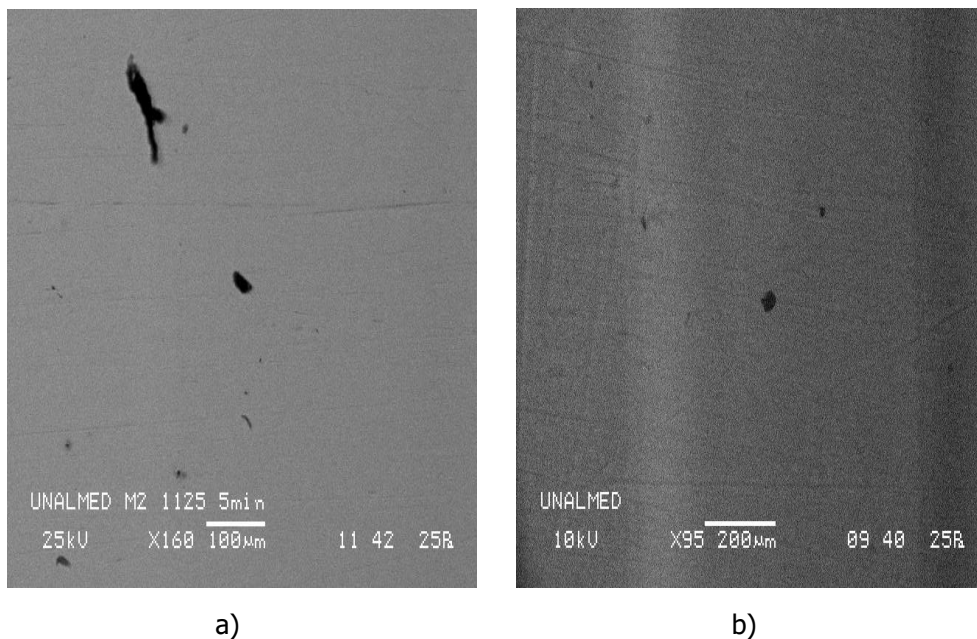


Figura 6.22 Recubrimientos del sistema Si / Zr / Ti : 10/18/72
a) monocapa y b) bicapa

Tanto en el recubrimiento monocapa, figura 6.22a, como en el recubrimiento bicapa, figura 6.22b, se observa la formación de defectos tales como grietas, aunque estas solo se dan en partes muy definidas del recubrimiento, y tienden a disminuir en cantidad cuando se conforma la segunda capa; ésto se puede deber a que durante la segunda inmersión el líquido viscoso penetró en las grietas quedando recubiertas y la densificación durante la segunda etapa de sinterización permite su eliminación tal como se ve en la figura 6.22b. También se observan pocos defectos provenientes de las características de la superficie del sustrato, por ejemplo rayones en la superficie, lo cual indica que el pulido con alúmina permite obtener mejoras sustanciales de la superficie de los sustratos (el pulido con alúmina nanométrica permitió obtener superficies tipo espejo).

En la figura 6.23 se observa la microfotografía de un recubrimiento monocapa obtenido al utilizar el sistema Si/Zr/Ti: 10/18/72; la viscosidad del sol utilizado tenía un valor de la región intermedia, es decir corresponde al mismo sistema utilizado para conformar el recubrimiento de la figura 6.22a, solo que corresponden a diferentes etapas de gelación.

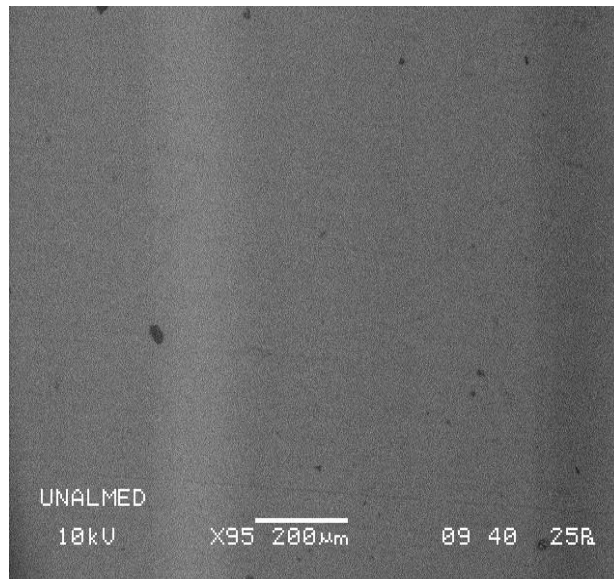


Figura 6.23 Recubrimiento del sistema Si / Zr / Ti: 10/18/72 (viscosidad media del sol)

Observando la fotografía de la figura 6.23 se puede concluir que el recubrimiento tiene una buena textura y poca porosidad; este resultado reitera que utilizar un sol con valor de viscosidad de la región intermedia permite obtener buenos recubrimientos.

En la figura 6.24 se muestran recubrimientos conformados a partir de soles de la etapa intermedia de la viscosidad para los sistemas Si / Zr / Ti: 10/45/45, 10/72/18.

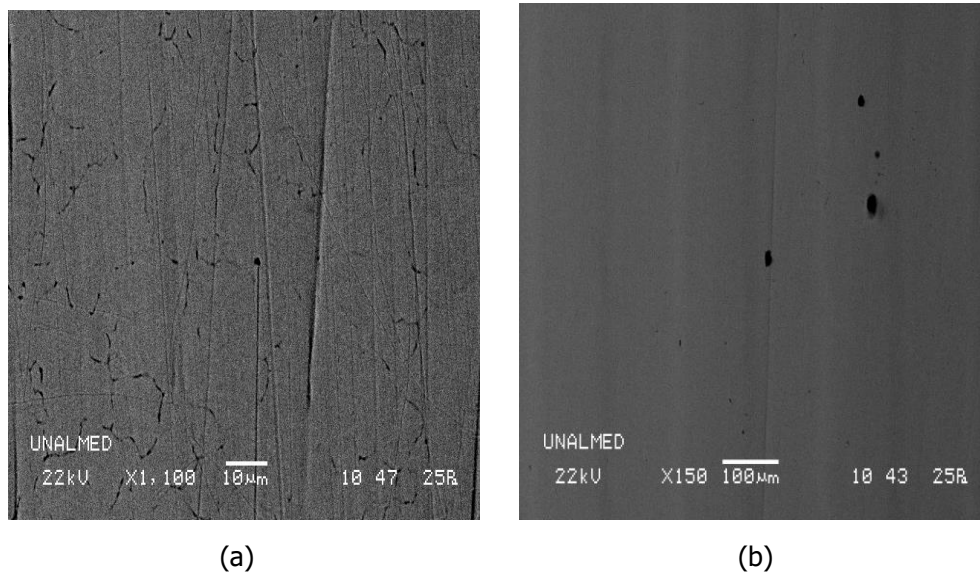


Figura 6.24 Recubrimientos bicapa de los sistemas Si / Zr / Ti: a) 10/45/45, b) 10/72/18 (soles de viscosidad intermedia).

En la figura 6.24a es evidente la formación de grietas y la presencia de rayones sobre la película, estos últimos son réplica de los defectos que se encuentran en la superficie del sustrato dado el inadecuado pulido del mismo. Como ya se ha mencionado, los recubrimientos obtenidos utilizando soles que presenten valores de viscosidad en la región intermedia de la curva son mejores, las grietas que se forman se generan durante la etapa de sinterización, ya que el sustrato (acero 304) presenta diferente coeficiente de dilatación que el que presenta el recubrimiento. Esto puede generar fuerzas de tensión en la interfase metal – recubrimiento y por lo tanto ocasiona la formación de grietas, como sucede en el presente caso.

En la parte (b) de la figura 6.24 se muestra la fotografía de un recubrimiento bicapa correspondiente al sistema Si/Zr/Ti: 10/72/18, el cual presenta pocos defectos (algunos pequeños poros en el recubrimiento). A pesar de los defectos que presentan, las propiedades protectoras de estas capas son buenas; ésto se debe a que los defectos no son tan marcados y que además, el valor de la viscosidad se encuentra en la región intermedia la cual es favorable para el conformado de recubrimientos protectores.

Por último, se muestra en la figura 6.25 un recubrimiento del sistema Si/Zr/Ti: 30/56/14. Este recubrimiento es bicapa y se conformó utilizando soles con viscosidad cuyo valor está en la zona intermedia de la curva. Como en los recubrimientos anteriores, figura 6.25, se observan algunos rayones y unas pequeñas grietas en el recubrimiento aunque, en general, el recubrimiento es de buena calidad.

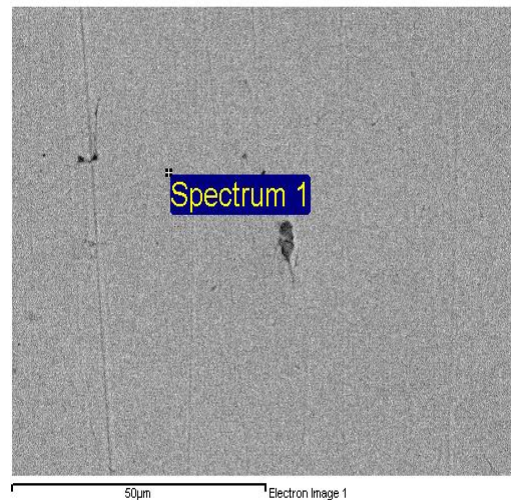


Figura 6.25 Recubrimiento bicapa del sistema
Si / Zr / Ti: 30/56/14

Otros parámetros a determinar para caracterizar adecuadamente los recubrimientos, son la concentración y la distribución efectiva de los cationes de Si, Zr y Ti en las capas; además es importante determinar si los cationes mantienen las concentraciones que tenían en las soluciones iniciales. Para

constatar ésto se realizó un análisis en una región específica del recubrimiento para los sistemas Si/Zr/Ti: 10/18/72 (monocapa), 10/18/72 (bicapa), 10/45/45 (bicapa), y 30/56/14 (bicapa). Los resultados se indican en las figuras 6.26, 6.27, 6.28 y 6.29.

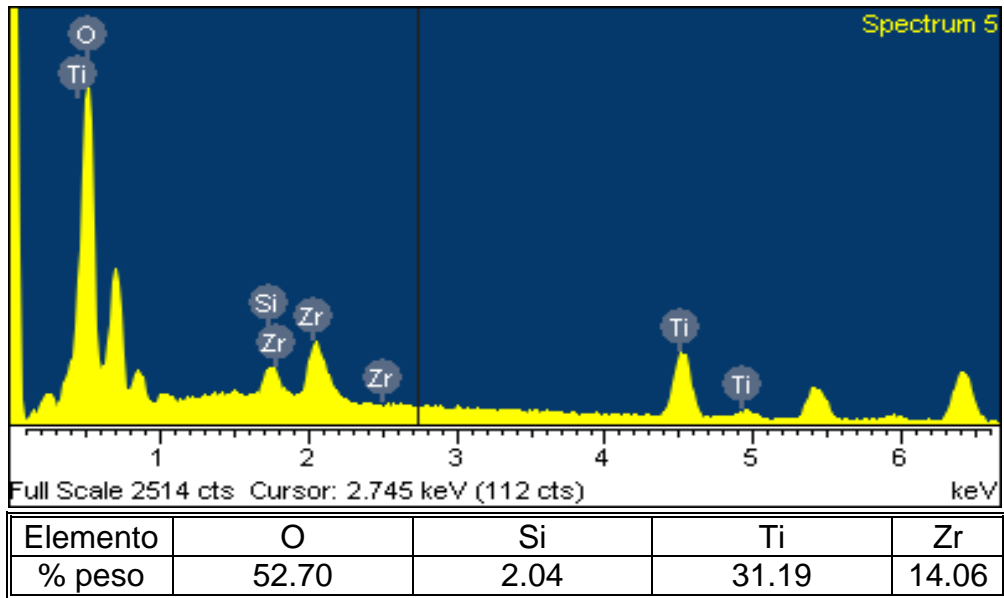


Figura 6.26 Espectro elemental del sistema Si/Zr/Ti: 10/18/72 (monocapa)

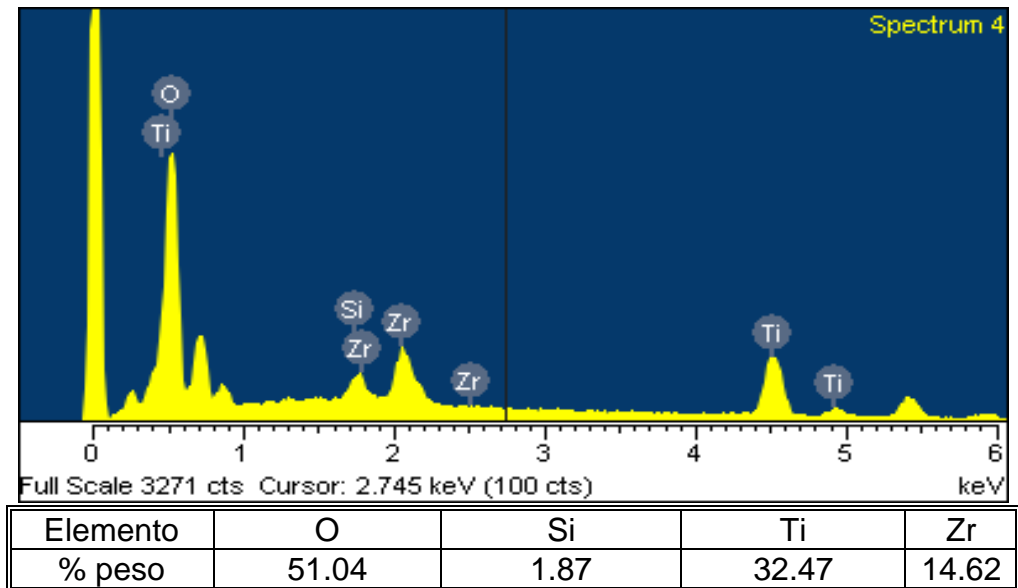


Figura 6.27 Espectro elemental de sistema Si/Zr/Ti 10/18/72 (bicapa)

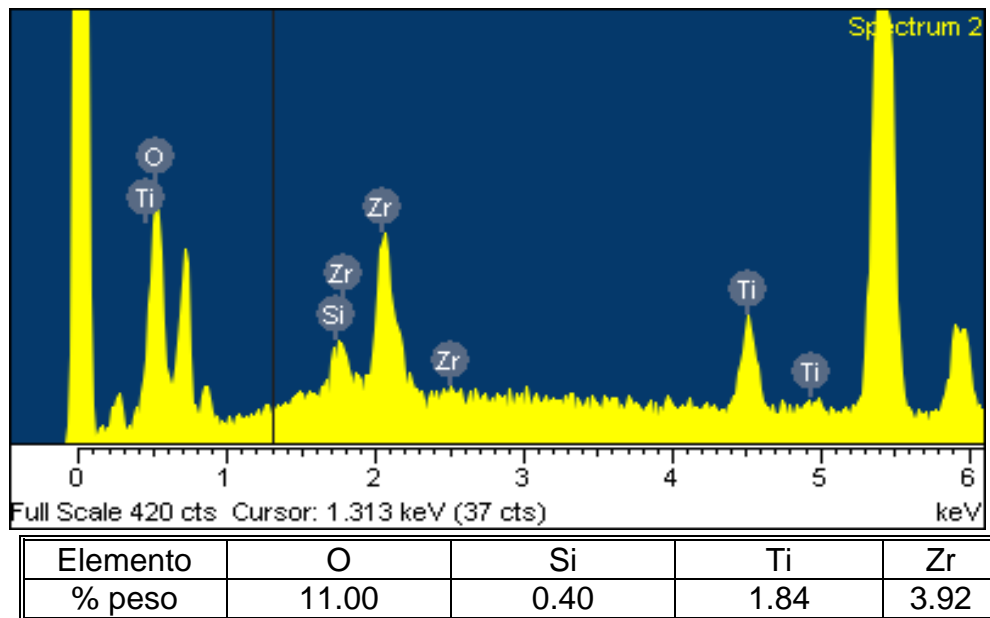


Figura 6.28 Espectro elemental del sistema Si/Zr/Ti: 10/45/45 (bicapa)

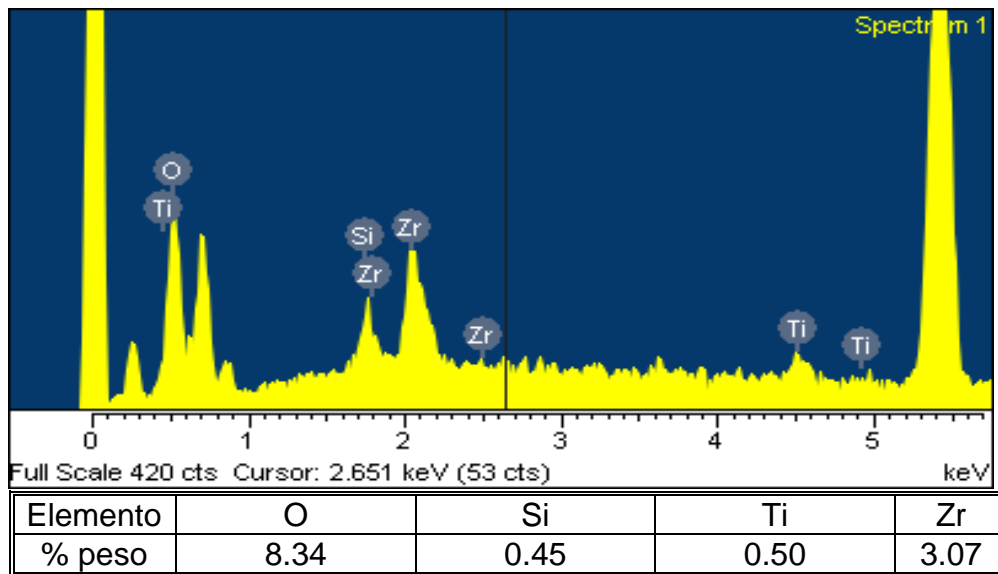


Figura 6.29 Espectro elemental de sistema Si/Zr/Ti 30/56/14 (bicapa)

En las figuras 6.26 a 6.29 se ve claramente como los cationes Si, Zr y Ti se encuentran presentes en todos los recubrimientos, aunque las proporciones de los cationes no se guardan en su totalidad, si se observa que no difieren mucho de las

concentraciones iniciales, es decir, si el sol con el cual se conformó el recubrimiento presenta mayor cantidad de un catión, en el análisis del recubrimiento también se observa esto, lo mismo con los otros dos cationes. Lo anterior indica que durante la conformación del recubrimiento y su posterior etapa de sinterización no se dan grandes en las concentraciones de los cationes (Si, Zr y Ti).

7. CONCLUSIONES

De los resultados del presente trabajo de grado se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Tanto la acetil acetona como la dietilamina permiten obtener soles estables de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, previniendo así la rápida condensación y posterior precipitación de complejos que contengan circonio y titanio.
- La estabilidad de los soles, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, catalizados en medio ácido, se extiende por varias semanas hasta que estos empiezan a gelificar; esto se puede concluir observando las curvas que indican la variación de la viscosidad de los soles con el tiempo.
- Las condiciones óptimas para conformar la película exigen que los valores del sol estén en la región intermedia de las curvas viscosidad en función del tiempo y que la velocidad de deposición sea de 3.69 cm/seg. Para otras velocidades y viscosidades más altas los recubrimientos presentan grietas y porosidad lo cual los hace poco resistentes a la corrosión; estos defectos se generan por las sobretensiones que se presentan en la capa.
- La sinterización de las películas exige que la velocidad de calentamiento sea lenta y que, además, la máxima temperatura de sinterización no sobrepase la temperatura de 400°C. Estas condiciones permiten que la eliminación de la parte orgánica se realice de manera muy controlada, para evitar la formación de poros, y que la diferencia de dilatación térmica que se presenta en la interface metal – recubrimiento no sea tan grande que favorezca la formación de grietas en la capa; este fenómeno es más evidente a altos valores de temperatura.
- Los recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ presentan propiedades protectoras contra la corrosión, en cambio los recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ casi en su totalidad no presentan protección contra la corrosión (solo el

recubrimiento con concentración Si / Zr : 10 / 90 bicapa presenta propiedades anticorrosivos). Además, los recubrimientos bicapa presentan mejor protección ante la corrosión que los monocapa, característica que se presenta en ambos sistemas. Se sugiere para trabajos futuros aumentar el número de capas depositadas sobre el sustrato.

- Durante la conformación de los recubrimientos de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ se manifestó como la presencia del catión de titanio en los recubrimientos favorece las propiedades anticorrosivas de la capa, debido a la mejor formación de la red polimérica debido a la acción catalizadora del Ti sobre el silicio.
- La estequiometría de los recubrimientos aunque no se conserva teniendo en cuenta la concentración de los soles con los cuales se conformaron, tampoco muestra un cambio considerable en las proporciones de los cationes de Si, Zr y Ti como se evidencio en las figuras 6.26 – 6.29.
- Aunque el tratamiento de pulido y limpieza que se le realizó a los sustratos fue adecuado, es indispensable optimizar esta etapa del proceso ya que de la superficie depende en gran parte la conformación favorable de recubrimientos, la adherencia y uniformidad de la película entre otras características.

8. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. Hench, L.L. y Ulrich, D.R.;; "Ultrastructure Processing of Ceramics glasses and composites". J. Wiley & Sons. New York. 1984.
2. Floch, H:G., Belleville, P.F., Priotton, J.J, Pergon, P.M.; Amer. Ceram. Soc. Bull., 74, 60 (1995).
3. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., Sol – Gel Science, Academic Press. New York (1990).
4. Sánchez, C., Ribot, F.; New Journal of Chemistry, 18, 1007 (1994).
5. Schroeder, H., Phys. Thin Films 5:87-141 (1969).
6. Brinker, C. J., Hurd, A. J., Frye, G. G.; J. of the Ceramic Society of Japan. 99, 843 (1991).
7. Brinker, C. J., Sherrer, G. W., Sol – Gel Science the Physics and Chemistry of Sol – gel. Processing, Academic, San Diego, C. A. 1990.
8. Sánchez, C., Ribot, F.; New Journal of Chemistry. 18, 1009 (1996).
9. Decottignies, M., Phalippou, J. y Zarzycki, J. ; J. Mat. Sci, 13, 2605 (1978).
10. Zarzycki, J. ; " Advances in Ceramics". AM. Ceram. Soc. 41 (1982).
11. Fontana, M. G. Corrosión Engineering: Corrosión Damage: McGraw-Hill, 1987. 5p.
12. Brinker, C J and Scherer, G W. Sol – Gel Science the physics and chemistry of Sol – Gel processing: Film Formati3n: Academic Press, 1990. 787 p.
13. L.D. Landau and B.G. Levich, Acta Physionchim, U:R:S:S., 17, 42 – 54 (1942).
14. Budd. K. D., Dey, K. and Payne. D. A., Br. Ceram. Proc. 36 : 107 (1986).

15. Yoldas, B. E., U.S. Patent 4, 346, 131 (Aug. 24, 1982).
16. Chernyak, V., Reinfeld, R., Gvishi, R, and Venezky, D., Sens. Mater. 2: 117 (1990).
17. R. T. Conley, . "Espectroscopía Infrarroja". Editorial Alambra. Madrid (1979).
18. T. Yoko, K. Kamiya, A. Yuasa, K. Tanaka, and S. Sakka, J. Non – Cryst. Solids 100, 483 (1988).
22. Velasco, Síntesis y caracterización de ormolises obtenidos a partir del TEOS y PDMS, Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
23. C. Sánchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 65-76.
24. K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", part B, 5th edition, John Wiley & Sons Inc., 1997.
25. J. Livaje, "Synthesis, structure and applications of TiO₂ gels", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 73, 717 – 724 (1986).
26. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livaje, "Hidrolisis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid", J. Non-Cryst. Solid, 89, 206 – 216 (1987).
27. J. E. Rodríguez – Páez, A. Mafla, G. Andrade, A. Durán, "Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice- titania: Uso de acetilacetona", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 , 53 – 55 (2004).
28. G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frecuencies", John Wiley & Sons, Inc., 1994.
29. M. Nogami, J. Non – Cryst. Solids 69, 4 – 15 (1985).

30. D. Yakonov, Inorg Mater. 20, 79 (1984).
31. J. Zhao, W. Fan, D. Wu, Y. sun, "Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n – propoxide – diglycol system", J. Non-cryst solids, 261, 15 – 20 (2000).
32. M. Jansen, G. Guenther. Chem. Mater. 7, 2110 (1995).
33. M. J. Velasco, Síntesis y caracterización de ormolises obtenidos a partir del TEOS y PDMS, Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
34. Fontana, M. G. Corrosión Engineering: Corrosión Damage: McGraw-Hill, 1987. 750p.
35. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livaje, "Hidrolisis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid", J. Non-Cryst. Solid, 89, 206 – 216 (1987).

9. ANEXOS

ANEXO 1: CARACTERISTICAS DEL SISTEMA DE PULIDO.

Durante el desarrollo del presente trabajo fue necesario obtener unas condiciones favorables en la superficie del sustrato (superficie libre de rayones e impurezas), las cuales favorezcan el buen conformado del recubrimiento y éste tenga buenas propiedades protectoras de la capa. Es por esto que se hace necesario someter el sustrato a una etapa de pulido mecánico, cuyo sistema se implementó y se indican a continuación algunas especificaciones. En la figura A1 se enseña el esquema del equipo de pulido.

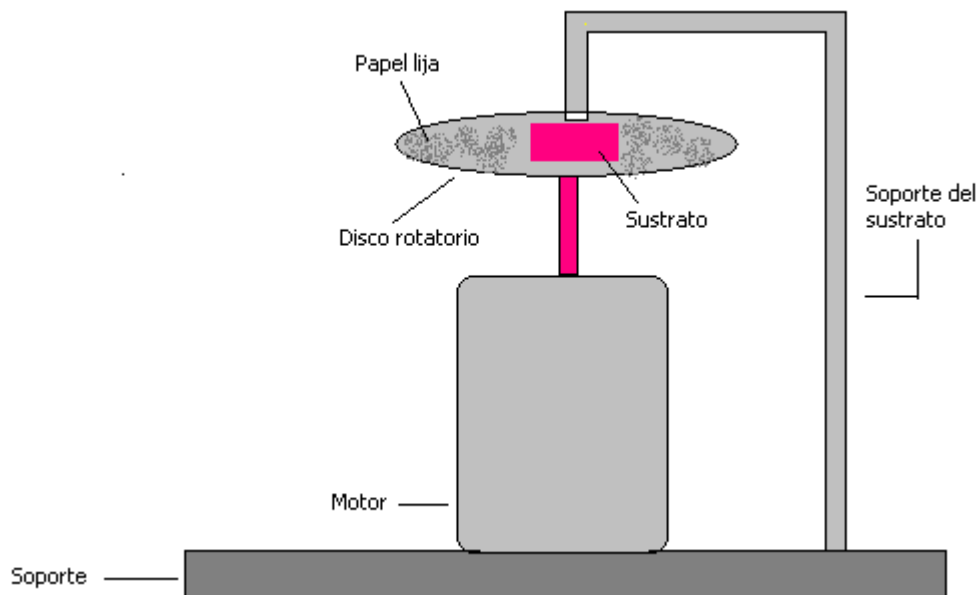


Figura A1. Esquema equipo de pulido.

Se hizo necesario controlar la velocidad de giro del motor, esto para lograr un adecuado pulido del sustrato. Lo cual implica que debemos conocer la velocidad de giro del motor.

Hay diversos métodos utilizados para la medida de velocidad y se diferencian por el tipo de sensor utilizado. Algunos de estos pueden ser bobinas tacométricas, interruptores magnéticos, sensores de efecto Hall, sensores ópticos, etc. En este equipo se utilizó un sensor óptico.

La medida de velocidad se realizó mediante LabView, a partir de la señal del sensor acondicionado al motor. Para esto se optó por una tarjeta de adquisición de datos Lab PC1200 de *National Instruments*, con la cual se midieron los pulsos generados por el sensor, y por consiguiente, la velocidad del motor.

DESCRIPCION

Para realizar el control de medida de velocidad del motor fue necesario disponer de software y hardware, los cuales fueron:

- Ordenador personal (PC) 386 con procesador, con 8 Mbytes de RAM y con un disco duro de 80Mbytes.
- Tarjeta de adquisición LabPC1200 de *National Instruments*.
- LabView v5.11.
- Motor **JAMECO** acoplado a un sensor óptico.
- Cable conector PC-tarjeta de adquisición plana de 50 contactos
- Fuente de alimentación simétrica de +15/-15 V y 0,5 A

DESCRIPCION DEL HARDWARE

El sistema se basó en un motor DC HAMECO de 24 V con un máximo de aproximadamente 15000 rpm, el cual esta acoplado al sensor óptico, tal como se indica en la figura A2.

El funcionamiento del sensor es del tipo *Switch*, lo cual quiere decir que, para cada vuelta del motor por el sensor, se produce una transición de tensión a la salida del sensor.

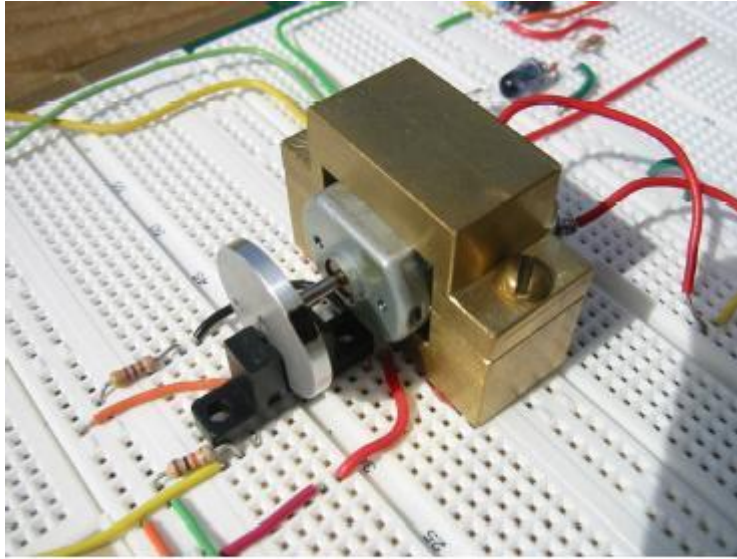


Figura A2 Sensor acoplado al motor.

Por otra parte, el montaje del hardware esta basado en un control PWM analógico, el cual es una forma eficiente de control de velocidad para motores DC mediante un potenciómetro lineal (Figura A3).

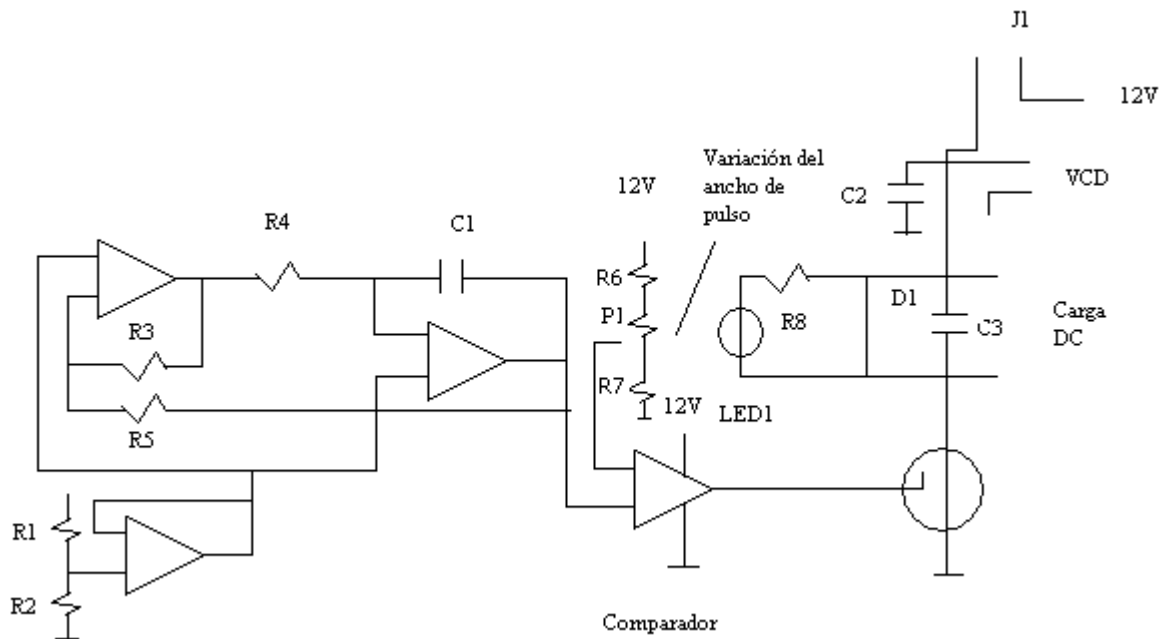


Figura A3 Diagrama esquemático del PWM (Modulador por ancho de pulso).

Medida de velocidad del motor por PC

El panel frontal del programa principal se indica en la figura A4, aquí se muestra la velocidad instantánea que presenta el motor, junto con una gráfica de esta velocidad donde se indica las variaciones que esta presenta debido al ruido presente en el sistema. Con este software lo que se busca es un control preciso de la velocidad en cada una de las muestras, ya que la variación de la velocidad se realizó mediante un potenciómetro lineal como ya se mencionó.

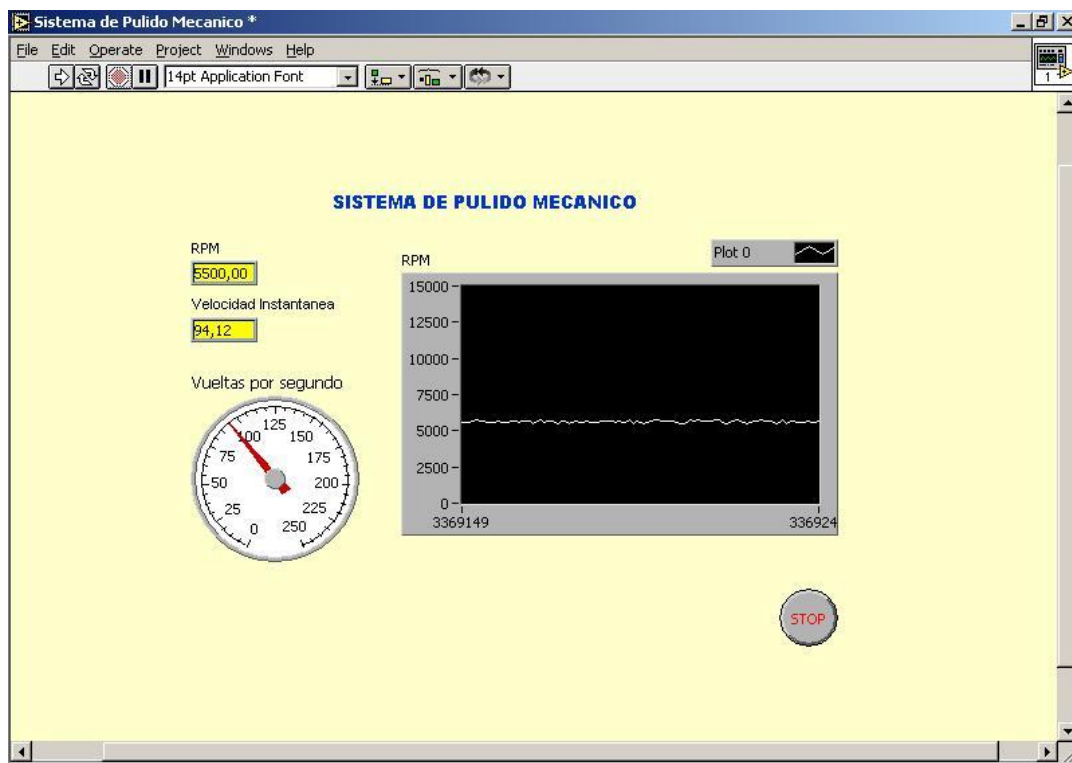


Figura A4 Panel frontal del sistema de equipo de pulido mecánico.

ANEXO II: ACTIVIDADES DESARROLLADAS DURANTE ESTE TRABAJO

PUBLICACIONES

- “Caracterización y producción de películas cerámicas SiO₂ - TiO₂ producidas por el método Sol - Gel para su utilización en protección contra la corrosión”, VII Congreso de Protección y Corrosión, Bucaramanga, agosto 19 - 22 del 2003.
- “Obtención de soles estables del sistema silicio-titanio utilizando acetilacetato” VII Congreso Nacional de Materiales, del 16 al 18 de octubre del 2002, Madrid (España), Presentación Poster).
- “Acción del acetilacetato y el ácido acético sobre la estabilidad de soles de silice-titania”, Bucaramanga, Agosto 19 - 22 de 2003.
- “Producción de películas cerámicas de SiO₂ - TiO₂ producidas por Sol - Gel para su utilización en protección contra la corrosión”, SALFES XVI/2002-101m/ Mérida, Venezuela.
- “Obtención de soles estables de silice - titania utilizando como acomplejante acetilacetato”, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Pág. 16 - 20, vol 22, No 1. 2003.

PROYECTOS

- Recubrimientos Cerámicos e Híbridos resistentes a la corrosión, Investigador principal Dr: Jorge Rodríguez Páez. financiado: Vicerrectoría de Investigaciones Unicauca.
- Asistencia científica: Características de Materiales Híbridos compuestos cerámicos e híbridos contrato No. 200112 con la Fundación para la Promoción de la Investigación y Tecnología y el convenio de cooperación Tecnológico

entre ECOPETROL - ICP, responsables (ICP-Ecopetrol) Ing. Guillermo Latorre
icp(glatorre@ecopetrol.com) ICP, responsable (Unicauca) Jorge Enrique
Rodríguez Paez jnpaez@unicauca.edu.co. convenio Unicauca-Ecopetrol
(2001).