

# PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS CERÁMICAS SINTETIZADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA APLICACIÓN ANTICORROSIVA: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ SOBRE ACERO INOXIDABLE Y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ SOBRE ACERO AL CARBÓN

por

Jorge H. Bautista-Ruiz<sup>1</sup>, César Ortiz<sup>1</sup>, Enrique Vera<sup>1</sup> & Jorge E. Rodríguez-Páez<sup>2</sup>

## Resumen

**Bautista-Ruiz, J.H., C. Ortiz, E. Vera & J.E. Rodríguez-Páez:** Producción y caracterización de películas cerámicas sintetizadas por el método SOL-GEL para aplicación anticorrosiva  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sobre acero inoxidable y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sobre acero al carbón. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31** (119): 235-240, 2007. ISSN 0370-3908.

En el presente trabajo se indica la metodología utilizada para consolidar soles estables y componer películas delgadas cerámicas de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , a partir del tetrabutoxido de titanio (TBT), tetra etil-ortosilicato (TEOS) y tetrabutoxido de zirconio (TBZ) utilizando el método SOL-GEL. El estudio se centró principalmente en la caracterización de las propiedades dieléctricas del cerámico mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar la homogeneidad de los recubrimientos. Se encontró que para las mismas condiciones de concentración y velocidad de extracción la respuesta anticorrosiva de las películas cerámicas depositadas sobre sustratos de acero AISI304 es más eficiente que para las películas depositadas sobre acero al carbón.

**Palabras clave:** SOL-GEL, corrosión, técnicas electroquímicas, SEM.

<sup>1</sup> Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión –GSEC-, Departamento de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia.

<sup>2</sup> Departamento de Física. Universidad del Cauca. Popayán, Colombia.

### Abstract

This paper presents the methodology employed to consolidate stable sol and to make up thin ceramics films of  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  from Tetrabutoxytitanium (TBT), Tetraethylorthosilicate (TEOS) and the Tetrabutoxyzirconium (TBZ) by using the method known as sol-gel. This study is focused mainly on the characterization of the dielectrics properties of the ceramic one by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Additionally, it was carried out an analysis with Scanning Electronic Microscopy (SEM) to determine the homogeneity of the coatings. It was found that for the same concentration conditions and extraction speed the anticorrosive answer of the ceramic films deposited on stainless steel AISI304 substrates is more efficient than for the films deposited on steel to the coal.

**Key words:** SOL-GEL, corrosion, electrochemical technique, SEM.

## 1. Introducción

El procedimiento sol-gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta gran interés en la actualidad [1, 2, 3]. Este procedimiento consta de tres partes principalmente: la preparación del sol, la gelación del mismo y la eliminación del solvente [1]. El sol puede producirse a partir de una sal inorgánica o un precursor molecular, principalmente metal-alcóxidos. En el seno del sistema se forma una red molecular debido a reacciones de condensación, principalmente de especies hidrolizadas, y la microestructura que se conforma depende fuertemente de las condiciones experimentales. La hidrólisis del precursor molecular, su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico el cual permite un control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis [4]. Diferentes ácidos han sido usados: HCl [5],  $\text{HNO}_3$  [6] o  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [7].

El mayor problema que se presenta, en la obtención de cerámicos multicomponentes, es la conformación de un gel homogéneo debido a que las velocidades de hidrólisis y condensación de los metal-alcóxidos correspondientes a los cationes de interés pueden ser diferentes.

Los sistemas bicomponentes que se analizan en este trabajo son el  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Con estos sistemas es posible la elaboración de vidrios que presenten baja expansión térmica [8], y alto índice de refracción [9], y recubrimientos antirreflexivos o anticorrosivos [10].

La caracterización de las capas aplicadas sobre los diferentes sustratos se realiza mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener información de la topografía. En la evaluación de las propiedades dieléctricas se utiliza la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) [11, 12, 13] evaluando las propiedades anticorrosivas de las películas.

## 2. Procedimiento experimental

En la figura 1 se indica el procedimiento de conformación de los soles estables para la obtención de los recubrimientos de los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

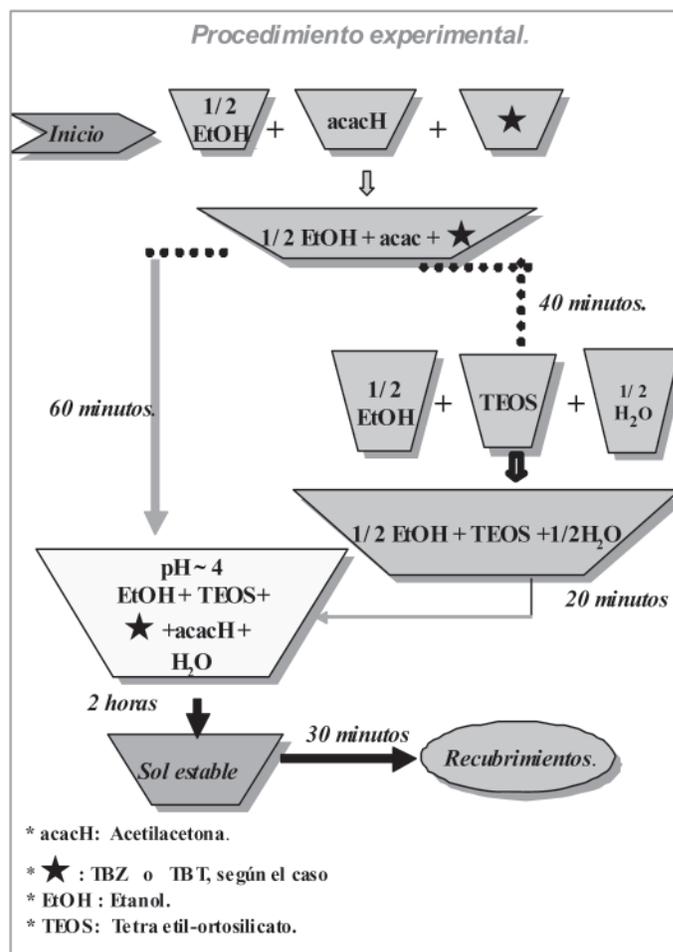


Figura 1. Proceso para el conformado de soles estables.

Para conformar el sol del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se parte de los alcóxidos respectivos que son el Tetrabutóxido de titanio (TBT) y el Tetraetilortosilicato (TEOS). De igual forma para el sol del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  a partir del Tetrabutóxido de zirconio (TBZ) y TEOS.

En la obtención de los recubrimientos del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  los sustratos utilizados fueron chapas de acero al carbón de 1,5 cm. x 3 cm., pulidas a brillo metalográfico y desengrasadas con acetona. Luego se llevaron a 100 °C en mufla para evaporar el solvente. Se obtuvieron las películas cerámicas mediante la técnica de inmersión, utilizando una velocidad de 3.69 cm./min. previa obtención del sol estable en concentración de 90/10: Ti/Si.

La deposición del sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se efectuó sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 de 1.5 cm. x 5 cm., a las cuales se les realizó una limpieza con acetona y ultrasonido. Luego se colocaron en un horno a 100°C para evaporar los solventes. A continuación se conformaron las películas por medio de la técnica de inmersión con velocidad de 3.69 cm./min. previa obtención de los soles, como muestra la figura 1, en concentración de 90/10: Zr/Si, y con un tiempo de envejecimiento de 180 horas.

El sinterizado de las películas cerámicas, obtenidas de los dos sistemas conformados, se realizó en mufla a una velocidad de calentamiento de 6.5°C/min. desde temperatura ambiente hasta 500°C y se mantuvo allí una hora, luego se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

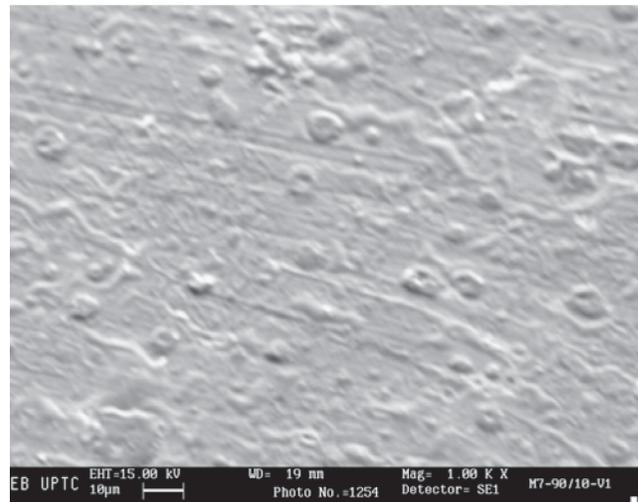
La caracterización de los recubrimientos se desarrolló así: en los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó un equipo LEO 430. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realizó con un equipo ZAHNER IMG por medio de una celda con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de Platino y la muestra a analizar como electrodo de trabajo. En este último análisis se barrieron frecuencias desde  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz; voltaje aplicado de 15 mV en un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>. Como solución de trabajo, para realizar las pruebas, se utilizó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 1 Molar con un pH de 5.5.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

La micrografía de SEM, figura 2, muestran la topografía de la película cerámica. En ella se evidencia la película depositada sobre el sustrato de acero inoxidable AISI304, destacándose la relativa homogeneidad del recubrimiento.

En la figura 2 es evidente la formación de muy pocos poros no generalizados y la presencia de rayones sobre la película, estos últimos son réplica de los defectos que se encuentran en la superficie del sustrato debido al proceso de pulido del mismo. Los poros que se forman se generan durante la etapa de sinterización debido a un proceso inadecuado de éste o posiblemente por incrustación de impurezas al momento de conformar la película.



**Figura 2.** Micrografía de SEM de una película  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  depositada sobre acero AISI 304

Los diagramas de Bode mostrados en la figura 3, son la correlación de la información obtenida mediante EIS de la impedancia y la frecuencia. El análisis de EIS se centra, principalmente, en los valores de resistencia a la polarización,  $R_p$ . Esta  $R_p$  es la resistencia que el recubrimiento opone al paso de iones desde la solución de trabajo al sustrato, impidiendo que este se corra. En términos generales cuando un recubrimiento registra un alto valor de resistencia a la polarización se podrá concluir que es buen protector anticorrosivo.

En la gráfica de la figura 3 es necesario distinguir dos regiones con respecto al logaritmo de la impedancia, estas son: los puntos más altos determinan los valores correspondientes a la resistencia de polarización y, los puntos más bajos suministran la información acerca del valor de la resistencia de la solución de trabajo. Con estas indicaciones, se observa como la resistencia de polarización disminuye a medida que se aumenta el tiempo de inmersión de las películas en la solución de trabajo. Para un tiempo de 52 horas el valor de  $R_p$  es cercano a  $2,5 \times 10^5$  Ohms; para 77 horas aproximadamente  $1,4 \times 10^5$  Ohms y, para 167 horas un valor alrededor de  $5,3 \times 10^4$  Ohms. El sustrato muestra una  $R_p$  cercana a 473 Ohms. En la gráfica de la figura 3, el valor de la resistencia de la solución ( $R_s$ ) tiene un valor promedio de 18,7 Ohms. En relación a lo

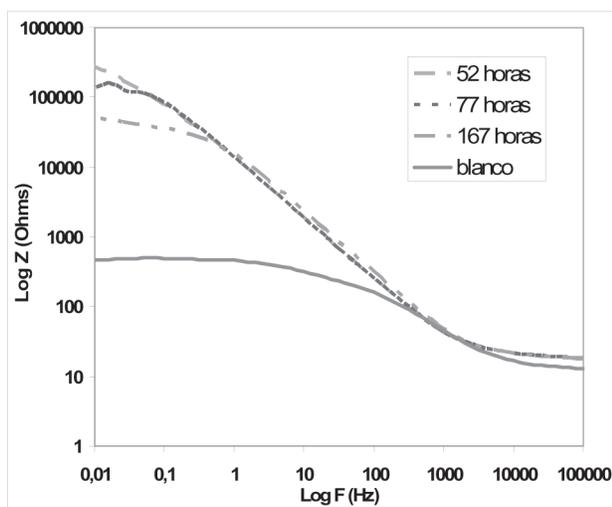


Figura 3. Curvas de EIS para películas de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y el sustrato de acero AISI 304

mencionado anteriormente, se advierte que los recubrimientos cumplen con alguna acción anticorrosiva debido a la degradación que sufren al contacto con la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El comportamiento que muestran los recubrimientos en la gráfica de la figura 3 en cuanto a la disminución de la resistencia de polarización en función del tiempo se explica por la aparición de poros durante el proceso de sinterización. Estos pequeños poros permiten el paso de los iones de la solución al sustrato de acero. Esto se confirma con la micrografía de SEM de la figura 2.

### 3.2 Sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

La figura 7 muestra la topografía de la película cerámica del sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  depositada sobre sustratos de acero al carbón. En ella se observan “fibras” entrecruzadas, zonas de ampollamientos, poros y grietas. Los ampollamientos y las estructuras “fibrosas” pueden deberse a efectos del pH ácido del sol del cual se obtienen los recubrimientos, generando oxidaciones previas en el sustrato que influyen en una mala adhesión de la película cerámica y por tanto la presencia de las imperfecciones anteriormente mencionadas. Las grietas, posiblemente referidas a fuerzas de tensión en la interfase sustrato-recubrimiento, se generan durante la etapa de sinterización debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación del sustrato (acero al carbón) y la película cerámica. Los poros se forman por una evaporación brusca de los disolventes debido a una alta velocidad de sinterizado utilizada en el proceso de densificado de las películas.

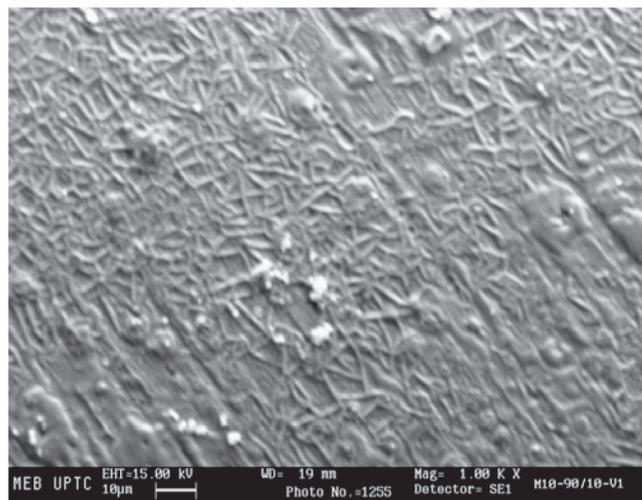


Figura 4. Micrografía de SEM de una película  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  depositada sobre acero al carbón.

La figura 5 muestra los diagramas de Bode para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  depositado sobre sustratos de acero al carbón. Se observa como la resistencia de polarización disminuye bruscamente a medida que se aumenta el tiempo de inmersión de las películas en la solución de trabajo. Para un tiempo de 0 horas  $R_p$  tiende a valores superiores de  $10^6$  Ohms. A 22 horas el valor de  $R_p$  es cercano a  $10^5$  Ohms; a 25 horas aproximadamente  $5,8 \times 10^4$  Ohms y, para 39 horas un valor alrededor de 208 Ohms. El sustrato muestra una  $R_p$  alrededor de 76,8 Ohms. El valor de la resistencia de la solución ( $R_s$ ) tiene un valor promedio de 18,7 Ohms. Se evidencia una deficiente acción anticorrosiva de las películas debido a su alta degradación se encuentran en contacto con la solución de trabajo, esto se debe a las imperfecciones (poros, grietas y ampollamientos) que presenta la película

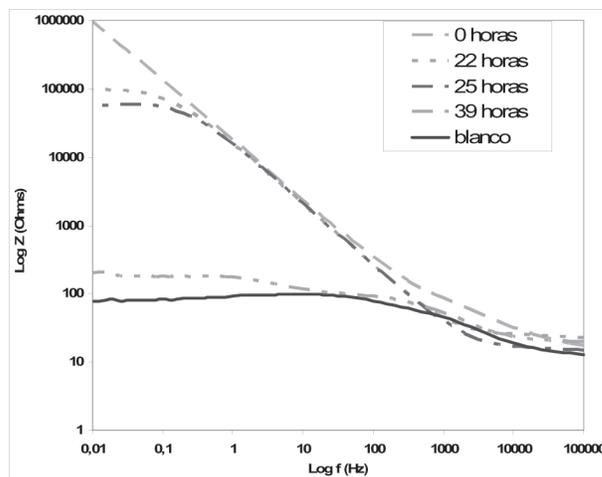


Figura 5. Curvas de EIS para películas de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  el sustrato de acero al carbón

Una característica fundamental de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es permitir la simulación del comportamiento de la interfase sustrato-película mediante el acople de elementos resistivos, capacitivos y en casos muy especiales, elementos inductivos. Por este motivo, los comportamientos de las figuras 3 y 5 se pueden simular con un circuito eléctrico equivalente como el mostrado en la figura 6. Este circuito es conocido como celda de Randles, el cual indica que la capacitancia de la doble capa esta en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones.

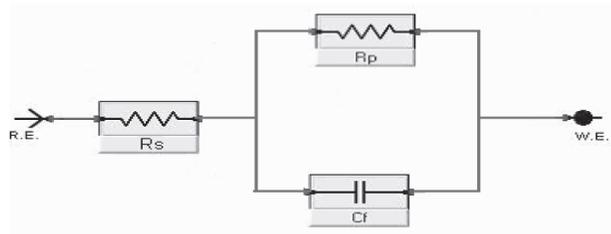


Figura 6. Circuito eléctrico que simula el comportamiento de los recubrimientos.

Para el circuito equivalente de la figura 6 se definen los elementos así:  $R_s$  corresponde a la resistencia de la solución de trabajo y es debida a la solución en la cual se sumerge el sustrato recubierto, el valor se encuentra a altas frecuencias;  $R_p$ , la resistencia al paso de iones su valor se determina a bajas frecuencias en el digrama de bode.  $C_f$  corresponde a la impedancia de la doble capa, este condensador, representa la acumulación de carga en la interfase del recubrimiento y la solución.

#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, y a lo anunciado durante el análisis de los mismos, se puede concluir, con relación al sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  lo siguiente:

- Debido a que los recubrimientos son muy delgados, se nota bastante el efecto del sustrato. Los análisis de EIS indican que las películas depositadas sobre acero inoxidable muestran un efecto de barrera anticorrosiva en presencia de la solución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Con el tiempo la barrera se deteriora permitiendo la interacción directa de la solución con el sustrato (AISI304).

- Al producir películas por la metodología Sol – gel, con características anticorrosivas se deben mejorar algunas condiciones como la velocidad de densificado con el fin de aumentar las condiciones de sellado, y aumentar el espesor de las películas. Las condiciones de preparación superficial del sustrato también se deben optimizar. Esto permitirá obtener películas con un buen desempeño anticorrosivo.

En cuanto al sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ :

- Al depositar películas cerámicas sobre sustratos de acero al carbón no se obtienen buenos resultados debido a la acidez del sol que afecta al sustrato oxidándolo. Esto impide que la película se adhiera correctamente y no presente una adecuada uniformidad como lo muestra los estudios de SEM

- Los Análisis de EIS muestran que las películas depositadas son muy porosas y no ayudan a reducir la corrosión degradándose en muy poco tiempo. Lo que implica que no es posible recubrir acero al carbón por esta metodología.

#### REFERENCIAS

- [1].- C. J. Brinier, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. 1990.
- [2].- L. L. Hech, D. R. Ulrich (editores), *Science of Ceramic Chemical Processing*, John Wiley & Sons, Inc. 1986.
- [3].- L. Klein (editor), *Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes*, Noyes Publications, Park Ridge, N. Y. 1988.
- [4].- L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater Sci.*, 15, 227(1985)
- [5].- K. Kamiya, S. Sakka, J. Ito, *J. Chem. Soc. Japan*, 85, 599 (1977).
- [6].- J. B. Blum, S. R. Gurkovich, *J. Mater. Sci.*, 20, 4479 (1985).
- [7].- K. Kamiya, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 52, 357(1982).
- [8].- S. Doeuff, M. Henry, C Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 89, 206-216 (1987).
- [9].- J. Livage en *Better Ceramic Through chemistry*, editors C. J. Brinker, D. E. Dark, D. R. Ulrich, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73*, Material Research Society, 717-724 (1986).
- [10].- W. C. La Course, S. Kirn, en *Science of Ceramic Chemical Processing*, editors L. L. Hench, D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc, 304 – 310(1986).
- [11].- F. Mansfeld, Evaluation of corrosive degradation in coated steel using alternating current impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 52 (6) (1996)417

[12].- M. Stratmann, K. Hoffmann, in: *Proceedings of the Ninth European Congress of Corrosion*, Utrecht, The Netherlands, p. CO-70 (1989).

[13].- L.F. Vesga, E Vera, J.H. Panqueva, Use of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different

the performance of a primer applied under different surface preparation method. *Progress in Organic Coatings*, 39, 61-65 (2000).

Recibido el 10 de marzo de 2006

Aceptado para su publicación el 7 de abril de 2007