



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CORROSIÓN

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIENTOS CERÁMICOS (SILANOS
Y ZIRCONIA) EN ALEACIONES DE ALUMINIO POR EL PROCESO SOL-GEL

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SERGIO LÓPEZ LEÓN

TUTOR PRINCIPAL
FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
JOAN GENESCA LLONGUERAS, FACULTAD DE QUÍMICA
ARTURO BARBA PINGARRÓN, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Arce estrada Elsa Miriam
Secretario: Dr. Garfias Vásquez Francisco Javier
Vocal: Dr. González Rodríguez José Gonzalo
1 er. Suplente: Dr. Domínguez Crespo Miguel A.
2 d o. Suplente: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D",
LABORATORIO DE CORROSIÓN.

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

FIRMA

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

**ANA LEON GONZALEZ
RAUL LOPEZ CASTRO**

GRACIAS A USTEDES HE LLEGADO HASTA DONDE ESTOY EN VERDAD SON LA PIEZA ANGULAR DE MI VIDA TODO MI AMOR RESPETO Y ADMIRACION ES PARA USTEDES POR LO QUE ESTE TRABAJO SE LOS DEDICO POR COMPLETO

A MIS HERMANOS:

GRACIAS POR TODO EL APOYO Y TODA LA COMPRESION QUE HAN MOSTRADOS HACIA MI AL AGUANTAR A ESTE GRUÑON SE QUE PUEDO CONTAR CON USTEDES PARA LO QUE SEA, SE QUE SIEMPRE VA A SER ASI, LOS QUIERO MUCHO

**JAIME
RAUL
HUGO
LUCERO**

A MI KARIS:

SE QUE HEMOS PASADO POR MOMENTOS HERMOSOS Y A VECES UN POCO COMPLICADOS PERO AL FINAL DEL CAMINO LAS COSAS SE ESTABILIZARAN TE LO ASEGURO ERES UNA PERSONA VITAL PARA MI Y SIEMPRE LO SERAS TE AMO PRECIOSA.

A VERONICA:

GRACIAS POR APOYARME EN LOS MOMENTOS MAS DIFICILES CREEME SINO HUBIERAS ESTADO AHI LAS COSAS HUBIERAN SIDO MAS DIFICIL PARA MI Y NO LO OLVIDES POR ALGO PASAN LAS COSAS NIÑA

AGRADECIMIENTOS

A PAOLA:

AUNQUE ME PONES DE NERVIOS CASI SIEMPRE ERES UNA PERSONA MUY IMPORTANTE PARA MI Y LO SABES

A MI ASESOR:

GRACIAS DR. FRANCISCO POR TODO EL APOYO Y LA CONFIANZA QUE TUVO EN MI PARA REALIZAR ESTE TRABAJO (AUNQUE YO NO SEA EL CONSENTIDO)

A MIS AMIGAS(OS) QUE ENCONTRE EN ESTA ETAPA DE MI VIDA POR TODAS LAS EXPERIENCIAS VIVIDAS

A TODOS LOS MIEMBROS DEL JURADO POR HABER DEDICADO DE SU VALIOSO TIEMPO PARA CRITICAR Y APORTAR PARTE DE SU EXPERIENCIA A ESTE TRABAJO, QUE LO ENRIQUECIO AUN MAS

AL LABORATORIO DE CORROSION

PROF. CARLOS RODRIGUEZ

POR TODAS LAS FACILIDADES QUE ME BRINDO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO

A LA UNAM POR SER MI CASA DE ESTUDIOS

GRACIAS A TODOS

ÍNDICE

RESUMEN
ABSTRACT
INTRODUCCIÓN
OBJETIVOS
HIPÓTESIS

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 CORROSIÓN

1.1.2 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

1.1.2.1 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE

1.1.2.2 TRATAMIENTOS DE CONVERSION QUIMICA

1.1.2.3 RECUBRIMIENTOS

1.2 PROCESO SOL-GEL

1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

1.3.2 TÉCNICAS DE CORRIENTE DIRECTA

1.3.2.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN

1.3.2.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN (NO ELECTROQUÍMICAS)

1.4.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

1.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

1.4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRÓN DE RAYOS X

1.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

1.5 TÉCNICAS DE PRUEBAS DE INTEGRIDAD DE PELÍCULA

1.5.1 ADHERENCIA MECÁNICA

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 2.1 PREPARACIÓN DE SUPERFICIE
- 2.2 APLICACIÓN DE LA PELÍCULA POR EL MÉTODO DE SOL-GEL
- 2.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS
- 2.4 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE
- 2.5 PRUEBAS DE ADHERENCIA

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA
 - 3.1.1 SILANOS
 - 3.1.2 ZIRCONIA
- 3.2 POLARIZACIÓN LINEAL
 - 3.2.1 SILANOS
 - 3.2.2 ZIRCONIA
- 3.3 IMÁGENES DE LAS PLACAS DE SOL-GEL
 - 3.3.1 SILANOS
 - 3.3.2 ZIRCONIA
- 3.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA
 - 3.4.1 SILANOS
 - 3.4.2 ZIRCONIA
- 3.5 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO
 - 3.5.1 SILANOS
 - 3.5.2 ZIRCONIA
- 3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRÓN DE RAYOS X
 - 3.6.1 SILANOS
 - 3.6.2 ZIRCONIA
- 3.7 ADHERENCIA
 - 3.7.1 SILANOS
 - 3.7.2 ZIRCONIA
 - 3.7.3 COMPARACION DE RESULTADOS "PULL OFF"

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

CAPITULO 5. BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE 1. LISTA DE FIGURAS

APÉNDICE 2. LISTA DE TABLAS



Existen dos principales características que debe cumplir un recubrimiento orgánico: la protección contra la corrosión y la adhesión entre sustrato-recubrimiento. Con el objetivo de mejorar ambas propiedades son utilizados los pretratamientos químicos. En este trabajo se utilizó una alternativa para el depósito de películas delgadas (tanto de sílica como de zirconia) que es el proceso de sol-gel, dicha película es depositada en un sustrato de aluminio por la técnica de “dip coating”, una de las más utilizadas por las ventajas que ofrece, (posibilidad de recubrir grandes superficies, simplicidad de equipo, coste reducido, etc.). Además, la técnica de sol-gel presenta la posibilidad de introducir inhibidores en la capa de óxido, en donde recientemente se ha demostrado que la adición de sales de tierras raras en los recubrimientos de sol-gel puede mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio. En este caso se utilizó un inhibidor de corrosión (CeCl_3) para mejorar las propiedades anticorrosivas del sustrato de aluminio sin que disminuya la adhesión a recubrimientos orgánicos.

Para este estudio, el sustrato consistió en placas de aluminio que fueron sumergidas en una solución que contiene: tetra-orto-silicato (TEOS) como fuente de silano y otras placas en una solución de tetra-n-propoxi-zirconio para elaborar las películas de zirconia. Se agregó a cada una de las soluciones: agua, etanol y solución ácida en diferentes proporciones molares con el objetivo de hidrolizar la solución orgánica. Posteriormente las soluciones se someten a agitación antes de recubrir sobre el sustrato de aluminio. Se elaboraron otras dos soluciones con diferentes concentraciones del inhibidor de corrosión (CeCl_3 , 0.1 y 0.5 % en volumen de la solución total), tanto para los silanos como la zirconia.

Con el sustrato recubierto, se hicieron pruebas electroquímicas para monitorear el comportamiento anticorrosivo de las muestras, dichas pruebas son Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y una técnica de corriente directa la cual fue resistencia a la polarización, las muestras fueron sumergidas en una solución de 3% de NaCl a condiciones ambientales durante 3 días.

Los aspectos estructurales de la película de sol-gel fueron estudiados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Los aspectos morfológicos de las películas de sol-gel se estudio por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). La caracterización química de las películas de conversión fue obtenida mediante Difracción de rayos X y Espectroscopía de Fotoelectrón de rayos X. En todos los casos el análisis se realizó directamente sobre la película de sol-gel obtenida.

La prueba de adherencia utilizada para las películas de sol-gel fue el ensayo mecánico “Pull Off”. El cual consiste en determinar la fuerza de adherencia entre la película y el sustrato (aluminio) que pudieran proporcionar los recubrimientos elaborados por la técnica sol-gel. La medición de dicha adherencia mecánica se hizo en base a la norma ASTM D-4541.





La preparación superficial juega un papel muy importante en el enlace del silano y la zirconia con el sustrato de aluminio por lo cual se tuvo mucho cuidado en el manejo de las placas. De acuerdo a las pruebas electroquímicas los recubrimientos de silanos mostraron un aumento en las propiedades corrosivas de la aleación de aluminio, aunque dicho aumento no fue tan marcado como se hubiera esperado. El análisis de SEM muestra la existencia de defectos y porosidades en la superficie del sustrato metálico lo que indica el motivo por el cual la protección anticorrosiva no fue tan alta. Al utilizar la sal de cerio con 0.1 % Vol se observa un aumento considerable en la resistencia comparado con la probeta testigo, debido a que al disminuir la cantidad de cerio hace que se distribuya por la matriz de sol gel de una manera más homogénea, generando una película compacta con menos grietas y porosidades en la superficie.

Por otro lado, el tratamiento de zirconia mejora la resistencia tanto a la corrosión general como localizada, debido a la formación de óxidos protectores que actúan como barrera a la difusión del oxígeno y los cloruros en la superficie del metal. En este caso la presencia de un inhibidor de corrosión en la matriz de zirconia provoca que aumente hasta en un orden de magnitud la resistencia del material observado tanto en las pruebas de EIS y de Rp.

Los resultados de AFM y las pruebas de inmersión muestran que la adición de 0.1 % de cerio en la solución de zirconia constatan esta mejora. Los valores de resistencia a la polarización para el recubrimiento de sol-gel dopado con 0.5 % de Cerio fue mayor que el de la película no dopada (algo que fue confirmado con las imágenes de AFM y las pruebas de Resistencia a la polarización), aunque después de cierto tiempo se empezaron a observar picaduras de corrosión bajo la película de sol-gel debido a la heterogeneidad de la capa.

El papel del cerio contenido en la matriz de sol-gel es muy importante, ya que una parte del cerio es liberado cuando entra en contacto con el electrolito y proporciona la inhibición en los sitios donde empieza la degradación del recubrimiento de sol-gel y la otra parte del cerio ya había reaccionado en la etapa de curado de la película, dando al aluminio una mayor protección anticorrosiva.





Exist two main characteristics necessary to comply an organic coating, which are corrosion protection and adhesion. With the objective of improve both properties are used chemical pretreatments. In this work an alternative to deposit thin films was used (such as zirconia silica) which is the sol-gel process, this film is deposited on an aluminum substrate by the "dip coating" technique, one of the most used by the advantages offered (possibility to coat large surfaces, equipment simplicity, low cost, etc..). Also, the sol-gel technique presents the possibility of introducing inhibitors into the oxide layer, where it has recently been demonstrated that the addition of rare earth salts in the sol-gel coatings can improve the corrosion resistance of alloys aluminum. In this case a corrosion inhibitor was used (CeCl_3) to improve the anticorrosive properties of the aluminum substrate without reducing adhesion to organic coatings.

For this study, the substrate consisted of aluminum plates were immersed in a solution containing: tetraethyl-ortho-silicate (TEOS) as silane source and tetra-propoxy-zirconium to produce zirconia films. Was added to each of the solutions: distilled water, ethanol and acid solution at different molar ratios in order to hydrolyze the organic solution. Subsequently the solutions were subjected to agitation before recovering on the aluminum substrate. Other two solutions with different concentrations of corrosion inhibitor were prepared (CeCl_3 , 0.1 and 0.5% in volume of the total solution) for both silanes and zirconia.

With the coated substrate, electrochemical tests were performed to monitor the corrosion behavior of these test samples are Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and a technique of direct current (resistance polarization) during immersion in a solution of 3% NaCl to environmental conditions during 3 days.

Structural aspects of sol-gel film were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM). The morphological aspects of sol-gel films were studied using Atomic Force Microscopy (AFM). The chemical characterization of the films was obtained by X-ray diffraction spectroscopy, x-ray photoelectron. In all cases the analysis is performed directly on the sol-gel film obtained.

The adhesion test used to the sol-gel films pretreatment was mechanical testing "Pull Off". Which consists in determining the adhesion strength between the film and the substrate (aluminum) that could provide the coatings prepared by the sol-gel technique, measurement of the mechanical bond was based on ASTM D-4541. The surface preparation plays a very important role in the binding of silane and zirconia with aluminum substrate.

According to electrochemical tests, the silane coatings showed an increase in the corrosive properties of aluminum alloy, although this increase was not as marked as would be expected. The SEM analysis shows the presence of porosities and defects in the surface of the metal substrate which indicates the reason for the corrosion protection was not as high. When using





cerium salt with 0.1% volume is observed a significant increase in the resistance compared with the probe control, because by reducing the amount of cerium to be distributed for the sol gel matrix in a more homogeneous generating compact film with less cracks and porosity on the surface.

Moreover, zirconia treatment improves resistance to both general and localized corrosion, due to the formation of protective oxides which act as a barrier to the diffusion of oxygen and chlorides in the metal surface. In this case the presence of a corrosion inhibitor into the matrix of zirconia causes increase by an order of magnitude the resistance of the material observed in both tests R_p and EIS.

AFM results and immersion tests show that addition of 0.1% of cerium in the zirconia solution there an improvement. The values of resistance polarization for the sol-gel coating doped with Cerium 0.5% was higher that of the undoped film (which was confirmed by AFM images and evidence of resistance to polarization), although after certain time they were begun to observe corrosion pits under the sol-gel film due to the heterogeneity of the layer.

The role of the cerium content in the sol-gel matrix is very important, since a part of the cerium is released when in contact with the electrolyte and provides inhibition at sites where degradation sol-gel coating initiated and the other part of cerium had already reacted in the curing step of the film, giving more corrosion protection to aluminum.





Los sustratos metálicos pueden ser pre-tratados antes de la aplicación de una pintura orgánica con el objetivo de mejorar la adhesión entre el polímero y el metal y dar una adicional protección de la corrosión por más tiempo. Hasta ahora, el pre-tratamiento más usado es el recubrimiento de conversión de cromato, el cual proporciona buenas propiedades de adhesión asociadas a sus buenas propiedades de barrera. Por si fuera poco los recubrimientos de conversión de cromatos exhiben la habilidad de “auto-sanado”.

Sin embargo, los compuestos de cromatos son fuertemente cancerígenos debido a su alto potencial para oxidar las moléculas orgánicas. Para evitar este problema se están buscando desarrollar en la última década pretratamientos que sean medioambientalmente amigables.

Por otro lado, existen diferentes técnicas para obtener películas delgadas (depositación física de vapor, salpicado, evaporación por difusión de electrón, sol-gel, etc.), entre ellas la ruta sol-gel ofrece ciertas ventajas tales como la simplicidad y bajo costo, capacidad para recubrir grandes áreas superficiales, bajas temperaturas de procesado, alta calidad óptica de la película, etc. En suma, este método es conveniente para obtener casi cualquier recubrimiento de óxido simple o de multicomponentes (zirconia, silanos, titania, alúmina, etc.) en sustratos como aleaciones de aluminio y acero galvanizado.

Los recubrimientos obtenidos por la técnica de sol-gel pueden remplazar los recubrimientos de conversión de cromatos, dado que este pretratamiento de sol-gel puede proporcionar buena adhesión y propiedades de barrera protectora. La técnica de sol-gel es ampliamente usado para la producción de materiales cerámicos, iniciando del precursor metal-orgánico o sales solubles del metal. Además esta técnica es empleada para la depositación de mezcla de óxidos metálicos y compuesto orgánico-óxido metálico.

El principio básico de los procesos de sol-gel es formar una solución de los elementos del compuesto deseado en un solvente orgánico, polimerizando la solución para formar un gel, dicho gel es secado para posteriormente someterlo a un tratamiento térmico con el objetivo de desplazar los componentes orgánicos y finalmente formar un óxido inorgánico. Esta película de óxido puede ser depositado en un sustrato a una temperatura más baja que los métodos cerámicos tradicionales. Tales óxidos pueden proporcionar protección contra la corrosión al crear una barrera inerte entre la superficie del metal y su medio.

Un efectivo pre-tratamiento podría ser el recubrimiento sol-gel basado en sílica. El cual combina flexibilidad y buena compatibilidad con los sistemas de pinturas debido a los remanentes de componentes orgánicos y buenas propiedades mecánicas de adhesión al sustrato metálico dado por los componentes inorgánicos. A pesar de las buenas propiedades de barrera pueden aparecer varias grietas y poros en la película, originando sitios para el comienzo de los procesos de corrosión.





Se han estudiado los efectos del recubrimiento de conversión del silicato preparado por un método convencional en el comportamiento contra la corrosión para aleaciones de aluminio en NaCl, se encontró que los recubrimientos de conversión de silicatos mejoran la resistencia a la corrosión debido a la formación de un óxido metálico que actúa como una barrera a la difusión del oxígeno hacia el sustrato del metal. Además, el silicato juega un papel muy importante en el proceso de reparación de picaduras por la formación de un delgado óxido de silicio para bloquear las picaduras. Sin embargo, la superficie revela algunas microgrietas.⁽³³⁾

Otro tratamiento de relevancia es la zirconia que se basa en una delgada capa que tiene promisorias aplicaciones en óptica y especialmente propiedades de barrera. Por ejemplo, este recubrimiento puede ser usado para proporcionar propiedades ópticas en vidrios (antirreflexión, reflexión selectiva, fotocromismo, etc.) para prevenir la corrosión química y la de oxidación en metales, e incluso puede tener una aplicación funcional como en sensores de oxígeno o capas pulidas de dispositivos microelectrónicos. Todas estas aplicaciones están basadas en las interesantes combinaciones de propiedades físicas, químicas y mecánicas exhibidas por estos cerámicos. En particular estas propiedades de la película delgada dependen de la porosidad y espesor, por lo que, se debe dar más control a ambas características durante el proceso de densificación a un valor crítico de preparación del recubrimiento. Consecuentemente, es muy importante hacer mediciones exactas de porosidad y espesor de película para seleccionar la estrategia de fabricación óptima.⁽⁴²⁾

Debido a esto, los recubrimientos pueden no ofrecer una protección adecuada por un largo tiempo ya que la presencia de micro-poros, grietas y áreas con baja densidad de red se convierten en zonas que favorecen la difusión de especies agresivas a la interfase del sustrato recubrimiento y son sitios preferenciales de iniciación de la corrosión. Para limitar los procesos de corrosión, pueden ser incorporados inhibidores de corrosión dentro de la película de sol-gel, ésta actúa como un depósito de inhibidores de corrosión que, en un medio agresivo, difunde a través del recubrimiento y se convierte en un activo más contra la corrosión. La combinación de la estabilidad de la red de sol-gel y solubilidad del inhibidor permitirá proporcionar una óptima protección contra la corrosión por un largo tiempo.

En este trabajo los recubrimientos cerámicos propuestos, fueron aplicados sobre muestras de aluminio a temperatura ambiente. En el caso de las sales de cerio dentro de la matriz de la película, fue a dos diferentes concentraciones (0.1 y 0.5 % en volumen de la solución total).

Sean empleado diferentes técnicas para la caracterización del comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio pretratado. Las pruebas electroquímicas como la polarización lineal están siendo empleadas para la caracterización de capas de conversión y recubrimiento híbrido de sol-gel. La medición de la impedancia electroquímica nos da la evolución de la degradación del material con respecto al tiempo, así como, el comportamiento dinámico de





auto-sanado. Prueba de EIS está siendo extensamente empleada para el estudio del comportamiento contra la corrosión de recubrimientos de conversión de cromatos y para películas híbridas de sol-gel, todo esto en una solución de NaCl % como electrolito.

La morfología de las superficie y la composición química de la película de sol-gel fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y por Espectroscopía de Fotelectrón de Rayos X (XPS), además de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para estudiar la superficie de la película.

Para determinar la adherencia en la intercara tratamiento de conversión-sustrato se realizaron ensayos mecánicos, que en este caso fue la prueba de “Pull-Off” bajo la norma ASTM D-4541-95.





OBJETIVO GENERAL

Se propone introducir en la matriz de sol-gel un inhibidor medioambientalmente amigable alternativo que sea libre de cromo hexavalente y evaluar su comportamiento electroquímico en dos matrices distintas (Silanos y Zirconia) sobre un sustrato de aluminio, para poder determinar las propiedades anticorrosivas que puedan generar esta alternativa, así como el efecto de la adherencia en la interface metálica-óxido metálico

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Determinar las condiciones experimentales óptimas (tratamiento de superficie, relación molar de compuestos, tiempo de inmersión, tiempo de curado, tiempo de tratamiento térmico y cantidad de inhibidor, etc.) para poder depositar sobre el sustrato metálico
- 2) Determinar si las sales contenidas en la matriz cerámica muestran un comportamiento de "auto-sanado" muy característico el los recubrimientos que contiene cromo hexavalente.





HIPÓTESIS

Las películas de recubrimientos cerámicos dopadas con sales de cerio que son ecológicamente aceptables propuestos en este trabajo, evitara la corrosión del sustrato metálico de aluminio y además promoverá de manera eficiente la adherencia de la interfase metal-óxido metálico, incrementando el tiempo de vida útil del material.

HIPÓTESIS PARTICULAR

- 1) Las sales de cerio se incrustan en la matriz híbrida (orgánico-inorgánica) y al estar expuesta a un medio agresivo se empieza a "liberar" el compuesto de cerio disolviéndose de una manera lenta y así retarda por mas tiempo el proceso de corrosión sobre el sustrato metálico





1.1 GENERALIDADES

1.1.1 CORROSIÓN

La corrosión está definida como la destrucción o deterioración de un material debido a su reacción con el ambiente, provocando con esto la pérdida de propiedades del material.

La corrosión de un metal se lleva a cabo de manera espontánea (cede energía) y provoca que el metal retorne a su estado combinado. Por estas razones algunos autores mencionan que la corrosión es el proceso metalúrgico extractivo en sentido inverso⁽¹⁾.

1.1.1.1 Corrosión electroquímica

Cuando la corrosión se desarrolla en un medio acuoso, se le considera de naturaleza electroquímica, ya que involucra tanto un cambio de materia como un cambio de carga eléctrica. Como todo proceso electroquímico, la corrosión requiere de condiciones mínimas para que pueda llevarse a cabo.

- 1.- Conductor, el cual transportará corriente eléctrica, mediante el movimiento de electrones (conductor metálico).
- 2.- Un electrolito o conductor iónico, el cual transportará corriente eléctrica mediante el movimiento de los iones.
- 3.- Una zona anódica, la cual sufrirá la corrosión, y por consiguiente, producirá electrones.
- 4.- Una zona catódica, la cual consumirá los electrones producidos.
- 5.- Una fuerza impulsora o diferencia de potencial.

La falta de alguno de estos componentes impedirá que la corrosión se desarrolle. La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ser representada por el ataque que sufre el hierro (Fe) inmerso en un medio ácido, figura 1.1.

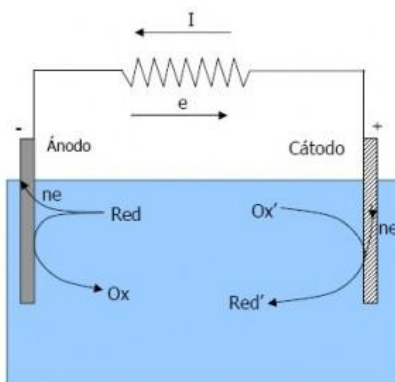


Figura 1.1. Celda electroquímica.

Es importante mencionar que los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión, se conocen como electrodos que son conductores eléctricos, usualmente metales. En el electrodo anódico se lleva a cabo la corrosión, mientras que en el electrodo catódico, se lleva a cabo la reducción de las especies iónicas en solución.





En términos de consumo y producción de electrones, en un proceso de corrosión metálica, la velocidad de reacción de oxidación es igual a la velocidad de reacción de reducción.

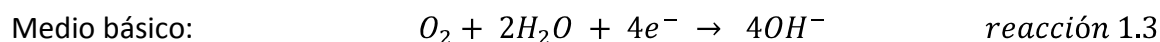
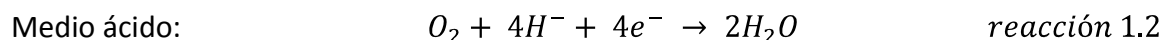
Siendo “M” la representación de un metal, las reacciones de oxidación y reducción en corrosión, pueden ser expresadas en forma general como:

Reacción anódica

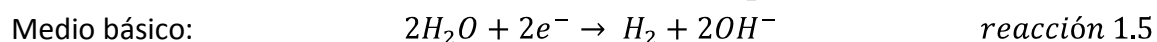
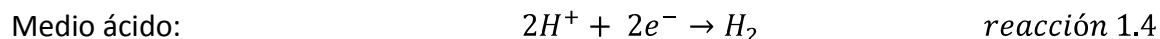


Reacción catódica

Aireada:



Desaerada:



1.1.1.2 Termodinámica de la Corrosión

Ahora bien, si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, se tendrá la necesidad de estudiar en primer lugar cuales serían los cambios energéticos asociados con la reacción. Esto es, ver la magnitud de la energía que el metal poseía inicialmente antes de corroerse y luego ver la energía que poseen al final los productos de esa corrosión. Esto es precisamente a lo que se dedica la termodinámica de la corrosión. La termodinámica puede indicar una posibilidad de reacción, pero jamás dirá nada acerca de la velocidad con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible. Esto se decide por otros factores ajenos a la termodinámica, factores propios de lo que se conoce como cinética.

La energía presente en el sistema se conoce como energía libre de Gibbs (ΔG) de la que se derivan tres casos generales:

Cuando el valor de la energía es menor que cero, se dice que el proceso (corrosión en este caso) se llevará a cabo de manera espontánea ($\Delta G < 0$).

Cuando el valor de la energía es mayor que cero, se dice que el proceso no se llevará a cabo. ($\Delta G > 0$).

Si el valor de la energía es cero se dice que el sistema está en equilibrio. ($\Delta G = 0$).





1.1.1.3. Cinética electroquímica

Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer se necesita incluir factores cinéticos. A fin de cuentas, lo que se buscará de la cinética es que proporcione qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando éste sistema se encuentre desplazado de una situación de equilibrio. Para entender los procesos de cinética de corrosión se debe estudiar los procesos por completo no sólo la oxidación, ya que para que exista una oxidación debe haber una reacción de reducción en el sistema.

Usualmente cuando se estudia la corrosión uno no se conforma sólo con las condiciones de estabilidad termodinámica, más bien, con la velocidad de ataque y cómo puede ser alterado el metal en condiciones básicamente inestables. Esto sucede ya que es muy limitado el número de sistemas que tienen absoluta estabilidad termodinámica, por una cuestión práctica es necesario aceptar algunas velocidades de corrosión para control o para disminuir la velocidad de ataque. Así, la estabilidad cinética es siempre relativa y sujeta a interrupción sí el control no es mantenido. Se puede lograr el control de la velocidad de degradación, por ejemplo, por el uso de protección catódica o anódica, el uso de inhibidores, el mantenimiento de películas superficiales protectoras o alterando la composición de una solución agresiva. Todas estas técnicas son usadas para extender la vida de estructuras metálicas.

La cinética de las reacciones de corrosión está relacionada en su mayoría con la cinética de reacción electroquímica que ocurre durante el proceso de corrosión. Estudios recientes sobre la cinética en el electrodo pueden ser aplicados para explicar procesos corrosivos, en donde ocurren varias reacciones simultáneas que originan un proceso muy complejo.

Para ayudar en la identificación de mecanismos y estequiometría en un sistema específico, se puede obtener de la literatura muchas reacciones individuales del electrodo.⁽²⁻⁵⁾

1.1.2 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

1.1.2.1 Preparación de superficie

La preparación propia de superficies es históricamente un desarrollo reciente. El “sandblasting” o en México llamado “sandblasteo” no fue practicado hasta finales de 1930 y, hasta entonces, no fue del interés general, hasta que en la armada de los Estados Unidos, durante la segunda guerra mundial, determinaron que podían mantener sus barcos mucho más tiempo si proyectaban con chorros de arena la superficie y después aplicar el recubrimiento sobre un metal completamente limpio. Antes de esto la preparación de superficies de casi cualquier sustrato consistió de mellado y fragmentado de herramientas manuales. Esta era un proceso tedioso y costoso en el cual había poco interés. Los adelantos de los métodos de preparación de superficie son paralelos al desarrollo de recubrimientos protectores de alto rendimiento. Primero fueron los vinilos, los cuales, para obtener un óptimo comportamiento, necesitan una





superficie completamente limpia. Esto era cierto tanto para acero como para otro tipo de metales como el aluminio. Después aparecieron los epóxidos, poliuretanos, etc. Sin embargo, en las últimas décadas la preparación de superficie ha tomado una gran importancia, de hecho uno de los estudios originales del efecto de la preparación de superficie sobre los recubrimientos fue hecho por J. C. Hudson de la Asociación Británica de Investigación del Hierro y el Acero⁽⁶⁾. Muchos de los estudios fueron anteriormente conducidos para el desarrollo de recubrimientos altamente resistentes a la corrosión. Los resultados de sus pruebas indicaron claramente los beneficios de una superficie limpia o bien preparada. De acuerdo a estos resultados, el “pickling” o la limpieza mecánica por proyección de chorro de arena (sandbasting) alargan substancialmente la vida de las superficies que son recubiertas y que en un principio eran aceros oxidados, en mal estado o nuevos (con grasa). Cuando se prepara una superficie de metal que tienes óxidos muy profundos el cepillado con alambre en un metal puede ser insuficiente, ya que al momento de aplicar casi cualquier recubrimiento carecería de adherencia⁽⁷⁻⁸⁾.

Efectivamente una fuerte adherencia es la llave para el buen desempeño de un recubrimiento y aumenta su tiempo de vida. Si la adherencia es débil, el recubrimiento (o pretratamiento) fallará gradualmente ya sea por ampollamiento, corrosión bajo la película, o por alguna especie de escamamiento. Con una fuerte adherencia, el recubrimiento o pretratamiento puede soportar la mayoría de los requerimientos de resistencia ambiental que de lo contrario afectaría su integridad. Esto incluye resistencia a la abrasión, impacto, flexión, hidratación, transmisión de vapor por hidratación, humedad, condiciones salinas, resistencia a los químicos corrosivos, microorganismos y todas las condiciones ambientales que afectan la vida de una película. Un recubrimiento con fuerte adherencia tendrá una vida más larga y una mayor resistencia a la corrosión que la que tiene la adherencia superficial y es afectada por todas las condiciones atmosféricas arriba mencionadas.

Por lo tanto, el primer objetivo de la preparación de superficie es promover la máxima adhesión al recubrimiento. Sin embargo el mecanismo real de la preparación de superficie tiene un doble propósito. El primer propósito es remover algún material extraño de la superficie del sustrato, como eliminar costras unidas químicamente, películas de óxido y algunos otros productos similares que cubren sitios activos sobre la superficie del metal, la remoción de tales materiales expone dichos sitios activos, tanto que los “primers” pueden tener contacto con ellos y desarrollar la máxima adherencia posible⁽⁹⁾.

El segundo propósito de la preparación de superficie es incrementar el área de la superficie, incrementando la rugosidad y los patrones de anclaje (perfil de anclaje) de la superficie. Por supuesto que el área de la superficie real expuesta se ve incrementada ampliamente, aumentando de esta manera la superficie efectiva y los sitios activos sobre la superficie del





metal expuesto, promoviendo la adherencia polar y química del recubrimiento hacia la superficie metálica. Esto es extremadamente importante, dado que incrementa la oportunidad tanto para la unión de valencias primaria y secundaria con el sistema de recubrimiento, lo cual es la clave para mejorar la adherencia de cualquier película.

La naturaleza física y química de la superficie metálica tiene un importante efecto sobre la calidad del recubrimiento ya sea metálico, orgánico e inorgánico.

La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, polvo y otros minerales extraños también afectan la adherencia, continuidad y en general la durabilidad de los recubrimientos. Se puede decir entonces que para producir un recubrimiento de alta calidad es de suma importancia la preparación de superficie del metal base.

La figura 1.2 indica como las áreas de una molécula del recubrimiento son atraídas y se sujetan a los sitios activos correspondientes sobre la superficie del metal limpio por medio de enlaces polares. En este caso, el sustrato tiene una preparación de superficie por abrasivos, creando picos y valles relativamente altos, los cuales no sólo incrementan el área de la superficie, también incrementa el número de sitios de unión que se vuelven efectivos. Esto no sólo mejora la adherencia mecánica de la película, además mejora considerablemente la adherencia química o polar. Por lo tanto, es de suma importancia dentro de la tecnología de películas protectoras, la limpieza y preparación de la superficie metálica en donde se aplicará el recubrimiento.⁽¹⁰⁻¹²⁾

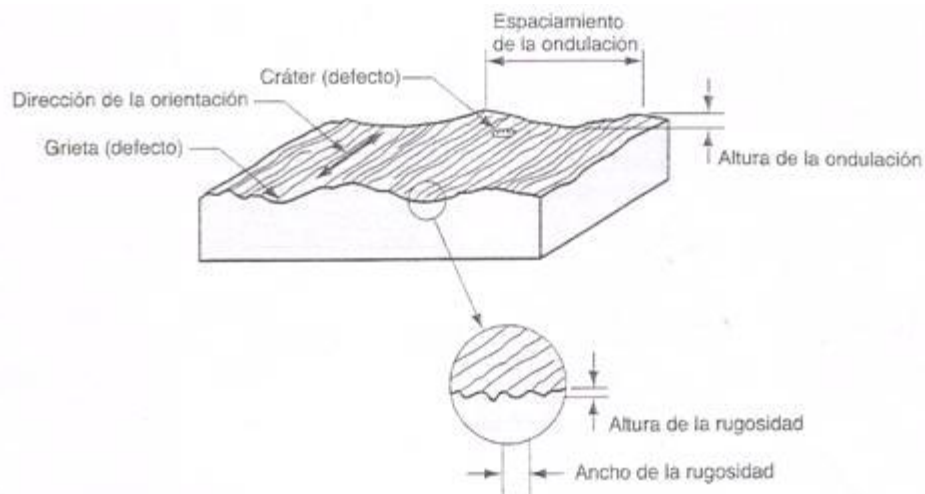


Figura 1.2. Preparación de superficie⁽¹⁰⁾.





1.1.2.2 Tratamientos de Conversión Química

Dentro de las tecnologías de la protección anticorrosivas más tradicionales se puede localizar el electrodeposición, la deposición química, por inmersión térmica, el plaquado mecánico, los tratamientos de conversión química e incluso el pintado (dependiendo del espesor), por lo que se puede decir que, la modificación superficial puede definirse como la alteración de la composición superficial mediante la acción de sustancias químicas.

Los tratamientos de conversión química se basan en poner en contacto el sustrato o metal con el agente químico (baño de conversión), para formar una capa delgada de productos de corrosión, difícilmente soluble, sobre la superficie del metal a proteger contra la corrosión. La composición química de los baños se forman generalmente por distintas sales que ya han mostrado las bondades como inhibidores, tal es el caso de las sales de cerio o de cromo, por lo tanto es necesario conocer el tema de los inhibidores para comprender aún más el principio de los tratamientos de conversión química.

Los tratamientos de conversión han sido uno de los métodos de preparación de superficies más usados debido a sus resultados en protección anticorrosiva y mejoramiento de la adherencia. El hablar de conversión química implica una modificación de la superficie metálica, en la cual se favorece la formación de una película de los productos de corrosión (no siempre) dando una barrera de aislamiento de baja solubilidad en su medio ambiente. Además pueden ser considerados como recubrimientos o como preparación de superficie, dependiendo de la función que desempeñe. Es decir, en los tratamientos de conversión que son aplicados como acabado final y que sólo son sellados mediante una laca o un aceite, se les puede considerar como recubrimientos y su principal función será la de proporcionar una protección anticorrosiva extra, mediante la formación de una película de conversión (óxido o hidróxidos), habitualmente con grandes espesores, mientras que los tratamientos que son aplicados para formar una película de conversión que funcione como un perfil de anclaje (alta rugosidad homogénea), tiende a ser más una preparación de superficie, normalmente se busca una combinación de estas dos propiedades sin afectar la una a la otra.

Las operaciones de los tratamientos de superficie por conversión química son típicamente procesos en lote donde las piezas de metal se sumergen y luego se remueven de baños que contienen varios reactivos. Los reactivos han sido especialmente formulados para lograr el acondicionamiento de la superficie que se requiere. Las piezas pueden ser montadas en aparatos que las sostiene o en barriles que rotan en el baño de conversión.

La mayoría de los procesos de tratamiento de las superficies por conversión química consiste en tres pasos: el primero es de limpieza y preparación de superficie, en algunos casos esto implica una activación de dicha superficie. El segundo paso es la modificación de la superficie, lo cual





implica algún cambio en las propiedades de la misma (formación de la película de conversión). El paso final es el enjuague de la pieza tratada, para quitar los residuos contenidos en el metal que se generan con estos procesos, con los cual se obtienen películas protectoras ya sea por inmersión, aspersión o aplicación con brocha. Los pretratamientos elaborados por estos métodos son principalmente fosfatos, cromatos y óxidos o combinaciones de estos. En otras palabras, productos de corrosión formados bajo condiciones controladas. Los metales para los cuales el tratamiento de conversión tiene un gran interés comercial es aluminio y sus aleaciones, además del acero y acero galvanizado.⁽¹³⁻¹⁵⁾

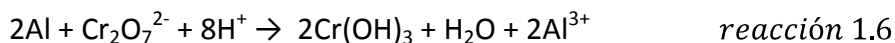
1.1.2.2 Cromatado

Los recubrimientos de cromato han sido utilizados para inhibir la corrosión de aleaciones de aluminio por mucho tiempo. Pero además de sus buenas propiedades anticorrosivas también tiene buena adhesión al sustrato metálico y aumenta la “pintabilidad” en los recubrimientos de conversión de cromato (CCC, por sus siglas en inglés), los cuales son aplicados al sumergir la aleación de aluminio en una solución ácida de cromato con fluoruro. Esta película de cromato contiene cromo (III) y cromo (VI) los cuales son responsables del excelente desempeño contra la corrosión. El proceso de cromatado incluye los siguientes pasos:

- 1) La superficie es desengrasada (con solución ácida o básica) y limpiada
- 2) El recubrimiento es aplicado o por inmersión o por atomización
- 3) Enjuagado con agua
- 4) Secado en aire

De estos cuatro pasos el tiempo de inmersión es el paso decisivo en el recubrimiento de conversión, el enjuague debe ser hecho en un sistema cerrado cambiando el agua desionizada de manera constante con el objetivo de minimizar el contenido de cromo que proviene del proceso y además debe ser lo más rápido posible y a temperaturas no tan altas, esto para evitar la lixiviación del cromo o degradar las propiedades protectoras del recubrimiento. Existen varios sistemas de cromatado pero son dos los más utilizados, cromatado amarillo y cromatado verde. Como los nombres del proceso lo sugieren, difieren entre ellos de la apariencia de color, además el cromatado verde también es llamado fosfocromatado por la presencia de fosfatos dentro de la formulación. Toda esta diversidad de cromatados está disponible de manera comercial, aunque el más utilizado industrialmente es el Alodine 1200S. La solución de Alodine está principalmente compuesta por iones de dicromato, aunque la formulación también puede contener cromato de potasio además del ácido crómico que ayuda a formar los recubrimientos CCC. Este proceso involucra la desestabilización de la película de óxido pasivo por el fluoruro seguido de la reducción del cromato por la exposición con el aluminio.





La exposición del metal en la solución que contiene cromato resulta en la reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente, el cual es retenido en el recubrimiento de conversión. En resumen el mecanismo de conversión del cromato al aluminio es que el cromato es muy soluble cuando está como cromo (VI), por el contrario el cromo (III) es insoluble y crea una película extremadamente protectora de óxido/hidróxido. La formación de la película insoluble de cromo trivalente detiene la corrosión localizada en aleaciones de aluminio.

1.1.2.2.1 Efecto “Self-healing”

Los recubrimientos de conversión de cromato en adición de sus excelentes propiedades de corrosión, adhesión y pintabilidad, es conocido por su habilidad de “self-healing” (autoreparado) cuando es dañado por acción química o mecánica, evitando que el daño sea tan severo. Este comportamiento fue observado por varios investigadores cuando el recubrimiento fue sometido a un medio acuoso. El “autoreparado” o protección activa involucra liberar iones de cromato soluble desde el recubrimiento, transportados por la solución y subsecuentemente llegando al sitio del daño (conocido como picadura). Esta protección activa contra la corrosión es adicional a la protección de barrera o pasiva la cual es una película densa de óxido/hidróxido en la superficie del metal. Esta propiedad permite a la estructura resistir por un mayor tiempo a los daños químicos o mecánicos sufridos en el recubrimiento durante su uso, sin que exista un mantenimiento.

De acuerdo a los investigadores de la universidad estatal de Ohio⁽¹⁷⁾ se tiene la teoría que existe una lixiviación de los iones de cromo que provoca la reparación dinámica por la interacción con los defectos o picaduras en el recubrimiento. Como base de la experimentación de Buchheit et.al.⁽¹⁸⁾, el cual fue capaz de establecer una serie de pautas de la habilidad de autoreparado que debe tener un inhibidor, estas son:

- 1) El recubrimiento debe contener un depósito de componentes de inhibición el cual puede ser liberado cuando se necesita.
- 2) El inhibidor debe ser soluble en agua y ser liberado en la solución del medio.
- 3) El inhibidor lixiviado debe ser capaz de difundir a la superficie del recubrimiento y ser transportado a través de la solución.
- 4) El inhibidor transportado debe actuar en áreas dañadas o expuestas e inhibir la corrosión.

Dadas estas características que tienen los recubrimientos de conversión de cromato (CCC) es el motivo por el cual estos pretratamientos han sido los procesos de superficie más ampliamente usados en la industria aeronáutica.





1.1.2.2 Ventajas del cromatado

- 1) Las películas de cromato proporcionan una excelente protección anticorrosiva del sustrato metálico (por ejemplo, 336 horas en la cámara de niebla salina sin picaduras visibles)⁽¹⁸⁾.
- 2) Mejora la adhesión entre la pintura y el metal.
- 3) Exhibe una protección a la corrosión activa, efecto de “auto reparado”.
- 4) Tiene una apariencia atractiva, por lo que es usado en la industria de recubrimientos decorativos.
- 5) Los recubrimientos de cromatos son de fácil aplicación y económicamente viables.
- 6) Son tratamientos de superficie completamente base agua, sin disolventes orgánicos.

1.1.2.3 Desventajas de los recubrimientos CCC

La mayor desventaja asociada a los cromatos no tiene que ver con su desempeño o propiedades, sino por sus efectos tóxicos y cancerígenos. Los cromatos y compuestos que contienen cromo han sido limitados desde 1982 por la agencia de protección al medio ambiente a través de varios acuerdos. En Europa, por ejemplo, fue publicado un comunicado por la Administración Medioambiental para erradicar el uso de cromo a mediados del año 2003, aunque estos acuerdos fueron retrasados hasta el 2007, el motivo fue que se ha intentado sustituir en la última década los cromatos por inhibidores de corrosión ecológicos. La EPA considera que el cromo hexavalente cuyas propiedades lo hacen un excelente inhibidor de corrosión las mismas lo hacen medioambientalmente peligroso. Se cree que el alto poder que tienen los cromatos para oxidar moléculas orgánicas ha provocado la negativa para su uso, ya que el cromo (VI) sufre una reducción y eventualmente dañaría las células del ADN y por lo mismo hace que la exposición de los cromatos por inhalación, ingestión y contacto con la piel puede llevar a las más comunes dolencias o llegar hasta un cáncer de pulmón.

El peso medioambiental del uso de los cromatos tiene grandes afectaciones en la industria aeronáutica debido a su dependencia como pretratamiento en aleaciones de aluminio. Así, se vuelve imperativo que los cromatos puedan ser remplazados por recubrimientos medioambientalmente amigables que ofrezca un desempeño similar a la de los cromatos.⁽¹⁶⁻²¹⁾





1.1.2.3 Fosfatado

Los procesos de fosfatado se emplean para proporcionar recubrimientos protectores a una variedad muy amplia de artículos fabricados con hierro y acero. El zinc también se fosfata en cantidades comercialmente importantes, y en menor grado, se aplica a las aleaciones de aluminio, cadmio y estaño. En la mayor parte de las aplicaciones estos recubrimientos de fosfato no constituyen por sí solos una protección adecuada, pero si proporcionan una base excelente para la aplicación de pinturas, esmaltes, lacas o parafinas. Por consiguiente, aquellas superficies que se van a recubrir con aceite o parafina se les aplica, primero, una capa de fosfato gruesa. Entre los artículos tratados de esta manera figuran los tornillos y las tuercas. El recubrimiento relativamente pesado y absorbente de fosfato retiene el aceite durante plazos grandes de tiempo, evitando la penetración de la humedad y proporcionando un cierto grado de lubricación. Las superficies que se van a pintar se someten a un tratamiento rápido, durante el cual se deposita una capa delgada de fosfato que tiene por objeto fijar la película de pintura y evitar la corrosión. El fosfatado tiene las ventajas de que el proceso sólo necesita instalaciones relativamente sencillas y baratas. Es más, la formación del recubrimiento depende únicamente del contacto que la pieza establece con el baño, y por consiguiente, los materiales con diseños complejos no generaran un problema especial. El desarrollo de soluciones rápidas, con tiempos de tratamiento de unos minutos (y a veces menos), permite que estos recubrimientos se apliquen por proyección, técnica que tiene grandes ventajas en el recubrimiento de piezas voluminosas o en el de una instalación ya montada, evitando así, los perjuicios a los que están expuestos los recubrimientos de las piezas aisladas al proceder al montaje en la máquina.

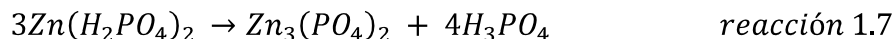
Desde el punto de vista histórico, el fosfatado es una técnica antigua y existen indicios de que los romanos del siglo III antes de nuestra era ya la empleaban en la proyección de ciertos artículos de hierro. A principios del siglo pasado se empezó a tratar las piezas de hierro y acero con una solución en la que el ácido fosfórico y el sulfato ferroso entraban a formar parte en proporciones definidas. Más tarde, Coslett, sustituyó el sulfato ferroso por el de Zinc y comprobó que el carácter del recubrimiento se mejoraba empleando una solución de sulfato de manganeso primario. En este proceso, que con el tiempo se llegó a conocer con el nombre de “parkerización”, el dióxido de manganeso se añadía al baño, creyéndose que era esencial que por lo menos una parte del fosfato forme fosfato férrico. El tiempo que requiere el tratamiento oscilaba entre tres y cuatro horas. Mientras el proceso Coslett, conocido como “Costettización”, se empleaba extensamente en Inglaterra en el fosfatado de las piezas de acero que utilizan las bicicletas (entre otros artículos). Aunque, ni este proceso, ni el original se adaptaba a la necesidad de la industria sobre el acabado de piezas que estaba en creciente expansión.

Aunque la composición detallada de los baños de fosfato está protegida por patentes y las reacciones son algo complejas, pueden emplearse ecuaciones muy sencillas para poner en claro





el proceso de formación de los recubrimientos con ellas obtenidos. Un baño que se emplea habitualmente para el hierro y el acero está constituido por fosfato primario de zinc en solución acuosa de ácido fosfórico, con lo que se llega a la sal terciaria. Esta reacción se fomenta por agitación, empleando una temperatura elevada.



El baño se equilibra de tal modo que la sal terciaria se encuentra cerca del punto de saturación. Cuando se sumerge en un baño como éste, el hierro experimenta el ataque del ácido fosfórico libre, para dar fosfato de hierro primario y secundario, liberando hidrógeno en las zonas catódicas.⁽²²⁻²³⁾

1.1.2.4 Uso de sales de tierras raras como tratamiento de conversión química

Las sales de tierras raras se han propuesto como una alternativa viable para la sustitución de las sales de cromo. Aquellas, al igual que estas últimas, pueden ser utilizadas como inhibidores catódicos, lo que ha sugerido también su uso como tratamiento de conversión en materiales como aluminio, acero y acero inoxidable. En particular, los elementos de tierras raras con resultados más promisorios son las sales de cerio y lantano, para la sustitución de los baños de sales de cromo como tratamiento de conversión, encontrándose buenos resultados en la literatura, sobre todo, aplicado en aleaciones de aluminio. El uso de sales de tierras raras como tratamiento químico de conversión es una de las formas más efectivas de protección anticorrosivas, aunque en menor grado si la comparamos con los baños de sales de cromo, pero menos perjudicial para la salud y el ambiente. La manera en que estos tratamientos pueden ser aplicados es por inmersión o por electrodeposición.

Uno de los primeros investigadores que probó el cerio y el lantano como inhibidores de corrosión fue Hinton⁽²⁴⁾. El propone que el mecanismo de protección consiste en lo siguiente: las reacciones catódicas (reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno) generan un ambiente alcalino (alcalinización local), que provoca la precipitación de óxidos de cerio cerca de estas zonas, favoreciendo la formación de la capa protectora (película de óxido o hidróxido). De acuerdo de esto, el mecanismo de acción de las tierras raras está basado en el bloqueo de las zonas o áreas catódicas del sustrato metálico, reduciendo su velocidad de las reacciones catódicas y por consecuencia la de las zonas anódicas asociadas al proceso de corrosión.

Es muy importante el papel que juega el tipo de anión del compuesto de cerio en el grado de protección que se proporciona al sustrato metálico, siendo de igual importancia la concentración de Ce presente en la solución. En este sentido, fue también Hinton junto con McAdam⁽²⁴⁾ quienes, haciendo un estudio del efecto del anión con sales de cerio, concluyeron que las sales de $CeCl_3$ y las de $Ce(NO_3)_3$ son las que propician menos pérdidas del material en el tratamiento de inhibición.





Arenas y Damborenea⁽²⁵⁾ concluyeron que los depósitos de cerio, que forman una película protectora de color amarillo sobre el sustrato metálico, son debido al $\text{Ce}(\text{OH})_3$, además de que el tiempo de inmersión en las soluciones de CeCl_3 proporcionan una capa con un contenido importante de Ce, pero con una composición variable, estando la película compuesta principalmente de una mezcla de producción de Ce, tales como óxidos o hidróxidos de Ce^{3+} y Ce^{4+} , pero no se encuentra aun la presencia de Ce^{4+} iónico en la superficie de la película formada.

Por otro lado, Arenas, Damborenea y Ferreira y sus colaboradores⁽²⁶⁾ investigaron el efecto del tiempo de tratamiento en la composición química y comportamiento anticorrosivo de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como inhibidor de corrosión en un sustrato metálico, encontrando que la composición de la película y el espesor cambia con el tiempo. El crecimiento de la capa de conversión de cerio fue acompañado por el enriquecimiento de Ce^{4+} y por el desarrollo de defectos, que disminuyen la resistencia a la corrosión de los sustratos de aluminio, pintado y sin pintar. Los mismos autores también reportan que los pretratamientos basados en $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ son ligeramente más efectivos que los de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Davenport y colaboradores⁽²⁷⁾ también investigaron la depositación sobre aleaciones de aluminio y mostraron que el Ce es oxidado de Ce^{3+} a Ce^{4+} , con lo cual se formará CeO_2 con el oxígeno disuelto en los sitios catódicos. Por otro lado, el mecanismo de inhibición sobre Zn pretratado con sales de cerio fue investigado por Aramaki⁽²⁸⁾ quien reportó que la formación de la capa rica en cerio hidratado o hidroxilado se construye por adsorción sobre la superficie hidroxilada de zinc. El proceso conduce a la formación de una estructura de Ce_2O_3 sobre la superficie de Zinc, que suprime las reacciones catódicas.

1.1.2.5 Recubrimientos

Ya mencionado el tratamiento de conversión, existen películas con un mayor espesor las cuales ya son considerados recubrimientos cuyo objetivo es el mismo (poner una barrera entre el medio corrosivo y el material a ser protegido) y es probablemente el método más ampliamente usado de protección de metales y otros sustratos

Un recubrimiento protector es cualquier material que cuando es aplicado a una superficie, resistirá el ambiente de servicio y previene una avería o falla del sustrato. Los recubrimientos protectores pueden ser metálicos, por conversión química, cerámicos y orgánicos. Sin embargo, en los últimos años han aparecido nuevas clases de recubrimientos avanzados con interesantes aplicaciones potenciales.

1.1.2.5.1 Recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos orgánicos pueden ser efectivos en la protección de un metal en ambientes corrosivos, su propósito es aislar el material de los ambientes agresivos. Los recubrimientos orgánicos están basados en polímeros hidrocarbonados. La adherencia al sustrato metálico es





principalmente mecánica con unos pocos enlaces covalentes entre el grupo OH del óxido del metal y los grupos orgánicos activos en el polímero.

Los recubrimientos poliméricos son aplicados a sustratos metálicos para proporcionar una barrera contra las especies corrosivas, sin embargo ellos no son puramente impenetrables. Por otra parte, los defectos o daños en el recubrimiento proporcionan rutas por las cuales las especies corrosivas pueden alcanzar la superficie del metal después de lo cual puede ocurrir corrosión localizada. La introducción de pigmentos y cargas a los recubrimientos poliméricos incrementa la longitud de la ruta de difusión para las especies corrosivas, y disminuye la penetración al recubrimiento. Algunos tipos de arcilla tales como la montmorillonita se han mezclado con resina orgánica para incrementar el efecto barrera hacia las moléculas de agua y oxígeno, de ese modo mejorar el desempeño anticorrosivo del recubrimiento.

Investigaciones en el campo de polímeros han resultado en el desarrollo de muchos recubrimientos orgánicos tales como los epóxicos, poliuretanos entre otros.

Recientemente, han aparecido recubrimientos más sofisticados tales como los de enlace por fusión epóxica, recubrimientos aplicados por plasma, y en general, recubrimientos ambientalmente amigables, cuyas principales propiedades incluyen una disminución significativa de compuestos orgánicos volátiles y metales peligrosos.

Kendig y Scully⁽³⁰⁾ propusieron tres mecanismos para explicar las propiedades anticorrosivas proporcionadas por los recubrimientos orgánicos.

1-. Inhibición anódica. La reacción anódica es retardada por medio de la adición de un pigmento. Recubrimientos ricos en zinc basados en resinas orgánicas e inorgánicas que han sido desarrollados para proteger una variedad de sustratos metálicos.

2-. Inhibición catódica. El recubrimiento actúa como una barrera física evitando el contacto del oxígeno y el agua con el sustrato metálico.

3-. Inhibición óhmica. La alta resistencia eléctrica del recubrimiento impide el flujo de corriente entre el metal y el ambiente.

Los recubrimientos orgánicos generalmente tienen buena resistencia a la conducción iónica y ofrece una barrera a la difusión de especies químicas. Sin embargo, esta barrera no durará para siempre, lo que provoca que no pueda evitar la corrosión sobre periodos vastos de tiempo, pero puede ayudar a disminuir su progreso.⁽²⁹⁻³⁰⁾





1.1.2.5.2 Recubrimientos metálicos

Un recubrimiento metálico es una capa de metal relativamente delgada que recubre a otro material. Estos recubrimientos metálicos se aplican para lograr alguna propiedad superficial deseada que no tiene el metal base. Por lo general, las propiedades del conjunto vendrán determinadas por las del material predominante y el recubrimiento sólo tendrá marcada influencia sobre las propiedades de superficie como son:

- Proporcionar protección contra la corrosión del metal base.
- Aumentar la resistencia al desgaste y reducir la fricción de la superficie.
- Mejorar la conductividad eléctrica.
- Incrementar la resistencia al calor.

Los recubrimientos con metales no ferrosos tienen especial aplicación en la protección de otros metales, especialmente el acero, en algunos medios corrosivos. La combinación de un metal base resistente mecánicamente y un recubrimiento resistente a la corrosión forma un material de gran importancia en la industria.

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversas técnicas entre ellas electrodeposición, chapeado, metalización por proyección, cementación, depósito químico, inmersión caliente, etc.

1.1.2.5.3 Recubrimientos cerámicos

Los cerámicos son en general más resistentes a la corrosión que los metales, tienen buenas propiedades térmicas y eléctricas que los hacen particularmente interesantes como materiales de recubrimiento.

Los recubrimientos cerámicos se depositan sobre metales para mejorar su desempeño en ambientes agresivos y a altas temperaturas. Algunas de las aplicaciones importantes son: mejorar la resistencia contra la corrosión, disminuyen el desgaste, las pérdidas de calor y el reflejo de las radiaciones en sistemas de altas temperaturas, son inertes y tienen buenas propiedades dieléctricas (por ejemplo para empaquetamientos electrónico).

Existen diferentes técnicas para recubrir metales con capas cerámicas, entre las más importantes se encuentran: deposición física en fase vapor (PVD), atomización por plasma, electroforesis y el proceso sol-gel.⁽³¹⁾





1.2 PROCESO SOL-GEL

El proceso sol-gel es una ruta química que involucra la síntesis cerámica (acuosa) de partículas elementales de tamaño de unos pocos micrómetros que pueden llegar hasta nanómetros. Para mencionar la ruta más usada se mide en base al número de publicaciones en la literatura técnica y científica. Comparado con el proceso de polvos cerámicos convencional el sol-gel tiene un gran potencial en el campo de los productos cerámicos con buenas propiedades y con numerosas ventajas sobre materiales convencionales. Esto es, porque utilizando el sol-gel permite un control químico en la preparación de los precursores y su conversión a productos de óxido. Los precursores son muy importantes en el proceso de sol-gel, además de ser económicamente viables a la escala de operación.

El proceso de sol-gel emerge en los años 60's, primero como un requerimiento especializado para combustibles que contenía cerámicos. El contraste que más preocupa en la industria del proceso sol-gel es el costo. Sin embargo, durante los últimos 20 años la demanda de cerámicos de alta pureza, homogeneidad y de propiedades controladas ha permitido renovar el interés en la tecnología de sol-gel. Tradicionalmente, el término sol-gel (solución-gelación) fue aplicado a un proceso que inicialmente era formado por un coloide seguido por la fase gel. Recientemente el término ha sido usado para incluir un proceso en solución involucrando hidrólisis y formación de gel, independientemente de si es formado un coloide en fase intermedia. Hasta el día de hoy la aplicación de la tecnología de sol-gel es de considerable interés para la producción de polvos, monolitos, fibras y recubrimientos, en una gran variedad de aplicaciones.

Un sol es la dispersión de partículas sólidas en una fase líquida donde las partículas son pequeñas cantidades que permanecen suspendidas indefinidamente por movimiento Browniano. Para soluciones acuosas estas partículas tienen un tamaño de alrededor de 1 μm o menos.

Los Sol's pueden ser calificados como liofóbicos si las interacciones son relativamente débiles en la interfase solvente/partícula y liofílicos si esta interacción es relativamente fuerte. Un gel es un sólido conteniendo un componente líquido y una estructura interna de red definida, así ambos, líquido y sólido están en un estado altamente disperso. No todas las soluciones pueden convertirse en gel, hay un importante criterio de formación del gel en el cual existe una interacción muy fuerte en la interfase partícula/solvente para que menos partes del solvente estén enlazados.



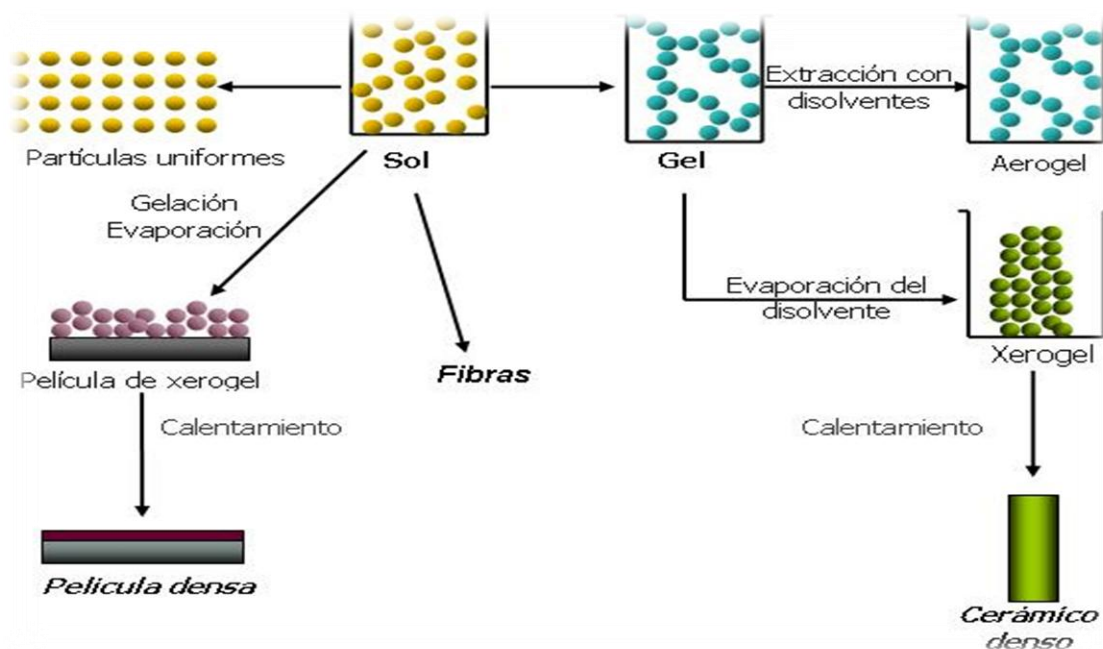


Figura 1.3. Diagrama esquemático del proceso sol-gel³⁶⁾.

Los procesos típicos de sol-gel están representados esquemáticamente en la figura 1.3. El material precursor (una sal orgánica o solución de alcóxido metálico) es procesado químicamente para formar hidruros de óxidos o hidróxidos metálicos. Por ejemplo, la dispersión coloidal (sol) de la hidrosita está preparada por peptización, por lo que se forma el gel por deshidratación o control del pH y el cuerpo resultante es calcinado para formar un producto estable. La técnica está generalmente confinada a aquellas especies hidrolizables metal-ion que producen Sol's acuosas, ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , etc.⁽³²⁻³³⁾

1.2.1 Ventajas del proceso sol-gel

1) Las partículas coloidales compactas tienen una alta energía de superficie, permitiendo una sinterización a temperaturas muy bajas. Una baja temperatura de sinterización no sólo significa bajos costos de energía, sino también, una alta pureza del cerámico gracias a que existe menos contaminación del óxido metálico, ya que parte de la contaminación está comúnmente relacionada al horno refractario. Esto es cierto particularmente en sílica fundida la cual requiere una temperatura de fusión de alrededor de 2000°C.

2) Los materiales de alta pureza como el tetraetilortosilicato (TEOS) conteniendo contaminantes de menos de 100 ppb del total del metal. Si se hace con extremada precaución, estos niveles pueden ser disminuidos al obtener el producto final.





- 3) Mejora la homogeneidad de especies multicomponentes, que se obtienen por mezclar una variedad de alcóxidos metálicos, dispersores coloidales o agentes que faciliten la difusión de sales solubles. Así, la reactividad de varias especies es controlada para producir el nivel deseado de homogeneidad y por lo tanto mejorar la distribución a lo largo de las demás etapas del proceso.
- 4) Una baja temperatura de sinterizado de los componentes casi moleculares lo que podría permitir una nueva composición amorfa.
- 5) La gelación permite moldear la forma que se necesite. Sobre todo, en aplicaciones donde el maquinado de diseños complicados es muy costoso, aunque se deben de considerar los factores de contracción. La forma y configuración de la superficie podrán ser manejadas a pesar de los grandes cambios dimensionales.
- 6) Pueden desarrollarse varios materiales especiales, como las películas que pueden ser aplicadas de una manera sencilla con espesores menores a 1 micrómetro, esto se logra controlando el tamaño del polvo esférico y de fibras.

1.2.2 Desventajas

- 1) El monolito del gel coloidal tiene estructuras porosas muy pequeñas y de baja densidad relativa. La remoción del solvente desde estas redes abiertas y la contracción en el procesado, requieren de diversos controles para evitar grietas. Además el tratamiento térmico debe tener en cuenta los residuos de agua y cadenas de carbono que pueden permitir en nuestra matriz “hinchazón”, burbujas residuales o formación de cristales, sino son removidos adecuadamente.
- 2) Los alcóxidos de alta pureza son materiales relativamente costosos
- 3) El proceso de multi-etapas aumenta tiempo y costo

1.2.3 Química del sol-gel

Los procesos de sol-gel están divididos en dos categorías, el proceso de base acuosa que comienza desde una solución de sales metálicas y el proceso base alcohol que inicia de un alcóxido metálico.

En el proceso base acuosa, el primer paso es la formación del sol, es donde los iones metálicos son hidrolizados de acuerdo a la reacción química general.



En la mayoría de los casos esta reacción es hacia la derecha por la adición de una base. El Sol puede estar preparado por la condensación o método de dispersión. Para el método de

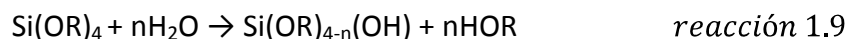




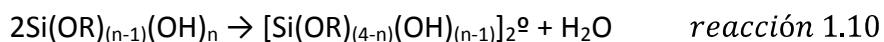
condensación, las partículas del sol son preparadas de manera lenta, para controlar la nucleación y crecimiento de los cristales cuando la temperatura va en aumento. En el proceso de dispersión, las sales metálicas son rápidamente hidrolizadas a temperatura ambiente y agregando una base para formar un precipitado gelatinoso. El segundo paso en el proceso de base acuosa es la gelación. La gelación del Sol es lograda por la remoción de agua (deshidratación del gel) o un incremento del pH (gelación alcalina). Al remover el agua, la barrera de energía para la gelación es reducida por el incremento en la concentración del electrolito en la capa de difusión alrededor de las partículas individuales. En la gelación alcalina, un incremento del pH reduce la magnitud de la carga positiva de la superficie en las partículas del “Sol” que, a su vez, reduce la fuerza compulsiva entre partículas y la barrera de energía.

El proceso base alcohol involucra reacciones con alcóxidos metálicos. Muchos de los trabajos de investigación están enfocados en la preparación de vidrios iniciando del tetraetil o tetrametilortosilicato

La reducción de la hidrólisis



Y la condensación



Y la reacción general dada por



Aquí no existe diferencia en el mecanismo de formación del “sol”, porque las reacciones de hidrólisis de condensación son casi simultáneas que llevan a la formación de un gel.

El alcóxido de silicio tetraetilortosilicato (TEOS) es usado con mayor frecuencia en el proceso de sol-gel, porque reacciona lentamente con el agua logrado el complejo de “silanol” y con la hidrolización de 1/4 de la solución puede tener un tiempo de vida en anaquel de hasta de 6 meses.

Los otros dos componentes de la solución base TEOS es el alcohol y agua, tan pronto como el TEOS es disuelto en alcohol se vuelve soluble en agua lo que provoca que la hidrólisis y reacción de polimerización empiecen.

Como ya se mencionó, esta es una reacción lenta por lo que se agrega un ácido inorgánico para controlar la velocidad de esta reacción, ya que se aumenta dicha velocidad a pH's bajos. Lo que





hace que aumente la viscosidad en la reacción y así se completa la hidrólisis del TEOS. Después una reacción de condensación puede llevarse a cabo entre el silanol y un grupo epoxi para dar un puente al oxígeno o grupo siloxano, asegurándose que no existan residuos orgánicos en el gel ya que muchas veces la cantidad de agua podría estar en exceso de la cantidad calculada para completar la reacción. Para escoger el solvente está en función del costo y seguridad de su uso. El enlace de formación entre partículas de sílica se ilustra en la figura 1.4.

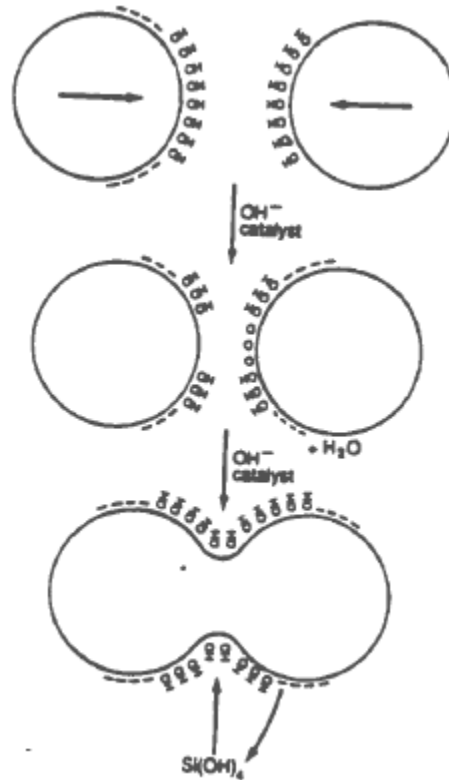


Figura 1.4. Diagrama esquemático de enlace de formación entre las partículas de sílica.

El proceso de la Zirconia y Titania es muy similar a la del TEOS, por ejemplo, la solución de TiO_2 y SiO_2 pueden ser preparados utilizando $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ como recurso de Titania e isopropóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ diluido en propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) que se usa como recurso de zirconia. La transición del sol-gel se alcanza cuando la fase 1 (líquida) pasa a la fase 2 alcogel (sólido más solvente). El alcogel es un óxido complejo el cual se condensa en la presencia de un solvente, el término “alcogel” es usado para diferenciar de aquellos preparados de soluciones de intercambio iónico o soluciones coloidales (los cuales son llamados hidrogeles). La transición del sol-gel en alcogel es irreversible y ocurre sin cambio de volumen. El tiempo de la transición depende de la velocidad de reacción de hidratación y poli-condensación de la solución. También a través de la transición del sol-gel podemos remover la fase disolvente para crear el





xerogel (gel seco) por evaporación ordinaria. A nivel molecular no se tiene un conocimiento muy preciso de los fenómenos que se llevan a cabo pero se sigue estudiando.⁽³⁴⁻³⁵⁾

1.2.4 Fabricación de recubrimientos por sol-gel

Las propiedades físicas más importantes de la solución y que son monitoreadas son: viscosidad, tensión superficial y tiempo de gelación. La tensión superficial de la solución es usualmente medida por aumento de la capilaridad, la cual se ajusta con el aumento o disminución del solvente. En la mayoría de los casos el efecto de la viscosidad es más grande que el de la tensión superficial, particularmente en el proceso “dip coating”. Y el otro factor que es el tiempo de gelación prácticamente es determinado por inspección, el tiempo cuando una solución muestra que no hay flujo es uno de esos criterios, otra prueba práctica que se aplica en una película delgada del recubrimiento es el tiempo cuando la superficie del gel muestra una huella cuando se toca levemente. En estudios anteriores se ha determinado la viscosidad de la solución en términos generales y se tiene que para un sistema que es catalizado con ácido el valor está alrededor de los 40 mPa*s y en sistemas catalizados por bases el valor es de 1000 mPa*s los cuales son escogidos como indicadores de gelación.

1.2.4.1 Secado del gel

El remover el líquido de la solución es particularmente complicado en el proceso sol-gel, porque el gel tiende a deformarse y agrietarse para lo cual se requiere velocidades muy bajas de secado y así evitar las fracturas. Los mecanismos de fuerza motriz y de transporte de masa son muy importantes durante esta etapa. Un ejemplo de estas fuerzas en la contracción de la película que puede ser causada, entre otras cosas, por las reacciones de condensación o efectos físicos como la presión capilar, otro aspecto es la deformación de red la cual involucra los esfuerzos elásticos, plásticos y viscoelásticos.

Cuando un líquido es removido por evaporación, se crea una tensión que se desarrolla en los poros produciendo contracción en dicho gel, y si a esto le agregamos que la presión ejercida no es uniforme, empiezan a aparecer grietas y deformaciones en la película en la red del sol-gel.

Como mencionamos anteriormente la contracción de película durante el envejecimiento se atribuye a las reacciones de condensación entre los grupos M-OH, aunque debemos considerar que la fuerza de contracción provista por reacción química es pequeña comparada con otros factores que operan durante la evaporación como la temperatura. Por otro lado, las propiedades mecánicas se ven muy afectadas por la formación de los nuevos puentes de enlace, el módulo elástico y la viscosidad del gel se incrementa durante el envejecimiento y aumenta incluso durante la contracción inducida por el secado. Se ha visto con mucha frecuencia que la contracción causada por el grupo reactivo M-OH en el momento de la condensación hace que dicha contracción sea irreversible





1.2.4.2 Sinterización del gel

La sinterización es un proceso de densificación causada por la disminución de área y por lo tanto disminución de energía interfacial. El material (gel) se mueve por flujo viscoso o difusivo de tal manera que se elimina la porosidad y así reduce el área de la intercara sólido-vapor. En gel, el diámetro típico de poro está entre 1-10 nm correspondiente a una gran área de ($500 \text{ m}^2/\text{g}$), así la fuerza motriz es suficientemente grande para producir sinterización a temperaturas excepcionalmente bajas. Los materiales amorfos sinterizados por flujo viscoso en lugar de difusión, genera una vía por la cual el material se mueve, lo que provoca que la relación entre la velocidad de transporte y la fuerza motriz sean muy distintas. La viscosidad es impulsada por la energía ganada por reducción en el área superficial del cuerpo del poro. La energía ganada cuando este esfuerzo ocurre es el producto de la energía superficial específica y el cambio en el área superficial. Cuando un cuerpo viscoso fluye, la energía se gasta y la velocidad de esta disipación de energía es proporcional al cuadrado de la velocidad de deformación, por lo tanto, la velocidad de sinterización es más rápida para cuerpos con pequeñas partículas o poros. Así que se puede densificar a órdenes de magnitud más rápido que los materiales hechos usando polvos triturados (tamaño de partícula de 1-10 μm).

1.2.5 Métodos de depositación del sol-gel

La mayoría de los recubrimientos sol-gel son aplicados por el método de “dip coating” (figura 1.5-c), es una técnica simple que permite a las propiedades de la solución un mayor control de depósito. El sustrato se sumerge en el recipiente que contiene la solución, en donde se empieza a desarrollar un menisco cuando entra en contacto el líquido y el sustrato, cuando el sustrato es retirado, el menisco (controlado por la viscosidad, tensión superficial y tiempo de gelación) genera una película continua en la superficie.

Se deriva la expresión que relaciona al espesor de película como una función de la velocidad de retiro y contenido de óxido (figura 1.5-a) mostrando que a mayor velocidad de retiro, mayor espesor.



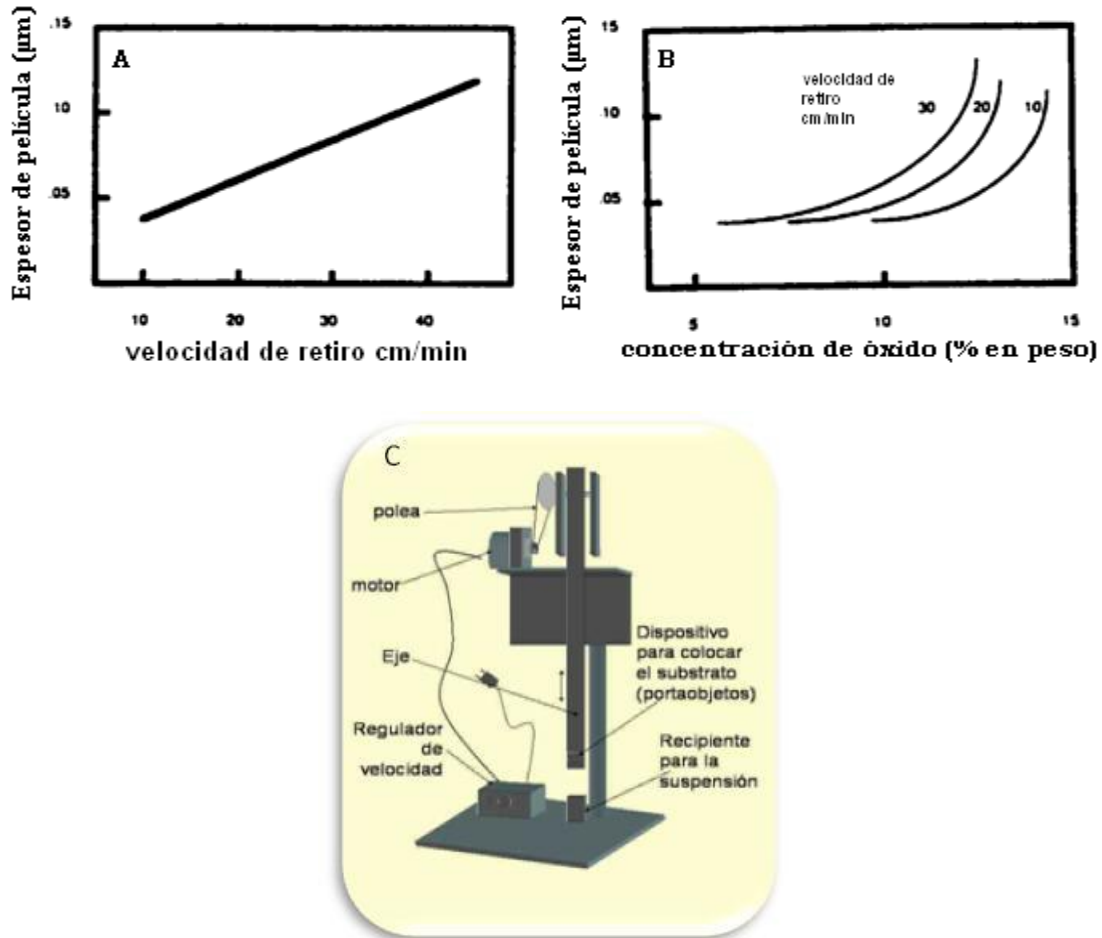


Figura 1.5 a) Esesor de película como una función de la velocidad de retiro⁽³²⁾, b) esesor de película vs concentración de óxido para un proceso de inmersión de la sílica⁽³²⁾ y c) proceso dip coating.

En la misma figura 1.5-b se muestra que el esesor de película del recubrimiento, para una velocidad dada de retiro, aumenta con el incremento del contenido de óxido en la solución, aunque una mayor cantidad de óxido significa un tiempo de gelación más corto, por lo que el aumento debe ser dentro de rangos razonables. Basado en estas dos relaciones semi-empíricas, es posible seleccionar un esesor de película propio para un proceso de “dip coating”.

Existe otra técnica para recubrir por sol-gel a los sustratos metálicos, dicha técnica es llamada “spin coating”. En este caso, el sustrato es puesto en una especie de hilador (spinner) rotando a aproximadamente a 200 rpm mientras la solución es goteada en el centro del sustrato. En la mayoría de los casos, el esesor de película está entre 50 y 500 nm y es controlada por el ajuste de la viscosidad de la solución. Una típica solución tiene una viscosidad entre 3-10 mPa*s y la tensión de superficie está entre 30-50 $\times 10^{-3}$ N/m. Conociendo la viscosidad y concentración del óxido de la solución, se puede lograr un esesor de película deseado por control de la velocidad de rotación.





1.2.6 Proceso de curado

Después del depósito, la película debe ser secada a aproximadamente 250 °C. Desde el momento que la solución es aplicada al momento que gelifica, el recubrimiento pierde aproximadamente 50% de su peso debido al secado. Entonces, como el gel se seca más, existe otra reducción de peso otra vez de alrededor del 50%. El secado es acompañado por una reducción de volumen de más del 70%. La meta es producir un recubrimiento en donde lo que queda sea adherente, continuo y que mantenga completamente recubierta toda la superficie. Se ha mostrado repetidamente que toda contracción es en dirección perpendicular a la superficie del sustrato y no es su mismo plano, siempre y cuando el espesor sea menor a 1 μm . el tratamiento térmico para obtener un gel típicamente duro toma aproximadamente 30 minutos a una alta temperatura. Los recubrimientos pueden ser secados rápidamente ya que el agua y los solventes se filtran fácilmente a través de los poros interconectados dentro de la película delgada de 1 μm y los poros restantes tanto en la superficie como en el recubrimiento son calentados a temperaturas alrededor de los 600 °C.

La microporosidad en la mayoría de los recubrimientos cerámicos por sol-gel no se remueven completamente aunque se eleve la temperatura hasta 1000 °C, aun así se puede comportar como una barrera a la oxidación o como recubrimiento pasivo calentando sobre los 600°C. Esto es porque los poros, los cuales oscilan entre 1-5 nm de diámetro, limita la difusión del gas a la superficie. Esta habilidad de la película microporosa de comportarse de muchas maneras hace que el volumen de óxido sea una propiedad atractiva de la tecnología de sol-gel. Sobre todo en casos donde las altas temperaturas podrían degradar el sustrato y reemblandeserlo, la técnica de sol-gel muestra una alternativa promisoría en la cual se debe seguir estudiando a profundidad.⁽³⁶⁻³⁸⁾

1.2.7 Silanos

Los silanos han sido usados como un promotor de la adhesión por varias décadas en diversas industrias. Los silanos son ampliamente usados para enlazar materiales orgánicos a materiales inorgánicos como metales y vidrios. Una pequeña cantidad de silanos ofrece buena adhesión de fibra de vidrio en matrices de polímero. En la mayoría de los casos es usado para plásticos reforzados (fibras plásticas y termoplásticas). Últimamente está siendo muy estudiado para su uso en la elaboración de cables electrónicos de polietileno. Otros usos son como resina en concreto, imprimación de tintas, pretratamientos en metales y como antioxidante del cobre entre otros.

Existe una técnica para elaborar silanos como pretratamiento en metales, esta vía es el sol-gel. El uso de esta técnica da la posibilidad de mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas (por ejemplo, aumentar las resistencias de los materiales en ambientes húmedos o condiciones





ordinarias). Además de tener la habilidad de promover la adherencia gracias a su estructura química única.

Los silanos organofuncionales tienen en general la fórmula $X-Si-(CH_2)_n-Y$ donde Y representa un grupo reactivo organofuncional y X es un disolvente orgánico hidrolizable capaz de reaccionar con materiales inorgánicos. El grupo funcional puede ser un vinilo, sulfuro o uno del grupo de las aminas, además de otros grupos los cuales pueden interactuar con materiales orgánicos tal como los polímeros.

Con el objetivo de entender las teorías y aplicaciones de los silanos por la vía sol-gel existen muchas investigaciones que conducen al estudio de propiedades de película como: estructura, morfología e interacción de metales con polímeros. También variando los parámetros del proceso como pH, velocidad de hidrólisis, método de aplicación, curado (tiempo y temperatura) y solvente adecuado. La aplicación de los silanos hacia la protección a la corrosión en metales es algo que está empezando a ser estudiada a detalle por varios investigadores.

Van Ooij⁽³⁹⁾ y sus colaboradores se concentraron en las propiedades de inhibición a la corrosión de los silanos, para establecer un pretratamiento medioambientalmente amigable. Ellos fueron capaces de probar que los silanos pueden proteger a los metales (especialmente al aluminio y al acero) de todas las formas de corrosión como uniforme, galvánica, picaduras, crevice y agrietamiento debido a la corrosión por esfuerzos por nombrar a algunas. Recientes investigaciones se han enfocado en la corrosión microbiológica y agrietamiento por corrosión fatiga, Subramanian y Van Ooij⁽⁴⁰⁾ estaban midiendo propiedades de corrosión en películas depositadas de mono-silanos y bi-silanos en aleaciones de aluminio y en acero, encontrando que el efecto del tiempo de hidrólisis, temperatura de curado y del tratamiento térmico son determinantes para el buen funcionamiento en sus propiedades anti-corrosivas.

Uno de los compuestos más importantes en la producción de silanos es el alcóxido metálico TEOS o $Si(OC_2H_5)_4$ que es el producto de la reacción de $SiCl_4$ con etanol, dando un líquido transparente con densidad de alrededor de 0.9 gr/cm^3 , de fácil manejo que puede ser obtenido con extremada pureza cuando es destilado, además de ser un producto relativamente barato comparado con otros alcóxidos.

1.2.8 Zirconia

La obtención de una película de zirconia como un tratamiento superficial basado en la tecnología sol-gel es un prominente método para producir un recubrimiento con la capacidad de ajustar la interfase óxido metálico-polímero químicamente característico para éste determinado papel. El proceso de hidrólisis y condensación-polimerización para la formación de un recubrimiento es muy similar al que se aplica en la obtención de silanos y titania, en donde se busca que se cree un enlace covalente con el sustrato de aluminio formando un reactivo M-





(OH)_x (M=Zr y Ti n=4), después de la hidrólisis, el metal hidratado puede formar una red metal oxígeno vía la condensación.

En particular, la zirconia tiene promisorias aplicaciones ópticas (sus propiedades como película anticorrosiva están empezando a estudiarse especialmente sus propiedades de barrera), por ejemplo, este recubrimiento puede ser usado para proporcionar propiedades ópticas en vidrios (antirreflexión, reflexión selectiva, fotocromismo, etc.) incluso una aplicación funcional que es muy utilizada es como sensores de oxígeno o capas pulidas de dispositivos microelectrónicos. Todas estas aplicaciones están basadas en las interesantes combinaciones de propiedades físicas, químicas y mecánicas exhibidas por estos cerámicos. Además la zirconia tiene un gran coeficiente de expansión térmica ($\approx 10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) pero su conductividad térmica ($\approx 2.09 \text{ Wm}^{-1}\text{sK}$) es aproximadamente dos órdenes de magnitud más bajo que otros metales. Habilitando su uso como recubrimiento de barrera térmica. También la zirconia dopado con itria (Y_2O_3) puede exhibir buenas propiedades mecánicas combinado con su alta resistencia al uso con una moderada dureza, frecuentemente asociado con la activación de la transformación de mecanismo de endurecido. Además, tiene un alto índice de refracción (2.21 a una longitud de onda de $\lambda=630\text{nm}$), baja absorción, gran abertura de banda óptica ($\approx 3.8\text{-}3.2 \text{ eV}$). Estas son algunas de las aplicaciones ópticas por los cuales son usadas estas películas. Al ser una película sumamente delgada su estructura y propiedades depende de la porosidad y espesor por lo cual es de gran importancia tener excesivo control de ambas características durante el proceso de densificación cuando se llegue al valor crítico de preparación del recubrimiento.

Consecuentemente, se deben hacer mediciones exactas tanto de la porosidad como del espesor de película ya que con estos datos podemos seleccionar la estrategia de fabricación óptima. Dicha evaluación de la porosidad de película se hace usualmente con las mediciones de índice de refracción usando una de las expresiones propuestas por la literatura.⁽⁴¹⁻⁴³⁾

1.2.9 Inhibidores en el sistema de sol-gel

Los pretratamientos elaborados por el método de sol-gel pueden no ofrecer una protección adecuada por un largo tiempo debido a la presencia de micro-poros, grietas y áreas con baja densidad de red. Estas zonas favorecen la difusión de especies agresivas a la interfase del sustrato recubierto y son sitios preferenciales de iniciación de la corrosión. Para limitar los procesos de corrosión, pueden ser incorporados inhibidores de corrosión dentro de la película de sol-gel. La matriz de sol-gel actúa como un depósito de inhibidores de corrosión que, en un medio agresivo, difunde a través del recubrimiento y se convierte en un activo contra el proceso de corrosión. La combinación de la estabilidad de la red de sol-gel y solubilidad del inhibidor permitirá proporcionar una alta protección contra la corrosión por un largo tiempo. El inhibidor más ampliamente usado y efectivo es el cromo hexavalente. Sin embargo, el uso de cromo (6+) está siendo restringido como se mencionó en el apartado anterior. Por lo que se





han estudiado varios inhibidores de corrosión para aleaciones de aluminio que sean amigables para el medio ambiente y que tengan una acción de inhibición significativa en procesos de corrosión, como por ejemplo, Cr^{3+} , iones de permanganato y sales de cerio.

Sin embargo, el inhibidor puede tener también un efecto negativo en las propiedades de la película de sol-gel, disminuyendo la estabilidad y consecuentemente las propiedades de barrera protectora de la película. Adicionalmente la liberación del inhibidor del recubrimiento es relativamente rápida y no controlable. Por tal motivo se han hecho varios intentos para obtener un sistema de protección contra la corrosión con un activo “inteligente”, uno de los intentos consta en introducir un pigmento con intercambio iónico para el sistema de recubrimiento de sílica. La dispersión de sílica y bentonita (base Cerio) proporciona un catión de intercambio en el recubrimiento polimérico permitiendo liberar directamente el inhibidor al electrolito en pequeñas cantidades y significativamente retardar la delaminación del recubrimiento. También se descubrió el efecto activo de la protección contra la corrosión en el caso del intercambio iónico del pigmento de hidrotalcita dopado con cerio o inhibidores orgánicos entre otros.⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾

1.2.10 Uso de aluminio en la industria aeroespacial

El aluminio y las aleaciones de aluminio han sido usados como materiales aeroespaciales (especialmente en aviones comerciales), debido a su alta relación esfuerzo/rigidez/peso, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión del aluminio es bien conocida, la cual se debe a la película de óxido pasivo que forman de manera natural las aleaciones de aluminio que reduce enormemente la velocidad de corrosión. Pero cuando está expuesto a ambientes agresivos, el aluminio (y sus aleaciones) reacciona con el oxígeno e iones de cloruro para formar interfases complejas. La película de óxido pasivo esta susceptible al rompimiento localizado permitiendo la exposición del aluminio al medio agresivo, dicho ataque localizado ocurrido en una superficie se considera como corrosión por picaduras. Esta forma de corrosión puede llevar a una falla estructural actuando como sitio de iniciación de grieta. La corrosión por las picaduras es la principal forma de corrosión en las aleaciones de aluminio.

La corrosión por picaduras ha sido estudiada de manera profunda por varios autores. Frankel⁽⁴⁶⁾ sugiere varios estados de la picadura para explicar la iniciación de la corrosión localizada y crecimiento, el reportó que alguna de estas etapas son importantes involucrando el rompimiento de la capa pasiva, el crecimiento de picadura meta-estable y crecimiento de picaduras estables. La segunda etapa y final están asociadas con el entendimiento de la iniciación de picadura, crecimiento y repasivación del metal. Sugirió que la corrosión localizada está controlada por factores relativos a la estabilización y crecimiento de muchas picaduras más que de la influencia de la película pasiva la cual es de carácter secundario.





1.3 TECNICAS ELECTROQUÍMICAS

1.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión. El cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal de corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente utilizado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide la respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "Espectro de Impedancia".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por elementos tales como: resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes"

1.3.1.1 Teoría de circuitos AC y representación de valores de impedancia compleja

Casi todos sabemos a cerca del concepto de resistencia eléctrica. Esta es la habilidad de un elemento del circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm (ecuación 1.1) define la resistencia en términos de la relación entre voltaje (E) y corriente (I).

$$R = \frac{I}{E} \quad \text{ecuación 1.1}$$

Mientras su relación es bien conocida. Su uso está limitado para un sólo elemento de circuito el resistor ideal. Un resistor ideal tiene varias propiedades simplificadas:

- 1) Sigue la ley de Ohm al cambiar los niveles de corriente y voltaje.
- 2) Los valores de resistencia son independientes de la frecuencia.
- 3) Las señales de voltaje y corriente AC están en fase entre sí, ya que hay un resistor.

En el mundo real los circuitos equivalentes intentan aproximarse a situaciones físicas que en ocasiones exhiben comportamientos mucho más complejos. Estos elementos nos orillan a





abandonar el simple concepto de resistencia. En su lugar usamos la impedancia, el cual es un parámetro más general del circuito. Como la resistencia, la impedancia es la medición de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica. Al contrario de la resistencia, la impedancia no está limitada por las propiedades simplificadas en la lista anterior.

La impedancia electroquímica es usualmente medida por la aplicación de un potencial AC a una celda electroquímica y midiendo la corriente a través de la celda. Suponga que aplicamos la excitación de un potencial sinusoidal. La respuesta a este potencial es una señal de corriente AC, conteniendo la excitación de frecuencia y sus armónicos. La señal de corriente puede ser analizada como la suma de funciones sinusoidales (una serie de Fourier).

La impedancia electroquímica es normalmente medida usando una pequeña señal de excitación. Esto se hace para que la respuesta de la celda sea pseudo-lineal. En un sistema lineal o pseudo-lineal, la respuesta de corriente al potencial sinusoidal será una senoide a la misma frecuencia pero desfasada. Ver figura 1.6.

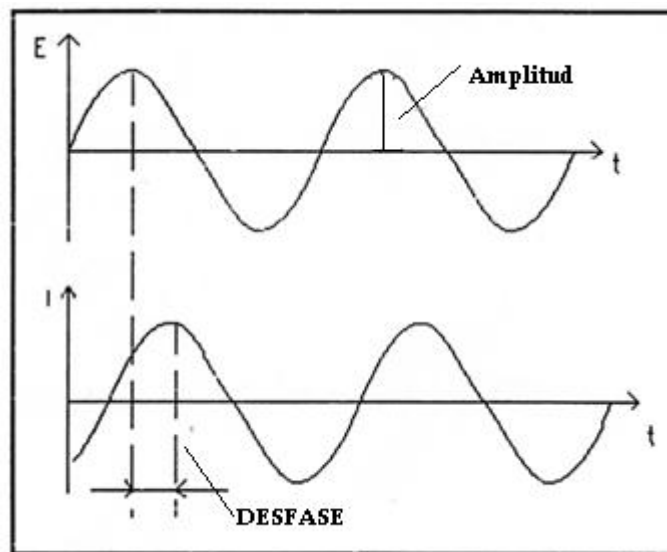


Figura 1.6. Respuesta de corriente sinusoidal en un sistema lineal.

La señal de excitación, expresada como una función del tiempo, es de la forma

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{ecuación 1.2}$$

Donde $E(t)$ es el potencial a un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia angular ω (expresada en radianes /segundo) y frecuencia f (expresada en hertz) es:

$$\omega = 2 * f \quad \text{ecuación 1.3}$$





En un sistema lineal, la señal de respuesta (I_t), es trasladada en fase y tiene una amplitud diferente (I_0):

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \text{ecuación 1.4}$$

Es una expresión análoga de la ley de Ohm permitiéndonos calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{ecuación 1.5}$$

Por lo tanto la impedancia es expresada en términos de la magnitud (Z_0) y un ángulo de fase ϕ .

Si se traza la señal sinusoidal en el eje de las X's de una gráfica y la señal sinusoidal de respuesta (I_t) en el eje de las Y's y la resultante es un óvalo (Figura 1.7). Este óvalo es conocido como "Figura de Lissajous". El análisis de la figura de Lissajous en la pantalla del osciloscopio fue aceptado como método de medición de impedancia antes de la disponibilidad de amplificadores y analizadores de respuesta de frecuencia.

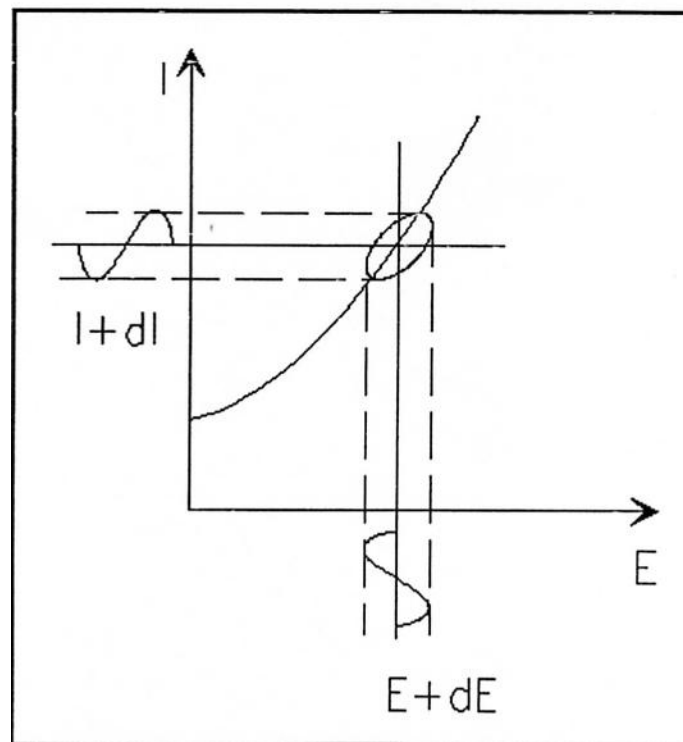


Figura 1.7. Origen de la "figura de Lissajous".

Se puede expresar usando la siguiente ecuación:





$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j\sin\phi \quad \text{ecuación 1.6}$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial es descrito como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{ecuación 1.7}$$

Y la respuesta en corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \text{ecuación 1.8}$$

La impedancia es entonces representada como un número complejo

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j\sin \phi) \quad \text{ecuación 1.9}$$

1.3.1.2 Presentación de datos

Observando la ecuación 1.9, la expresión para $Z(\omega)$ es compuesta de una parte real y una imaginaria. Si la parte real es graficada en el eje de las Z y la parte imaginaria en el eje de las Y , obtendremos el “Diagrama de Nyquist” (ver figura 1.8.). Observando que en el diagrama el eje de las Y es negativo y que cada punto del diagrama de Nyquist es la impedancia a cada frecuencia.

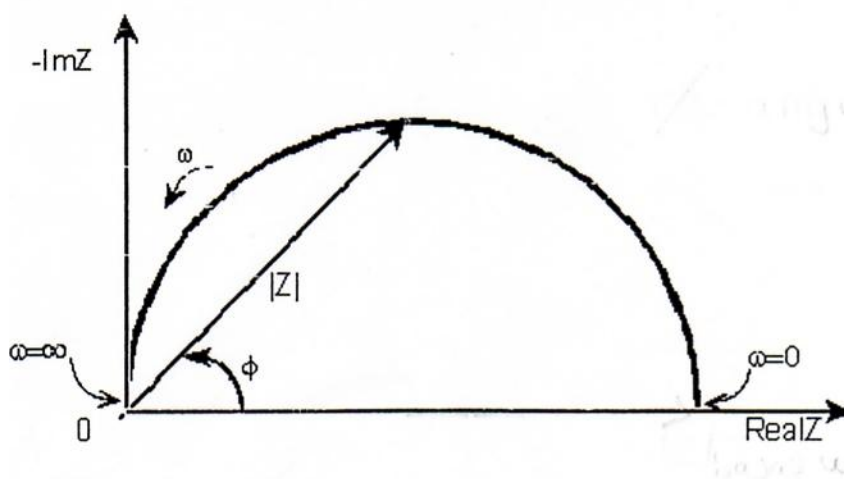


Figura 1.8. Diagrama de Nyquist con el vector de impedancia.





Como se muestra en la figura 1.8, que los datos a bajas frecuencias están al lado derecho de la gráfica y a altas frecuencias están al lado izquierdo. Esto es cierto en los datos de EIS donde usualmente la impedancia disminuye cuando aumenta la frecuencia (esto no es generalizado para todos los circuitos).

En el diagrama de Nyquist la impedancia es representada como un vector de longitud $|Z|$. El Angulo entre este vector y el eje X es ϕ .

Pero este diagrama de Nyquist tiene la deficiencia que cuando observamos un punto en la gráfica no se puede observar la frecuencia a la cual fue tomado ese punto. El diagrama de Nyquist es el resultado del circuito eléctrico de la figura 1.9 es el semicírculo característico de una simple "constante de tiempo". La gráfica de impedancia electroquímica frecuentemente contiene varias constantes de tiempo, muchas veces sólo se muestra una porción de los semicírculos.

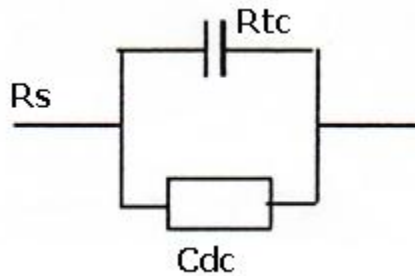


Figura 1.9. Circuito equivalente simple con una constante de tiempo.

Otra forma importante de presentar estos datos de impedancia es el diagrama de Bode. Donde la impedancia es graficada con la frecuencia en el eje de las X's y ambos el valor absoluto de la impedancia ($|Z| = Z_0$) y el ángulo de fase en el eje de las Y's.

Se muestra en la figura 1.10 el diagrama de bode para el circuito eléctrico de un sistema lineal que tiene una respuesta sinusoidal, siendo una gráfica distinta al diagrama de Nyquist, ya que el diagrama de Bode muestra de manera explícita la información de la frecuencia.



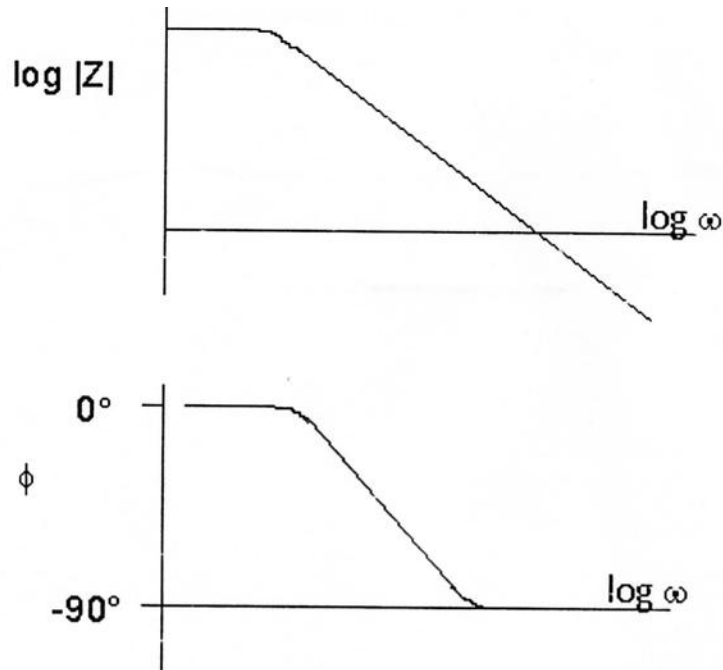


Figura 1.10. Diagrama de Bode con una constante de tiempo.

1.3.1.3 Linealidad en un sistema electroquímico

La teoría de los circuitos eléctricos distingue entre sistemas lineales y no-lineales (circuitos). El análisis de impedancia de los circuitos lineales es mucho más fácil que el de los circuitos no lineales.

La definición más sintética es tomada de Oppenheim y Willsky⁽⁴⁹⁾ que dice:

Un sistema lineal posee una propiedad muy importante de superposición; si la entrada consiste en la pesada suma de varias señales, entonces la salida es simplemente la superposición, que es, la suma pesada, de la respuesta del sistema de cada una de las señales.

Matemáticamente, decimos $y_1(t)$ es la respuesta de un sistema a tiempo continuo de $x_1(t)$ y se le asigna $y_2(t)$ ser la salida a la correspondiente entrada $x_2(t)$. Entonces el sistema es lineal sí:

- 1) La respuesta a $x_1(t) + x_2(t)$ es $y_1(t) + y_2(t)$
- 2) La respuesta a $ax_1(t)$ es $ay_1(t)$...

Para una celda electroquímica polarizada, la entrada es el potencial y la salida es la corriente. Con el punto de que las celdas electroquímicas no son lineales, por ejemplo, si aumentamos al doble el voltaje no necesariamente obtendremos el doble de corriente.





Sin embargo la figura 1.11 muestra como un sistema electroquímico puede ser pseudo lineal. Cuando se observa una curva potencial vs corriente de una celda, una porción lo suficientemente pequeña que muestra ser lineal.

En la experimentación es normal aplicar una pequeña señal AC a la celda (1 a 10 mV), esta señal es lo suficientemente pequeña para asegurarse que el segmento sea lineal en la curva de potencial vs corriente de una celda. No se mide la respuesta no lineal de la celda a un potencial DC ya que en EIS sólo se mide la corriente de celda de la excitación de frecuencia. Si el sistema con una señal AC no es lineal la respuesta de corriente contendrá “armonías” de la excitación de frecuencia.

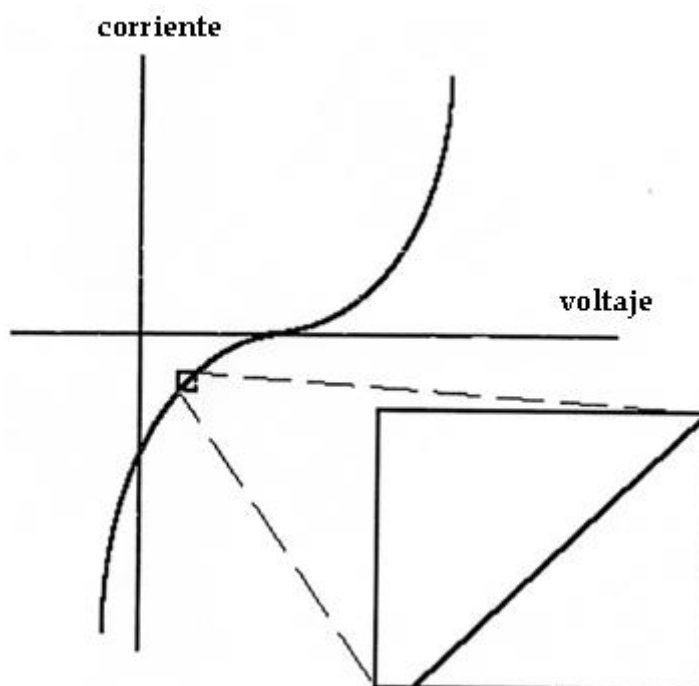


Figura 1.11. Curva de potencial vs corriente mostrando la parte pseudo lineal.

Algunos investigadores⁽⁵⁰⁾ han hecho uso de este fenómeno. Los sistemas lineales no deberían generar armonías, así la presencia o ausencia de respuestas armónicas significativas permitirá determinar la linealidad de los sistemas. Otros investigadores han usado intencionalmente grandes amplitudes de excitación de potencial y usar las respuestas de armonías para estimar la curvatura en la gráfica de potencial vs corriente de una celda.





1.3.1.4 Sistemas en estado estable

Medir un espectro EIS toma su tiempo (muchas veces hasta horas). Antes de comenzar las mediciones el sistema debe estar en estado estable durante todo el tiempo requerido para la medición del espectro de EIS. Una causa común de problemas en las mediciones de EIS y sus análisis es la fluctuación del sistema cuando está siendo medido.

En la práctica lograr el estado estable es difícil de conseguir ya que la celda puede cambiar a través de la adsorción de impurezas de la solución, crecimiento de una capa de óxido, formación de productos, degradación del recubrimiento, cambio de temperatura, sólo por mencionar algunos. Las herramientas para el análisis estándar de EIS pueden llevar a resultados inadecuados en un sistema que no está en estado estable.

La teoría de procesamiento de señal se refiere al dominio de los datos. Los mismos datos pueden ser representados en diferentes dominios. En EIS se utilizan dos de estos dominios, el dominio del tiempo y el dominio de la frecuencia.

En el dominio del tiempo, las señales están representadas como señales de amplitud vs tiempo. La figura 1.12 demuestra esto para una señal que consiste en 2 superimpuestas ondas sinusoidales.

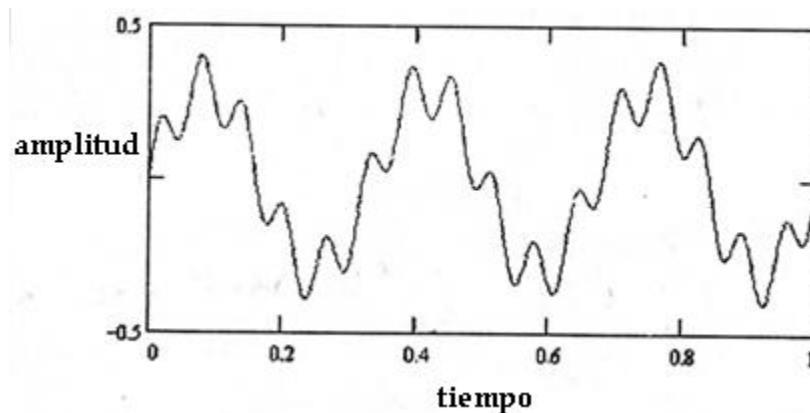


Figura 1.12. Dos ondas sinusoidales en el dominio del tiempo.

Se usan las transformadas de Fourier y transformada inversa de Fourier con cambio entre los dominios, en términos comunes, se refiere a una implementación rápida y computarizada de la transformada de Fourier, existen varias referencias dadas al final de esta tesis conteniendo más información sobre las transformadas de Fourier y su uso en EIS⁽⁵¹⁾.

En los sistemas modernos de EIS, los datos a bajas frecuencias están medidos de manera usual en el dominio del tiempo. Los controladores computacionales aplicados a una aproximación de





una señal sinusoidal en la celda, esta respuesta de corriente es medida usando un convertidor análogo a digital. La transformada de Fourier se usa para convertir la señal de corriente dentro del dominio de la frecuencia.

1.3.1.5 Elementos de circuitos eléctricos

Los datos EIS son comúnmente analizados después de ajustarlos a un modelo de circuito eléctrico equivalente, la mayoría de los elementos del circuito, en este modelo, son comúnmente elementos eléctricos tales como resistores, capacitores o inductores. Para que sean útiles dichos elementos en el modelo deberían ser compatibles físicamente con el sistema electroquímico, por ejemplo, la mayoría de los modelos contienen un resistor que en el modelo electroquímico es la resistencia del electrolito.

Por este tipo de analogías es que los conocimientos de impedancia de los componentes de circuitos estándar, son muy útiles. En la tabla 1.1 se observa la lista de elementos de circuitos comunes y la ecuación para la relación entre potencial vs corriente y su impedancia.

Tabla 1.1 Elementos eléctricos comunes.

Componentes	Corriente vs potencial	Impedancia
Resistor	$E=IR$	$Z=R$
Inductor	$E=l \, di/dt$	$Z=j\omega L$
Capacitor	$E=C \, dE/dt$	$Z=1/j\omega C$

Hay que notar que la impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y que sólo tiene un componente real porque, allí, la impedancia no es imaginaria. La corriente a través de un resistor siempre está en fase con el voltaje.

La impedancia de un inductor incrementa con el incremento de la frecuencia. Los inductores tienen sólo un componente imaginario. Como resultado, un inductor de corriente tiene un ángulo de fase de 90 grados con respecto al voltaje.

El comportamiento de la impedancia vs frecuencia de un capacitor es opuesto a lo que es un inductor. La impedancia de los capacitores disminuye con el aumento de la frecuencia. Los capacitores también tienen sólo un componente de impedancia imaginario. La corriente a través de un capacitor tiene un ángulo de fase de -90 grados con respecto al voltaje.⁽⁴⁷⁻⁵²⁾





1.3.2 Técnicas de corriente directa

1.3.2.1 Resistencia a la Polarización – Rp

La resistencia a la polarización, R_p , se define como: *la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, E_{corr}* . En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la R_p a través de la ecuación de Stern-Geary⁽⁵³⁾.

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad \text{ecuación 1.10}$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica, respectivamente.

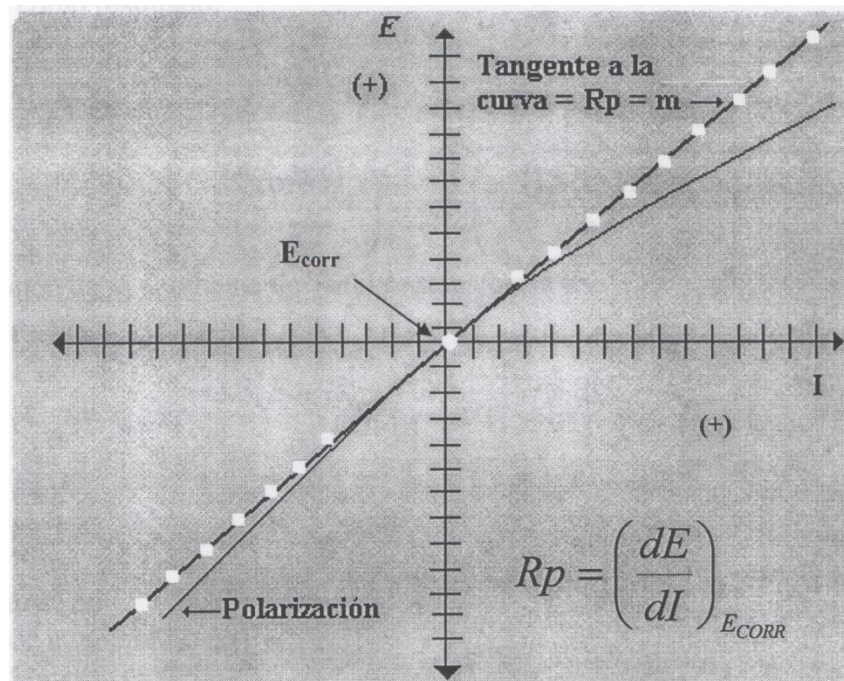


Figura 1.13 Diagrama de resistencia a la polarización⁽⁵³⁾.

Esta técnica de corriente directa está soportada por la norma ASTM G59⁽⁵³⁾, en donde se establecen las aproximaciones experimentales para la determinación de la R_p a partir de un barrido potenciodinámico en la velocidad de E_{corr} , es decir.





$$|\eta| = |E - E_{corr}| < \frac{RT}{F} \quad \text{ecuación 1.11}$$

Entrando más a detalle con la ecuación 1.10 y desarrollando las ecuaciones correspondientes para los siguientes casos, se tiene que: si el proceso catódico está controlado por difusión ($b_c \rightarrow \infty$), la ecuación 10 se reduce a:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.3R_p} \quad \text{ecuación 1.12}$$

A partir de la ecuación de Butler-Volmer ⁽¹³⁾ que describe la cinética electroquímica de un proceso de óxido-reducción, en el supuesto caso de que no existan caídas óhmicas de voltaje ni polarizaciones de concentración, y además de que el potencial de corrosión esté lo necesariamente desplazado del potencial de equilibrio, las reacciones entre corriente y potencial, dan como resultado:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT} \right] \right\} \quad \text{ecuación 1.13}$$

La cual en función de la pendiente de Tafel se transforma en:

$$i = i_0 \exp \left\{ \frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{-2.3(E - E_{corr})}{b_c} \right\} \quad \text{ecuación 1.14}$$

donde:

i = Corriente neta (A)

i_0 = Corriente de intercambio (A)

α = Factor de simetría (≈ 0.5)

n = Número de equivalentes

F = Constante de Faraday (96500 C/eq)





$\eta_a =$ Sobrepotencial anódico

$\eta_c =$ Sobrepotencial catódico

$R =$ Constante de los gases (1.987 cal/mol K)

$T =$ Temperatura ($^{\circ}$ K)

La ecuación se torna lineal cuando $\Delta E = (E - E_{corr}) \rightarrow 0$. La derivada de la corriente respecto al potencial en el punto $E = E_{corr}$ (i.e. $\Delta E = 0$).

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{corr}} = 2.3i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right) = \frac{1}{R_p} \quad \text{ecuación 1.15}$$

Despejando i_{corr} y resolviendo la suma factorial se tiene que:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{\beta}{R_p} \quad \text{ecuación 1.16}$$

esta última deducción corresponde a la que se presentó previamente en la ecuación 1.10.

Para una determinación cuantitativa de la i_{corr} , de acuerdo con las ecuaciones anteriores, R_p y β , deben de calcularse simultáneamente, tal y como ha sido establecido por Mansfeld⁽⁵⁵⁾. Una desventaja de este método es que tanto b_a como b_c no se conocen con exactitud, deben buscarse en la bibliografía especializada o en su defecto deben de calcularse experimentalmente, muy a menudo con la aplicación de altas polarizaciones. Otro problema inherente a esta técnica, se refiere a la suposición de una cierta linealidad, que se dará únicamente con valores de ΔE muy cercanos a cero.

El procedimiento experimental de esta técnica es muy sencillo. Si se aplica un pequeño voltaje ($\Delta E = 5-20$ mV) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se calcula la velocidad de corrosión tomando en cuenta la imprecisión de ésta cuando β no se puede determinar





experimentalmente. Esta falta de exactitud es la principal limitación del método, pero regularmente su margen de seguridad es adecuado.

Por otra parte, su sensibilidad es enorme debido al registro de la cantidad de electricidad necesaria para disolver un equivalente electroquímico, ya que la instrumentación actual permite acceder fácilmente a intensidades del orden de nA , es decir, a penetraciones de unos $10^{-2} \mu m/año$, muy inferiores a las tolerables en la mayoría de las aplicaciones industriales.

Debido a su fácil adaptación a sistemas refinados de control sencillo, constituye el método más difundido en la práctica de la ingeniería de corrosión.

Desde hace años se han comercializado diversos corrosímetros basados en esta técnica, éstos son poco voluminosos y son apropiados para la determinación *in situ* de las velocidades instantáneas de corrosión. Debe hacerse notar que las mediciones experimentales de R_p incluyen a veces resistencias óhmicas tales como: las de la capa de electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, las capas superficiales, los hilos eléctricos, etc. El error de la no-compensación de estas resistencias puede ser considerable en la evaluación de las velocidades de corrosión.

De aquí que la mayoría de los instrumentos comerciales estén basados en la R_p para determinar velocidades de corrosión.

Sin embargo, la evaluación de la i_{corr} a partir de la R_p , de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción sencilla, lo cual influye en los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial. Algunos factores que pueden influir en las medidas de la R_p son:

- En medio ácido, la adsorción de hidrógenos atómico en la superficie del metal y la absorción de H_2 en el seno de la misma solución, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando los valores medidos de la R_p .
- Las mediciones de R_p están también influidas por la adsorción de los productos de corrosión formados en el proceso de disolución anódica. El grado de cubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema, como: potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.
- En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema de corrosión, debido a los procesos redox y de adsorción.

Con el fin de establecer los casos en los cuales las mediciones de la R_p son válidas y útiles, es necesario precisar los siguientes parámetros de control.





- Naturaleza del metal de aleación
- Estado de la superficie metálica
- Composición de la solución
- pH
- Potencial del electrodo de trabajo a corriente nula
- Aireación de la solución o gases disueltos
- Temperatura
- Circulación o estancamiento

Los casos en los cuales el método es útil, son cuando un mismo valor de β permanece válido para una gran variedad de valores de estos parámetros.

Otro factor muy común que causa un margen de error muy alto en las mediciones de R_p es la velocidad correcta de barrido. Mansfeld y Kendig han discutido ampliamente la importancia de escoger correctamente la velocidad de barrido potenciodinámico para las mediciones de R_p .

Si se parte de la ecuación 1.15 pero de forma inversa, se tiene que:

$$R_p = \left[\frac{\partial E}{\partial I} \right] = 0 \quad \text{ecuación 1.17}$$

Y si se establece un valor superior para una determinada velocidad de barrido, S_{max} , se tiene:

$$S_{max} < \frac{\pi \Delta E f_2}{10} \quad \text{ecuación 1.18}$$

Donde, ΔE es la amplitud de pico-a-pico del barrido (regularmente 10 mV) y f_2 es el punto de ruptura menor cuando se hace una analogía con el llamado espectro de Bode en el espectro de impedancia de corriente alterna. El valor de f_2 está dado por:

$$f_2 = \frac{1}{4\pi R_\Omega C_{dl}} \left\{ 1 - \frac{1}{R_p} \sqrt{R_p^2 - 4R_\Omega R_p - 4R_p^2} \right\} \quad \text{ecuación 1.19}$$





La desventaja de utilizar este tipo de ecuaciones, es que involucran el desarrollo y la aplicación de otras técnicas como la espectroscopia de impedancia faradaica, pues ya que el cálculo final de f_2 sin esta última sería imposible. Si se tuviese una resistencia de la solución de 1 ohm, una R_p de 1000 ohm y una capacitancia de electrodo C de 100 μF , se obtendría una velocidad de barrido, S , de 20 mV/s, valor que es muy alto con lo aplicado en la mayoría de las ocasiones.

Y finalmente dentro del análisis de resistencia a la polarización retomando la caída óhmica o bien la resistencia de la solución, nuevamente Mansfeld⁽⁵⁵⁾ ha señalado que la R_p total del sistema (R_{pT}) es la suma del valor inicial de R_p , R_p^0 con la resistencia óhmica del sistema R_Ω :

$$R_{pT} = R_p^0 + R_\Omega \quad \text{ecuación 1.20}$$

De tal manera que el error experimental relativo, ε será:

$$\varepsilon = \frac{R_{pT} - R_p^0}{R_p^0} = \frac{R_\Omega}{R_p^0} \quad \text{ecuación 1.21}$$

El efecto de un barrido potenciodinámico con y sin compensación de la caída óhmica se muestra en la Figura 1.14, tal y como lo ha reportado Mansfeld⁽⁵³⁻⁵⁷⁾.



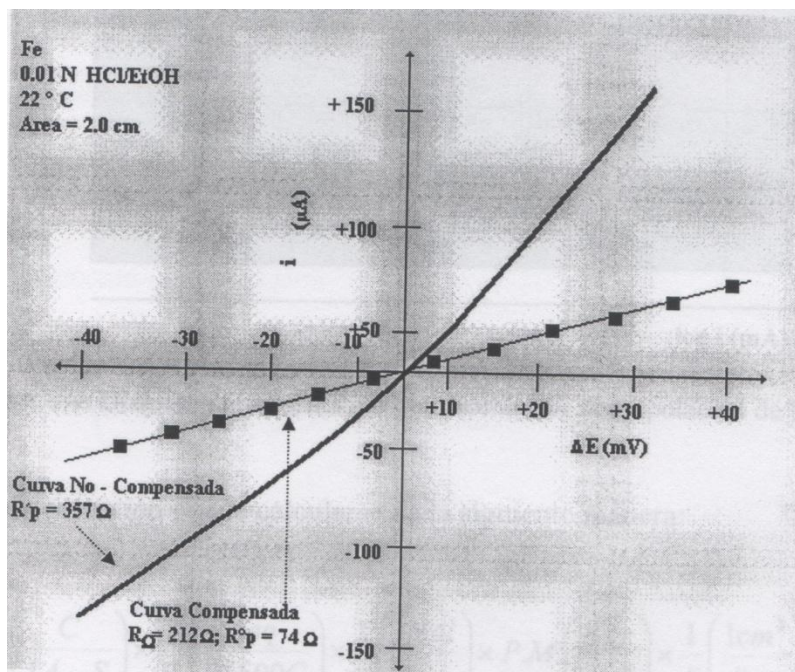


Figura 1.14. Efecto de la velocidad de barrido en la elaboración de una R_p ⁽⁵³⁾.

1.3.2.2 Curvas de Polarización

La extrapolación de la relación lineal entre E y $\log(i)$ al E_{corr} corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo determinar la corriente de corrosión, i_{corr} , tal y como se muestra en la siguiente figura 1.15.

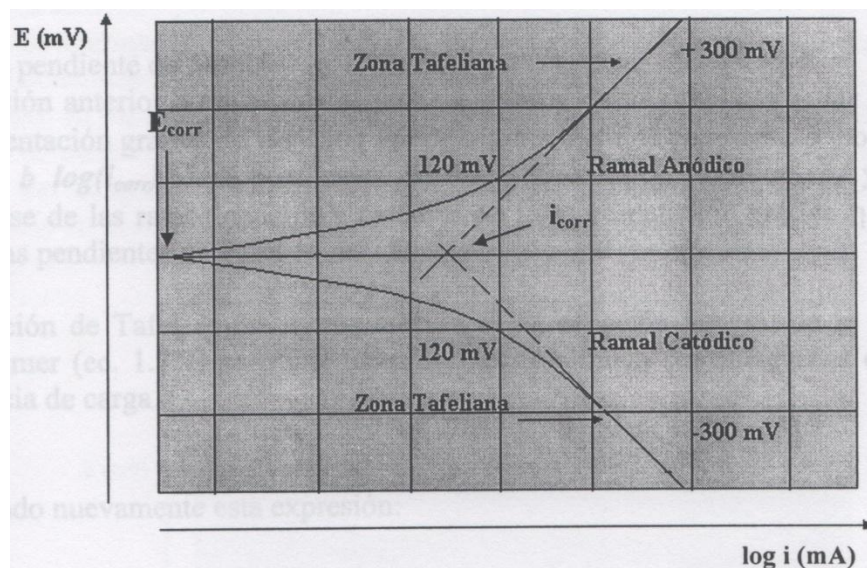


Figura 1.15 Zonas de una curva de polarización⁽⁵³⁾.

La velocidad de corrosión puede calcularse de la siguiente manera:





$$\begin{aligned}
 V_{corr} = i_{corr}(A) * \left(\frac{C}{A * s}\right) * \frac{1}{F} \left(\frac{1_{eq}}{96500C}\right) * \frac{1}{n} \left(\frac{1}{\frac{eq}{mol}}\right) * PM \left(\frac{gr}{mol}\right) * \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\frac{gr}{cm^3}}\right) * \frac{1}{\text{área}} \left(\frac{1}{cm^2}\right) \\
 * \left(\frac{in}{2.54cm}\right) * \left(\frac{1m - in}{1 \times 10^{-3}in}\right) * \left(\frac{3600s}{1hr}\right) * \left(\frac{24hr}{1día}\right) \\
 * \left(\frac{365días}{1año}\right) \\
 = mpy
 \end{aligned}$$

ecuación 1.22

Donde:

mpy = milipulgadas por año

i_{corr} = Corriente de corrosión – Amperes

F = Constante de Faraday (C/eq)

n = Número de equivalente electroquímicos (eq/mol)

P.M. = Peso molecular de la especie que se corroe (gr/mol)

δ = Densidad (gr/cm³)

A = Área de exposición (trabajo, cm²)

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_{corr}} \quad \text{ecuación 1.23}$$

$$\eta = b(\log i \pm \log i_{corr}) \quad \text{ecuación 1.24}$$





siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ($y = mx + a$). Después, una representación gráfica de η vs. $\log i$ debe ser una recta de pendiente b y ordenada en el origen de $b \log(i_{\text{corr}})$. Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de η vs. $\log i$. Se expresan las pendientes de Tafel en $mV/década$.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

Retomando nuevamente esta expresión:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) n F \eta_c}{RT} \right] \right\} \quad \text{ecuación 1.25}$$

Para un $\eta^* > 120$ mV, se tiene:

$$i_a = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) \quad \text{ecuación 1.26}$$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta_a}{2.303 RT} \quad \text{ecuación 1.27}$$

despejando - η_a

$$\eta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{ecuación 1.28}$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{ecuación 1.2}$$





* η es el sobrepotencial aplicado = $E_{\text{apl}} - E_{\text{corr}}$

Este método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traud.⁽⁵⁸⁾

Respecto a las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o bien en estado no estacionario, al igual que en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta sobrepotenciales, $\eta \gg RT/F^2$. Debido a esta gran polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que existan cambios irreversibles sobre éste.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso.

En la parte anódica de la curva se pueden observar varias zonas las cuales es muy importante identificar para poder interpretar los mecanismos que constituyen la oxidación del electrodo de trabajo, durante dichos procesos pueden pasar varias reacciones irreversibles sobre el sustrato.

Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión está determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión, como se muestra de forma ejemplificada en la siguiente ecuación con su respectiva gráfica.

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{anódica}}[\text{cuando: } E_{\text{trabajo}} - E_{\text{corr}}] = I_{\text{IdO}_2} \quad \text{ecuación 1.30}$$



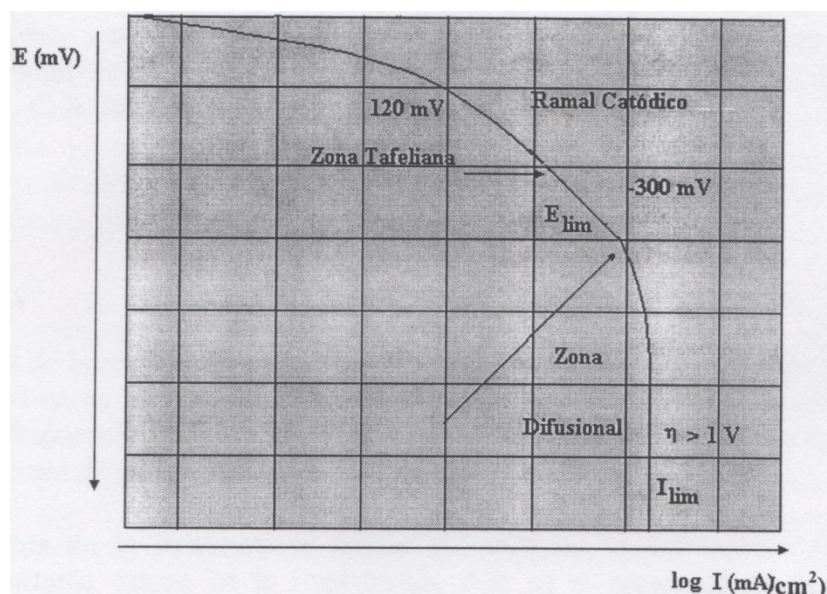


Figura 1.16. Curva de polarización catódica⁽⁵⁸⁾.

Donde, I_{LO_2} es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. En estas condiciones, sobre la superficie del metal, se forman capas luminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta difícil.

En el apartado anterior se ha hablado del efecto de la velocidad de barrido para el caso de la resistencia a la polarización, sin embargo también existen análisis de la misma naturaleza pero para el caso de curvas de polarización, de ellas se desprende el llevado a cabo por Siebert⁽⁶⁰⁾. Aquí se menciona que para la obtención de las curvas de polarización anódicas, éstas se pueden generar a partir de dos métodos electroquímicos, la diferencia entre uno u otro difieren tan sólo en la velocidad de cambio del potencial eléctrico aplicado, para ello la necesidad de caracterizar la velocidad de barrido.

Una velocidad de barrido alta 60 V/h generalmente es aplicada para indicar las regiones donde se desarrolla una intensa actividad anódica, mientras que una velocidad de barrido lenta indicaría posible regiones de actividad anódica. Un barrido rápido minimiza la formación de una capa pasiva, observándose que la corriente de salida es cada vez mayor, por el contrario, una velocidad de barrido cercana a cero promueve una estabilidad electroquímica en la superficie metálica, siempre y cuando el ambiente corrosivo no modifique las condiciones del metal.

La norma ASTM G5⁽⁶¹⁾ que describe el procedimiento de cómo debe de llevarse a cabo una polarización, es una referencia obligada cuando se quiere polarizar con una velocidad de barrido lenta y sobre todo de cómo mantener el ambiente en condiciones reproducibles.⁽⁵⁸⁻⁶¹⁾





1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN (NO ELECTROQUÍMICAS)

1.4.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Desde su aparición en los 80`s el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de la muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies de alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El Microscopio de fuerza atómica trabaja en diferentes modos de operación pero el principal es el llamado “Tapping” que es el contacto e imagen de fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

1.4.1.1 Principio físico de operación

La técnica AFM proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente. Estos microscopios tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración como se muestra en la Figura 1.17.

La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener, ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de nitruro de silicio o de silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra, como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia y su rango de barrido los cuales dependen del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de alrededor 100 micras en movimiento lateral y 10 micras en movimiento vertical. Los sistemas de control y aislamiento de vibración son similares para la mayoría de AFM´s.



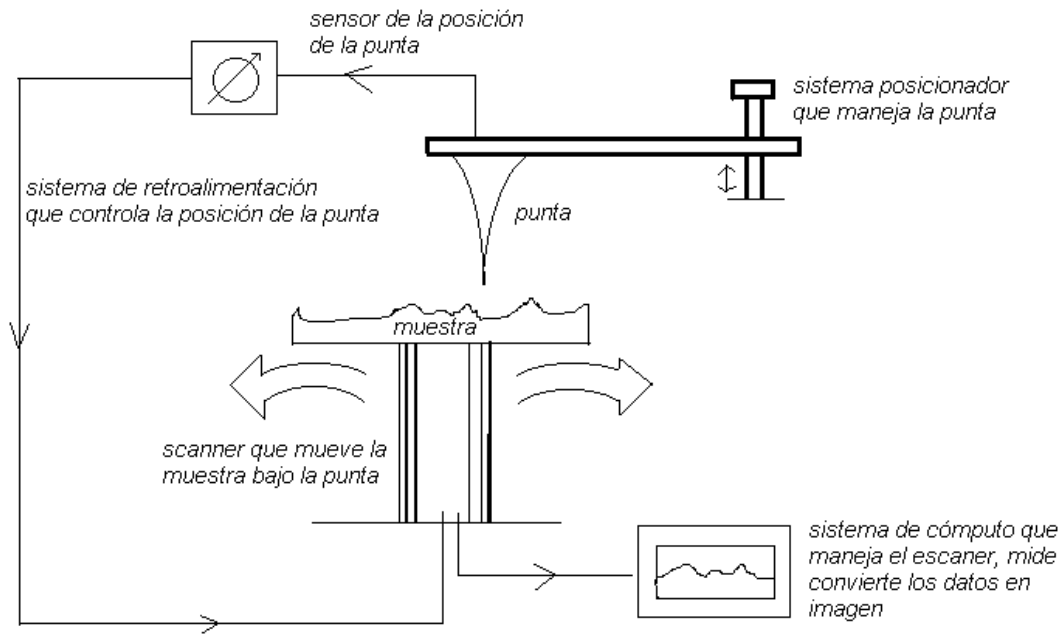


Figura 1.17. Funcionamiento de AFM^(62.)

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm, que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a esta deflexión son las fuerzas de Van der Waals.

La Figura 1.18 muestra la magnitud de deflexión como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms (Å) de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre este y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de Å de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva.



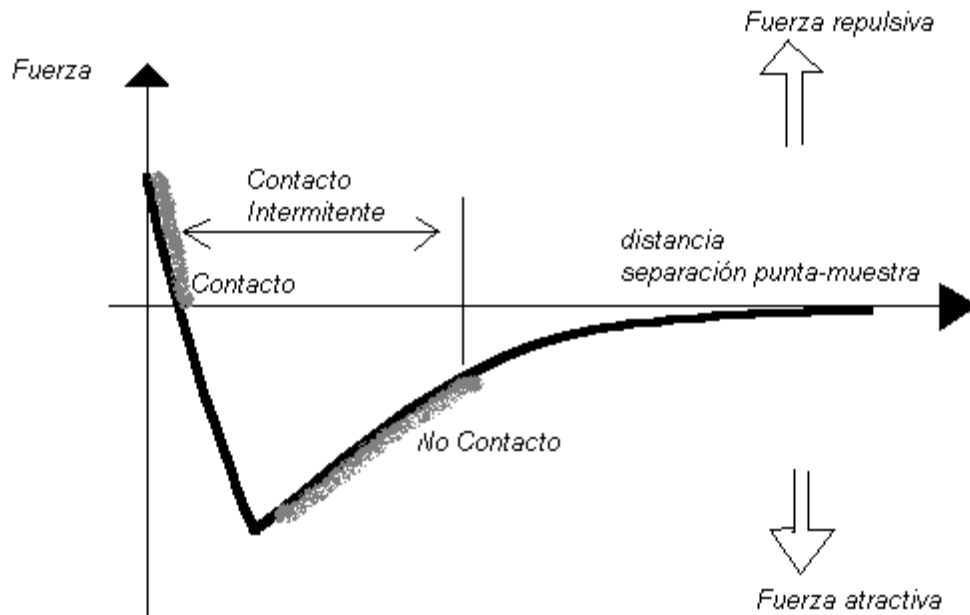


Figura 1.18. Gráfica fuerza vs distancia de separación de los intervalos de operación⁽⁶²⁾

1.4.1.2 Modos de operación del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

- Contacto: mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- Tapping: también llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- Imagen de Fase: proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.
- Fuerza Magnética: mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.
- Fuerza Eléctrica: mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
- Potencial de Superficie: mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de muestra.
- Modo Lift: técnica que utiliza dos modos de operación usando la información topográfica para mantener la punta a una altura constante sobre la superficie.





- Modulación de Fuerza: mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie de las muestras.
- Fuerza Lateral: mide la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de las muestras.
- Microscopía de Tunelamiento: mide la topografía de superficie de la muestra utilizando la corriente de tunelamiento.
- Litografía: se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra.

La aplicación de las técnicas de AFM en la investigación de las propiedades de viscoelasticidad, dureza y la microestructura de los materiales permite obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, estas técnicas proporcionan imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras.⁽⁶²⁻⁶⁵⁾

1.4.2 Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

El SEM puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

El SEM, es un elemento versátil para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del SEM radica en la resolución tan grande que llega a obtenerse, hasta de 1 nanómetro (10 \AA) en microscopios comerciales. Con esta resolución se llega a examinar la distancia de enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100,000 X. Tales magnificaciones suelen compararse de las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (MET).





Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de las imágenes que se pueden obtener. Este aspecto tridimensional se logra, gracias a una extensa profundidad de análisis. Aun cuando al momento del análisis se observan diferentes planos, al estar estos enfocados al mismo tiempo, logra producir el efecto tridimensional. Con esta característica se obtiene más información que con el tradicional microscopio óptico aun con magnitudes similares.

La figura 1.19 muestra un microscopio de emisión de campo, que consiste de una columna de electrón óptico que genera y enfoca el haz de electrones, donde se hace el barrido superficial del espécimen. Esta columna opera a bajos vacíos porque a diferencia de la luz, los electrones son absorbidos en el aire. La pistola de electrones es su fuente generadora de los mismos, la cual puede ser de filamento de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6). La fuente de electrones más brillante, la cual produce las imágenes de más alta resolución, opera con una pistola de electrones de emisión de campo a ultra vacío dentro de la cámara de la pistola.

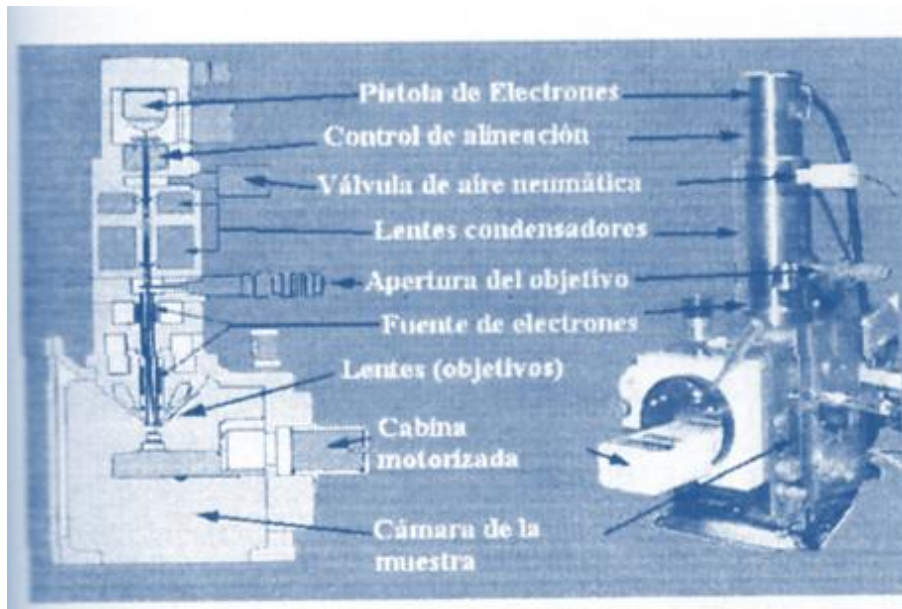


Figura 1.19. Partes del microscopio electrónico de barrido⁽⁶⁸⁾.

La fuente de luz en el microscopio óptico, ilumina toda el área del espécimen, sin embargo en el SEM, el haz de electrones es enfocado a un área muy fina, la cual es barrida para producir la imagen. Los lentes condensadores (figura 1.19) son usados para producir un fino haz de electrones de un tamaño menos a 10^{-5} cm (100 nm). Los lentes son capaces de enfocar el haz de electrones a áreas cada vez más pequeñas. Desgraciadamente, la corriente en el haz de electrones, el cual determina el esfuerzo de la señal y la calidad de la imagen, disminuye a medida que se reduce el tamaño del área a analizar. En la práctica se utiliza tanto el W como el





LaB₆ para el análisis de áreas de un orden de 7 nm, mientras que para áreas de 1 o 2 nm se utilizan las pistolas de emisión de campo.

La resolución final del SEM depende de que tan pequeña pueda enfocarse en área a analizar, ya que la cantidad de corriente generada en ella determina la definición de la imagen obtenida. El voltaje de la pistola de electrones se incrementa al aumentar la resolución.

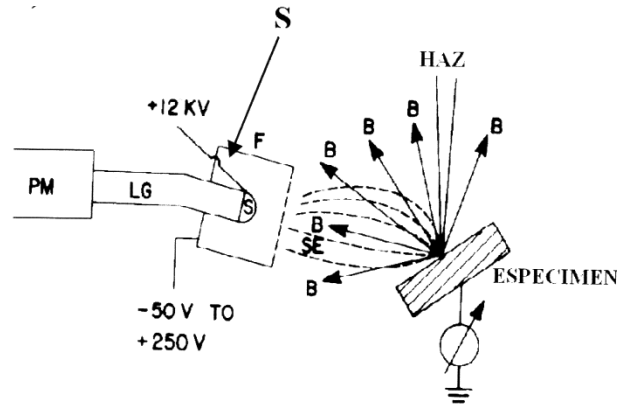


Figura 1.20. Detector de electrones Everhart-Thomley⁽⁶⁸⁾.

El espécimen es colocado en una cabina llamada gonómetro que permite un ajuste vertical (eje Z) y horizontal (X,Y). La muestra tiene la ventaja de ser rotada dentro de la cámara de vacío. Existen dos tipos de electrones que son generados a partir del barrido horizontal de la muestra que son los electrones secundarios (SE) y los de alta energía (B_E).

Los electrones de retrodispersión de alta energía son generados a partir de mayores profundidades que los electrones secundarios. Los electrones secundarios revelan características de la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados son proporcionales al número atómico de la muestra.

Estos tipos de electrones, SE y B_E, son medidos por los detectores de electrones que se encuentran dentro de la cámara del vacío. La figura 1.20 muestra un detector de electrón Everhart-Thornley para medir de manera más precisa los SE. Los electrones acelerados pierden su energía en el brillantador (S) y la luz emitida por este se dirige al tubo fotomultiplicador (PM). La detección de los SE provenientes de todas las direcciones permite la apariencia tridimensional del espécimen.

Desgraciadamente algunos electrones retrodispersados de alta energía que se mueve en la dirección del brillantador son también detectados. Estos electrones forman una señal secundaria en la imagen final afectando la apariencia de la misma.





Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- 1) Geología: investigaciones geomineras, cristalográficas, mineralógicas y petrológicas, estudio morfológico y estructural de las muestras.
- 2) Estudio de materiales: caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. Composición de superficies y tamaño de grano. Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos, identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.
- 3) Metalurgia: control de calidad y estudio de fatiga de materiales, características texturales. Análisis de fractura (fractomecánica) en materiales.

Así mismo el SEM permite examinar la estructura en el interior de los especímenes para determinar fases y componentes de un cierto material. Adicionalmente, debido a que el interior de la cámara de vacío del SEM es ligeramente grande, se pueden colocar especímenes mayores (de entre 10 y 15 cm de diámetro), lo que permite construir cabinas que puedan calentar, enfriar, doblar o tensionar las muestras bajo estudio.

Aunado a esto, el SEM se puede estudiar la cristalografía del espécimen y los defectos cristalográficos como son las dislocaciones. Este tipo de estudio se hace con los electrones de alta energía B_E .

En resumen el Microscopio Electrónico de Barrido combina aplicaciones del Microscopio Electrónico de Transmisión con las del microscopio óptico. En el primero, se utilizan conceptos de resolución y de operación analítica para desarrollar los límites de detección del SEM, mientras que el segundo microscopio, se utilizan conceptos de operación y de interpretación para el manejo del SEM.

Todos estos materiales (ya antes mencionados) pueden ser examinados con electrones secundarios de baja energía que muestran la topografía superficial de la muestra, mientras que con los electrones retrodispersados de alta energía se producen imágenes atribuidas a heterogeneidades químicas dentro de la muestra. La alta profundidad de análisis de las imágenes del SEM lo hacen especial para el estudio de fracturas de superficie y microestructuras complejas como las que se pueden encontrar en los compósitos. Todas las





imágenes del SEM se toman en tiempo real, debido a la accesibilidad que tiene este para estudiar los fenómenos *in situ*.

Bajo el modo de operación de patrón de canal de electrón, el SEM puede determinar no nada más una estructura cristalina sino orientaciones y el grado de perfección de una estructura. Esta información que proviene de áreas del orden de micrómetros es compatible con la que se puede obtener con el MET bajo el modo de difracción de área seleccionada. Por lo anterior podemos decir que el SEM ofrece diversas aplicaciones para caracterizar materiales de distinta naturaleza.⁽⁶⁶⁻⁶⁹⁾

1.4.3 Espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS)

Los primeros científicos en llevar a cabo experimentos de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X fueron Robinson y Rawlinson⁽⁷⁰⁾ en el año de 1914. En 1950, Siegbahn y sus colaboradores⁽⁷¹⁾ desarrollaron esta técnica, primeramente se le empezó a nombrar como ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) que se relaciona con la espectroscopía electrónica para el análisis químico y posteriormente se manejó el acrónimo de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. La técnica de XPS es una herramienta autosuficiente para los productos formados en la superficie durante las reacciones. La espectroscopía de XPS ha sido aplicada a numerosos campos de investigación, se ha usado para estudiar y caracterizar las superficies de los metales, polímeros y cerámicos. Estos estudios y caracterizaciones se han extendido a la metalurgia, corrosión, catálisis, recubrimientos (películas), biomateriales, microelectrónica, tribología, desgaste de materiales, etc. En todos estos campos la composición química y la estructura de las superficies son importantes para comprender las reacciones que se forman en la superficie de los distintos materiales.

Una de las cualidades de la técnica de XPS, es la posibilidad de un análisis cualitativo y cuantitativo, la determinación de los estados químicos, en principio de todos los elementos de la tabla periódica a excepción del H y He. La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X es una técnica para hacer análisis químicos de materiales sólidos.

Esta técnica opera en una cámara de ultra vacío (UHV, ultra High Vacuum) superior a 10^{-9} mb, debido principalmente a que eso evita que la superficie del material por analizarse quede vulnerable a una contaminación y que una vez removida la contaminación por erosión iónica, las capas de material, no reaccionen con átomos o moléculas extrañas. Otra razón, es para asegurarse que la trayectoria libre media de los fotoelectrones sean lo suficientemente grande como para atravesar la distancia desde la muestra hasta el detector sin sufrir pérdida de energía. Debe existir un dispositivo capaz de detectar a los electrones emitidos, para contarlos y determinar su energía.





Esta técnica tiene la habilidad de explorar las primeras 5 capas atómicas y asignar estados químicos de los átomos, hace que dicha técnica sea una de las más poderosas en los laboratorios analíticos. El principio fundamental de la técnica es el de medir la energía de los electrones que son eyectados de un sólido cuando este es irradiado por rayos x. De forma esquemática se tendría lo mostrado en la figura 1.21

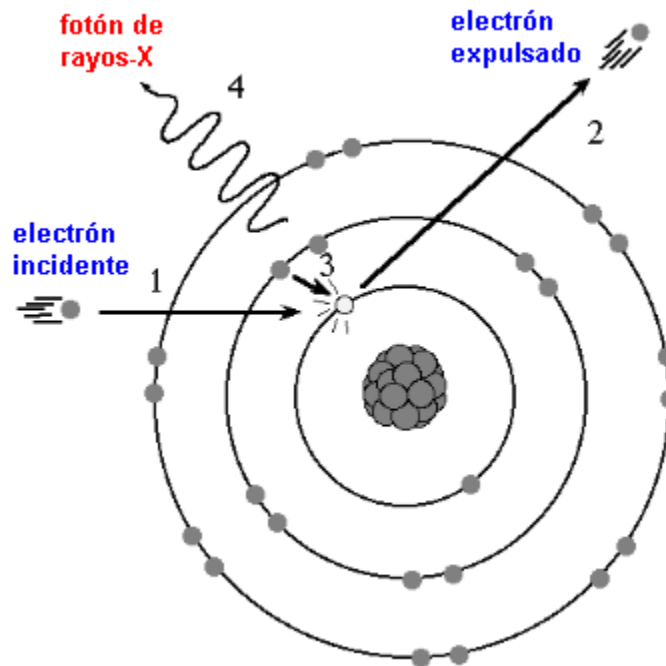


Figura 1.21. Principio fundamental de la técnica XPS⁽⁷¹⁾.

1.4.3.1 Antecedentes

Como se mencionó anteriormente la técnica XPS se basa en la incidencia de fotones de alta energía (longitud de onda corta), sobre los electrones de las capas internas de los átomos que componen la muestra de análisis, la energía de un fotón está dada por la relación:

$$E=h\nu \quad \text{ecuación 1.31}$$

En donde

H= constante de Planck (6.62×10^{-34} Js)

N= es la frecuencia de la radiación (Hz)

Al hacer incidir fotones altamente energéticos sobre la muestra, estos son absorbidos por los átomos de las moléculas que componen al sólido, se dice entonces que el átomo ha sido





ionizado, lo cual provoca la emisión de un electrón del átomo, este proceso es conocido como foto-ionización y de manera esquemática se expresa como:



Aplicando la ley de conservación de energía a la reacción anterior

$$E(A) + h\nu \rightarrow E(A^+) + K_e(e^-) \quad \text{ecuación 1.32}$$

La energía cinética K_e del electrón eyectado del átomo (fotoelectrón) depende de la energía del fotón incidente, de modo tal, que la ecuación de energía está dada de la siguiente manera

$$K_e = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad \text{ecuación 1.33}$$

Donde:

$E(A^+) - E(A)$ representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el átomo neutro, de manera general este valor es conocido como la energía de enlace (binding energy, BE) del electrón, de modo que la expresión anterior se representa comúnmente como en la ecuación 1.34 y se le conoce como la ley fotoeléctrica de Einstein:

$$K_e = h\nu - BE \quad \text{ecuación 1.34}$$

Esta es la ecuación básica de la espectroscopia fotoeléctrica, de la cual conociendo el valor de la energía del fotón incidente $h\nu$ y midiendo K_e se puede determinar el valor de BE (figura 1.22). Además de este hecho se debe sumar la función del trabajo del espectrómetro W (es un valor constante para un analizador dado), de modo que la ecuación anterior escrita de forma más compleja es:

$$K_e = h\nu - BE - W \quad \text{ecuación 1.35}$$

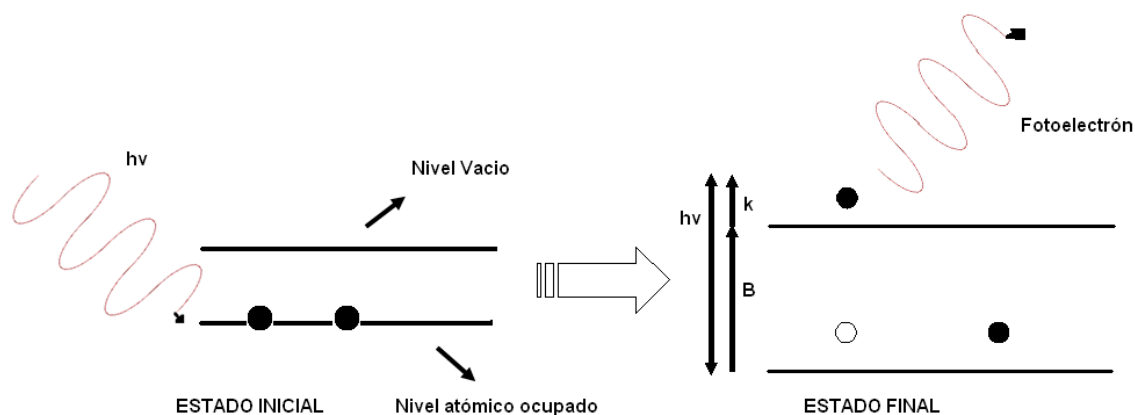


Figura 1.22. Proceso de emisión de XPS⁽⁷²⁾.





Los electrones arrancados de los orbitales cercanos al núcleo están atados al núcleo a través de la atracción electrostática, sólo dos electrones de spin opuestos pueden ocupar el mismo orbital, la energía de los niveles de cada orbital son discretos y son diferentes para un mismo orbital en diferentes átomos, dado que la atracción electrostática de los diferentes núcleos (es decir para diferentes números de protones) es diferente. La primera aproximación para BE de un electrón es determinada por la cantidad de energía requerida para mover ese electrón del átomo, es decir $BE = -\epsilon_{orb}$ (ϵ_{orb} es la energía del electrón en el orbital del cual fue removido), esto no puede ser del todo exacto dado que cuando se remueve un electrón del átomo, todos los otros electrones no responden de la misma manera, entonces para determinar experimentalmente el valor de BE, se necesita una aproximación para la reducción en la energía causada por el rearrreglo de los electrones cercanos al electrón en cuestión llamada energía de relajación.

Los picos en el espectro XPS corresponden a los niveles de energía de los electrones expulsados del átomo, así que la posición de los picos es una medida directa de las energías de enlace de los electrones de los orbitales y especies en el átomo relacionado. Las intensidades de los picos en el espectro de XPS dependen del número de átomos presentes y de los valores de σ (sección transversal) del orbital relacionado. Todos los parámetros dependen de la aproximación de que los electrones se comportan de manera independiente de cada uno, la cual falla cuando se presentan fenómenos adicionales a los expuestos, y pueden crear en el espectro otros picos que tengan que ver con la suma de electrones pasivos, es decir electrones que no son fotoeyectados del átomo.

De manera resumida para obtener un espectro XPS se irradia una muestra con rayos X de energía característica, midiendo la energía y el flujo de electrones provenientes de la superficie.

La contribución del equipo no es un factor bienvenido al proceso de medida, pero el fondo y picos de resonancia facilitan la información de la muestra cerca de la superficie. También existen otros picos característicos del espectro como los llamados “satélites” y “Spikes”. En la figura 1.23 se muestra un espectro típico de óxido de silicio en el cual se muestran los distintos picos que componen su espectro, en donde el O1s y Si2p son los más intensos, y a partir de ellos se calcula la composición de la muestra.⁽⁷²⁻⁷³⁾



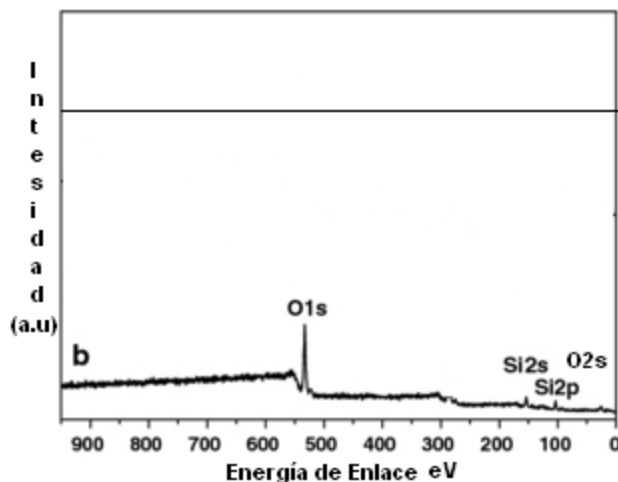


Figura 1.23. Espectro típico de XPS del SiO_2 ⁽⁷²⁾

1.4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta muy poderosa para el estudio de los materiales cristalinos. Para obtener un mayor beneficio de esta técnica se requiere poseer un cierto conocimiento en cristalografía y en la ciencia de los rayos X llamada “roentgenología”.

Algunos elementos de la cristalografía geométrica que son necesarios para trabajar de una manera más eficiente al utilizar las técnicas de difracción de rayos X, como son los conceptos de: estado cristalino, celda de unidad, Índice de Miller y de reflexión, red recíproca, elementos de simetría, clases cristalinas, sistemas cristalinos, grupos espaciales, entre otros.

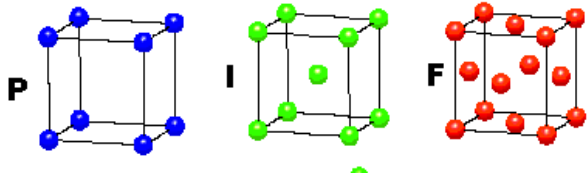
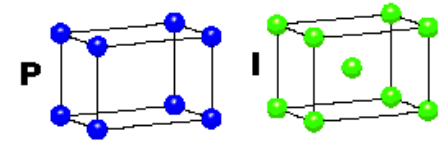
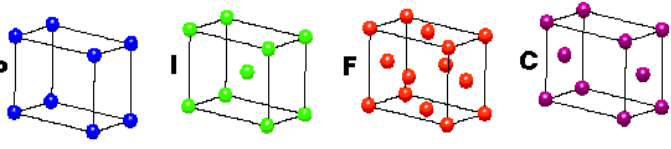
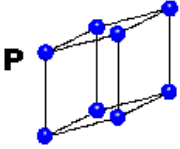
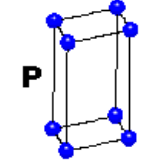
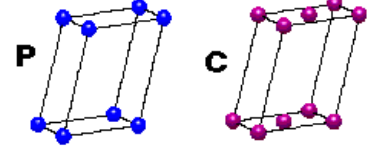
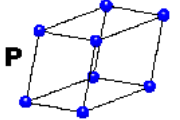
Existen varias definiciones de “cristal”. A continuación se enuncian dos de ellas, una de acuerdo a M. J. Buerger⁽⁷⁴⁾. “Cristal es una región de materia compuesta del mismo tipo de molécula repetida sistemáticamente” y la otra debido a A. E. Cordero Borbosa⁽⁷⁵⁾: “Cristal es una porción de materia que es obtenible en su totalidad aplicando, sucesivamente, un número infinito de veces, un cierto conjunto de tres operaciones de repetición, traslacionales e independientes entre sí, a una parte de esa porción de materia, a la parte más pequeña que se puede usar para producir de esta manera la porción total, se le llama, módulo mínimo de material”. Estas definiciones nos llevan a que la materia en estado cristalino posee un ordenamiento interno.

Los cristales sólidos se encuentran en forma de monocristales y en forma de policristales. Un monocristal es un cristal en el cual se conserva la dirección en el espacio de su red cristalina en toda la extensión del cristal. Un policristal es un agregado de monocristales orientados en distintas direcciones.





Tabla 1.2 Tipo de cristales

Sistema cristalino	Parámetros cristalográficos	Paralelepípedo representativo
Cúbico	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Tetragonal	$a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Trigonal	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
hexagonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Los rayos X se definen como radiaciones semejantes a la luz visible, excepto en su longitud de onda, dichos rayos se originan cuando partículas cargadas eléctricamente, suficientemente veloces son frenadas por la materia, o bien cuando dichas partículas con suficiente energía cinética, expulsan electrones de los orbitales más profundos del átomo. Los rayos X fueron descubiertos en noviembre de 1895 por el científico alemán Wilhelm Konrad Roentgen⁽⁷⁶⁾,





quien los llamó así debido a que en aquella época se desconocía la naturaleza de dicha radiación. Roentgen observó que estos rayos eran invisibles, viajaban en línea recta y afectaban a las películas fotográficas de manera parecida a como lo hace la luz.

Tabla 1.3. Clasificación de los rayos X.

Clasificación	Longitud de onda	Penetración
Ultraduros	$< 0.1 \text{ \AA}$	Muy profunda
Duros	$0.1-1 \text{ \AA}$	Profunda
Blandos	$1-10 \text{ \AA}$	Media
Ultrablandos	$> 10 \text{ \AA}$	superficial

El intervalo de longitudes de onda que originariamente se usa en trabajos de difracción por cristales es de 0.5 a 2.5 \AA . En este intervalo está incluida la radiación más comúnmente usada radiación característica del elemento de cobre, con longitud de onda $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, denotada por $\text{CuK}\alpha$.

Cuando un cristal de dimensiones pequeñas, se encuentra frente a una película sensible y es irradiado por un haz monocromático de rayos X a parte del velamiento producido en la película por el haz directo, se observan manchas producidas por haces que surgen en direcciones distintas a la del haz incidente. La existencia de estos haces desviados constituyen la evidencia de un fenómeno de difracción de los rayos X por el cristal.

La difracción se produce cuando los rayos X incidente son dispersados, por los electrones de los átomos, sin modificar su longitud de onda (dispersión coherente), y posteriormente la interferencia de las ondas dispersadas da lugar a máximos de intensidad en direcciones privilegiadas del espacio. A lo largo de estas direcciones se producen los llamados haces difractados. Las condiciones geométricas que deben ser satisfechas por las posiciones relativas del haz incidente y de la red cristalina, se sintetizan en las conocidas ecuaciones de Laue, o por la llamada ley de Bragg.

La difracción de rayos X para polvos de materiales cristalinos fue realizada por primera vez, en Alemania por Piter Debije y Paul Scherrer⁽⁷⁷⁾ en el año de 1916 y casi simultáneamente por Albert Wallace Hull en los Estados Unidos. Hasta el momento, dos de los campos de aplicación más importantes del método de polvos son: La identificación de las fases cristalinas y la obtención de los parámetros de red. La principal cualidad de dicho método es la sencillez de su utilización, tanto desde el punto de vista de los dispositivos experimentales, como el de la preparación de las muestras. La difracción de rayos X por polvos se práctica generalmente





usando las llamadas “cámaras de polvos o cámara Debije-Scherrer” o el instrumento conocido como “difractómetro de polvos”.

1.5 PRUEBAS DE INTEGRIDAD DE PELÍCULA

1.5.1 Mediciones de adherencia

La adhesión puede definirse de varias formas dependiendo del campo de estudio al que se refiera. Desde el punto de vista químico se define como, la energía liberada cuando dos superficies separadas coalicionan para formar una intercara. Sin embargo, desde el punto de vista físico o ingenieril, la adhesión puede definirse como, la fuerza de adhesión máxima aplicada cuando dos materiales adherentes son separados. Por otro lado, desde el punto de vista mecánico se define a la adhesión como, la interacción de las cadenas poliméricas en sitios irregulares de un material rugoso para formar una intercara. Por lo tanto, entre superficies porosas tales como la madera, papel y concreto, la adhesión que suele llamarse adhesión mecánica es el principal mecanismo de unión entre distintos materiales.

El recubrimiento, al momento de ser aplicado, debe fluir y anclarse en las porosidades o rugosidades del sustrato desplazando el aire ocluido encontrado en el perfil de anclaje. Sin embargo, no siempre sucede así, ya que en recubrimientos altamente viscosos y de rápido secado, permite que exista aire debajo del polímero, que cuando el recubrimiento se polimeriza se presenta una contracción de las cadenas poliméricas causando agrietamiento en o debajo del polímero, provocando una prematura pérdida de adhesión. Por otro lado, el perfil de anclaje se define como, la rugosidad de una superficie formada por picos y valles en el sustrato.

Sin importar el tipo de fuerza de adhesión presentada en un sistema metal-recubrimiento, lo que es más importante, es que la fuerza de adhesión sea lo suficientemente alta para evitar la formación del ampollamiento, corrosión filiforme, agrietamiento, etc. Con una alta adhesión el recubrimiento podrá resistir factores como abrasión, impacto, tensión (expansión, contracción), humedad, condiciones salinas, condiciones con reactivos químicos, microorganismos, etc. Para obtener una adecuada fuerza de adhesión, es necesario preparar la superficie del sustrato para obtener un perfil de anclaje idóneo que permita obtener la máxima adhesión del sistema en cuestión.⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾

1.5.1.1 Tipos de adhesión

Se puede especificar que existen diferentes fuerzas de adhesión dependiendo del tipo de sustrato y de recubrimiento empleado. Existen básicamente tres tipos de fuerzas de adhesión.





1.- fuerza de adhesión química. Ésta se origina a partir de una reacción química entre el recubrimiento y el sustrato, siendo ésta la fuerza de adhesión más efectiva que se conoce.

2.- fuerza de adhesión polar. Este es el tipo de adhesión más conocido sobre todo en recubrimientos orgánicos, la cual resulta a partir de la atracción de la molécula de la resina hacia el sustrato. La resina actúa como magneto débil atrayendo los grupos opuestos del sustrato.

3.- Fuerza de adhesión mecánica. Este tipo de adhesión está asociado con la rugosidad de la superficie o el perfil de anclaje. Algunos recubrimientos de baja adhesión interna requieren de un alto perfil de anclaje para proveer una buena adhesión.⁽⁸⁰⁾

1.5.1.2 Ensayo “Pull-Off”

Entre los métodos más comunes para evaluar la fuerza de adhesión entre un recubrimiento y un sustrato, se encuentra un método de adhesión mecánica, el cual usa un medidor portátil de adhesión que mide directamente la fuerza de desprendimiento de un recubrimiento al aplicarse una fuerza perpendicular de tensión. Este método está estandarizado bajo norma ASTM bajo la designación D 4541-02⁽⁸¹⁾ y es llamado “Pull-Off”. Se debe mencionar que este ensayo aplica una fuerza tensil y no un esfuerzo cortante como los métodos por indentación, los cuales se basan en la aplicación de la fuerza necesaria para romper el enlace adhesivo metal recubrimiento; por lo que los resultados entre todos estos métodos no son comparables.





2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo se recubrió por el proceso sol-gel de cuatro diferentes formas las cuales se enlistan a continuación:

- Silanos
- Zirconia
- Silanos dopado con Cerio
- Zirconia dopado con cerio

La aplicación del pretratamiento fue dependiendo de las variables reportadas en la literatura y a partir de ellas se fue detallando la experimentación ya que no necesariamente con las variables propuestas se encontraron las condiciones óptimas de depósito, por lo que se fue experimentando para poder alcanzar dichas condiciones, sin embargo, antes de aplicar el pretratamiento por la técnica de sol-gel, se hizo una preparación superficial la cual fue la misma para las cuatro muestras antes mencionadas.

2.1 Preparación de superficie

Se partió de placas de aluminio (tabla 2.1) con las siguientes dimensiones (5 x 3 x 0.1 y 5 x 5 x 0.1 cm), a todas las placas antes de aplicar cualquier tratamiento en la superficie ya sea para los silanos o la zirconia, se les hizo una preparación de superficie en cuatro etapas consecutivas

- El sustrato metálico fue lijado (lija # 1200) antes de ser limpiado en un baño ultrasónico utilizando como solvente acetona con el objetivo de remover los residuos que pudieran quedar.
- Después es sumergido en una solución alcalina (NaOH 0.1 M)
- Al terminar se sumerge en agua destilada a ebullición durante una hora
- Finalmente las placas se dejaron secar durante 10 minutos a temperatura ambiente dentro de un desecador antes de cualquier otro procedimiento.

Tabla 2.1. Composición nominal del sustrato de Aluminio

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr	Pb	Ti	V	Co	Sr	Al
0.0883	0.333	0.063	0.01	0.005	0.0066	0.0017	0.001	0.002	0.024	0.006	0.002	0.0002	99.5





2.2 Síntesis y deposición de la película de sol-gel

2.2.1 Para los silanos

Se utilizaron reactivos de alta pureza y grado analítico para preparar la solución de sol-gel utilizando: Tetra-etil-ortosilicato 98% ($\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$) de Aldrich chemical Co y alcohol etílico absoluto.

La síntesis de la solución de sol-gel fue partiendo del alcóxido organometálico que contiene la solución precursora de silanos (TEOS) agregando etanol como disolvente y agua destilada para hidrolizar al alcóxido.

Se prepararon tres soluciones bajo las siguientes condiciones (teniendo en cuenta que se modifico totalmente los parámetros de la literatura) en proporciones molares: TEOS/ H_2O / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / HCl 1:4:5:0.1 el ácido se agregó para catalizar la reacción. Esta formulación se utilizó para las tres soluciones.

En la segunda y tercera solución se agregó un inhibidor de corrosión en forma de sal (CeCl_3) disolviéndose en la disolución en la concentración que se muestra en la tabla 2.2

Las mezclas fueron agitadas durante una hora a temperatura ambiente para completar la hidrólisis y formar así la solución de sol-gel. Posteriormente el vaso contenedor de la solución fue sellado en su totalidad para evitar la evaporación del solvente. La película de sol-gel se obtuvo por la técnica "dip-coating" (figura 2.1), el sustrato metálico es conducido por inmersión a la solución de sol-gel final por 10 minutos siendo controlado por una velocidad de inmersión y de retiro de 1 mm/seg. Después de la aplicación del recubrimiento fue secado a temperatura ambiente por 1 hora para después someterlo a un tratamiento térmico de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Además fueron utilizadas muestras con sólo preparación superficial como referencias.



Figura 2.1. Proceso "dip coating"





2.2.2 Para la Zirconia

Se utilizaron reactivos de alta pureza y grado analítico para preparar la solución de sol-gel utilizando: Tetra-n-propoxi-zirconio 98% de Aldrich chemical Co., alcohol 2-propanol y ácido clorhídrico.

En este caso la síntesis de la solución de sol-gel se dio mezclando el alcóxido organometálico que contiene la zirconia en solución (TPOZ), al cual se le fue agregando el alcohol 2-propanol como disolvente y agua destilada para hidrolizar al alcóxido en un medio libre de oxígeno insuflando Nitrógeno.

Siguiendo el mismo procedimiento que con los silanos, se prepararon tres soluciones bajo las siguientes condiciones en proporciones molares: TPOZ/H₂O/2-propanol/HCl 1:2:8:0.5. El ácido se agregó para catalizar la reacción. Se insufló Nitrógeno durante la hidrólisis para evitar la presencia de oxígeno en la solución. Esta formulación se utilizó para las tres soluciones.

En la segunda y tercera solución de este pretratamiento se agregó el mismo inhibidor de corrosión en forma de sal, que fue disuelta para obtener las concentraciones que se muestran en la tabla 2.2

Las mezclas con zirconia fueron agitadas durante dos horas a temperatura ambiente para completar la hidrólisis y formar así la solución de sol-gel. Por el hecho de que se hizo en una atmósfera libre de oxígeno y además de evitar la evaporación del disolvente, el vaso contenedor de la solución fue sellado en su totalidad. La película de sol-gel se obtuvo por la misma técnica y a las mismas condiciones de velocidad de inmersión y de retiro que los silanos, el sustrato metálico dura sumergido en la solución final 5 minutos. Después de la aplicación del recubrimiento fue secado a temperatura ambiente por 1 hora para después someterlo a un tratamiento térmico de 450 °C por 2 horas.

Tabla 2.2. Concentración del inhibidor agregado a las 2 formulaciones de sol-gel

Inhibidor	Ce 3+		
Compuesto	CeCl ₃		
	Sol 1	Sol 2	Sol 3
Concentración % en Vol	0.0	0.1	0.5





2.3 Pruebas electroquímicas

El comportamiento anticorrosivo de las muestra fue monitoreado usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y técnica de corriente directa (resistencia a la polarización) durante la inmersión en una solución de 3% de NaCl a condiciones ambientales durante 3 días.

2.3.1 Pruebas EIS

Las pruebas de EIS fueron realizadas utilizando un potenciostato BioLogic Science Instruments controlado por el software EC-Lab V10.18, figura 2.2. Se utiliza como electrolito NaCl al 3% en peso, el cual fue preparado a partir de NaCl analítico y agua destilada, se aplica un Barrido de frecuencias de 10 KHz a 10 mHz con una amplitud de señal de 10 mV y por cada década de frecuencia se obtienen 6 puntos todo esto a temperatura ambiente, para poder determinar el efecto de la películas cerámicas sobre las propiedades anticorrosivas ya que el sistema es altamente resistivo las pruebas se hicieron por inmersión continua durante 72 horas. Se utilizó como sistema electroquímico una celda acrílica de tres electrodos usando como referencia(ER) un Electrodo de Calomel Saturado (240 mV vs ENH), como contra electrodo(CE) una barra de grafito, el área de exposición del electrodo de trabajo es 0.789 cm^2 el potencial de corrosión se midió alrededor de 60 minutos hasta que alcanzó la estabilización antes de comenzar las pruebas electroquímicas (figura 2.3).



Figura 2.2. Potenciostato





2.3.2 Resistencia a la polarización (Rp)

Las pruebas de resistencia a la polarización se realizaron de acuerdo a la norma ASTM G-59. Se aplicó una polarización de 30 mV catódicos y 30 anódicos con respecto al potencial de reposo con una velocidad de barrido de 0.1 Mv/s, con el objetivo de determinar las propiedades anticorrosivas de las películas cerámicas hechas por sol-gel con el mismo arreglo de celda mostrado en la figura 2.3

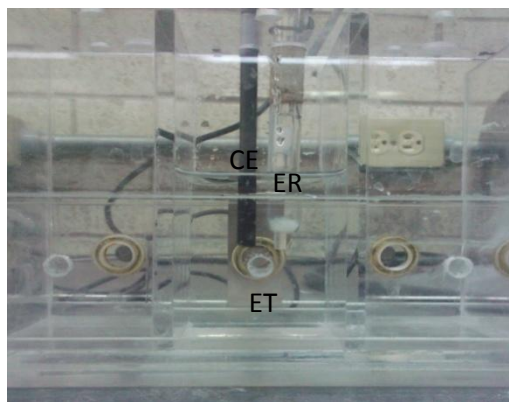


Figura 2.3. Arreglo de celda de tres electrodos

2.4 Caracterización de película

Los aspectos estructurales de la película de sol-gel fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo JEOL JSM-35C equipado con EDS voyager Tracon Northern Espectrometer.

El microscopio utiliza un filamento de Tungsteno como fuente de iluminación, el cual proporciona una resolución espacial del orden de 5 nm. La aceleración de electrones utilizada para la generación de imágenes fue de 20kV. Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y adheridas con cintas de carbón para favorecer una conexión eléctrica y evitar el exceso de carga producido por el bombardeo de electrones. Se obtuvieron imágenes a partir de electrones secundarios y retrodispersados.

Los aspectos morfológicos de las películas de sol-gel se estudio por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se obtuvieron gracias a un nanoscopio digital ajustado con un controlador nanoscopio III.

La caracterización química de las películas de conversión fue obtenida mediante difracción de rayos x y espectroscopia de fotoelectrón de rayos x. en todos los casos el análisis se realizó directamente sobre la película de sol-gel obtenida, utilizando un difractómetro siemens 5000,





operado a 35 kV y 25 mA con un monocromador cristalino de grafito, utilizando una lámpara de cobre. Las muestras fueron exploradas a una velocidad de 2 min^{-1} entre 20 y 100° .

2.5 Ensayo de adherencia

El ensayo de adherencia utilizado para probar a las películas de sol-gel pretratamiento fue el ensayo mecánico "Pull Off". El cual consiste en determinar la fuerza de adherencia entre la película y el sustrato (aluminio) que pudieran proporcionar los recubrimientos elaborados por la técnica sol-gel, la medición de dicha adherencia mecánica se hizo en base a la norma ASTM D-4541 con el equipo Elcometer 106

Para delimitar el área de ensayo se utilizó una probeta de aluminio de 21 milímetros de diámetro ("dolly"), la cual fue adherida sobre las placas (con y sin recubrimiento) con un adhesivo (resina epóxica), seguido por un proceso de curado a temperatura ambiente durante 24 horas, antes de que fuera realizada la prueba de adherencia, reportándose la fuerza aplicada para desprender la "dolly" expresada en Mpa o lb/in^2 y según norma considerando una área de desprendimiento del 100%.

Finalmente se determina de manera indirecta la adherencia de la película de sol-gel sobre la adherencia y las propiedades anticorrosivas, muestras tratadas por el proceso sol-gel (silanos, zirconia, silanos dopados y zirconia dopada) más una muestra patrón con dimensiones de $5 \times 5 \times 0.1$ a dichas muestras no se le hicieron un defecto puntual debido al espesor del recubrimiento que osciló entre 800 nm y $2 \mu\text{m}$ y se utilizaron tres placas por cada uno de los tratamientos.





3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 RESULTADOS EIS

Los resultados de EIS son mostrados tanto en los diagramas de Bode como de Nyquist en donde se observa el comportamiento del sustrato de aluminio desnudo, aluminio con silanos y silanos con inhibidor de corrosión (0.5 y 0.1 % Vol de Ce) después de estar sumergidos para evaluarse durante 60 horas en NaCl al 3%, donde se hizo una medición cada 12 horas.

En el diagrama de Nyquist (figura 3.1.a.) se asume la existencia de una constante de tiempo, la cual se atribuye a la resistencia generada en la superficie metálica del aluminio desnudo, que al momento de comenzar la evaluación entra en contacto con el electrolito en cuestión, dando los valores más altos de resistencia al inicio de la prueba (0 horas), dichos valores son cercanos a $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esta resistencia es considerada alta para un material como el aluminio con un potencial tan activo, pero se debe a la presencia de una capa densa y delgada de alúmina la cual se forma de manera casi instantánea al entrar en contacto con el oxígeno. Al seguir observando el comportamiento del material con el paso del tiempo, muestra que dicha película de alúmina se empieza a degradar provocando defectos en la superficie por la cuales los iones comienza a corroer de manera localizada al sustrato de aluminio. Siguiendo la evaluación del sustrato con el tiempo, el diagrama (a bajas frecuencias) muestra la formación del “loop inductivo” (el cual es mencionado de manera frecuente en la literatura⁽¹⁵⁾, cuando el sustrato utilizado es aluminio), dicho proceso se le atribuye a la adsorción de especies agresivas en la superficie del material.

En el diagrama de Bode-impedancia (figura 3.1.b.) se observan los valores de la magnitud de la resistencia, mostrando un comportamiento similar al indicado en el diagrama de Nyquist dando la mayor magnitud alrededor de $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, disminuyendo esos valores con la evolución de la prueba (en bajas frecuencias). Con lo que respecta al diagrama de Bode-ángulo (figura 3.1.c) se observa en altas frecuencias la presencia de un máximo en el ángulo, siendo representativo de la aparición de una constante de tiempo a esos valores de frecuencia, la cual se atribuye a la película de alúmina presente. Conforme sigue la evolución de la prueba, se observa la aparición a muy bajas frecuencias y después de 45 horas de inmersión, de la segunda contante de tiempo, dicha constante ya se le atribuye a la degradación sustrato metálico, en este caso, la corrosión localizada que empieza a generarse después de 45 horas de inmersión continua del material en el electrolito agresivo.



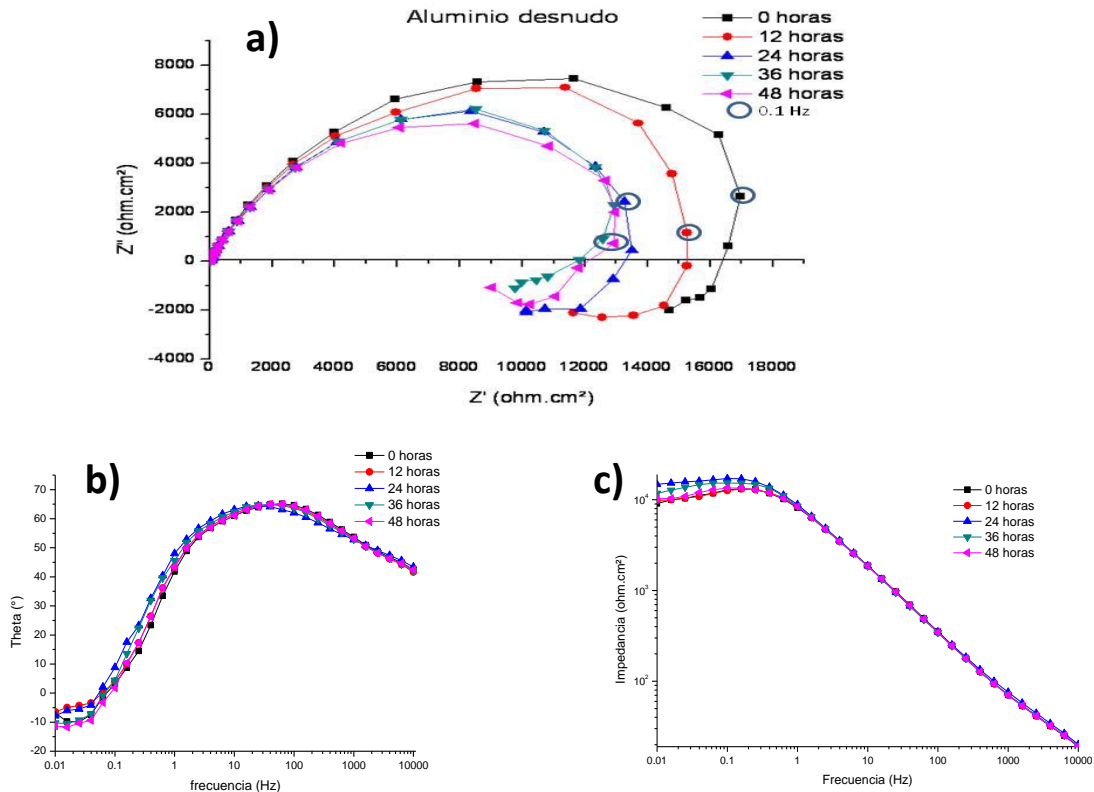


Figura 3.1. Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-ángulo c)Bode-impedancia, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% sin recubrimiento.

3.1.1 SILANOS

Con lo que respecta a los resultados del Aluminio recubierto con silanos que son mostrados en la figura 3.2. en el diagrama de Nyquist se observa que tienen una tendencia muy similar al aluminio desnudo, ya que los valores de impedancia más altos se encuentran al inicio de la prueba, los cuales con el paso del tiempo van disminuyendo de manera gradual, lo que sintetiza la degradación de la capa de silano de una forma rápida. Los valores de impedancia de los silanos sin dopar son muy similares a los registrados con el Al desnudo, el motivo principal de que no existiera una mejora sustancial en los resultados de resistencia en la película de silanos, comparado con las del sustrato de aluminio, fue el control de las variables del tratamiento térmico. Al momento de formar la capa de sol-gel, el tratamiento térmico juega un papel muy importante, por lo cual se trató de evitar un aumento acelerado de la temperatura del alcóxido utilizado, lo que provocaría que la remoción de los solventes se diera de una manera muy rápida causando una contracción de la película de sol-gel, lo que daría lugar a la generación de grietas y porosidades, con lo cual la película no funcionaría como una barrera mecánica eficiente, cuyo objetivo es evitar el contacto del electrolito con la superficie del sustrato. Se debe tener un control muy preciso del tiempo y temperatura de formación de película para que la aparición de las grietas y porosidades en la matriz de sol-gel se reduzcan al mínimo, dando así, una capa compacta y densa.





En el diagrama de Bode-impedancia se observa el mismo comportamiento que en el diagrama de Nyquist, la degradación gradual de la superficie recubierta, mostrado por la disminución de la magnitud de la impedancia, en la misma gráfica se puede observar que en la zona capacitiva (hasta las 30 horas de inmersión) a frecuencias medias, existe un cambio en los valores de impedancia con respecto a las mediciones hechas después de las 45 horas. Maxwell y Rossi ⁽¹⁴⁾ mencionan que la disminución de la impedancia en esta región capacitiva, es un signo característico de la aparición de corrosión localizada, más específicamente, picaduras en Al y sus aleaciones. El diagrama de Bode-ángulo muestra dos comportamientos distintos que están muy bien definidos, el primero se da en las primeras 30 horas de inmersión, en donde se observa una constante de tiempo en altas y medias frecuencias, que está relacionado con la primera oposición que tiene el electrolito para llegar al sustrato y cuando la impedancia se evalúa en zonas de bajas frecuencias se observa el esbozo de una segunda constante de tiempo relacionada a la capa de óxido de aluminio que también dificulta el paso del electrolito al sustrato. Después de las 36 horas de inmersión se observa dos constantes de tiempo muy bien definidas una a altas frecuencias y otra a medias frecuencias estas dos constantes son de los mecanismos de protección antes mencionados (Silanos y Alúmina, respectivamente) ya a bajas frecuencias se empieza a esbozar la presencia de una tercera constante que se puede atribuir a la presencia del electrolito en ciertas zonas del sustrato metálico generando la degradación localizada en el sustrato metálico.

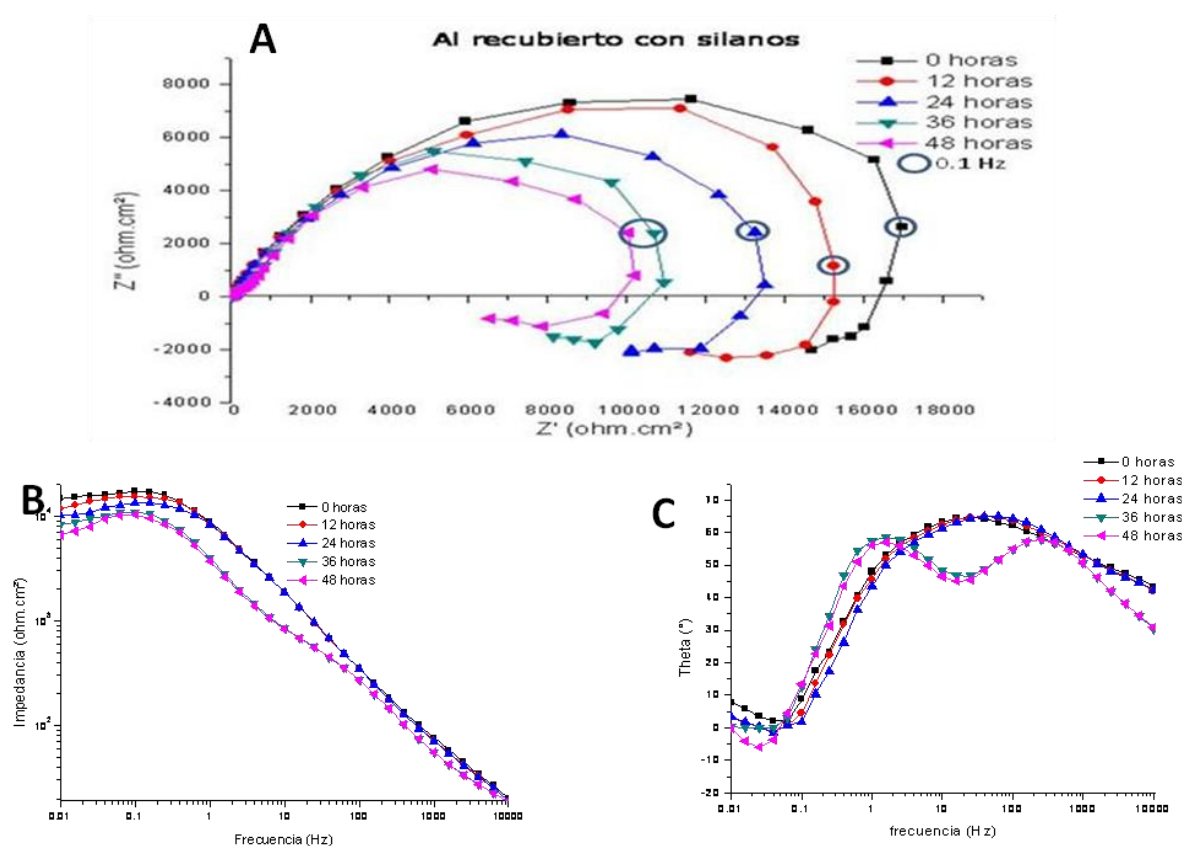


Figura 3.2. Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos.





La figura 3.3. muestra los resultados del aluminio recubierto con silanos, al cual se le agregó un inhibidor de corrosión para poder mejorar la resistencia del recubrimiento, en este caso se utilizó el CeCl_3 en una cantidad del 0.5% de volumen de la solución total de sol-gel. En el diagrama de Nyquist se muestra, en comparación de los resultados de silanos no dopados, un aumento de casi el doble de los valores de impedancia (con excepción, de la primera medición, además de que con el paso del tiempo en lugar de descender los valores, estos van en aumento. Uno de los motivos principales de este comportamiento es la heterogeneidad de la película (que se muestra en la caracterización de la película por AFM) ya que la cantidad de inhibidor se segrega alrededor de la superficie lo que causa que la película sea muy irregular, al medir el espesor de película tuvo un promedio de $2 \mu\text{m}$. La aglomeración producida por la cantidad de sal dentro de la capa provocó que en ciertas zonas de la película aumentara el espesor pero también en algunas zonas disminuyera lo que causó que se fragilizara la capa de sol-gel, aunado a las pequeñas grietas y defectos de la película, lo que permitió que hubiera una vía más rápida de acceso del electrolito al sustrato. Con el paso del tiempo, el inhibidor de corrosión empezó a actuar para retrasar la degradación del material, lo que produjo un aumento en su resistencia, observado después de las 15 horas de inmersión.

La gráfica de Bode-impedancia muestra un aumento de la magnitud conforme pasa el tiempo, aunque después de 30 horas los valores ya no tienen un cambio significativo conservando la misma tendencia hasta las 60 horas de inmersión, que esta alrededor de los $2.5 \times 10^5 \text{ohms} \cdot \text{cm}^2$. Valores que son un orden de magnitud mayor que el aluminio desnudo y aluminio con silanos sin dopar. Con lo que respecta al diagrama de Bode-ángulo muestra en todos los casos una constante de tiempo a muy altas frecuencias que se relaciona con la capa de silanos con 0.5% de Ce, al degradarse esta de manera rápida aparece la segunda constante de tiempo entre medias y bajas frecuencias. La cual está relacionada con el óxido de aluminio que se genera de manera natural, siendo una barrera más del paso del electrolito al sustrato lo cual retarda la degradación del sustrato metálico.



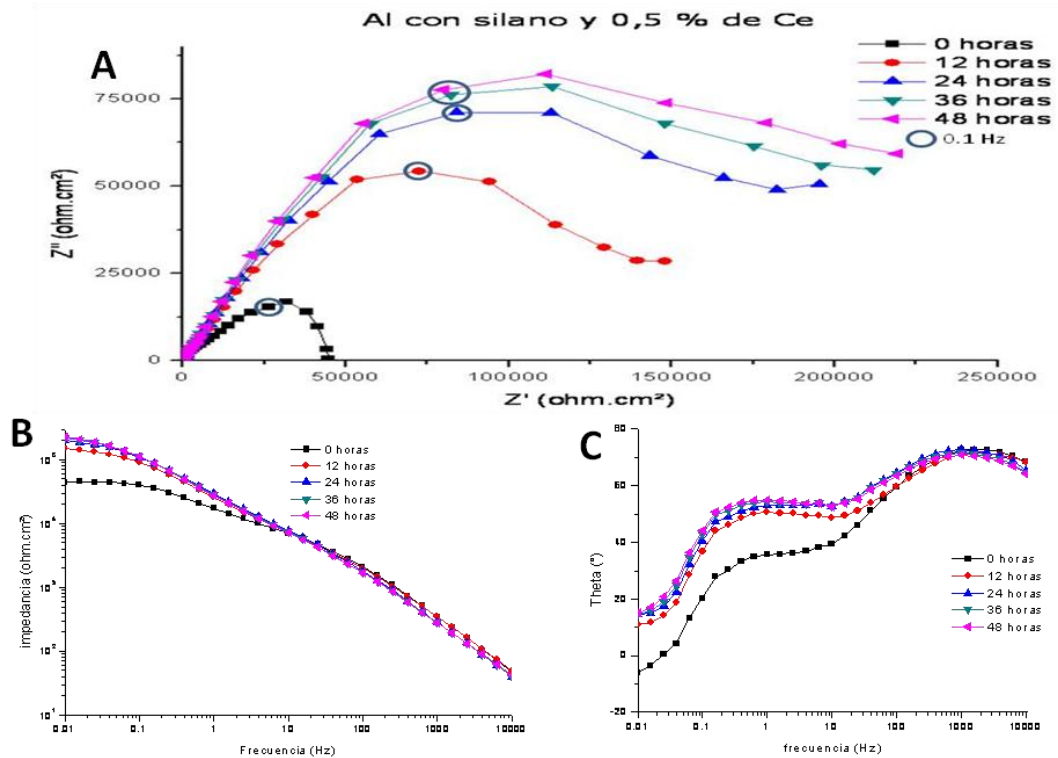


Figura 3.3. Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos dopados (0.5 y 0.1 % de Ce) y sin dopar.

Los resultados de impedancia de la probeta de aluminio recubierta con silanos dopado con 0.1 % en Volumen de $CeCl_3$ se muestran en la figura 3.4. En el diagrama de Nyquist se observa en los valores de impedancia un aumento de casi un orden de magnitud con respecto a los resultados del aluminio desnudo y los silanos sin inhibidor, con el paso del tiempo se tiene una respuesta que no es secuencial ya que a las 15 y 30 horas existe una disminución de dicha impedancia, pero a partir de las 45 horas empieza a aumentar otra vez los valores hasta acercarse a los valores de impedancia de la medición al inicio de la inmersión. A un tiempo cero existe una alta resistencia de la película de sol-gel, esto se puede deber a que la película de silanos es más homogénea, en comparación que la que se obtiene con una cantidad mayor de sal de cerio. Dicho de otra manera, en la película con 0.1 % ya no muestra la segregación que se observa con 0.5 %, permitiendo que la matriz de sol-gel sea más estable y homogénea lo que ocasiona que exista una menor cantidad de grietas y defectos en la superficie aumentado la resistencia a la corrosión del material. Con el paso del tiempo la película muestra una evidente disminución en su resistencia anticorrosiva, pero después de 45 horas de inmersión la sal de cerio comienza con su efecto inhibidor, ya que al entrar en contacto con el oxígeno provoca que se forme una capa de óxido en zonas donde el electrolito había penetrado la película, lo que justifica que después de 45 horas de inmersión la resistencia a la degradación vuelva a aumentar ocasionado por la presencia del cerio en la capa de sol-gel.

En el diagrama de Bode-impedancia se muestra la misma tendencia, al inicio de la prueba registra el valor más alto de impedancia (alrededor de $4.47 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$) y conforme pasa el tiempo esta resistencia





comienza a disminuir, aunque llegando a las 30 horas de inmersión esta tendencia se revierte y vuelve a aumentar su resistencia, siguiendo así hasta las 60 horas de inmersión. En el diagrama de Bode-ángulo se observa muy marcado las constantes de tiempo presentes en el transcurso de la prueba ya que al comienzo de la misma se observa que existe una constante de tiempo a frecuencias medias la cual se relaciona a la película de silanos con 0.1 % de Ce. Después de las 15 a las 36 horas de inmersión se observa de manera muy clara la formación de dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias (película de sol-gel) y la otra a bajas frecuencia (óxido), pero al final de la prueba a las 48 horas de inmersión se observa otra vez sólo una constante de tiempo, en la cual se podría esperar que la formación del óxido de Cerio volvió a bloquear el paso del electrolito a través de la película.

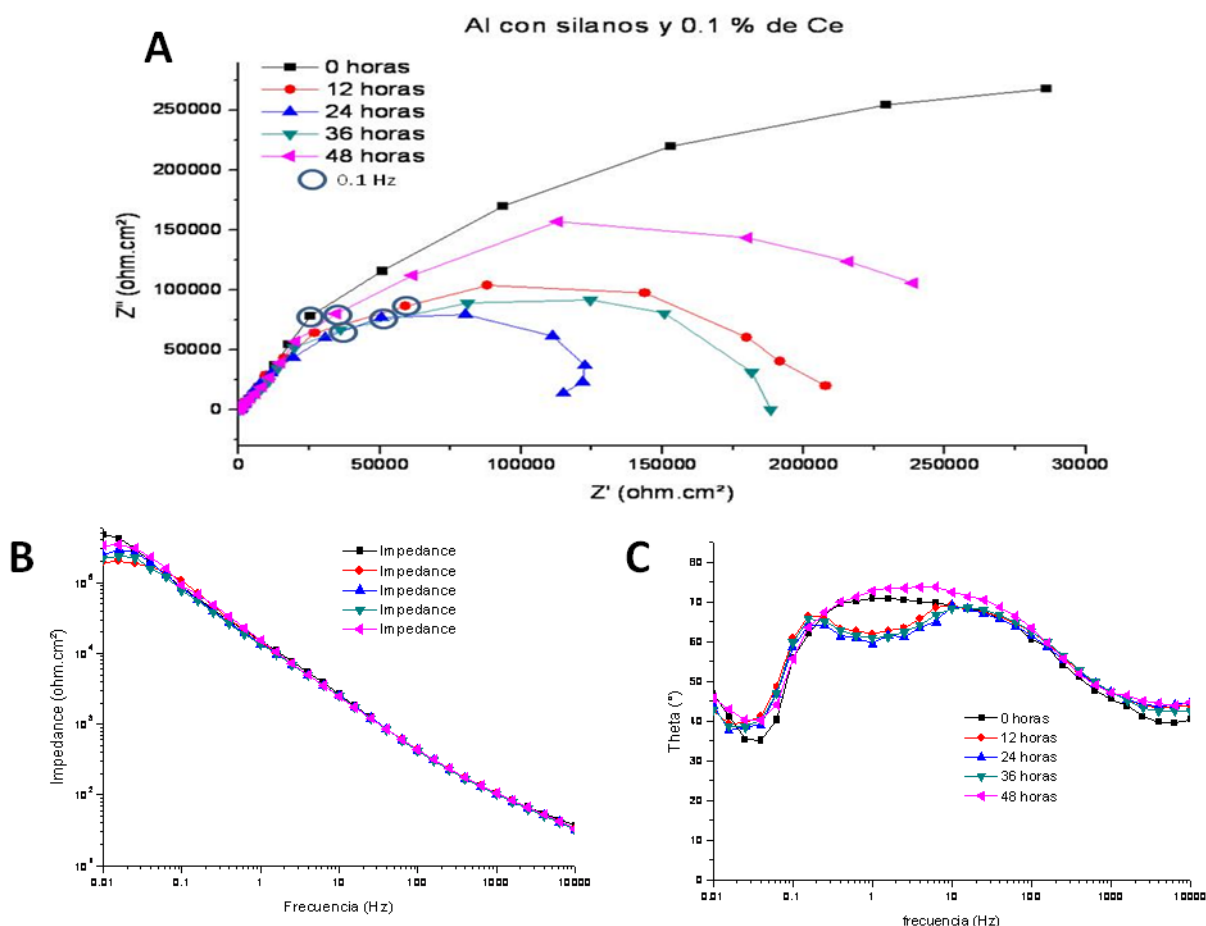


Figura 3.4. Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos dopados (0.5 y 0.1 % de Ce) y sin dopar.

Con el fin de evaluar el desempeño de barrera y el rompimiento de la película de sol-gel en el proceso de corrosión, los datos de EIS pueden ser ajustados por un circuito equivalente (CE). Debido a la desviación entre la capacitancia relacionada a la película y la “capacitancia pura”, el elemento capacitivo (en el circuito eléctrico) es remplazado por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés).





Esta transformación es hecha ya que el ángulo de fase de la capacitancia se desvía de -90° , lo cual está descrito en la siguiente ecuación:

$$C = Q(\omega_{\max})^{n-1} \quad \text{ecuación 3.1}$$

Donde ω_{\max} representa la frecuencia de la constante de tiempo cuando $Z_{\text{imaginaria}}$ alcanza el valor más alto, Q representa el CPE y n es el coeficiente relacionado con la desviación ($0 < n \leq 1$, si $n=1$ el CPE se comporta como un capacitor puro).

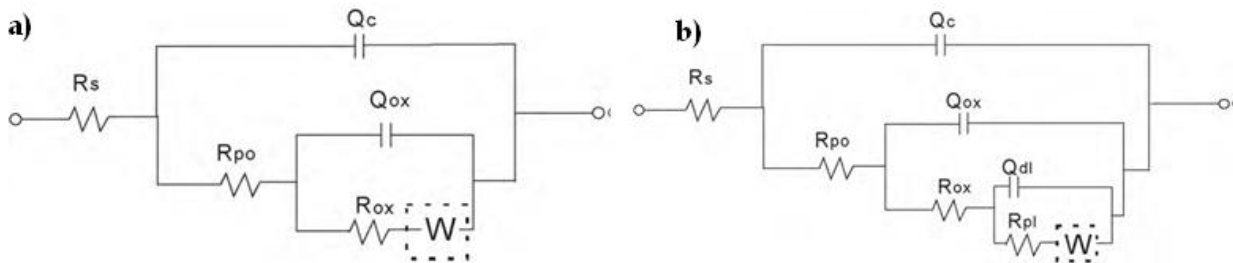


Figura 3.5. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para ajustar los datos EIS a) para un estado inicial de inmersión b) para un estado intermedio y final de inmersión⁽¹⁰¹⁻¹⁰²⁾

La interpretación de los resultados de EIS para los recubrimientos dopados y no dopados con sales de Cerio se pueden hacer por ajuste numérico, usando el Circuito Equivalente (CE) presentado en la figura 3.5. (a y b). Dicho ajuste de los CE fueron realizados gracias al programa Zview. Se observa que el ajuste de 2 constantes de tiempo, en donde la primera constante es a altas frecuencias, se refiere tanto a Capacitancia del recubrimiento (C_c), así como la resistencia de poros y defectos (R_{po}), debido a la presencia de dichos poros y defectos, provoca que el electrolito llegue al sustrato casi de manera inmediata, ya estando allí el electrolito se encuentra con la oposición de la capa de óxido (la cual se interpreta como la segunda constante de tiempo ya sea a medias o bajas frecuencias). En la capa de alúmina producida, se produjo un aumento de espesor, debido a la alcalinización en la preparación de superficie. En las mediciones de impedancia de los silanos, sólo se refiere a la capa de alúmina, pero en las películas dopadas, la capa de óxido está constituida por la capa de alúmina más el óxido de cerio producido al momento de interactuar el electrolito con el inhibidor. De estos dos casos, se obtiene tanto la capacitancia del óxido (C_{ox}), como la resistencia del óxido (R_{ox}). Para lo cual cuando se presenten estas situaciones se utilizará el CE establecido en la figura 3.5-a. En los diagramas que presenten una tercera constante de tiempo se utilizó el CE que se muestra en la figura 3.5-b, que comienza cuando la capa de óxido se degrada y empiezan a producirse los procesos de corrosión localizada sobre el sustrato de aluminio, en esta parte obtenemos la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Además, también podrían producirse, a bajas frecuencia, una resistencia Warburg (W) debido a la difusión de los productos de corrosión.





En las figuras 3.6. y 3.7. se observa la evolución de la resistencia de poro y la capacitancia del recubrimiento, con el paso del tiempo de inmersión (60 horas). La R_{po} de los silanos sin dopar, como era de esperarse, disminuye con el tiempo de manera gradual empezando la resistencia a valores muy similares que los silanos dopados con cerio pero al término de la prueba la resistencia es la más baja de las tres. Con la película de silanos dopada con 0.5 % de Ce, se nota que durante todo el proceso de inmersión, una resistencia bastante uniforme con un pequeño aumento después de las 30 horas de inmersión, este aumento, se puede deber a que el Cerio presente en la matriz del recubrimiento intentaba sellar las partes en donde había grietas o porosidades. El recubrimiento con 0.1 % de Ce muestra que los valores de resistencia son los más altos de los tres y que al inicio de la prueba comienza a bajar la resistencia, aunque a partir de las 30 horas vuelve a tener un incremento, el motivo por el cual la resistencia es un poco mayor en los silanos con 0.1% que con 0.5%, es que la película con 0.1% era mas homogénea y por lo tanto con menos cantidad de grietas y porosidades.

En los resultados de C_c se muestra que existe una capacitancia mayor con los silanos no dopados y va en aumento conforme pasa el tiempo de inmersión. Las películas de silanos con inhibidor tienen durante las 60 horas de inmersión, una tendencia muy similar entre las dos, ya que a las 15 horas de inmersión tienen un aumento considerable en sus valores de capacitancia, para después ir descendiendo hasta llegar al fin de la prueba, esta disminución se puede atribuir a la presencia del inhibidor de cerio que promueve la formación del óxido en zonas donde la corrosión ya se hizo presente, regenerando así, la barrera contra las especies agresivas aumentando el tiempo de vida del sustrato recubierto.

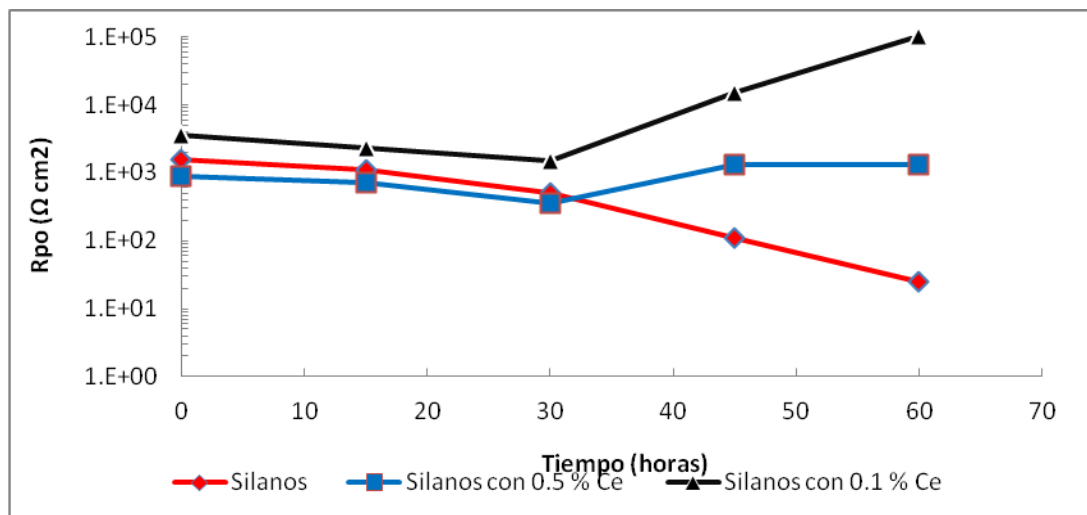


Figura 3.6. La evolución de la R_{po} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.5 y 0.1 %) en NaCl 3%



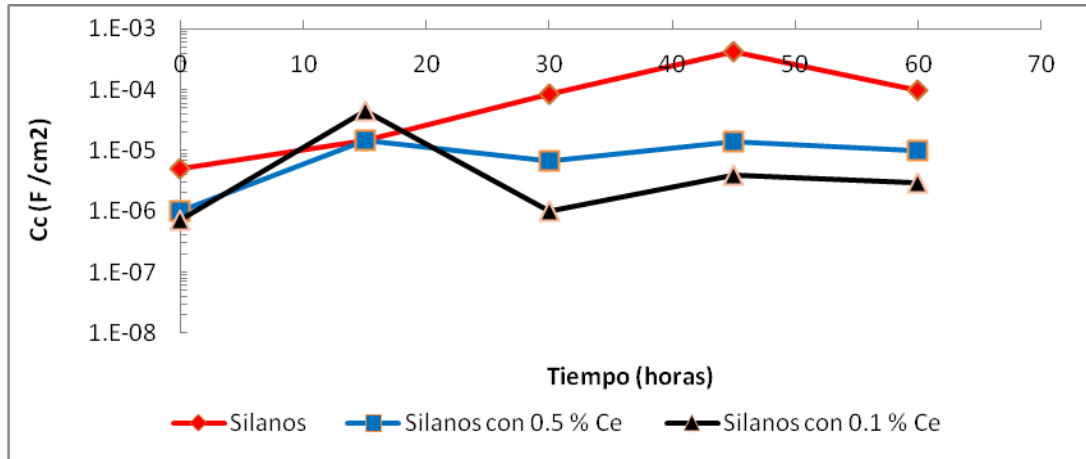


Figura 3.7. La evolución de la C_c para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5%) en NaCl 3%

Las figuras 3.8. y 3.9. muestran la evolución del comportamiento de la película de óxido durante de 60 horas de inmersión. La R_{ox} muestra que al comienzo de la prueba los silanos sin dopar son los de valores más altos, que con la degradación de la película, finaliza siendo la resistencia más baja. Esto se puede deber a que la alúmina es una película densa y compacta que provoca que al inicio de la prueba exista una gran resistencia, pero conforme evoluciona la prueba, en las partes de la película donde existen defectos o grietas pasa el electrolito agresivo e interacciona con el sustrato metálico provocando en ciertas zonas de la superficie que se genere la corrosión localizada (picaduras) característica en el aluminio. Con las probetas con inhibidor a 0.5 %, también existe una disminución en los valores, en donde no muestra que el inhibidor haya mejorado la resistencia del material, probablemente al no estar bien distribuida la sal de Cerio en la película, dificultó la formación del óxido de cerio en el sustrato. Con 0.1% comenzó con una baja resistencia, pero con el paso del tiempo, aumentó a valores cercanos de $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que es un valor cercano al de los silanos no dopados cuando comenzó la prueba.

En la C_{ox} se observa que en los silanos sin dopar existe, después de 15 horas de inmersión, un comportamiento muy estable, casi sin cambio hasta el final de la prueba. Con las películas dopadas, en los dos casos, es más baja la capacitancia que los silanos sin inhibidor, pero que muestran distinto comportamiento entre ellos. Con 0.5 % hay una pequeña disminución de la capacitancia pero en general tiende a mantenerse en valores de alrededor de 10^{-4} F/cm^2 . La probeta de 0.1 % tiene un comportamiento muy estable hasta las 30 horas de inmersión continua, que cambia llegando a las 45 horas ya que disminuye considerablemente su valor y pasando las 60 horas vuelve a presentar un pequeño aumento, aumento debido a la degradación que se empieza a generar por la corrosión localizada dentro de la capa de óxido y al activarse el cerio (uso inhibidor) que proviene de la matriz de los silanos, se empezó a reparar en las zonas en donde ya se empezaba a producir el daño por corrosión.



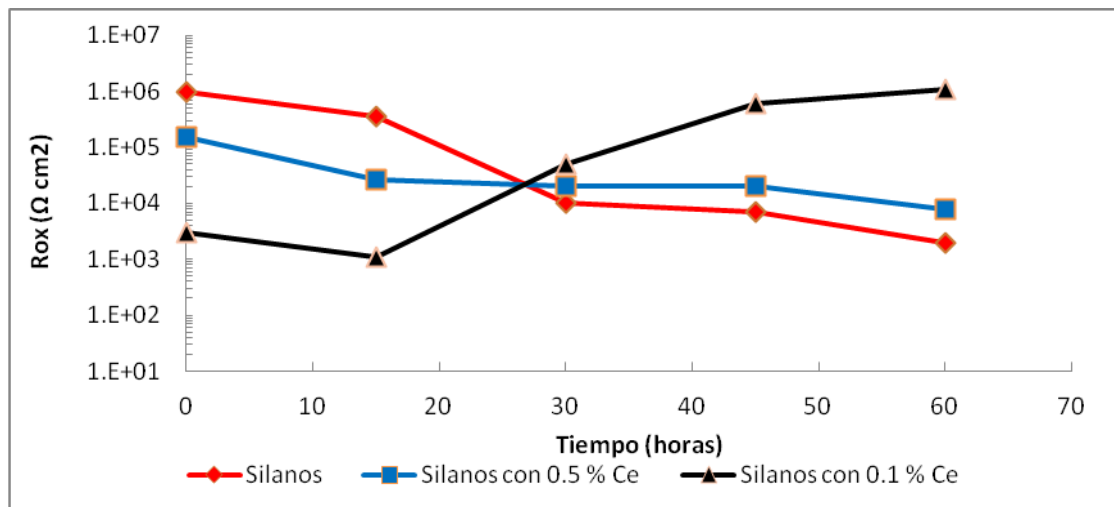


Figura 3.8. La evolución de R_{ox} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%

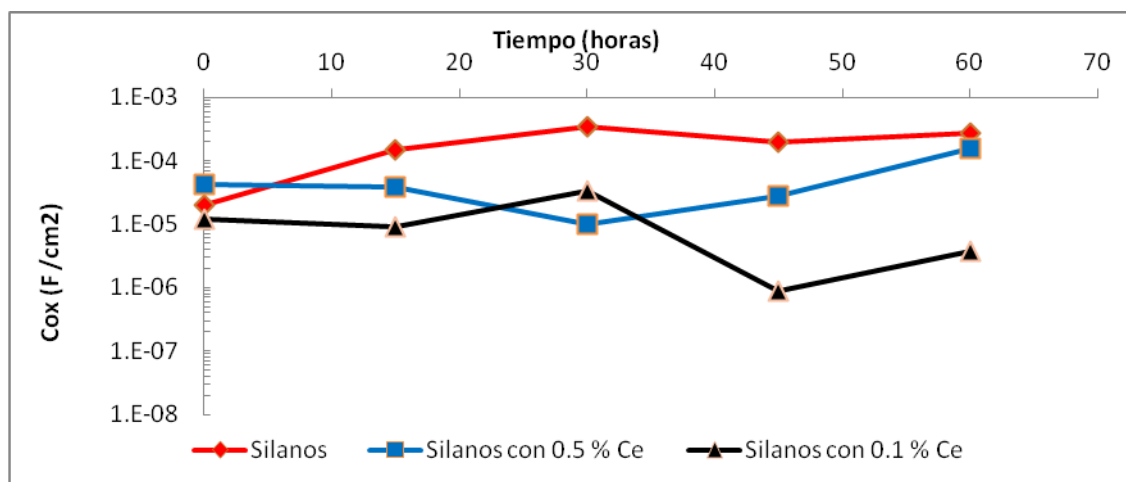


Figura 3.9. La evolución de C_{ox} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%

3.1.2. ZIRCONIA

El comportamiento anticorrosivo del recubrimiento sol-gel no dopado y dopado con sales de cerio inmerso en solución de cloruro de sodio fue estudiado por impedancia electroquímica. Las figuras de la 3.10. a 3.12. presentan la evolución del espectro de impedancia del recubrimiento sol-gel con respecto al tiempo. El número de constantes de tiempo del espectro de EIS puede ser observado del diagrama de Bode-ángulo de fase, por el número de “máximos”. La degradación de la película se puede evaluar observando la impedancia total cuando se esta en bajas frecuencias alrededor de 0.01Hz.



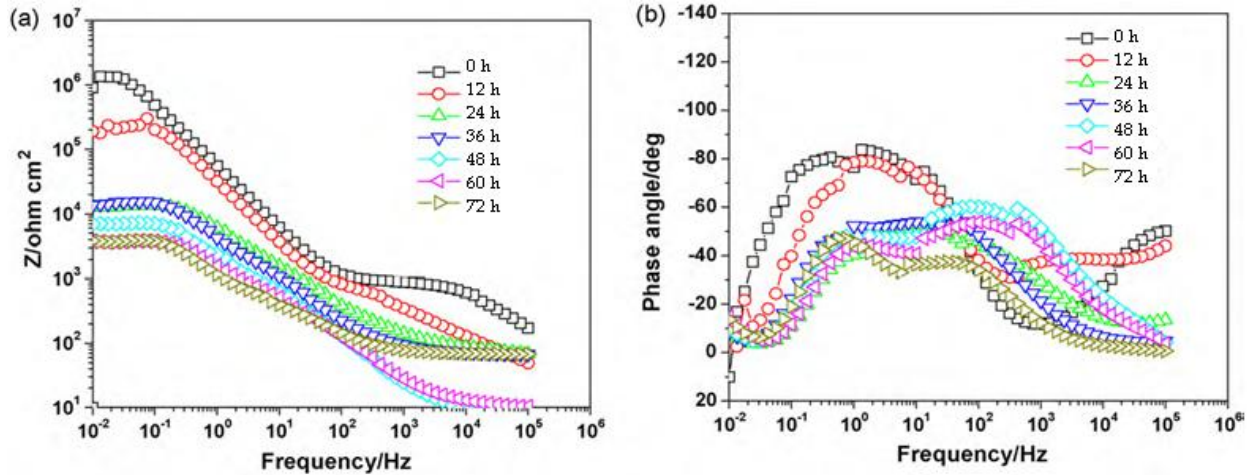


Figura 3.10. Diagrama de Bode de la película sol-gel no dopada inmersa en NaCl 3% en inmersión continua

Para la película de zirconia sin inhibidor el valor total de impedancia a bajas frecuencias es $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ cuando empieza la inmersión en electrolito, como muestra la figura 3.10. Se puede observar que los valores de impedancia disminuyen rápidamente con el tiempo. Después de 24 horas de inmersión, los valores de impedancia revelan una marcada disminución, hasta valores cerca de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}^2$, indicando degradación de la capa de zirconia. Durante el estado inicial de inmersión, el espectro EIS presenta dos constantes de tiempo; de las dos, la que se presenta a altas frecuencias no está muy bien definida. El espectro EIS característico del estado inicial de inmersión es similar al descrito en la referencia 16. En esta etapa, originalmente existen grietas y porosidades que son ocupados por el electrolito mientras la capa de óxido de aluminio se conserva intacta.

Con respecto a los valores de impedancia a bajas frecuencias del sol-gel dopado con CeCl_3 0.5 % en volumen, es alrededor de $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante el estado inicial de inmersión, como muestra la figura 3.11. Aunque los valores de impedancia a baja frecuencia no son tan altos como en la película sin dopar, la disminución de los valores de impedancia con respecto al tiempo de inmersión es lenta comparada con la película libre de cerio, lo que se le puede atribuir a la mejor integridad de la película sol-gel durante el proceso de corrosión. El espectro EIS de la capa de sol-gel dopado con 0.5 % de Ce es muy similar en el rango de bajas y medias frecuencias al espectro de la capa no dopada. Sin embargo, existen unas pequeñas diferencias a altas frecuencias, por ejemplo en esa zona (la película con 0.5 % Ce) la constante de tiempo no está bien definida ($>10^4$ Hz) a 36 horas de inmersión, lo cual puede ser atribuido al ataque localizado en el sustrato, que sin embargo es menor debido a la acción del cerio.



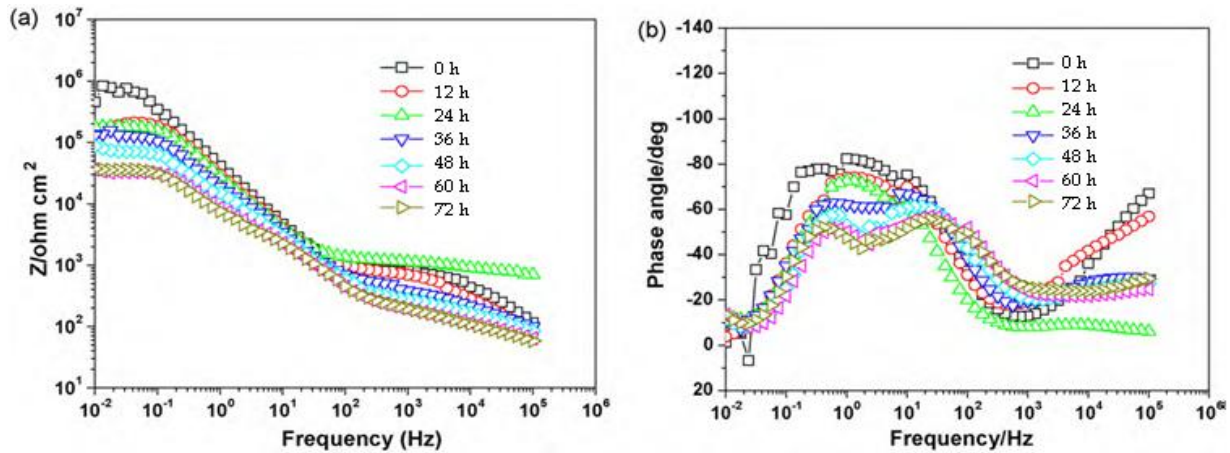


Figura 3.11. Diagrama de Bode para la zirconia dopada con 0.5 % de Ce en inmersión continua en NaCl 3%

En cuanto a la película de sol-gel con Ce con 0.1 % en volumen, los valores de impedancia a bajas frecuencias están cerca de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante el estado inicial de inmersión, tal como lo muestra la figura 3.12, nuevamente se puede observar que los valores de impedancia a bajas frecuencias para el recubrimiento sol-gel con inhibidor de corrosión (tanto 0.5 como 0.1 % Vol.) son inferiores a las de los no dopados durante la etapa inicial de inmersión. Estos resultados se pueden atribuir a lo heterogéneo de la delgada capa de sol-gel debido a la sal inorgánica, dicha heterogeneidad va disminuyendo conforme disminuye la concentración del inhibidor, ya que altas cantidades de inhibidor facilitaban el paso del electrolito en zonas donde la sal se segregaba, dando así una vía directa al sustrato. Las mediciones de AFM de las películas dopadas con 0.1 y 0.5 % de Ce, muestran una rugosidad media de 60 a 130 nm, respectivamente, el mayor tamaño de la cresta se puede deber a la segregación que se genera al momento de elaborar la película (como se verá más adelante en la caracterización de la capa de sol-gel). En consecuencia, con 0.5 % el electrolito puede ingresar al sustrato a través de rutas más cortas por la segregación del Cerio lo que provoca que en ciertas zonas sea más delgada la capa, por lo que justifica la caída de los valores de impedancia tanto en las probetas no dopadas (por las grietas) como en las probetas con 0.5 % de Ce por la irregularidad de la película de zirconia. Por el contrario, se puede observar el incremento en la impedancia a bajas frecuencias de la película con 0.1 % de Ce y dichos valores se mantienen altos con el paso del tiempo, por el hecho de que la superficie de la película tiene menor cantidad de defectos y es más homogénea. Aunado a esto, también se puede atribuir este incremento en la impedancia al efecto del Ce como inhibidor de corrosión, que al entrar en contacto con el oxígeno se genera el óxido del mismo logrando postergar la degradación del material en los puntos donde ya presenta corrosión.



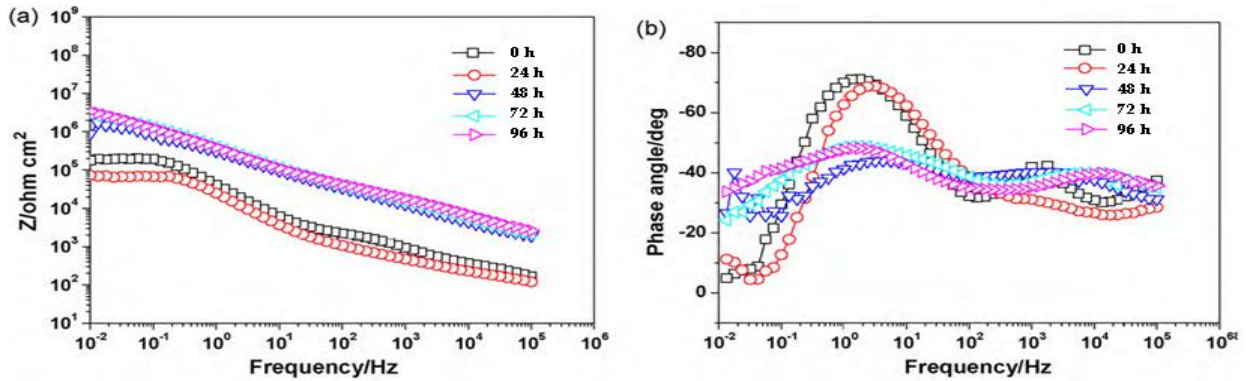


Figura 3.12. Diagrama de Bode para la zirconia con 0.1 % de Ce en inmersión continua en NaCl 3%

Con el objetivo de evaluar el desempeño del recubrimiento cerámico su utilizó el mismo circuito equivalente para obtener los parámetros representativos que podemos encontrar en la interacción del medio agresivo con la película de sol-gel.

En el periodo inicial de inmersión, el espectro EIS para el recubrimiento sol-gel muestra dos elementos de fase constante debido a la existencia de defectos. El electrolito inmediatamente alcanza el sustrato a través de estos defectos de la matriz de sol-gel con el transcurso de la inmersión. En este caso, se utiliza el CE mostrado en la figura 3.5-a. En este circuito, R_s es la resistencia a la solución, R_{po} resistencia de defecto, Q_c es la capacitancia del recubrimiento, R_{ox} es la resistencia de la capa de óxido, Q_{ox} es la capacitancia de la capa de óxido y W es la impedancia de Warburg que podría deberse al proceso de difusión de productos de óxido. Ya que en la superficie aumentó el espesor de la capa de óxido de Al, debido a la alcalinización en la preparación de superficie, Q_{ox} representa la capacitancia del óxido de aluminio. Después de un periodo de inmersión, empiezan a ocurrir las picaduras de corrosión en el sustrato. Con la liberación de las sales de Cerio, el óxido o hidróxido de cerio se puede incrustar en las picaduras⁽¹⁰¹⁾. Así, el CE que puede describir el sistema se presenta en la figura 3.5-b. En este CE, R_{ox} y Q_{ox} , representan la resistencia y capacitancia de los óxidos presentes (de Al y de Ce). La R_{tc} representa la resistencia a la transferencia de carga y Q_{dl} es la capacitancia de la doble capa, la cual está asociada a la corrosión por picaduras del sustrato⁽¹⁰²⁾.

La interpretación de los resultados de EIS para los recubrimientos dopados y no dopados con sales de Cerio se pueden hacer por ajuste numérico, usando el CE presentado en la figura 3.5 (a y b). Durante el inicio de la inmersión, el espectro de EIS obtenido para la película de sol-gel no dopada y con 0.1 % de Ce revela dos constantes de tiempo (R_{po} - Q_c y R_{ox} - Q_{ox}) correspondiente a la resistencia y capacitancia de la película de sol-gel y la capa de óxido. A bajas frecuencias se puede observar una resistencia Warburg debido a la difusión de los productos de corrosión, por lo que se adiciona al CE el elemento “W” para la capa no dopada y con 0.1 % de Ce a 24 horas de inmersión, en los dos casos. Sin embargo, en cuanto a la capa con 0.1 % de Ce, este proceso de difusión es obstaculizado después de las 72 horas de inmersión, como resultado de la inhibición de la disolución del sustrato por parte del óxido/hidróxido de Ce. Así, después de 72 horas, los datos de EIS pueden ser ajustados por el CE mostrado en la figura 3.5-a, pero





en este caso, no se incluye en el circuito el elemento W. Para la película de sol-gel dopada con 0.5 % Ce, el espectro de EIS presenta tres constantes de tiempo después de las 36 horas de inmersión, y en este caso a bajas frecuencias también aparece el elemento W, el cual está asociado con los procesos de difusión de los productos resultantes de la corrosión por picaduras. Por lo tanto, los datos de EIS pueden ser ajustados con el CE de la figura 3.5-b.

Las figuras 3.13. y 3.14 presentan la evolución de la resistencia del defecto y la capacitancia del recubrimiento con el paso del tiempo. Generalmente, R_{po} disminuye con el tiempo de inmersión, sin embargo, hay un incremento en los valores de resistencia después de las 24 horas de inmersión en la película con 0.1 % Ce. Lo cual puede ser atribuido al efecto barrera del óxido/hidróxido de cerio en los defectos. En comparación con la R_{po} , los valores de C_c de la misma película después de 24 horas de inmersión, son los más bajos en comparación con las demás condiciones. El incremento de C_c después de 72 horas se debe a que las especies agresivas entran en la capa de óxido provocando la ruptura de esta capa. Los altos valores de R_{po} y bajas capacitancias en esta etapa, muestra la mejor capacidad de protección de la película y el buen desempeño que muestra el efecto de “auto-sanado” de la película con 0.1 % de Ce.

Para la capa de sol-gel dopada con 0.5 % de Ce, los valores de R_{po} son altos en comparación con las películas no dopadas. A 48 horas de inmersión, los valores de R_{po} son de alrededor de $2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$, un orden de magnitud mayor que la película sin Cerio, sugiriendo esto una baja degradación de la película de zirconia. Para la capa de sol-gel no dopada, los valores de R_{po} muestran un fuerte descenso con el transcurso del tiempo. A 48 horas de inmersión, los valores disminuyen hasta valores de $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando la completa degradación de esta película. En consecuencia, los valores de C_c se incrementan de manera drástica con el paso del tiempo, debido a la introducción de electrolito en la película de sol-gel.

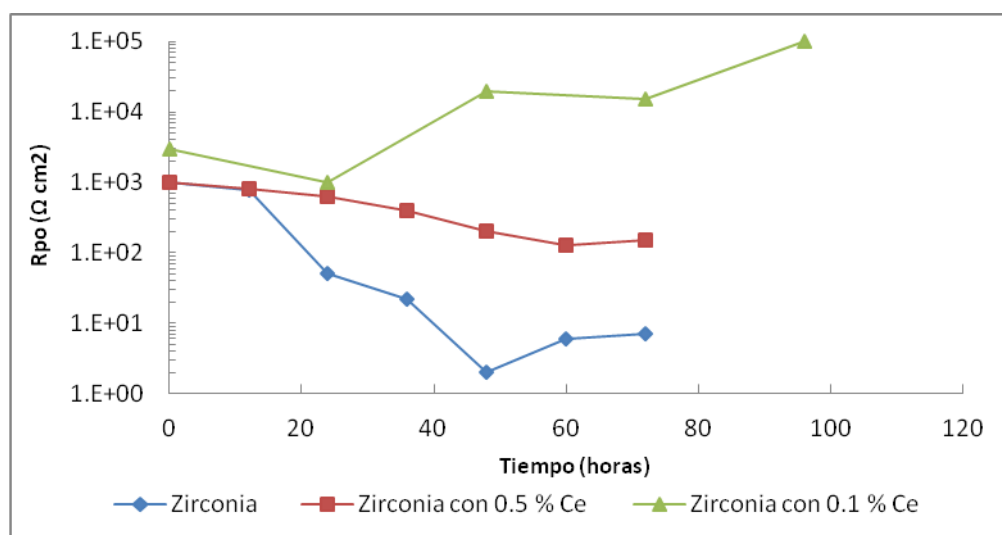


Figura 3.13. La evolución de la R_{po} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.5 y 0.1 %) en NaCl 3%



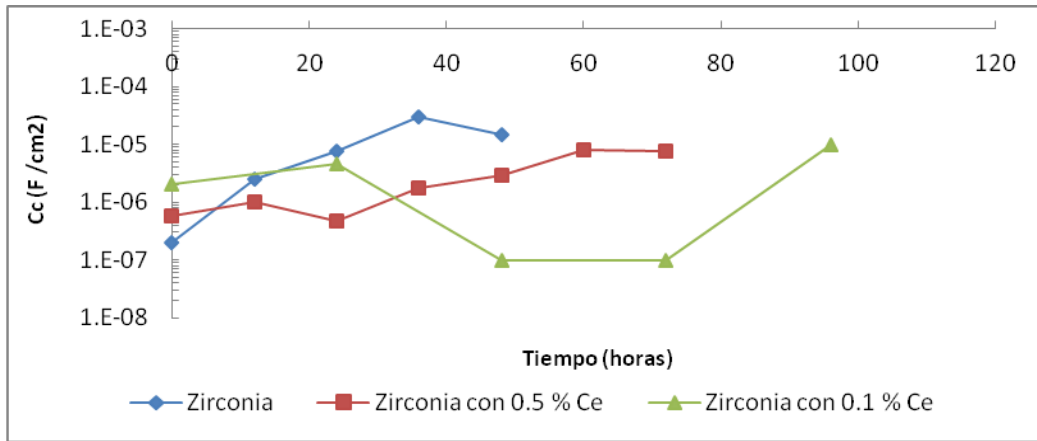


Figura 3.14. La evolución de la C_c para la zirconia no dopada y dopada con cerio (0.1 y 0.5%) en NaCl 3%

La evolución de los valores de R_{ox} y C_{ox} (calculada a partir de la ecuación 3.1) con el tiempo es presentada en las figuras 3.15. y 3.16. Como se mencionó anteriormente, la R_{ox} y C_{ox} están asociadas tanto con la capa de alúmina en la superficie como con la presencia de óxido/hidróxido de Cerio. Así, los valores altos de R_{ox} indican que se formó óxido de Cerio gracias a la reacción del Ce con el oxígeno presente en la solución que es capaz de reducirse formando iones OH^- , lo que resulta en una capa mixta de alúmina dopada con óxidos e hidróxidos de cerio. Con el rompimiento de la capa protectora debido a las especies agresivas, los valores de R_{ox} disminuyen con el tiempo.

Con lo que respecta a la película con 0.5 % de Ce, la R_{ox} disminuye con el tiempo de inmersión. Después de 60 horas de inmersión, la R_{ox} disminuye de una manera rápida a $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ que está cerca de los valores de la película no dopada. Los valores de C_{ox} ratifican lo antes dicho ya que, tanto de la película no dopada como con 0.5 % de Ce se incrementa rápidamente con el tiempo de inmersión, debido al rompimiento de la capa de óxido de Cerio.

En el caso de la película de sol-gel con 0.1 % de Ce, la R_{ox} aumenta con el tiempo de inmersión, lo que indica que el óxido de Cerio se formó de manera paulatina con la liberación del Ce desde la matriz de Zirconia. Los valores de R_{ox} se incrementan de manera gradual hasta cerca de $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ después de 96 horas, indicando la formación continua del óxido de Ce en la inmersión. En cambio, en la gráfica de la capacitancia del óxido (C_{ox}) contra el tiempo, muestra una disminución de los valores hasta $1 \times 10^{-7} \text{ F/cm}^2$ después de 48 horas de inmersión, casi dos órdenes de magnitud con respecto a las otras dos probetas (Silanos y 0.5 %), lo que sugiere que los productos de inhibición han tomado lugar en las zonas donde están los defectos de la película evitando el paso de los iones agresivos hacia la interfase sustrato-película.



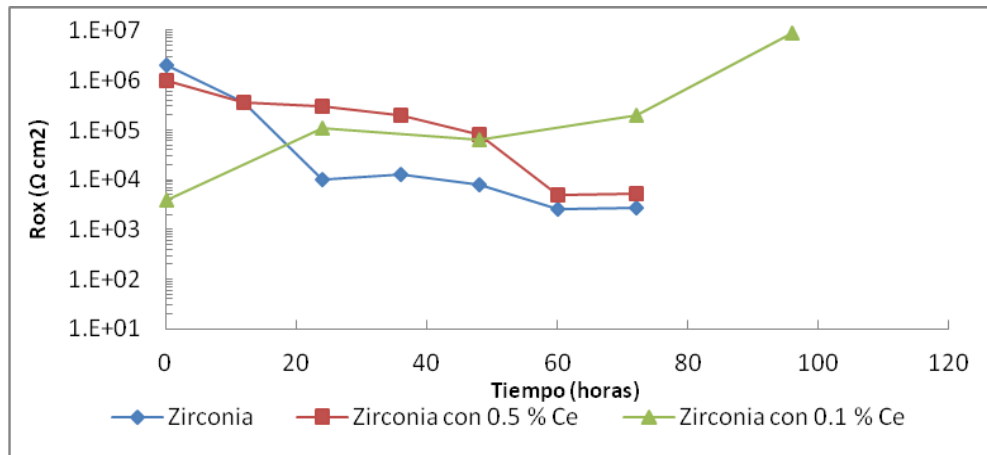


Figura 3.15. La evolución de R_{ox} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%

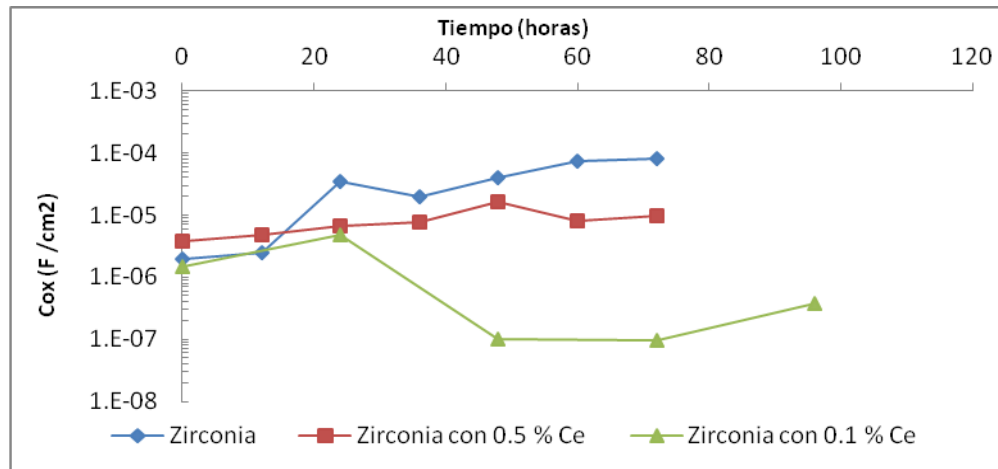


Figura 3.16. La evolución de C_{ox} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%

3.2 POLARIZACION LINEAL (R_p)

En los resultados de polarización lineal (R_p) de las placas de aluminio desnudo que estaban en contacto con un electrolito de NaCl al 3% durante 60 horas (figura 3.17.) se observa que la película formada de alúmina da una protección a la superficie del material al comienzo de la inmersión en forma de barrera, para evitar la difusión de los iones presentes en la solución. Aunque con el paso del tiempo de inmersión existe una disminución gradual en la resistencia, cuando llega a las 60 horas los valores de resistencia están alrededor de $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, esta disminución se debe a que esta película de óxido producida de manera natural, tiene ciertos defectos los cuales son una vía lenta por la cual el electrolito entra en contacto con el Al y así se generan los mecanismos de corrosión localizada en la superficie del material.



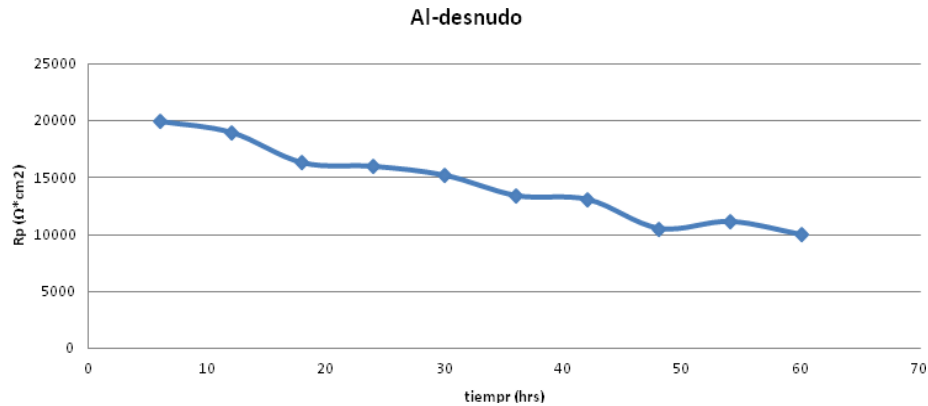


Figura 3.17. Evolución de la Resistencia a la polarización del aluminio desnudo en NaCl 3% durante 60 horas.

3.2.1 SILANOS

En los resultados de medición de resistencia a la polarización (R_p) con respecto al tiempo de inmersión de los silanos con inhibidor (0.5 y 0.1 % en volumen de Ce) y sin inhibidor, llevadas a cabo en las mismas condiciones que en las pruebas de EIS. Se muestra un aumento considerable de la resistencia de la superficie, en la película de silanos sin inhibidor (figura 3.18.) aumenta hasta un orden de magnitud con respecto al aluminio sin recubrir al tiempo cero, pero conforme pasa el tiempo se da una degradación rápida de la película de sol.gel y termina a valores de alrededor de $40 \text{ K}\Omega^*cm^2$. Lo que indica que en la película de sol-gel existe una gran cantidad de defectos y no permite mantener la resistencia con el paso de la inmersión. La película con inhibidor 0.5 % (figura 3.19.) muestra una mayor resistencia con respecto a la muestra de aluminio desnudo pero con valores no tan dispares con respecto a los silanos sin dopar (p.e. el valor promedio de la R_p en los silanos sin dopar es de alrededor de $110 \text{ K}\Omega^*cm^2$ en cambio el valor del silano con 0.5 % Vol de Ce fue de $150 \text{ K}\Omega^*cm^2$ en promedio) al comenzar la prueba, aunque en este caso con el paso del tiempo mantiene esos valores de resistencia y llegando a las 30 horas los aumenta de forma gradual hasta el final de la prueba, indicando que la formación que la película de silano puede tener ciertas porosidades, por la heterogeneidad de la misma, que empiezan a disminuir la resistencia pero con el paso del tiempo entra en acción el cerio presente en la matriz de sol-gel y "tapa" las zonas en donde el electrolito comenzaba a introducirse. En la gráfica de silanos con 0.1% en Vol de Ce (figura 3.20.) muestra una pequeña disminución en la resistencia pero en general conserva valores altos de R_p (alrededor de $270 \text{ k}\Omega^*cm^2$) pues al ser una película más homogénea existe la posibilidad de que haya menor cantidad de grietas en la superficie del pretratamiento por lo que al ir avanzando el tiempo (50 horas de inmersión) la cantidad de Cerio que se encuentra en la matriz del silano se libera de manera tardía provocando el aumento de la resistencia.



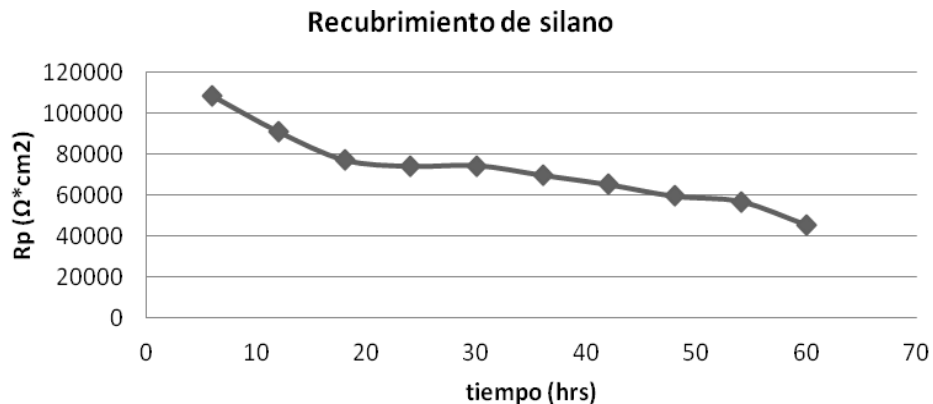


Figura 3.18. Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos sin inhibidor inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.

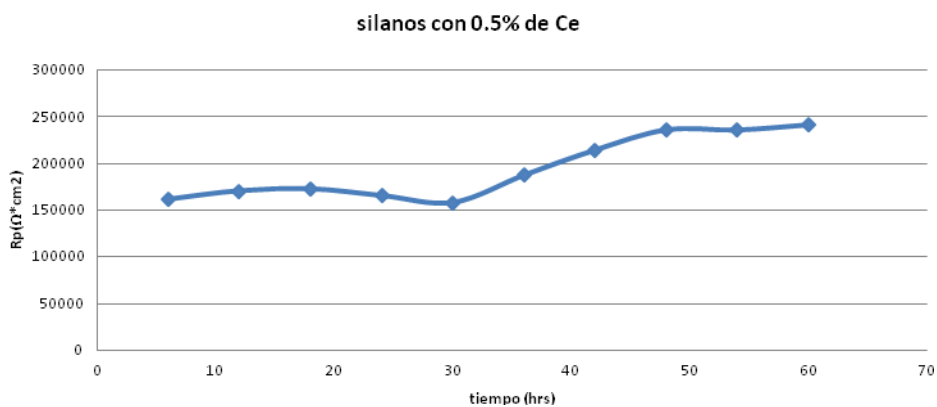


Figura 3.19. Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos con inhibidor (0.5 %de Ce) inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.

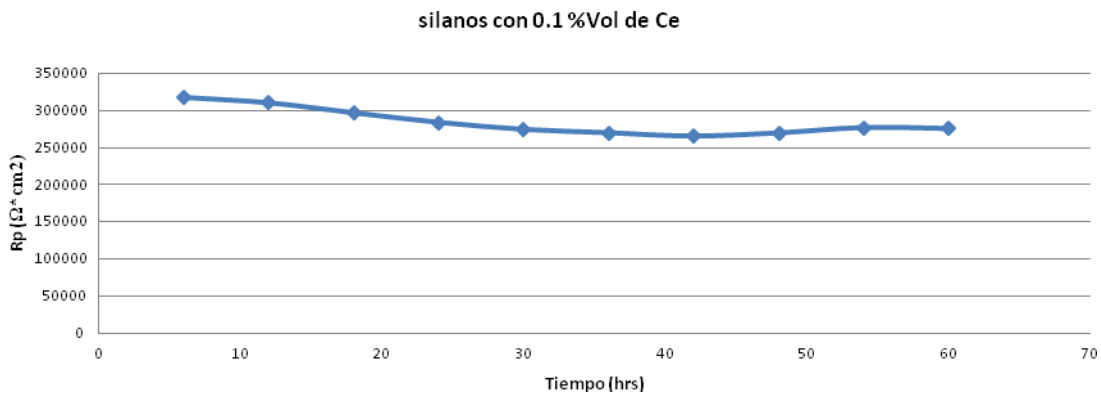


Figura 3.20. Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos con inhibidor (0.5 %de Ce) inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.





3.2.2 ZIRCONIA

La figura 3.21-a. muestra la película de zirconia sin inhibidor, en donde se puede observar que la capa de zirconia sin dopar tiene valores de resistencia que están en el mismo orden de magnitud que las películas que sí cuentan con inhibidor de corrosión, el problema se debe a que con el paso del tiempo la degradación de la película es muy rápida, ya que empieza en valores de $220 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ al comienzo de la inmersión, los cuales se mantienen en alrededor de $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 96 horas de inmersión, esta rápida degradación de la película se puede entender por el hecho de que tiene un espesor muy delgado (700 nm a $1 \mu\text{m}$ en promedio), por lo cual es considerado como pretratamiento sin llegar a ser un recubrimiento como tal, aunado a lo delgado de su capa, las imperfecciones de la misma dan una vía libre al cloruro de sodio para alcanzar a la siguiente capa del material que es el óxido.

Las figuras 3.21-b. y 3.21-c. muestran las películas de zirconia con inhibidor de cerio (0.1 y 0.5 %) estando en inmersión continua durante 96 horas. Mostrando una tendencia similar a los resultados mostrados en la prueba de EIS. La película dopada con 0.5 % de Cerio muestra un comportamiento algo dispar ya que al llegar a las 36 horas de inmersión el valor de resistencia llega a los $80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (valores mas bajos que los mostrados en la zirconia sin dopar durante toda la prueba), para posteriormente aumentar ya llegando a las 96 horas a valores cerca de los $120 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, observándose en los resultados la acción del cerio como inhibidor de corrosión después de 36 horas de inmersión. En lo que respecta a la película con 0.1 % muestra los valores más altos de resistencia, la película sigue siendo una capa delgada y homogénea como la zirconia sin inhibidor, pero con menos defectos y grietas (como lo muestra los resultados de AFM). Este pretratamiento, con el paso del tiempo se degrada de manera lenta llegando los valores de R_p alrededor de $280 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, llegando esta disminución hasta las 72 horas de inmersión, posterior a esto, empieza un aumento en la resistencia y por lo tanto la activación del inhibidor. Este comportamiento se mantuvo hasta después de las 96 horas de inmersión. El aumento de la resistencia se le puede atribuir al efecto de "auto-reparado" ya mencionado en los resultados EIS, en donde el óxido de cerio toma el lugar del electrolito que esta introducido en las porosidades de la película mejorando las propiedades de barrera y así retardando el contacto del electrolito con el sustrato⁽¹⁸⁾.



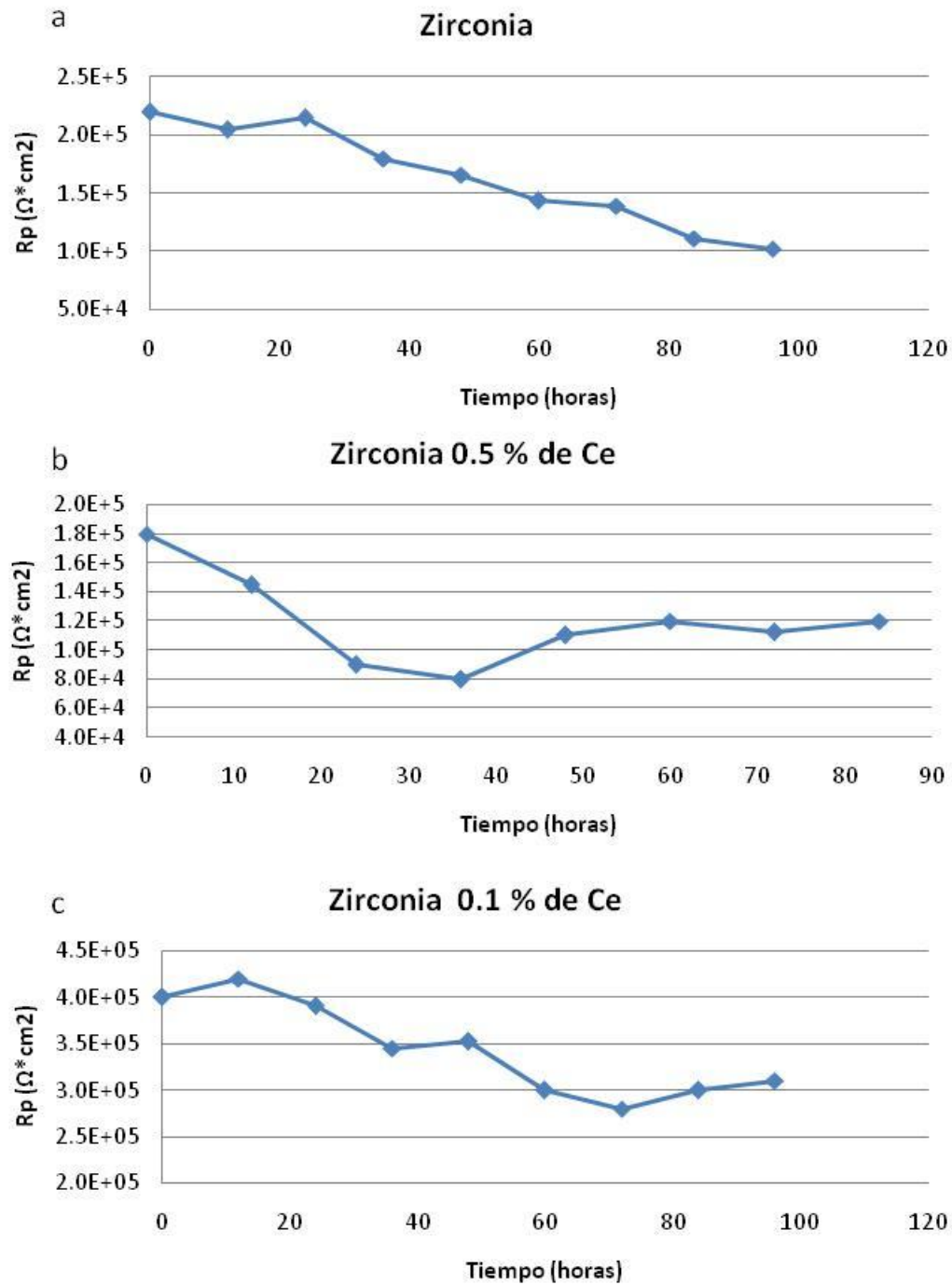


Figura 3.21. Evolución de la Resistencia a la polarización de a) la zirconia sin dopar b) la zirconia dopada con 0.5% de Ce y c) la zirconia dopada con 0.1% de Ce, inmersas en NaCl 3% durante 96 horas.

3.3 IMÁGENES DE LAS PLACAS DE SOL-GEL





Para la elaboración de las películas de sol-gel se utilizaron tanto para los silanos como para la zirconia formulaciones y condiciones de curado que habían tenido un resultado óptimo en trabajos anteriores (). Es claro que las condiciones de elaboración de película o reactivos pudieron no ser exactamente los mismos, lo que provocó que, de los parámetros iniciales para obtener las películas se modificaran en su totalidad durante la experimentación (lo que conllevó gran parte de la etapa experimental), dando así, formulaciones y parámetros propuestos por este trabajo.

3.3.1. SILANOS

Para la obtención de las películas de silanos se empezó con la formulación y parámetros propuestos en la literatura⁽⁹⁶⁾, teniendo como resultado películas con poco poder de adherencia al sustrato además de ser muy quebradizas al momento de someterlo al tratamiento térmico que inicialmente era de 200 °C durante 1 hora, además de que la solución de sol-gel aumentaba su viscosidad resultando en una solución inestable dando un tiempo de vida a la solución de máximo 24 horas, debido a al proceso de polimerización en cual se aceleraba provocando que el solvente del alcóxido se volatilizara provocando una gelificación excesivamente rápida de la solución (figura 3.22-A)

Después de varios intentos en donde se estuvieron ajustando parámetros y proporciones molares de la formulación se obtuvo una película más estable y adherente aunque los defectos y grietas todavía eran parte de la capa de sol-gel. De manera general se muestra las tres condiciones de depósito en donde a simple vista no se observa ninguna variación en la película transparente. Las diferencias se empiezan a mostrar cuando existe un acercamiento, es donde las grietas y defectos de la película se empiezan a delinear de una manera muy marcada, uno de los parámetros primordiales que mejoró la estabilidad de la película fue el tratamiento térmico (150 °C en 4 horas) dando un mayor tiempo para que volatilizara el solvente sin contraer la capa de silano todo esto a una temperatura menor que la establecida en la literatura (figura 3.22-B).

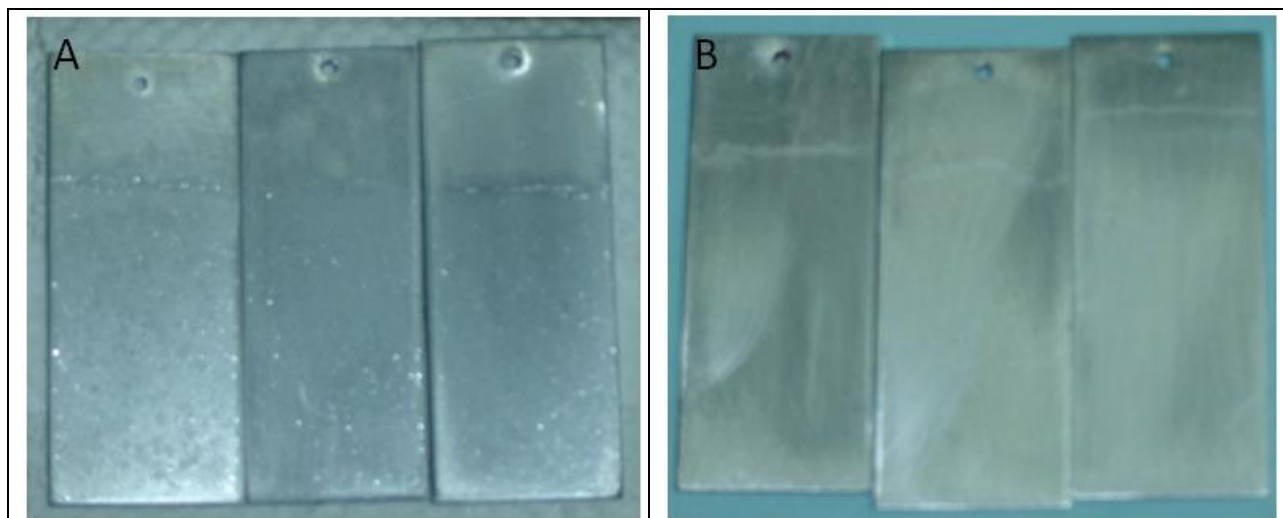


Figura 3.22. Imágenes del sustrato de sol-gel A) condiciones no óptimas y B) condiciones óptimas





Las imágenes de la figura 3.22. muestran las placas recubiertas con silanos con y sin dopar inmersas en NaCl 3% de manera continua durante 72 horas. Se observa que con el paso del tiempo existe una degradación de la película de silanos provocada por la corrosión localizada, la mayor degradación de película se muestra con los silanos sin dopar (figura 3.23-A) ya que existen grietas en la capa y no evita el paso de las especies agresivas hacia el sustrato estas grietas y defectos van disminuyendo con la inclusión de sales de Cerio en la matriz del silano aunque con la presencia de 0.5 % (figura 3.23-B) la cantidad de corrosión localizada no tiene una disminución considerable ya que al segregarse el Cerio provoca una capa heterogénea y no contribuye a la disminución de los defectos en la superficie, al momento de disminuir la cantidad de cerio la película se vuelve más homogénea y se convierte en una barrera mecánica al paso de las especies agresivas a través de la capa (figura 3.23-C), los círculos muestran la zona de la placa que estuvo en exposición a la solución de NaCl 3%.

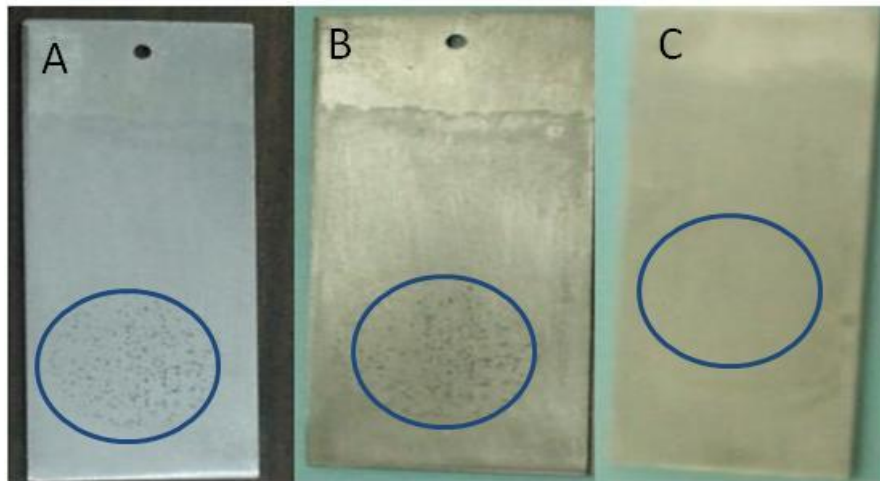


Figura 3.23. Imagen de las placas de silanos después de 72 horas de inmersión en NaCl 3% A) sin dopar B) con 0.5 % de Ce y C) con 0.1 % de ce

3.3.2. ZIRCONIA

Con respecto a los resultados de las películas de zirconia (con y sin dopar), los parámetros que en un principio fueron propuestos también fueron cambiados por completo ya que mostraba que las capas producidas se desprendían con mucha facilidad en ciertas zonas del sustrato (mostrado por las flechas de la figura 3.24-a). Con la solución de zirconia se tuvo una dificultad mayor para estabilizar la solución, ya que al entrar en contacto con el oxígeno, dentro de la solución de sol-gel empezaba a aparecer un precipitado color blanquizco, por lo que se consumía la zirconia y dificultaba que se depositara en la superficie del sustrato lo que conllevó replantear la formulación, este paso de estabilización fue el que más se complicó para la elaboración de las películas., dándole a la solución de zirconia con cerio un tiempo de vida muy corto para recubrir las placas de aluminio.





Las imágenes de la figura 3.24-b muestra las placas recubiertas ya con las condiciones encontradas como optimas mostrando un recubrimiento en donde ya no se desprende (al menos no con facilidad) y disminuyendo considerablemente las grietas generadas en el paso de tratamiento térmico en donde estaba considerado tener una temperatura de 550 °C durante 30 minutos, para evitar una rápida contracción de la capa de óxido debido a la rápida volatilización de la parte orgánica que es parte del recubrimiento, para esto se disminuyó un poco la temperatura y se dio un mayor tiempo (450 °C y 1 hora) con el objetivo de liberar las tensiones de manera gradual evitando así las contracciones que general las grietas en la película. En la figura 3.24. no se muestra las imágenes de la zirconia sin dopar ya que la definición de la misma era muy baja por lo cual no hubiera tenido sentido incluirla en este trabajo.

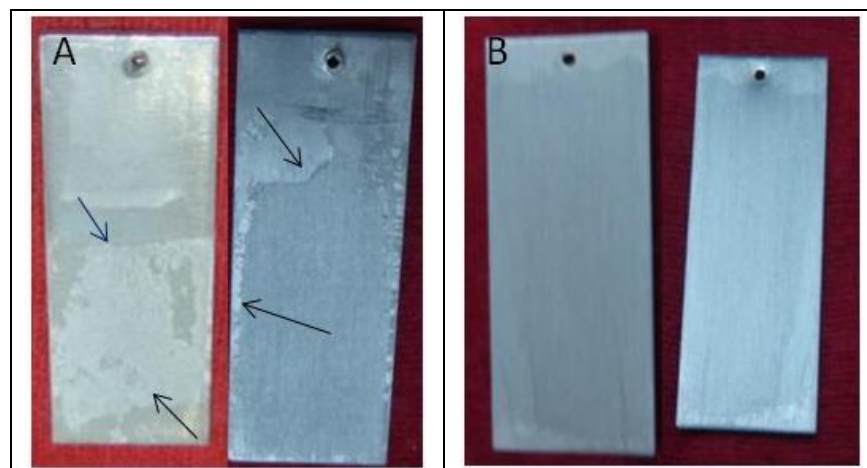


Figura 3.24. Imágenes del método de sol-gel para zirconia dopada con Ce (0.5 y 0.1 de Ce) a) condiciones no optimas b) condiciones óptimas

Los resultados de las placas recubiertas con zirconia dopadas (con 0.5 y 0.1 % de cerio) y sin dopar que fueron sometidas a un proceso de inmersión en NaCl 3 % durante 96 horas, muestra que en la placa de zirconia sin dopar existen “manchas” en la superficie las cuales son atribuidas a la corrosión localizada provocada por los iones agresivos presentes en el medio, observándose pequeñas zonas en donde el proceso de degradación ya era avanzado, aunque estos “puntos” de corrosión son pocos a los esperados después de 96 horas de inmersión en cloruro (figura 3.25-A). Con lo que respecta a la placa de zirconia 0.5 de Ce muestra una cantidad mayor de “puntos” de corrosión después de la inmersión, mostrando que la capa con esta cantidad de cerio se desestabiliza y genera una mayor cantidad de grietas que son las vías en donde entra en contacto la solución con el sustrato metálico (figura 3.25-B). En cambio con la cantidad de 0.1 de cerio no existe la presencia de corrosión en la superficie probada (marcada con un círculo), mostrando la capa una gran estabilidad permitiendo al recubrimiento ser una barrera mecánica al paso de la solución que funge como medio y así evitar el contacto entre la aleación de aluminio y el medio agresivo (figura 3.25-C).



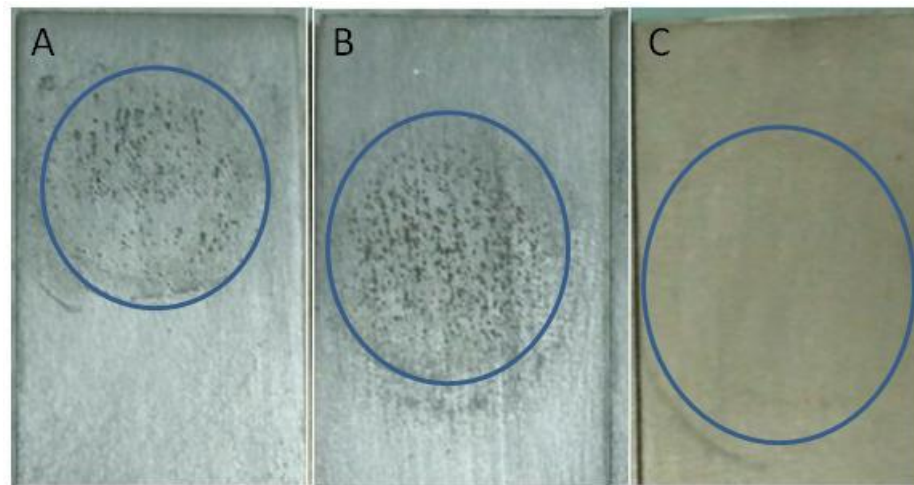


Figura 3.25. Imagen de las placas de zirconia después de 72 horas de inmersión en NaCl 3% A) sin dopar B) 0.5 % de Ce y C) 0.1 % de ce

3.4. MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

3.4.1. SILANOS

La figura 3.26. muestra los diagramas de microscopía de fuerza atómica (AFM), por sus siglas en inglés) en donde se muestra la morfología de las superficies recubiertas de silanos con inhibidor (0.5 y 0.1 % de Vol. de Cerio) y sin inhibidor. Estas películas muestran que (los tres casos) tienen una morfología distinta en su superficie, la película sin inhibidor se observa ser homogénea y con un cierto grado de rugosidad, aunque esta homogeneidad no mejora la resistencia a la corrosión por la cantidad de grietas y porosidades en la película (como se pudo observar en los resultados electroquímicos). Con lo que respecta al punto de anclaje mostrado en la superficie (la rugosidad media promedio es alrededor de 320 nm), en este punto si incide en las propiedades de adherencia al observarse una película uniforme en las mayoría de las zonas muestreadas dicha capa tiene un espesor que está alrededor de 2 μm y al ser un pretratamiento, la superficie del metal puede ser recubierta por alguna pintura orgánica, por lo que en este caso, su rugosidad se vuelve muy importante para mejorar la adherencia del sustrato al posterior recubrimiento aplicado mejorando el punto de anclaje de la superficie. En cambio en el sustrato pretratado con silanos con 0.1 y 0.5 % Vol Ce, se puede observar en la imagen con 0.1 % Ce que existe una película con una rugosidad homogénea (no al grado de los silanos sin inhibidor) en donde en promedio del espesor de la capa está entre 1 y 2 μm con valores de rugosidad media (Ra) de alrededor de 272 μm , la homogeneidad que muestra su superficie provoca que exista menos defectos dentro de la matriz de silanos, y así, esta pueda funcionar como una barrera física al paso del electrolito por medio de la película. Con lo que respecta a la imagen de los silanos con 0.5% Ce se nota de manera clara que





existe una especie de aglomeración en la película, esta aglomeración podría ser el exceso de Cerio que no se pudo distribuir de manera uniforme en la matriz de la capa de sol-gel. El hecho de que la película con 0.5 % fuera totalmente heterogénea es la causa por la cual la cantidad de inhibidor es un paso muy relevante al momento de elaborar la película ya que la cantidad utilizada puede romper la estabilidad de la matriz de silanos y provocar su ruptura y en lugar de ser una barrera para evitar el paso del electrolito se vuelve el motivo de la disminución de la resistencia de corrosión en el sustrato metálico.

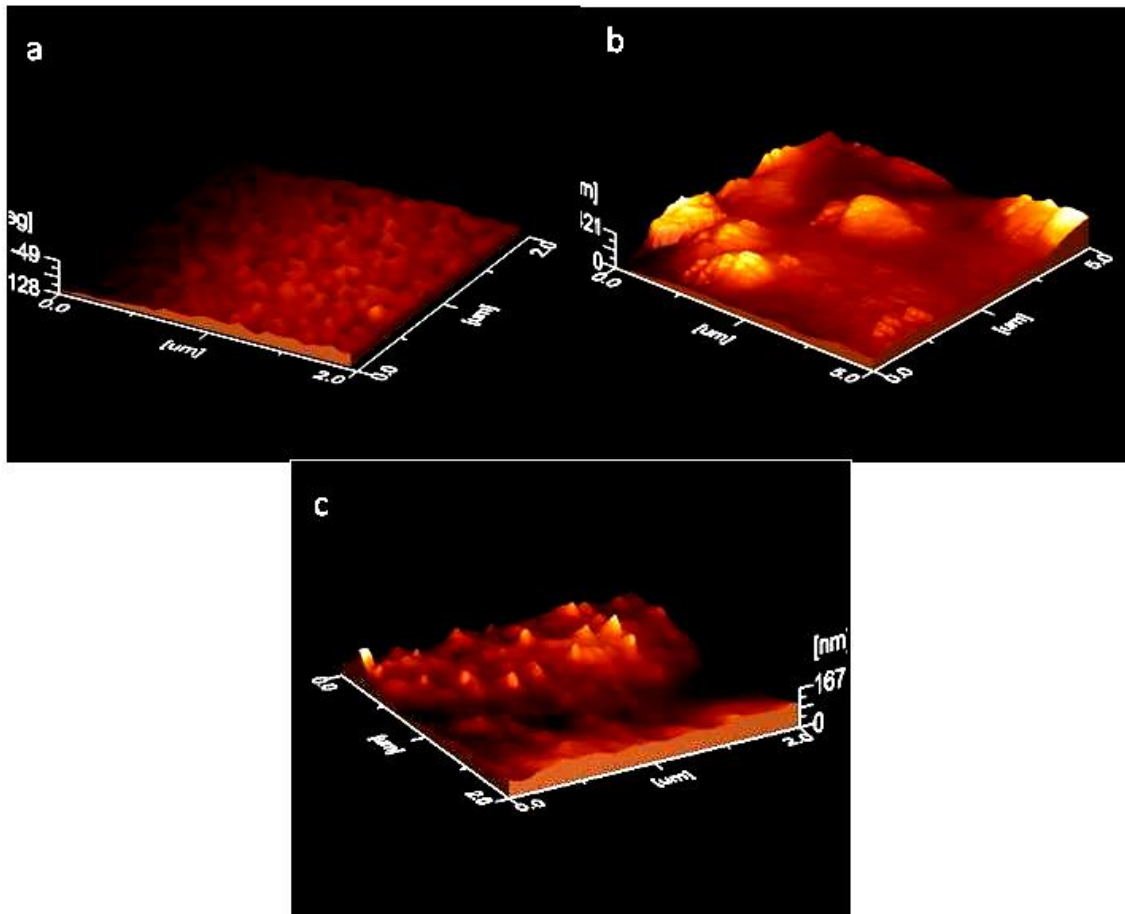


Figura 3.26. Imágenes de AFM de la película de silano a) sin inhibidor y con inhibidor b) 0.5% Ce, c) 0.1% Ce.

3.4.2. ZIRCONIA

En la figura 3.27. Se muestran los resultados de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las probetas de aluminio recubiertas con una película de zirconia con inhibidor (0.1 y 0.5 % de Ce) y sin inhibidor. Se puede observar que tanto en la imagen de la película sin dopar y con 0.1 % Ce (figura 3.27-a y 3.27-b) existe una capa con una distribución uniforme sin muchos cambios en la morfología de la superficie. Esta película tiene en promedio un espesor que oscila entre 700 nm y 1 µm. En cambio en las imágenes de la película con 0.5% Ce (figura 3.27-c) se nota de manera clara que existe una especie de aglomeración en la película, dicha aglomeración, se puede deber a la cantidad de sal que Cerio que no se pudo distribuir de manera uniforme en la matriz de zirconia. Lo que provoca que, como se observa en los resultados electroquímicos, sea la causa por la cual disminuye la resistencia a la corrosión de la





película dopada puesta a inmersión continua en NaCl 3%. Además, al hacer el cálculo de la rugosidad se observa que para el sustrato dopado con 0.5 % de Ce la Rz (profundidad media de la rugosidad) es de 220 nm y la Ra (rugosidad media) es 122 nm, en cambio en la muestra de 0.1% de Ce Rz es de 110 nm y Ra de 90 nm. Los datos de rugosidad media y profundidad media nos sirve para comparar el grado de homogeneidad que existe entre las películas de sol-gel dopadas. En otras palabras, cuando existe una mayor diferencia entre ellas quiere decir que la película tiende a presentar una superficie más heterogénea, ya que la Rz mide la profundidad de los picos y valles más distantes y Ra es una medida promedio, al aumentar la diferencia entre estas dos, la superficie de la muestra tiende a ser más irregular (en el caso de la película con 0.5% de Ce Rz es casi el doble de la Ra), habiendo en la película de sol-gel 0.1 de cerio una menor diferencia entre estas dos medidas. Siendo muy congruente esta medición con las imágenes mostradas en la figura 3.27.

Un punto importante para la introducción de este inhibidor de tierras raras es la dualidad que existe en su mecanismo de protección para saber si el inhibidor de cerio se comporta como tal al entrar en contacto con el electrolito o si desde el mismo tratamiento térmico se forma óxido de cerio y sella tanto los poros como las grietas existentes en la película de Zirconia lo que provoca el aumento en la resistencia a la corrosión del sustrato lo que implica que al agregar el Cerio a la zirconia probablemente su función sea más de una barrera mecánica (efecto barrera) al sellar los defectos que el de inhibidor de corrosión al entrar en contacto con el medio agresivo.

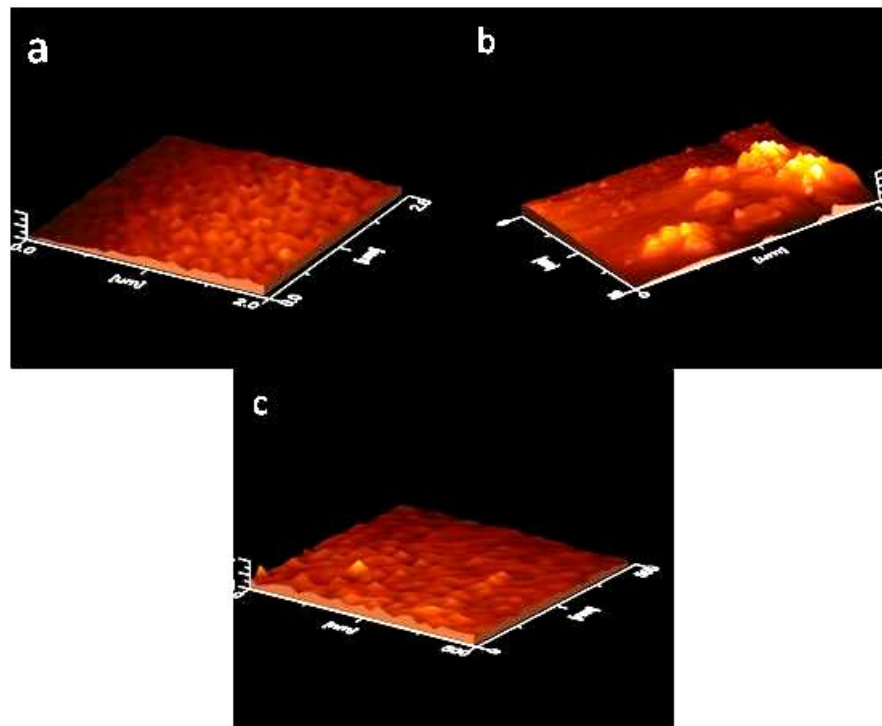


Figura 3.27. Imágenes de AFM de las películas de zirconia a) no dopadas b) 0.1% de Ce y c) 0.5 % de Ce





3.5 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

3.5.1. SILANOS

Las imágenes de SEM muestran a las placas recubiertas con silanos con 0.5 % de cerio donde se evidencia la presencia de porosidades y algunas microgrietas en la superficie, las cuales se pueden deber a la formación de una capa vítrea-rígida de silanos que podría favorecer la propagación de las grietas alrededor de la superficie, además de la cantidad de cerio que al aglomerarse produce zonas con menor espesor de capa y por tanto más proclive a romperse (figura 3.28-a). A las dos concentraciones de Ce propuestas el comportamiento es muy similar, la película muestra una desaparición de las porosidades y una disminución de las grietas sin que llegue a desaparecer por completo (figura 3.28-b), lo que implicaría una mayor atención al tratamiento térmico para evitar la evaporación rápida de los componentes orgánicos presentes en nuestra solución y lo cual podría provocar la contracción de la capa de silano y generar las grietas de la película.

Con lo que respecta a las placas de silano con Cerio 0.1 % Vol, sumergida durante 60 horas en la solución de NaCl (figura 3.28-c), muestra que las grietas que presentaban antes de la inmersión crecen de manera considerable dando paso a los iones agresivos presentes en la solución (Cl^- y O_2^{2-}) y haciendo evidente la corrosión localizada encontrada en la superficie de estas muestras. Aunque, en comparación con el aluminio desnudo, tanto la preparación superficial (espesando la capa de óxido de aluminio) como la película de silanos con y sin cerio, forman una real oposición a la difusión de estos iones, retardando así el inicio de las picaduras que es muy característica en los sustratos de aluminio. Además se muestran mejores resultados al introducir Cerio a bajas concentraciones en la solución de sol-gel, ya que en primera instancia se puede pensar que al ser un inhibidor de corrosión previene los ataques localizados al inhibir la reacción catódica por el hecho de que el Ce^{3+} es oxidado a cerio $^{4+}$ provocando que se forme CeO_2 con el oxígeno disuelto presente, sobre todo en lugares donde existe la presencia de grietas y defectos superficiales en la interfase de óxido de aluminio-silano retardando así las picaduras provocadas por el ion Cl^- presente en el electrolito. Otro punto importante que hay que tener en cuenta es que este tipo de películas son consideradas como pretratamientos para poder aplicar posteriormente un recubrimiento y la película después de la inmersión en NaCl (figura 3.28-d) está agrietada pero sigue funcionando como una barrera mecánica la cual no se desprendió indicando buenas propiedades de adherencia entre los óxidos de aluminio y silicio (comprobado con la prueba de adherencia mecánica "Pull-Off").



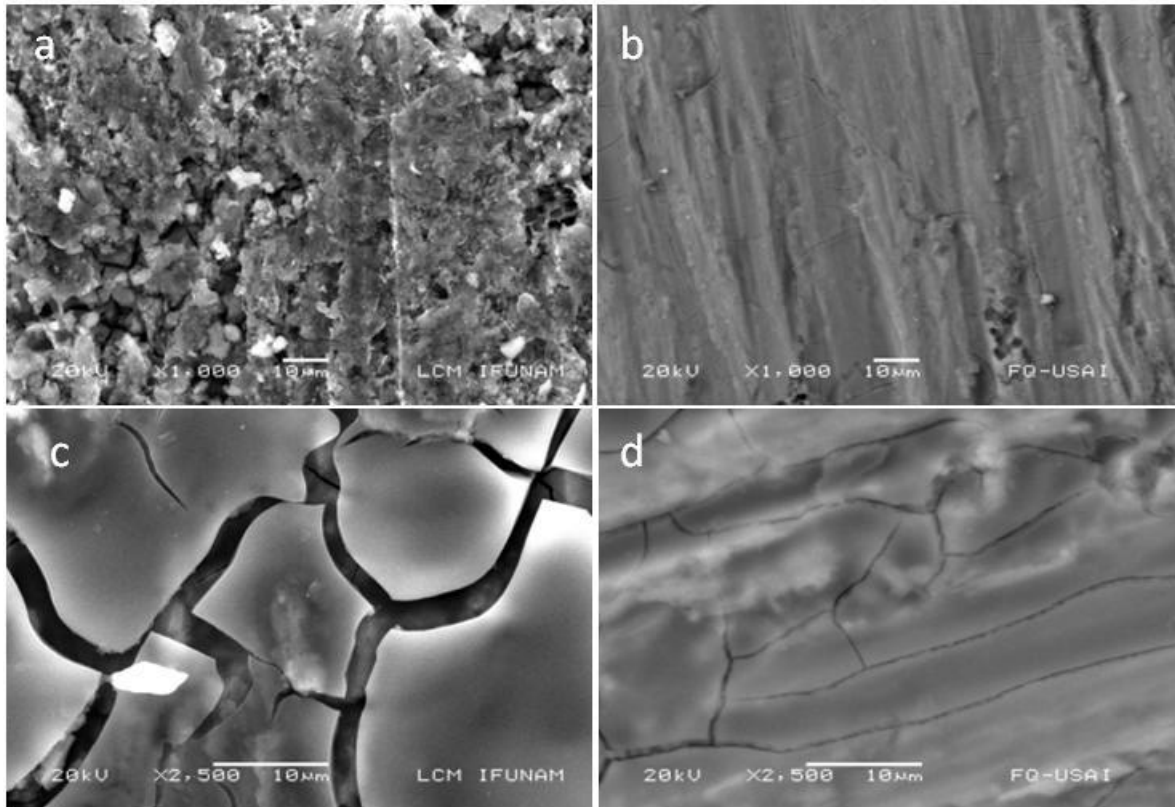


Figura 3.28. Imágenes de SEM de las placas de silanos con inhibidor: a) 0.5 % de Ce, b) 0.1% de Ce, y c) 0.5 % de Ce, d) 0.1 % de Ce después de las pruebas electroquímicas

3.5.2. ZIRCONIA

En la figura 3.29. se muestran las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para las muestras de zirconia con inhibidor de corrosión (0.5 y 0.1 % en volumen de Ce), antes y después de haber sido puestas a prueba en las mediciones electroquímicas durante 96 horas en NaCl. La imagen con 0.5 % (figura 3.29-a) muestra la gran cantidad de grietas y defectos que existen en la película además de que en ciertas zonas se encuentra una superficie irregular, que va muy de la mano con los resultados de AFM, en estas zonas es donde se dan las acumulaciones de cerio y da la heterogeneidad, ya antes mencionada, a la película de sol-gel. La imagen de la figura 3.29-b, muestra a la probeta de sol-gel con 0.5 % de Ce después de las pruebas electroquímicas (96 horas de duración) en donde muestra un pretratamiento deteriorado y con una mayor cantidad de grietas, disminuyendo la resistencia del material al ser penetrado por los iones agresivos contenidos en el electrolito, estos resultados demuestran que para ser un pretratamiento mantiene ciertas propiedades de barrera que fueron disminuyendo por la cantidad de inhibidor que colapsó la matriz de zirconia.

La imagen de la figura 3.29-c muestra a la película de zirconia con 0.1 % de Ce en donde en la película ya se observa una mejora, ya que la cantidad de grietas disminuye comparada con la de 0.5 %, y a pesar de que en ciertas zonas sigue mostrando ciertas heterogeneidades en la superficie de la película en general se muestra más compacta y densa, sin poder evitar en su totalidad la generación de grietas. Como ya se





mencionó antes, dicha generación de grietas y porosidades está ligada en parte al tratamiento térmico de la preparación de la película, ya que al existir cualquier choque térmico, por leve que este sea, acelera la evaporación del alcóxido provocando una contracción en la película de sol-gel, generándose así las grietas y defectos en el pretratamiento de zirconia. Después de que la película fue puesta a prueba por medio de mediciones electroquímicas durante inmersión continua por 60 horas, muestra la película que si bien existe un rompimiento de la película permitiendo el crecimiento de las grietas ya existentes sigue comportándose como una barrera mecánica logrando una mayor resistencia a la corrosión y por más tiempo (figura 3.29-d)

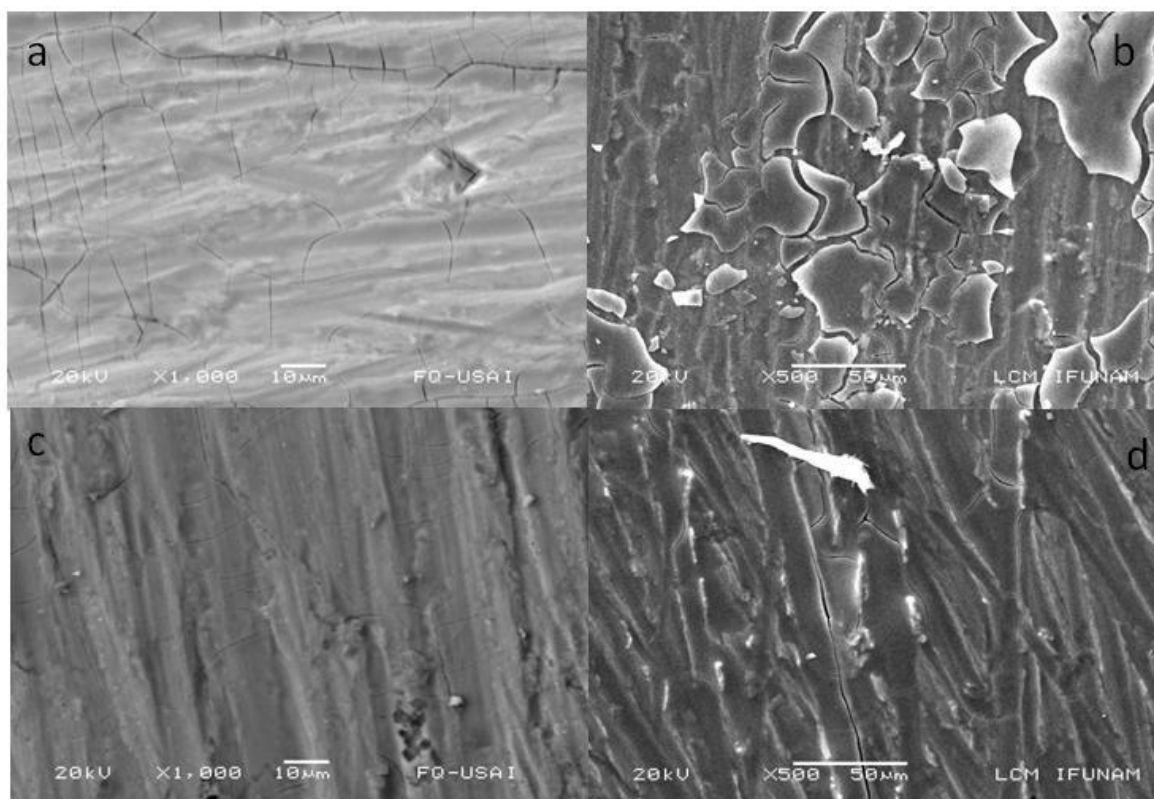


Figura 3.29. Imágenes de SEM de las placas de silanos con inhibidor: a) 0.5 % de Ce, b) 0.1% de Ce, y c) 0.5 % de Ce, d) 0.1 % de Ce después de las pruebas electroquímicas

De las gráficas de elementos de composición de alguno de los “puntos” de corrosión encontrados en el pretratamiento de silanos después de la prueba de inmersión en cloruro de sodio muestra la presencia en la mayor parte de aluminio pero existe la presencia de cerio lo que indica que al entrar en contacto con los iones agresivos mostró su carácter inhibitor dando así un aumento a la vida media del recubrimiento de sol-gel (figura 3.30-A). En la capa de sol-gel de zirconia 0.5% (figura 3.30-B), en donde al igual que los silanos la prueba de elementos presentes se hizo en zonas donde ya existía la degradación del recubrimiento (“puntos” de corrosión). La presencia de aluminio en la misma es normal mostrando la presencia ya del sustrato en este caso también existe la presencia de cerio siendo una





evidencia de que en la película de zirconia se presentó la sal de cerio como inhibidor dando una mayor protección al sustrato metálico.

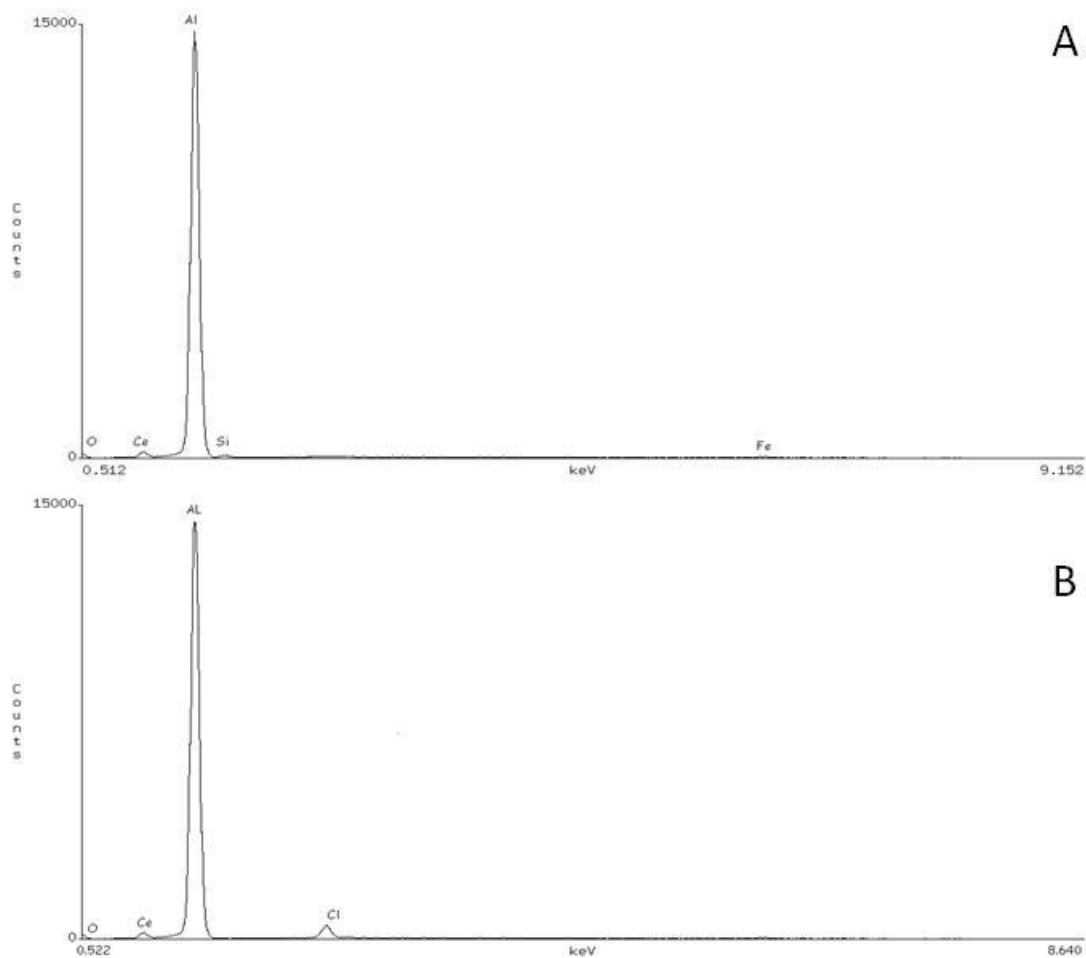


Figura 3.30. Gráficas de composición de una zona de la película de sol-gel después de inmersión en NaCl 3 % A) silanos 0.5 de Ce B) zirconia 0.5 de Ce

3.6 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRÓN DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) muestra los resultados de la película de Silanos y Zirconia (con y sin la presencia del Cerio en la matriz) en donde, como se describió anteriormente, la adición de las sales de cerio busca mejorar de manera significativa la resistencia a la corrosión del recubrimiento de sol-gel en las aleaciones de aluminio. Con el objetivo de observar los mecanismos de inhibición de la corrosión de dichas sales de Cerio en la película de sol-gel, se estudió la variación del





Cerio óxido/hidróxido y su estado de oxidación con el cual está presente en la solución de sol-gel y en la película.

Se observó la morfología de la película de sol-gel con cloruro de cerio después de 72 h de inmersión usando SEM (ver figuras 3.28 a 3.30). La superficie de la muestra corroída se lavó con agua destilada antes de ser observada en el microscopio para asegurarse que no hubo restos de corrosión. En esta parte se detectó la presencia tanto de Ce como de O en áreas donde no estaba recubierto con la película de sol-gel (ver imágenes 3.23 y 3.25) lo que permite que el sustrato de aluminio estuviera en contacto con el medio agresivo. Esta presencia de elementos después de 72 horas de inmersión indica que se liberó el óxido o hidróxido de Cerio de la matriz de sol-gel al sustrato de aluminio, con lo que se retrasó la degradación de la película de sol-gel por corrosión localizada, tanto en el tratamiento de Silano como de Zirconia.

3.6.1. SILANOS

Al momento de hacer la experimentación se observó que la solución de silanos sin dopar es totalmente incolora, se sabe que el ion Ce^{3+} en forma iónica es incoloro por lo cual al principio la mezcla no cambió la tonalidad de la solución, indicio de que sólo contiene Ce^{3+} . Después de cierto tiempo esta solución empezó a tomar una coloración amarillenta, sugiriendo la aparición del Cerio (IV) ^[13]. Pepe y Aparicio ⁽¹⁴⁾ determinaron que este tipo de coloración después de haber agregado Cerio en la solución, más que existir la presencia de CeO_2 se ha demostrado que la aparición del Ce^{4+} se da por el ion $Ce(OH)_2^{2+}$ en la solución de silanos, como resultado de la oxidación de $Ce(OH)_3$ en un medio alcalino.

El estado de oxidación del Cerio en el pretratamiento de sol-gel conteniendo sales de cerio 0.5 y 0.1 % del total de la solución, fue caracterizado por XPS y mostrado en la figura 3.31. y 3.32. Aquí se representa la cuantificación del Ce 3d después de 60 segundos de ataque, dado tanto para 0.5 y 0.1 de Ce depositados dentro de la película de sol-gel, respectivamente. En ambos espectros, se observa la presencia de dos picos (a 887 and 905 eV) los cuales son picos característicos de la presencia de Ce III (figura 3.31). Al mismo tiempo, también aparecen dos picos (883 y 902 eV) dichos picos son representativos de la presencia en el tratamiento de Cerio (IV). La proporción de la reacción de Cerio (IV)/Ce (III) calculado del espectro por alta resolución de las pruebas de Ce 3d, fue de 1.26 para la película con 0.5 % Ce y de 0.8 para la película dopada con 0.1 de Ce. La diferencia en las proporciones de Ce (IV)/Ce (III) se le atribuye al contenido de Cerio en la película, ya que al tener mayor contenido de sal ralentiza la conversión de Ce III a Ce IV estando directamente relacionado con la "oxidabilidad" de la solución del silano.⁽¹³⁾



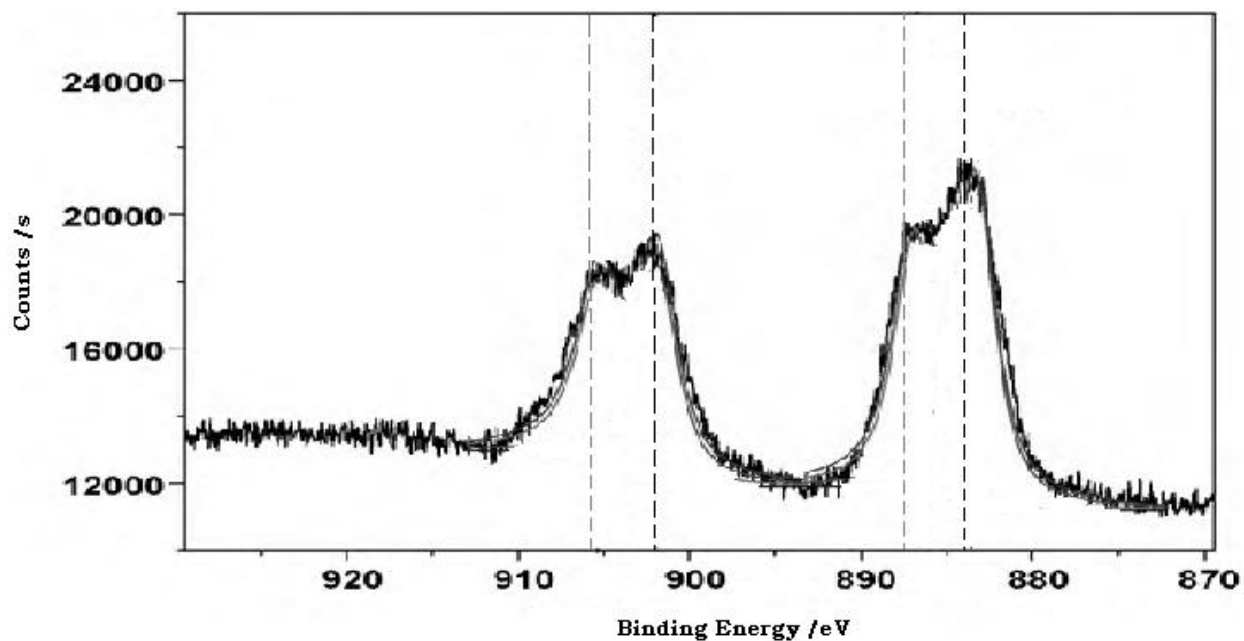


Figura 3.31. Espectro de XPS de Ce del pretratamiento de sol-gel conteniendo 0.5 % de Ce

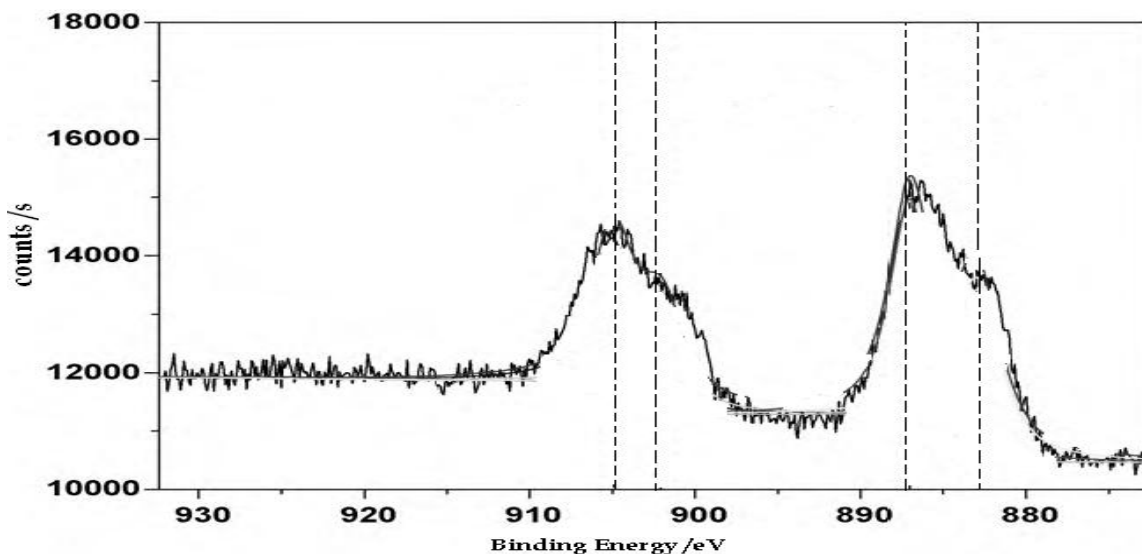


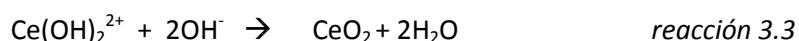
Figura 3.32. Espectro de XPS de Ce del pretratamiento de sol-gel conteniendo 0.1 % de Ce

Observando los resultados antes mencionados de XPS se podría considerar que el Ce^{3+} puede transformarse a un precipitado de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ por la gran cantidad de iones hidróxido hidrolizado proveniente de la preparación superficial y/o del alcóxido utilizado. Al momento de terminar el proceso sol-gel y antes de empezar el tratamiento térmico se midió el pH dando valores de alrededor de 8.5 dando a la película de sol-gel condiciones de basicidad, por lo que en este caso el Cerio III puede cambiar por completo a hidróxido de Ce^{3+} o al ion $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, que es un ion que se vuelve estable en condiciones





de basicidad ⁽²⁵⁻²⁷⁾, como muestra las reacciones 3.1 y 3.2. De acuerdo a los resultados, no se encontró evidencia de la presencia de Ce_2O_3 (el cual se buscó por difracción de rayos X al no encontrarse no presentó en este trabajo), por lo que la reacción más afín para estas condiciones es la de hidróxido de Cerio III al no encontrar evidencia de que el Ce_2O_3 pueda ser liberado de la matriz de sol-gel para tener el papel de inhibidor en el proceso de corrosión. Por lo tanto se podría pensar que una parte del Ce^{3+} al momento de hidrolizar fue oxidado a $Ce(OH)_2^{2+}$ de manera inmediata debido a la presencia de oxígeno dentro de la solución de silano y que fue lo que le dio la coloración amarillenta a la solución después de cierto tiempo reacción 3.2., la coloración amarillenta es evidencia de la existencia en la solución de silanos de Ce IV ⁽⁸⁴⁾. Al momento de hacer el tratamiento térmico (150 °C), el ion de hidróxido de Cerio (2+) se transforma a CeO_2 tal y como es descrito en la reacción 3.3. ⁽²⁴⁾



Adicionalmente, al entrar en contacto con el electrolito el óxido de Cerio IV también puede provenir de la liberación que existe de la matriz de sol-gel del hidróxido de Cerio III en las áreas cercanas en donde inicia el proceso de corrosión localizada, como una consecuencia del aumento de pH. El proceso de precipitación de hidróxido de Cerio III y de óxido de cerio IV puede ser un proceso periódico y simultáneo disminuyendo la actividad anódica, así, la degradación producida por la corrosión localizada se reduzca debido al efecto inhibidor del cerio.

3.6.2 ZIRCONIA

En los diagramas de Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X para la zirconia dopado con la sales de Cerio se mostró un comportamiento similar al caso anterior de los silanos; en este caso no se tuvo evidencia experimental de cambio de tonalidad al agregar la sal de Cerio ya que siempre mostró el mismo color de la solución de zirconia no existiendo variación alguna al momento de agregar la cantidad del inhibidor (0.5 ó 0.1 % de Ce). En cambio, sí muestran muy claramente los espectros de la figura 3.33. y 3.34. que existe el Cerio en la película de zirconia de las dos formas, tanto como Ce (III) como Ce (IV), esto indica que parte del Cerio III reaccionó para convertirse en Cerio IV, aunque no se tiene la certeza de donde se llevó a cabo esta reacción: en la solución al momento de hidrolizar el alcóxido o en el tratamiento térmico que fue de menos tiempo pero con una mayor temperatura (450 °C). Al tener la misma preparación de superficie y además de ser un alcóxido que tiende a ser básico, el medio se muestra alcalino, por lo que se propone que el Ce III se encuentra en la solución en forma de hidróxido ($Ce(OH)_3$) y lo más seguro es que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico exista en este punto el cambio de Ce III a Ce IV, lo que puede indicar que el agregar el Cerio a la matriz de zirconia, parte del Ce reacciona por la acción del tratamiento térmico y genera Ce IV dando protección contra la corrosión a manera de barrera física al paso de iones agresivos a la superficie del sustrato y parte del Cerio se queda como óxido/hidróxido de cerio III, que al momento de entrar en contacto con las especies agresivas, el Cerio actúa como un inhibidor de corrosión. Una prueba de esto es que después de 72 horas de inmersión en un medio agresivo existe evidencia por medio de SEM de la presencia de Ce





y O en las zonas en donde se empieza a observar corrosión localizada (donde ya están en contacto los iones con el sustrato desnudo).

La relación de cantidades indica la proporción en que se tiene a los dos estados de oxidación del Cerio en este caso con una cantidad de Ce 0.5 la relación de Ce IV/Ce III fue de 0.92 lo que indica que coexiste en proporciones similares el Cerio IV y el Ce III, lo cual podría deberse a la saturación de Cerio en la matriz de zirconia, lo que provoca una disminución en la velocidad de la reacción al momento de llevarse a cabo el tratamiento térmico (figura 3.33.). En cambio para el contenido de Cerio de 0.1 la proporción de Ce IV/Ce III es de 1.35 mostrando un aumento en la cantidad de Cerio IV convertido después del tratamiento térmico (figura 3.34.). Al igual que con los silanos aparecen 2 picos característicos para el Ce III y para el Cerio IV (resaltados por las líneas punteadas). En este caso las reacciones que muestran el paso del cerio son las reacciones 3.4 y 3.5 que probablemente se llevan a cabo al momento de realizar el tratamiento térmico y no cuando se está hidrolizando la solución de sol-gel.

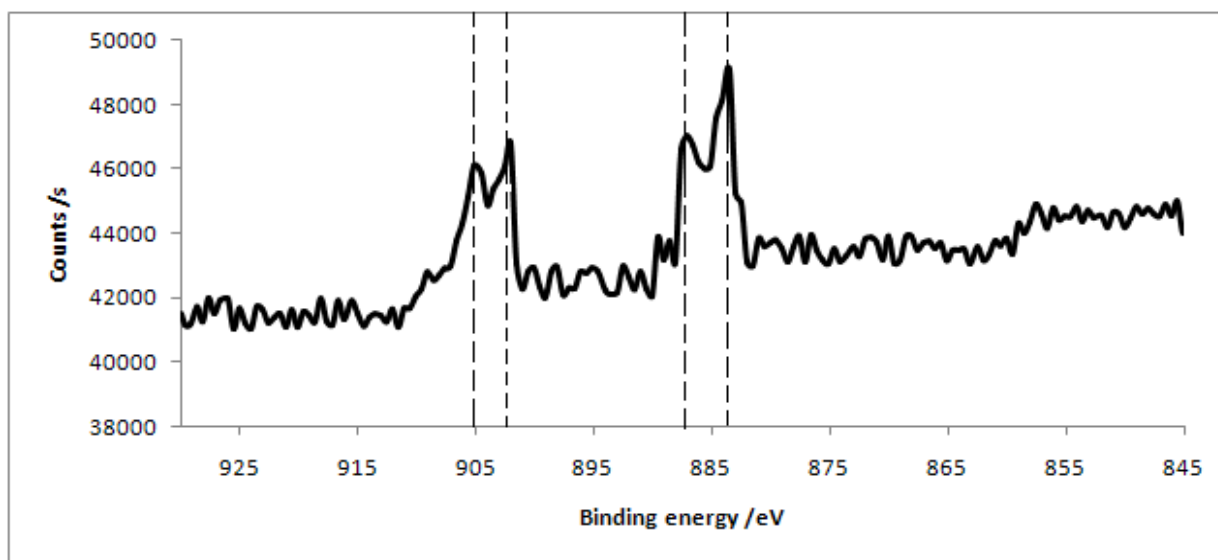
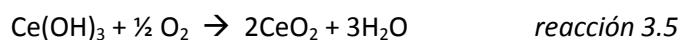
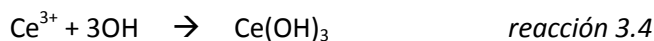


Figura 3.33. Espectro de XPS de la Zirconia dopada con sales de Cerio 0.1 %



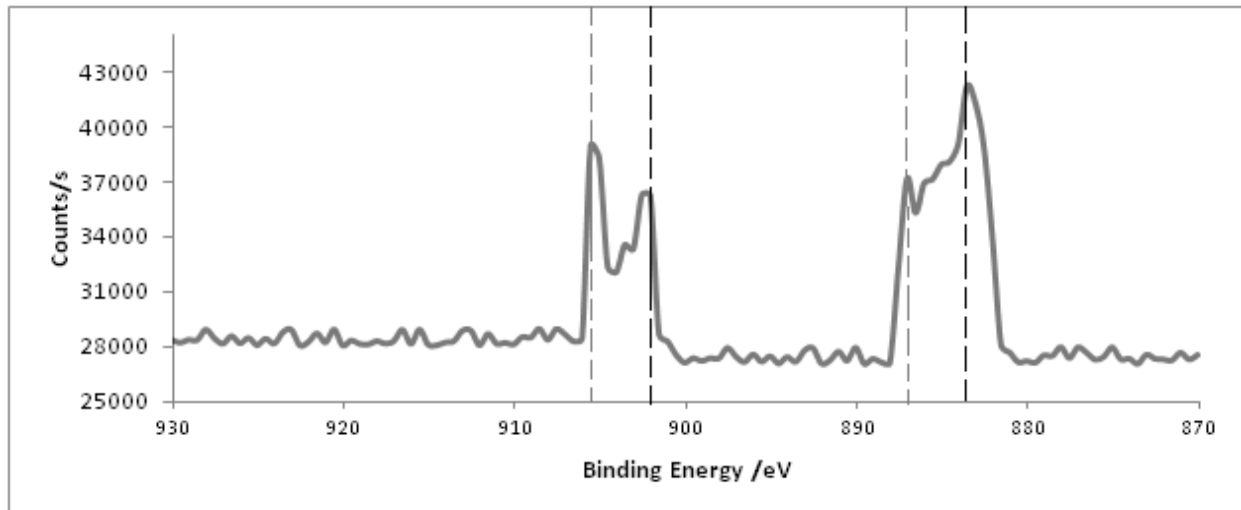


Figura 3.34. Espectro de XPS de la Zirconia dopada con sales de Cerio 0.5 %

3.7 ADHERENCIA

Los tratamientos de sol-gel tienen como su papel principal en este sistema, actuar como una barrera para evitar la corrosión del sustrato metálico; también en este trabajo es de especial interés que en la superficie del tratamiento de sol-gel exista un perfil de anclaje para mejorar la adherencia de los recubrimientos posteriores (en su mayoría recubrimientos orgánicos). Para lo cual se midió la fuerza de adherencia mecánica por medio de la prueba de “Pull-off” de acuerdo a la norma ASTM D-4541, para poder determinar si la película de óxido favorece la adherencia del sistema de recubrimiento-sustrato, para lo cual se utilizaron placas de 5X5cm tratadas con silanos y zirconia (dopadas y no dopadas con Cerio).

3.7.1 SILANOS

Los resultados de las pruebas de adherencia se muestran en la tabla 3.1. en la cual se puede observar la fuerza de adhesión que tiene la película antes de desprenderse, dicho desprendimiento en todos los casos es parcial en ningún momento llega al 100%. Con lo que respecta a los valores de fuerza de adhesión, existe una considerable disparidad entre la película dopada con Cerio 0.5, 0.1 y la que no fue dopada, diferenciándose muy bien los valores de adherencia que van de 2.2 hasta 7 MPa que fue el valor promedio más alto de todas las pruebas realizadas, lo que es una muestra clara de la mejora con la adición de la sal de Cerio a la matriz de silano. En donde también existe diferencia entre las tres películas de silanos es en el porcentaje de desprendimiento, ya que por un lado, la película de silanos sin dopar se separa alrededor del 80% en cambio en las probetas con Cerio 0.5 el desprendimiento es alrededor del 50% en promedio, dejando las muestras de 0.1 % de Cerio con el menor porcentaje de desprendimiento, una de las más importantes consideraciones que se toman en cuenta en la norma usada es el papel del adhesivo utilizado y el tiempo de curado del mismo, debido a que se puede alterar los valores de cada medición si no tiene el tiempo de curado suficiente, además de que exista una falta o exceso de adhesivo en la película de sol-gel. Para aminorar el error de este ensayo, se utilizó la misma cantidad de adhesivo y con un tiempo de cura bajo las mismas condiciones para todos los casos.





Estos resultados indican que la unión película-sustrato es mejor a condiciones de 0.1 % de Ce, (los valores alcanzados duplican a los de 0.5% de Ce) mientras que para los silanos sin dopar que muestran un mayor porcentaje de desprendimiento y menor fuerza adhesiva, se tendría la explicación en el hecho de que la matriz de sol-gel es muy homogénea y a la vez lisa, por lo tanto al momento de doparla su rugosidad se fue incrementando lo que provocó un mayor perfil de anclaje favoreciendo así una adherencia de tipo mecánico en la interfase sustrato-película.

Tabla 3.1. Resultados promedio de adherencia ensayo “pull-off”

Muestra	Adherencia	Adherencia	desprendimiento
	Mpa	Lb/in ²	%
Silano sin dopar	2.2	330	80
Silano con 0.5 % de Ce	3.5	525	50
Silano con 0.1 % de Ce	7	1050	25



Figura 3.35. ensayos “pull-off” de probetas de A) silanos B) silanos con 0.5% de Ce y C) silanos con 0.1% de Ce

3.7.2 ZIRCONIA

Con lo que respecta a los resultados de adherencia de la película sol-gel de zirconia con y sin el contenido de Cerio, se muestra el aspecto visual del área analizada para los tres sustratos (figura 3.36.). La capa de zirconia sin agentes dopantes revelan ser una película delgada pero que es difícil desprender del sustrato de aluminio. Su aspecto visual muestra ser heterogéneo (figura 3.33.) ya que existe cierta cantidad de defectos que permite que disminuyan sus propiedades anticorrosivas, aunque a la hora de analizarlo con respecto a su poder adhesivo estos defectos de tamaño nanométrico se pueden convertir en un punto de anclaje, si a este sustrato con tratamiento superficial se le recubre con alguna pintura. En términos generales sin llegar a tener los mejores valores de adherencia promedio resultan ser altos (como lo muestra la tabla 3.2.); es verdad que los valores representan una mejoría aunque no al grado de los valores de las muestras que fueron dopadas con sales de Cerio 0.1. Como puede ser observado en la figura 3.36 el porcentaje desprendido estuvo en valores superiores al 30 % del tratamiento. Con lo que respecta a las muestra dopada con 0.5 % de Ce comparando los valores en Mpa se observa una disminución de los mismos, pues van de 4 (sin dopar) a 3.8 Mpa ya con el contenido de las sales de cerio, denotando una menor adherencia de la película de sol-gel aunque el punto a resaltar en este





tratamiento es que disminuyó un poco la cantidad de película desprendida (siendo de un cuarto del área total probada) no muy distinto a la de zirconia sin dopar. La disminución de la fuerza de adhesión revela que existe en la película una alta heterogeneidad provocada por la inclusión de las sales de Cerio en donde en ciertas áreas había una pobre cobertura del tratamiento, lo que provocó que se levantara con más facilidad dicha película. En cambio con la cantidad de cerio de 0.1 se observa que el desprendimiento de la capa es mucho menor que con una mayor cantidad de sales, este efecto se atribuye a que existe una mejor distribución del cerio en la matriz, lo que provoca, sin disminuir su punto de anclaje, una mayor homogeneidad de la película provoca que al momento de hacer el ensayo de “pull off” las fuerzas de tensión se distribuyan por toda la área probada. Lo antes mencionado constata que los valores de adhesión hayan aumentado a alrededor de 6.1 MPa, obteniéndose las condiciones más prometedoras con respecto a sus propiedades de adhesión de la Zirconia.



Figura 3.36. muestra ensayos “pull-off” de probetas de A) silanos B) silanos con 0.5% de Ce y C) silanos con 0.1% de Ce

Tabla 3.2. Resultados promedio de adherencia ensayo “pull-off”

Muestra	Adherencia	Adherencia	desprendimiento
	Mpa	Lb/in ²	%
Zirconia sin dopar	4	600	35
Zirconia con 0.5 % de Ce	3.8	570	25
Zirconia con 0.1 % de Ce	6.1	915	5





3.7.3 COMPARACIÓN DE RESULTADOS “PULL-OFF”

Observando los valores de adherencia de las muestras tanto de zirconia como de los silanos (los dos cerámicos con y sin Cerio) mostrado en la figura 3.37., se tienen valores bajos para los silanos sin dopar como para los de 0.5 Ce, lo cual (para una película cerámica que tiene un espesor alrededor de 2 micrómetros y con el contenido de cerio 0.5 % llegó a 3 micrómetros) provocó que la capa se volviera heterogénea y se desestabilizara, generándose así la poca adherencia del pretratamiento al sustrato de aluminio. Con respecto al silano sin dopar la película dejó ver la existencia de una gran cantidad de defectos y al no tener toda el área de contacto con el sustrato su resistencia no fue de las más altas. La zirconia es una capa más delgada que la de los silanos pues no llega apenas al micrómetro, en este punto los valores promedio de la zirconia sin dopar y con 0.5 % de Cerio presenta resultados de fuerza de adhesión similares y con un desprendimiento de película en el mismo orden, mostrando que al agregar esa cantidad de Cerio a la capa de tratamiento superficial no existe ningún beneficio, al contrario, tiene un efecto desestabilizador provocando un pretratamiento más frágil e inestable dando al traste a las propiedades de adherencia de la película de sol-gel. Tanto para los silanos como para la zirconia con un contenido de 0.1 de Ce, se dieron las mejores condiciones de fuerza de adhesión mecánica “Pull-Off”, este tipo de resultados muestra que se busca un punto medio al momento de la preparación, ya que si no contiene la sal de Cerio existe una gran cantidad de defectos en la capa, pero por otro lado, si se tiene una cantidad de 0.5% de Cerio se desestabiliza la matriz y no mejoran las propiedades. En cambio con 0.1% de Cerio se disminuye la cantidad de defectos sin desestabilizar la matriz, ya que se conserva como un recubrimiento homogéneo. En este caso la capa de sol-gel que mostró tener mayor fuerza de adherencia mecánica fue la de silano 0.1 de Ce llegando a valores promedio de 7 MPa como lo muestra la figura 3.37.

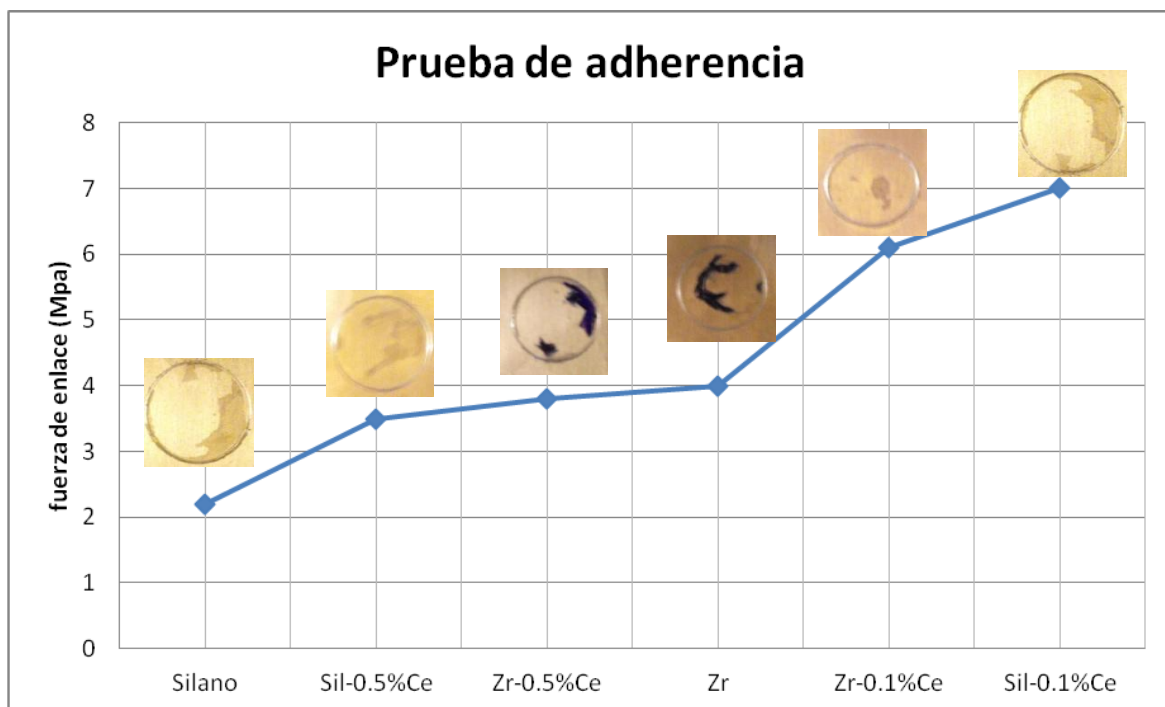


Figura 3.37. Comparación de los resultados de prueba de “pull-off” tanto de Silanos como de Zirconia





4. CONCLUSIONES

Las películas cerámicas que se obtienen por medio del tratamiento de sol-gel, aplicado por inmersión, en aleaciones de aluminio, son generadas por la reacción de oxidación tanto del zirconio como del silicio con espesores que oscilaron entre 1 y 2 micrómetros, respectivamente; estas películas mostraron ser compactas y transparentes aunque con cierta cantidad de defectos y grietas que deterioraban su desempeño anticorrosivo. Agregar sales de cerio como agente inhibidor (0.1 y 0.5 %) mejoró dichas propiedades, teniendo además la característica de favorecer la adherencia de los recubrimientos.

PARA SILANOS

El tratamiento de silanos tiene un buen comportamiento con respecto a la resistencia a la corrosión localizada, debido a la formación de óxidos protectores que actúan como barrera a la difusión del oxígeno en la superficie del metal.

Los resultados de EIS de las pruebas de inmersión muestran que la adición de 0.1 % de Ce en la solución de silano mejora significativamente la resistencia a la corrosión del pretratamiento de sol-gel. Los valores de R_{po} del recubrimiento dopado con cerio 0.5% fueron más altos que en la película que no empleaba las sales de cerio, pero no existe mejora en lo referente a la integridad de película, ya que se empezó a mostrar la existencia de corrosión localizada por los defectos y grietas presentados con la cantidad de Ce agregado. En consecuencia, cabe pensar que la mejoría en R_{po} proviene de la acción del cerio que estabiliza la película de alúmina y sella los poros y grietas del pretratamiento de solgel.

La concentración de Cerio tiene una función preponderante al proporcionar una alta protección contra la corrosión. Los silanos con 0.1 % Vol muestran una película más homogénea y con menor cantidad de grietas en la superficie, lo que se traduce en una mayor protección anticorrosiva al sustrato metálico, observándose esto tanto en las pruebas electroquímicas como en la caracterización de la película.

PARA ZIRCONIA

El tratamiento de zirconia mejora la resistencia tanto a la corrosión general como localizada, con un mecanismo similar al de los silanos en donde se forman óxidos protectores que actúan como barrera a la difusión del oxígeno y los cloruros en la superficie del metal.

La presencia de un inhibidor de corrosión en la matriz de zirconia provoca que aumente hasta en un orden de magnitud la resistencia del material observado tanto en las pruebas de EIS como de Rp.

Los resultados de AFM y las pruebas de inmersión muestran que la adición de 0.1 % de Cerio en la solución de zirconia mejora significativamente la resistencia a la corrosión del recubrimiento sol-gel. Los valores de R_{po} para el recubrimiento de sol-gel dopado con 0.5 % de cerio fueron mayores que los de la película no dopada, algo que fue confirmado con las imágenes de AFM y las pruebas de Resistencia a la polarización. Al momento en que se empezaron a observar corrosión por picaduras bajo la película de sol-gel debido a la heterogeneidad de la capa, el cerio contenido en la matriz de sol-gel en parte es liberado cuando entra en contacto con el electrolito y proporciona la inhibición en los sitios donde empieza la degradación del recubrimiento de sol-gel y la otra parte del cerio ya había reaccionado en la etapa de curado de la película.





CONCLUSIONES GENERALES

La preparación superficial empleando un baño de solución básica, juega un papel muy importante en el enlace del pre-tratamiento cerámico con el sustrato de aluminio, por el hecho de que se “espesa” la capa natural de alúmina que existe en la superficie del sustrato y así se retarda lo más posible el contacto con los iones agresivos.

Tanto los resultados electroquímicos como de caracterización superficial demostraron que al dopar los recubrimientos cerámicos con sales de cerio se aumenta la protección anticorrosiva del material, teniendo un mecanismo de acción dividido en dos etapas: al momento de elaborar la película se forma óxido/hidróxido de cerio que refuerza la barrera mecánica al paso los iones agresivos y, por otro lado, la acción inhibidora al momento de estar en contacto con el medio en las zonas en donde ya existe degradación de la película dando una protección de autoreparado, esta protección fue más eficiente con la cantidad de 0.1% de Ce generándose una película más homogénea y con menores grietas y defectos en la superficie. Con 0.5 % de Ce la película sufrió inestabilidad debido a la segregación causada por la cantidad de inhibidor, haciendo que creciera el número de grietas, permitiendo a las especies agresivas una vía más directa para entrar en contacto con el sustrato.

Los resultados de XPS indican que el Ce^{3+} se transforma para generar $Ce(OH)_3$ y un transitorio $Ce(OH)_2^{2+}$ (en el caso de los silanos) en la solución de sol-gel. Después del tiempo de cura, se produjeron los compuestos de Cerio ($Ce(OH)_3$ y CeO_2). Se asume que existe la liberación del Cerio desde la matriz y mejora la inhibición en los sitios donde se empieza a degradar la película, retardando así la corrosión del sustrato a proteger.

Los tratamientos de sol-gel pueden ser utilizados como recubrimientos, si su objetivo principal es proporcionar una protección anticorrosiva extra, en cuyo caso las sales de Cerio jugaron un papel muy importante para aumentar su vida útil. En este sentido, de los tratamientos propuestos, se determinó que la película de zirconia con 0.1 % de Ce, es una excelente alternativa ecológica al uso de cromatos, presentando las mejores propiedades anticorrosivas en presencia de un electrolito agresivo. Sin embargo, si el objetivo de la aplicación de la película es aumentar la adherencia del sistema recubrimiento-sustrato, se recomienda utilizar el silano con 0.1 % de Ce, ya que mostró una mayor adherencia al sustrato de aluminio llegando a valores alrededor de 7 MPa.





- [1] Mendoza A. j, Genescá J. Termodinámica y Cinética de los Procesos de Corrosión, Facultad de Química. UNAM, 1997
- [2] Rodríguez M. L., Genescá Ll. J., Uruchurtu Ch J., Salvador H. L. Corrosividad atmosférica, Plaza y Valdes editores, pag. 5-23, México 1999
- [3] Fontana M. G. Greene N. D., Corrosion Engeneering, Mc Graw Hill Boox Company USA pag. 7-27, 1967
- [4] Andrade M. C., Feliu S., Corrosión y Protección Metálica, vol. 1 y 2, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 1991
- [5] Cerrud S. M., Jacobo V., Ortiz A., Shouwenars R., Corrosión y Protección. Facultad de Ingeniería UNAM, México 2003
- [6] Munger C. G., Corrosion prevnement by protective coatings, Nace, 1984
- [7] Hiscox G. D., Hopkins A. A., Recetario industrial, Gustavo Gili, Barcelona España 1985.
- [8] Gabe D. R., Fundamentos del tratamiento y Protección De Superficies Metálicas, Alambra, España 1972.
- [9] Corrosion and the Preparation of metallic Surfaces por Painting, Unit 26, Federation Series on Pain Techology, Federation of Societies for coatings Technology, Phuiladelphia, Pa, 1978.
- [10] Hudson J. C., Protection of Structural steel against Atmospheric Corrosion, Journal of the Iron and Steel Institute, Vo. 168, June 1958.
- [11] Burns R. M. and Bradley W. W., Protective Coatings for Metals, Reinhold Publishing Co., New York, 1964.
- [12] Snogren R. C., Handbook of Surfaces Preparation, Palmerton Publishing Co., pag 37, 1974.
- [13] Hare C. H., Pain Film Degradation, The society for protective Coatings and Interfacial Conditions as metal Surface and the adjacent coating Layer.
- [14] Mansfeld F., Discussion: Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy, Corrosion Science, Vol. 52 No. 6, (1996), pag. 417-418.
- [15] Bradley W. W., Burns R. M., Recubrimientos Protectores de los Metales, Ediciones interciencias, Madrid, (1964).
- [16] Van Ooij W. J., Zhu D., Sundararajan G. P., Jayaseelan S. K., Surf. Engg., 16, 386, (2000).
- [17] Aramaki K., Corrosion Science, 44, 886 (2002).
- [18] Buchheit R. G., Boger R. K., Donohue M. W., Proceedings of the Symposium on Seawarer Corrosion, Electrochem Soc., Pennington, NJ, 99-26, 205 (2000).
- [19] Frankel G. S., and Zhang W., Electrochem. Solid-State Lett., 3, 268, (2000).





- [20] Buchheit R. G., Montez L. P., Martinez M. A., Michael J., Hlava P. F., J. Electrochem. Society, 12, 4424 (1999).
- [21] Petrunin M. A., Nazarov A. p., and Mikhailovski Yu., J. Electrochem. Soc., 143, 251, (1999).
- [22] Freeman D. B., Phosphating and Metal Pretreatment, a Guide to Modern Processes and practice, Industrial Press Inc., NY, 1986.
- [23] Rausch W., The Phosphating of mMetals, Finishing Publications Ltd., London, 1990.
- [24] Hinton B. R. W., Corrosion Inhibitors with rare earth metals salt, J. Alloy Compd. 180 (1992) 15-25.
- [25] Arenas M. A., Damborenea J. J., Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel, Electrochim. Acta 48 (2003) 3693-3698.
- [26] Arenas M. A. and Damborenea J. J., Surface characterization of cerium layers on galvanized steel, Surface and Coating Technology, Vol. 187, issues 2-3, 320-325.
- [27] Aldykiewicz A. J., Davenport A. J., Isaacs H. S., Studies of the formation of cerium-rich protective films using X ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 147-154.
- [28] Aramaki K., Corrosion Science, 45, 210 (2003).
- [29] Svoboda M., Mleziva J., Penetration of Organic Compounds and Ions into Coatings, Progress in Organic Coatings, 2 (1974) 207-222.
- [30] Fleming H., Tomo II, Tecnologia de Pinturas, Blume, España 1973, pag. 371.
- [31] Metroke T. L., and Apblett A., Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy, Progress in organic coating 51, 1(2004) pag. 32.- Scholze H., Glasses and Ceramics from Gels, proceedings of second international Workshop on Glasses an Glass Ceramic form Gels, J Non- Cryst. Solids. &3, (1994).
- [32] Turner C. W., Sol-gel Process-Principles and Applications, Ceramic Bulletin, Vol. 70, No. 9, pag 1487-1490 (1991).
- [33] Brinker K. C., Keefer D. W., Schaefer R. A., Assink B. D. and Ashley C. S., Sol Gel Transition in Simple Silicates, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 48, 47-64 (1994).
- [34] Shoup R. D., Post Deposition Treatment of Termal Sprayed Coatings, Masters Thesis, The University of British Columbia, pag. 59, (1996).
- [35] Sakka S., The Current state of Sol-Gel Technology, J. Sol-Gel Sci. technol. Vol 3[2] 69-81 (1994)
- [36] Melpolder K. and Coltrain B., Optimization of Sol-Gel Film Properties, Better Ceramic Through Chemistry V, pag.811 (1992)





- [37] Kamiya K., Sakka S. and Tatemichi Y., Preparation of Glass Fibers of the ZrO_2 - SiO_2 and Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 Systems from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution, *J. Mat. Sci.* Vol. 15[7] 1765 (1980)
- [38] Van ooj W. J., Proc. Adv. Techniques for Replacing Chromium (Johnstown, PA: Concurrent technologies, Corp) 421 (1996)
- [39] Subramanian V., Van Ooij W. J., *Corrosion*, 54, 204 (1998)
- [40] Rodríguez F. J., Fedrizzi L., Di Maggio R., Rossi S., Proceedings of advances in corrosión Protection by Organic Coatings, Cambridge, UK, 13-17 September, 1999
- [41] Zheludkevich, M. L., Serra R., Montemor M. F., Ferreira M. G. S., *surface and coating technology*, 200 (9), pag.3084-3094, Feb 2006
- [42] Voevodin N. N., Grebasch N. T., Soto W. S., Kasten L. S., *Prog. Org. Coat.* 41(2001), pag 287.
- [43] Sastri V. S., *Corrosion Inhibitors, (principles and applications)*, Sai Ram consultants, Ottawa, Ontario, Canada, 1998
- [44] Cerrud S. M., Jacobo V., Ortiz A., Shouwenaars R., *Corrosion y Proteccion*, Facultad de Ingeniería UNAM, México, 2003
- [45] Suzuki I., *Corrosion-Resistant Coatings Technology*, Marcel Drekker, New York 1989 (chapter 5)
- [46] Macdonald J. R., *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and systems*, Wiley interscience, 1987.
- [47] Bard A. J. and Faulkner L. R., *Electrochemical Method; Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience, 2000
- [48] Jones D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, 1995.
- [49] Scully J. R., Silverman D. C. and Kending M. W., *Electrochemical Impedance: analysis and Interpretations*, ASTM, Wets Conshohocken, PA, 1993
- [50] Cottis R. and Turgoose S., *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, Houston, TX, 1999
- [51] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Princeton Applied Research, pag. 1-13, 1985
- [52] *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM G59-01 Philadelphia, Pennsylvania.
- [53] Stern M., A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data. *Corrosion*. 19 (1958), pag. 60





- [54] Mansfeld F., Tafel Slopes and corrosion Rates from Polarization Resistance. *Corrosion* 29 (1973), pag. 397
- [55] Graver R., Moreland P. J. Y., Pini G., A Literature review of Polarization Resistance Constant (B) values for the Measurement of corrosion Rate, Houston, TX. NACE-1982
- [56] Oldham K. B. and Mansfeld F., On the So-Called Linear Polarization Method For Measurement of corrosion rates, *Corrosion*, Vo. 27, 1971, pag. 434
- [57] Warner C. and Traud Z., *Elektrochemie.*, 44, 1938. Pag. 391
- [58] Stern M., Geary L., *J. Electrochemistry Society*, 102, 1955. Pag. 609
- [59] Stern M., Geary L., *J. Electrochemistry Society*, 104, 1957. Pag. 56
- [60] Estandar Reference Test Method for making Potensistatic and Potenciodinamic Anodic Polarization Measure ASTM G5-01 Philadelphia, Pennsylvania
- [61] Bonell D. A., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, 2da ed. Wiley –VCH 2001
- [62] Jacson J. D., *Classical Electrodynamics*, John Wiley and son, New York, 1998
- [63] Zangwill A., *Physics and Surface*, Cambridge University Prees, Cambridge, UK, 1988
- [64] Guentherodt H. J., Wiesendanger R., *Scanning b Tunneling Microscopy I*, Springer- Verlag, Berlin 1992
- [65] Yacamán M. J., Reyes G. J., *Microscopia Electronica: Una Vision del Microcosmos*. Findo de Cultura electrónica, Mexico, pag. 41-45,1995
- [66] López M. L., *El Microscopio Electrónico*, Serie Científica Avanzada, Facultad de Medicina Universidad de Chile, 2003
- [67] Poblete V., Pilleux P. M., *Microscopia Electrónica de Barrido*, Ciencia de los Materiales, Universidad de Chile, 2001
- [68] Dykstra M., *Biological Electron Microscopy : theory, Techniques and troubleshooting*, plenum press
- [69] Thomas J. M. *Characterization of Catalysts*, Edit. Wiley, Gran Bretaña, pag. 89-91, 1980
- [70] Siegbahn K., Nordling C., Fahlmann A., *ESCA atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967
- [71] Warner C. D., Rigg W. M. Davis L. E., Moulder J. F., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin elmer Corp., Eden Prairie Mnn/USA, 1979
- [72] Williams D. B., Pelton A. R., Gronsky R., *Images of Materials*, New York Oxford, Oxford University press, 1990
- [73] Buerguer M. J., *X Ray Crystallography* ,John Wiley and son, pag. 245, 1942





- [74] Destroy R., Grammacioli C., Simonetta M., *Acta Crystallogr.*, 1979, B35, 733
- [75] Fischer R., MorKoc H., Neumann D. A., Zabel H., Choi C., Otsuka N., And Erickson L. P., *J. Appl. Phys.* 60, pag. 1640 1986
- [76] Mezzar M., Carnera A., Drigo a. V., Ferrari C., *J. Appl. Phys.* 68, pag. 531, 1990
- [77] Munger C. G., *Corrosion Prevention by Protective Coatings*. National Association of Corrosion Engineers. 1986
- [78] Geene F., *Characterization of Organic Coating with Impedance Measurements*, Pasmans Offsetdrukkerij, 1991
- [79] Momayes A., Ehsanib M. R., Ramezani pour A. A., Rajaiea H., *Comparison of Methods for Evaluating Bond Strength Between Concrete Substrate and Repair Materials*, *Cement and Concrete Research*, 35, pag. 748-757, 2005
- [80] Lia W. T., Charters R. B., Luther-Davies, Mar L., *Significant Improvements of Adhesion Between Gold Thin Films and a Polymer*
- [81] Rizzato A. P., Santilla C. V., PulciNelli S. H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247(1), pag 158-163, 1999
- [82] Sax N.J., *Dangerous Properties of Industrial Materials (5th ed.)*, Van, New York (1993)
- [83] Jeffcoate C.S., Voevodin N.N., Khobaib M., Reynolds L.B., Kuhn W.K., Donley M.S., *Proceedings of 43rd Int. SAMPE Symposium*, Anaheim, CA, 1998
- [84] Pepe A., Aparicio M., Ceré S., Duran A., *Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coating on glass and aluminium substrates*, *J. Non-Cryst. Solids*. 348, pag. 162-171, 2004
- [85] Leidheiser H., and Funke W., *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 68, pag. 121, 1985
- [86] F. Deflorian and Fedrizzi L., *J. Adhes. Sci. Technol.* 13, pag. 629, 1999
- [87] Neri W., *Introduction a the Paiting of Surface Metallic*, 3a, *Technique New*, Milan 1990
- [88] Benedetti L., Bonora P.L., Sassoli M., *Proceedings of Eurocoat 94*, Vol. II, Sitges, Spain, pp. 31–49, 1994
- [89] Almeida E., Fedrizzi L. and Diamantino T.C., *Surf. Coat. Technol.* 105, pag. 97, 1998
- [90] Cerveau G., and Corriu R.J.P., *Some Recent developments of polysilsesquioxanes chemistry for material science*, *Coord. Chem. Rev.* 178–180, pag. 1051, 1998
- [91] Zaręba-Grodź I., Miśta W. and Stręk W., *Synthesis and properties of an inorganic–organic hybrid prepared by the sol–gel method*, *Opt. Mater.* 26, pag. 207, 2004
- [92] Brinker C.J. and Scherer J.G.W., *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, Boston, pag. 787–790 1990





- [93] Williams R.J.J., Erra-Balsells R. and Ishikawa Y., UV-MALDI-TOF and ESI-TOF mass spectrometry characterization of silsesquioxanes obtained by the hydrolytic condensation of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane in an epoxidized solvent, *Macromol. Chem. Phys.* 202, pag. 2425, 2001
- [94] Atik M., Lima Neto P. and Avaca L.A., Sol-gel thin films for corrosion protection, *Ceram. Int.* 21, pag. 403, 1995
- [95] Metroke T.L., Parkhill R.L. and Knobbe E.T., Synthesis of hybrid organic-inorganic sol-gel coatings for corrosion resistance, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 576, pag. 293, 1999
- [96] Guglielmi M., Sol-gel coatings on metals, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, pag. 443, 1997
- [97] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Edited by Academic Press/San Diego, 1990
- [98] Osborne J.H., Blohowiak K.Y., Taylor S.R., Hunter C., Bierwagen G., Carlson B., Bernard D. and Donley M.S., *Prog. Org. Coat.* 41, pag. 217, 2001
- [99] Voevodin N.N., Grebasch N.T., Soto W.S., Kasten L.S., Grant J.T., Arnold F.E. and Donley M.S., *Prog. Org. Coat.* 41, pag. 287, 2001
- [100] Yang X.F., Tallman D.E., Gelling V.J., Bierwagen G.P., Kasten L.S. and Berg J., *Surf. Coat. Technol.* 140, pag. 44, 2001
- [101] Zheldukelovich M.L., Serra R., Montemor M.F., Miranda Salvado I.M. and Ferreira M.G.S., *Surf. Coat. Technol.* 200, pag. 3084, 2004
- [102] Andreatta F., Aldighieri P., Pausa L., Di Maggio R., Electrochemical behavior of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060 Aluminium alloys, *Electrochim. Acta* 52, pag. 7545-7555, 2007.
- [103] Thim G.P., Oliveira M.A.S., Oliveira E.D.A. and Melo F.C.L., *J. Non-Cryst. Solids* 273, pag. 124, 2000
- [104] Schmidt H., Langenfeld S. and Nash R., *Mater. Des.* 18, pag. 309, 1997
- [105] Rivera B.F., Johnson B.Y., O'Keefe M.J. and Fahrenholtz W.G., *Surf. Coat. Technol.* 176, pag. 349, 2004
- [106] Dabala M., Ramous E. and Magrini M., *Mater. Corros.* 55, pag. 381, 2004
- [107] Osborne J.H., Blohowiak K.Y., Taylor S.R., Hunter C., Bierwagen G., Carlson B., Bernard D. and Donley M.S., *Prog. Org. Coat.* 41, pag. 217, 2001
- [108] Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M. and Rodriguez-Chacon M.A., *Corros. Sci.* 11, pag. 1803, 1998
- [109] Osborn J.H., *Prog. Org. Coat.* 41, pag. 280, 2001
- [110] Guglielmi M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, pag. 443, 1997





- [111] Beccaria A.M., Padeletti G., Montesperelli G. and Chiaruttini L., Surf. Coat. Technol. 111, pag. 240, 1999
- [112] Beccaria A.M. and Chiaruttini L., Corros. Sci. 41, pag. 885, 1999
- [113] Wang H.M., Akid R. and Metcalf J.E.P., Proceedings of the International Conference on Environmental Friendly Pre-treatments for Aluminium and Other Metals ICEPAM Oslo, Norway 2004
- [114] Campestrini P., Van Westing E.P.M. and Wit J.H.W., Electrochim. Acta 46, pag. 2631, 2001
- [115] Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. and Miranda Salvado I.M., J. Mater. Chem. 48, pag. 5099, 2005





FIGURA	TITULO	PAGINA
Figura 1.1	Celda electroquímica	11
Figura 1.2	Preparación de superficie	15
Figura 1.3	diagrama esquemático del proceso sol-gel	26
Figura 1.4	diagrama esquemático de enlace de formación entre las partículas de sílica	29
Figura 1.5	a) Espesor de película como una función de la velocidad de retiro, b) espesor de película vs concentración de óxido para un proceso de inmersión de la sílica y c) proceso dip coating	32
Figura 1.7.	Origen de la “figura de Lissajous”	39
Figura 1.8.	Diagrama de Nyquist con el vector de impedancia	40
Figura 1.9.	Circuito equivalente simple con una constante de tiempo	41
Figura 1.10.	Diagrama de Bode con una constante de tiempo	42
Figura 1.11.	Curva de potencial vs corriente mostrando la parte pseudo lineal	43
Figura 1.12.	Dos ondas sinusoidales en el dominio del tiempo	44
Figura 1.13	Diagrama de resistencia a la polarización	46
Figura 1.14.	Efecto de la velocidad de barrido en la elaboración de una Rp	52
Figura 1.15	Zonas de una curva de polarización	52
Figura 1.16.	Curva de polarización catódica	56
Figura 1.17.	Funcionamiento de AFM	58
Figura 1.18.	Gráfica fuerza vs distancia de separación de los intervalos de operación	59
Figura 1.19.	Partes del microscopio electrónico de barrido	61
Figura 1.20.	Detector de electrones Everhart-Thomley	62
Figura 1.21.	Principio fundamental de la técnica XPS	65
Figura 1.22.	Proceso de emisión de XPS	66
Figura 1.23.	Espectro típico de XPS del SiO ₂	68
Figura 1.24.	Cámara Debye-Scherrer	72
Figura 1.25.	Difracción de polvos	73
Figura 2.1.	Proceso “dip coating”	77
Figura 2.2.	Potenciostato	79
Figura 2.3.	Arreglo de celda de tres electrodos	80
Figura 3.1.	Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-ángulo c)Bode-impedancia, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% sin recubrimiento.	84
Figura 3.2.	Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos.	85
Figura 3.3.	Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos dopados (0.5 y 0.1 %	87



	de Ce) y sin dopar.	
Figura 3.4.	Diagrama EIS a)Nyquist b) Bode-impedancia c)Bode-ángulo, del sustrato de Al en inmersión continua durante 60 horas en NaCl 3% de los silanos dopados (0.5 y 0.1 % de Ce) y sin dopar.	88
Figura 3.5.	Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para ajustar los datos EIS a) para un estado inicial de inmersión b) para un estado intermedio y final de inmersión	89
Figura 3.6.	La evolución de la R_{po} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.5 y 0.1 %) en NaCl 3%	90
Figura 3.7.	La evolución de la C_c para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5%) en NaCl 3%	91
Figura 3.8.	La evolución de R_{ox} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%	92
Figura 3.9.	La evolución de C_{ox} para los silanos no dopados y dopados con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%	92
Figura 3.10.	de Bode de la película sol-gel no dopada inmersa en NaCl 3% en inmersión continua	93
Figura 3.11.	Diagrama de Bode para la zirconia dopada con 0.5 % de Ce en inmersión continua en NaCl 3%	94
Figura 3.12.	Diagrama de Bode para la zirconia con 0.1 % de Ce en inmersión continua en NaCl 3%	95
Figura 3.13.	La evolución de la R_{po} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.5 y 0.1 %) en NaCl 3%	96
Figura 3.14.	La evolución de la C_c para la zirconia no dopada y dopada con cerio (0.1 y 0.5%) en NaCl 3%	97
Figura 3.15.	La evolución de R_{ox} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%	98
Figura 3.16.	La evolución de C_{ox} para la zirconia no dopada y dopada con Ce (0.1 y 0.5 %) en NaCl 3%	98
Figura 3.17.	Evolución de la Resistencia a la polarización del aluminio desnudo en NaCl 3% durante 60 horas.	99
Figura 3.18.	Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos sin inhibidor inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.	100
Figura 3.19.	Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos con inhibidor (0.5 %de Ce) inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.	100
Figura 3.20.	Evolución de la Resistencia a la polarización de los silanos con inhibidor (0.5 %de Ce) inmerso en NaCl 3% durante 60 horas.	100
Figura 3.21.	Evolución de la Resistencia a la polarización de a) la zirconia sin dopar b) la zirconia dopada con 0.5% de Ce y c) la zirconia dopada con 0.1% de Ce, inmersas en NaCl 3% durante 96 horas.	102
Figura 3.22.	Imágenes del sustrato de sol-gel A) condiciones no óptimas y B) condiciones óptimas	103
Figura 3.23.	Imagen de las placas de silanos después de 72 horas de inmersión en NaCl 3% A) sin dopar B)con 0.5 % de Ce y C) con 0.1 % de ce	104
Figura 3.24.	Imágenes del método de sol-gel para zirconia dopada con Ce (0.5 y 0.1 de Ce) a) condiciones no optimas b) condiciones óptimas	105
Figura 3.25.	Imagen de las placas de zirconia después de 72 horas de inmersión en NaCl 3% A) sin dopar B) 0.5 % de Ce y C) 0.1 % de ce	106
Figura 3.26.	Imágenes de AFM dela película de silano a) sin inhibidor y con inhibidor b) 0.5% Ce, c) 0.1% Ce.	107
Figura 3.27.	Imágenes de AFM de las películas de zirconia a) no dopadas b) 0.1% de Ce y c) 0.5 % de Ce	108
Figura 3.28.	Imágenes de SEM de las placas de silanos con inhibidor: a) 0.5 % de Ce, b) 0.1% de Ce, y c) 0.5 % de Ce, d) 0.1 % de Ce después de las pruebas electroquímicas	110
Figura 3.29.	Imágenes de SEM de las placas de silanos con inhibidor: a) 0.5 % de Ce, b) 0.1% de Ce, y c) 0.5 % de Ce, d) 0.1 % de Ce después de las pruebas electroquímicas	111
Figura 3.30.	Gráficas de composición de una zona de la película de sol-gel después de inmersión en NaCl 3 % A) silanos 0.5 de Ce B) zirconia 0.5 de Ce	112



Figura 3.31.	Espectro de XPS de Ce del pretratamiento de sol-gel conteniendo 0.5 % de Ce	114
Figura 3.32.	Espectro de XPS de Ce del pretratamiento de sol-gel conteniendo 0.1 % de Ce	114
Figura 3.33.	Espectro de XPS de la Zirconia dopada con sales de Cerio 0.1 %	116
Figura 3.34.	Espectro de XPS de la Zirconia dopada con sales de Cerio 0.5 %	117
Figura 3.35.	Ensayos “pull-off” de probetas de A) silanos B) silanos con 0.5% de Ce y C) silanos con 0.1% de Ce	118
Figura 3.36.	Muestra ensayos “pull-off” de probetas de A) silanos B) silanos con 0.5% de Ce y C) silanos con 0.1% de Ce	119
Figura 3.37.	Comparación de los resultados de prueba de “pull-off” tanto de Silanos como de Zirconia	120



FIGURA	TITULO	PAGINA
Tabla 1.1	Elementos eléctricos comunes	45
Tabla 1.3.	Clasificación de los rayos X	70
Tabla 1.2	Tipo de cristales	69
Tabla 2.1.	Composición nominal del sustrato de Aluminio	76
Tabla 2.2.	Concentración del inhibidor agregado a las 2 formulaciones de sol-gel	78
Tabla 3.1.	Resultados promedio de adherencia ensayo "pull-off"	118
Tabla 3.2.	Resultados promedio de adherencia ensayo "pull-off"	119