



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA E INDUSTRIAL**

**EVALUACIÓN DE DISTINTAS TÉCNICAS DE  
DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
SOL-GEL EN ALEACIONES DE ALUMINIO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO MECÁNICO**

PRESENTA:

**CHRISTIAN ALFREDO ZAMORA RIVERA**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS**



C.D. UNIVERSITARIA, MÉXICO, D.F. 2014



---

---

**A Dios,**

*Antes que a nadie le agradezco a mi Eterno Maestro, por darme la fortuna de tener a unos excelentes padres, unos inigualables hermanos, por permitirme disfrutar a mis abuelos, por poner a las personas correctas en mi vida en el momento preciso, entre ellas a esa persona especial que se quedó en mi corazón, por enseñarme que la lealtad, amor y cariño me lo pueden demostrar no solo mis semejantes sino también mis mascotas. Gracias Señor por siempre acompañarme y darme la fuerza y entereza para salir adelante, sin importar cuán difícil y oscuro sea el camino, tu luz siempre guiará mis pasos.*

**A mis padres Georgina Rivera Contreras y José Alfredo Zamora Rodríguez,**

*Este logro no solo es mío, es el resultado de un gran trabajo en equipo, en donde ustedes fueron mi soporte, mis protectores, mis guías. Con todo mi amor a ustedes que lo dieron todo por mí, demostrando que el amor que le tiene un padre a su hijo es irremplazable e incondicional, gracias por impulsarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, por estar presentes en mi día a día enseñándome valores que me servirán a lo largo de toda mi vida aprendiendo así que el camino correcto siempre es a través del sacrificio y la disciplina, a ustedes por siempre mi corazón y mi eterno agradecimiento.*

**A mis hermanos Abigail y Emmanuel,**

*Que por nada en este mundo cambiaría mi infancia a su lado, gracias por compartir risas, abrazos y consejos, son parte importante en el desarrollo de mi vida, gracias por siempre estar ahí para mí y jamás dejarme caer.*

**A Nathaly Nava García,**

*Por permanecer a mi lado y apoyarme en el transcurso de la carrera, por brindarme tu regazo para descansar y apoyarme en todas las decisiones tomadas, por comprender mis pensamientos con solo verme a los ojos e impedir que las turbulencias detuvieran el vuelo y por adentrarte en mi mente, mi espíritu y mi corazón.*

**A mis Abuelos Concepción Rodríguez Vázquez † y Rubén Zamora Morales †,**

*Que aunque Dios los ha llamado a su presencia, su ejemplo y sus valores los preservaré para que con ellos engrandezca su memoria.*



***A mi Abuela Isabel Contreras Ramiro,***

*Por ser de vital importancia en mi vida, ya que tus relatos e historias han quedado marcados de manera permanente en mi corazón. Gracias por no dejar que mis raíces se perdieran en el ajetreo ciudadano.*

***A mi Abuelo Jesús Rivera Irigoy,***

*Que fuiste la primera persona que me acerco al camino de la Ingeniería, por permanecer siempre presente en mi vida y enseñarme que la experiencia y el conocimiento no siempre se dan en aulas.*

***A la maestra Nora Cecilia Chavez,***

*Por demostrarme durante la preparatoria que las matemáticas no son una tortura, sino una herramienta.*

***Al Ing. Omar Erico Ángeles Cruz,***

*Por no darme la espalda y creer en mí, gracias a usted empecé a entender la física en la preparatoria.*

***Al Ing. Gabriel Alejandro Jaramillo Morales,***

*Por su apoyo y confianza en los momentos difíciles en la carrera. Gracias por sus cátedras que trascienden más allá del aula.*

***A la M.I. Cinthya Miranda Trejo,***

*Por compartirme su conocimiento y enseñarme que siempre hay que buscar más.*

***A la Dra. Olga Mucharraz González,***

*Por mostrarme que el verdadero conocimiento trasciende lo tangible dejando atrás paradigmas que impidan su crecimiento.*

***A la Lic. Leonila Hortensia Rosete Olvera,***

*Por enseñarme que los ingenieros debemos sumergirnos en mayor medida a la literatura clásica y no solo en conceptos técnicos.*



---

*Un especial agradecimiento para:*

***A la Dra. Alba Covelo Villar,***

*Por brindarme su apoyo y confianza, gracias por ser tan paciente conmigo y por compartirme sus conocimientos para realizar y reforzar este trabajo, por mostrarme que una amistad trasciende las costumbres y fronteras, por enseñarme que la ciencia no siempre es rígida y seria, sino cordial y generosa.*

***Al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos,***

*Le agradezco el voto de confianza depositado en mí para la realización de este proyecto, ya que aunque hubo puertas que se cerraron usted me tendió la mano. Es un gran guía y consejero, hace que lo difícil resulte fácil, siempre buscando que dé lo mejor de mí.*

***A mis Sinodales:***

*La Mtra. Vianey Torres Mendoza, al Dr. Rogelio Soto Ayala, al Dr. Arturo Barba Pingarrón y al Ing. Raúl Gilberto Valdéz Navarro, por tomarse el tiempo y la dedicación de leer, corregir y mejorar este trabajo.*



---

*En agradecimiento a:*

*Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología al Proyecto 167856*

*DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS NANOTECNOLÓGICOS MEDIANTE LA  
RUTA DE SOL-GEL EN MATERIALES METÁLICOS*

*Por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.*



---

*Agradecimiento al proyecto PAPIIT IB100112-2 (RR180112) de la Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGAPA).*

*Por el apoyo brindado durante la realización de esta tesis.*



## *Índice*

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Planeación del estudio</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Objetivo del trabajo   | 1         |
| 1.2 Objetivos particulares   | 1         |
| 1.3 Hipótesis  | 1         |
| 1.4 Justificación  | 1         |
| <b>2. Antecedentes y Panorama actual</b>   | <b>2</b>  |
| 2.1 Aluminio   | 3         |
| 2.2 Alternativas de protección   | 5         |
| 2.3 Sol-Gel  | 5         |
| 2.3.1. Recubrimientos de capa delgada  | 10        |
| 2.4. Espectroscopía de la Impedancia Electroquímica (EIS)  | 10        |
| 2.4.1. Generalidades   | 11        |
| 2.4.2. Arreglos experimentales   | 13        |
| 2.5. Técnicas de corriente directa- Curvas de Polarización                                       | 13        |
| 2.5.1. Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión  | 14        |
| 2.5.2. Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión | 15        |
| 2.6. Ensayo de adherencia Pull Off Test  | 16        |
| <b>3. Desarrollo Experimental</b>  | <b>17</b> |
| 3.1. Síntesis del recubrimiento sol-gel  | 17        |
| 3.2. Preparación de sustratos de aluminio  | 18        |
| 3.2.1. Esquema de placas requeridas  | 18        |
| 3.3. Análisis electroquímicos  | 18        |
| 3.3.1. Técnica Electroquímica  | 19        |
| <b>4. Procesos de deposición</b>   | <b>19</b> |
| 4.1. Dip Coating   | 19        |
| 4.1.1. Dip Coater  | 19        |
| 4.2. Spin Coating  | 20        |
| 4.3. Aerógrafo   | 21        |
| 4.4. Píncel  | 22        |



---

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5. Resultados y Análisis</b>                                  | <b>23</b> |
| 5.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)           | <b>23</b> |
| 5.1.1. Dip Coating   | <b>23</b> |
| 5.1.2. Spin Coating  | <b>25</b> |
| 5.1.3. Aerógrafo   | <b>28</b> |
| 5.1.4. Pincel  | <b>30</b> |
| 5.2. Cálculo de espesores a partir de las técnicas de deposición | <b>32</b> |
| 5.3. Obtención de los espesores                                  | <b>32</b> |
| 5.4. Resultados del ensayo Pull Off                              | <b>36</b> |
| 5.5. Resultados del proceso de delaminación catódica             | <b>39</b> |
| <br>   |           |
| <b><i>Conclusión Final</i></b>                                   | <b>43</b> |
| <b><i>Bibliografía</i></b>                                       | <b>44</b> |
| <b><i>Apéndice I</i></b>   | <b>46</b> |





## **1. Planeación del estudio.**

### *1.1. Objetivo del trabajo.*

Este proyecto tiene como principal objetivo la evaluación de las propiedades protectoras de recubrimientos sol-gel aplicados mediante distintas técnicas de deposición (dip coating, spin coating, pincel y aerógrafo) en aleaciones de aluminio evaluados mediante impedancia y ruido electroquímico en medio salino (NaCl 0.1 M).

### *1.2. Objetivos particulares.*

Para lograr el objetivo general es necesario tomar en cuenta los siguientes aspectos.

1. Reproducibilidad y caracterización de las respuestas de los recubrimientos híbridos mediante impedancia electroquímica. Asimismo evaluar las propiedades protectoras mediante técnicas de corriente directa.
2. Evaluar las características de deposición y las propiedades protectoras de los recubrimientos con distintos acabados superficiales (lija 220 y lija 800). Asimismo evaluar la fuerza de adhesión de los recubrimientos con los acabados anteriores mediante el ensayo de adherencia “pull-off test”-

### *1.3. Hipótesis.*

Se espera que las técnicas de deposición que logren recubrimientos más gruesos y homogéneos proporcionen las mejores propiedades protectoras y las más altas fuerzas de adhesión sobre sustrato de aleaciones de aluminio.

### *1.4. Justificación del trabajo.*

La corrosión puede ocasionar daños irreversibles y en los peores casos pérdidas humanas, ya que puede debilitar una estructura de manera catastrófica, llevándola incluso al colapso.

Por ello se debe encontrar la forma más efectiva y económica para combatirla, porque como se ha reportado en la literatura, los recubrimientos Sol-Gel pueden ser una muy buena opción para este propósito. El presente trabajo de investigación tiene la finalidad de demostrar a través de los puntos mencionados anteriormente, si la deposición tradicional (inmersión) es la más satisfactoria para satisfacer esta necesidad o bien si alguna otra alternativa de pintado resulta más eficiente.



## 2. Antecedentes y panorama actual.

Se encuentra en la vida cotidiana y laboral, un mal que aqueja de manera constante a los materiales metálicos que sin importar su naturaleza o dimensión resultan afectados; este fenómeno se llama corrosión<sup>1</sup>. Esta resulta ser difícil de combatir, debido a que ataca de manera interna o microscópica. Para poder combatir este mal silencioso, año con año se asigna un presupuesto considerable<sup>2</sup>; sin embargo, es una lucha en la cual la naturaleza lleva una importante ventaja, ya que los metales tal como los conocemos, en su mayoría, no se encuentran en la naturaleza de manera libre por lo que hay que transformarlo mediante diversos procesos metalúrgicos. Estos procesos que involucran gasto y consumo de energía, se revierte en los metales<sup>3</sup>.

La corrosión al ser un proceso natural, es vista de forma recurrente en la degradación de los metales en sales u óxidos, y aunque este término suele emplearse de manera incorrecta en algunas cerámicas y polímeros, sólo se manejará el término corrosión para los materiales metálicos, ya que para los demás se utilizará simplemente el término degradación<sup>4</sup>.

En el desarrollo profesional se encuentran inclusive, algunas aleaciones tan reactivas que resultan corroídas con el solo hecho de exponerse al aire, de esta forma vemos que la corrosión no siempre deriva en daños visibles, haciendo que su predicción, prevención o detección sea de gran dificultad. La gran mayoría de estos daños suelen iniciarse con la formación de pequeños puntos o pequeñas grietas y la acumulación de estos defectos deriva en la disminución de las propiedades de los metales, entre ellas la permeabilidad y aún más importante la resistencia del mismo, causando debilidad estructural y en casos extremos, desintegración del metal.

Lo metales reaccionan de manera distinta al proceso corrosivo, por ejemplo, el hierro resulta ceder de manera rápida al ser sometido al ambiente corrosivo, y un caso contrario es el aluminio que aunque se oxida a mayor velocidad, presenta una mayor resistencia de manera natural a ésta, ya que en éste se forma un recubrimiento de capa de oxido con enlaces superficie-óxido suficientemente fuertes para impedir que la corrosión continúe su proceso degenerativo<sup>5</sup>.

Para poder alargar la vida útil de los materiales se han utilizado diferentes materiales de recubrimiento, con el fin de limitar o controlar el avance corrosivo, esto variará debido a dos factores, la adherencia al material y su resistencia al entorno corrosivo<sup>6</sup>.

---

<sup>1</sup> Corrosión: Reacción química (oxido reducción) que genera la degradación de los materiales, por una acción interactiva con su entorno.

<sup>2</sup> (Consortio Comex S.A. de C.V., 2012)

<sup>3</sup> (Duffó, 2010)

<sup>4</sup> (De Vega Vega, 2011)

<sup>5</sup> (Phillips, Strozak, & Wistrom, 2001)

<sup>6</sup> (Nagasaki Zarazúa, 2012)

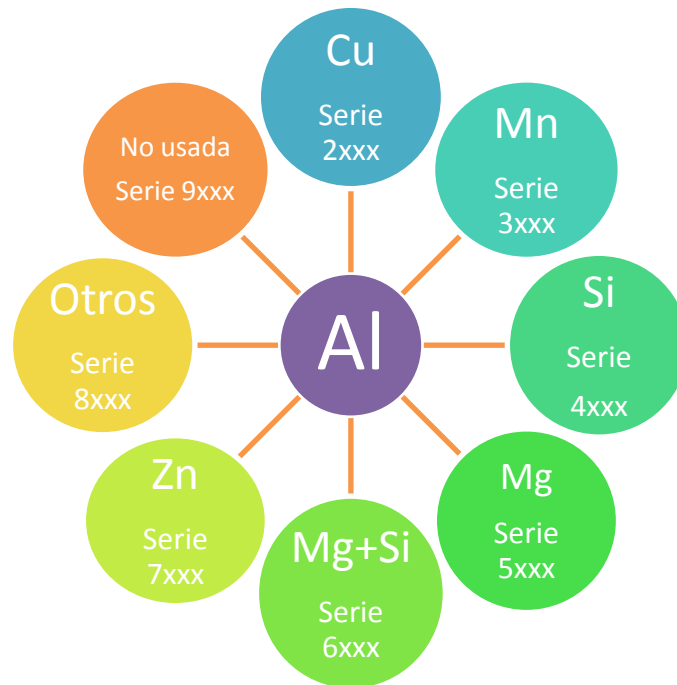


En el presente trabajo se trabajará con aluminio comercial tomando en cuenta que hasta el día de hoy es uno de los metales con mayor uso y aplicación (ya que va desde el uso industrial, el alimenticio, en salud, etc.), sobre todo en una industria en crecimiento como es la mexicana<sup>7</sup>.

Dentro de esos recubrimientos encontramos el obtenido por la ruta Sol-Gel, el cual ha recibido atención reciente en el campo de la investigación. Este genera una delgada capa protectora en el sustrato alargando así su vida útil. El recubrimiento Sol-Gel puede ser depositado mediante distintas técnicas y este tipo de recubrimientos puede ser utilizado de manera bastante amplia en distintos sustratos, no solo en aluminio.

### 2.1. Aluminio.

Es un metal que cuando se encuentra puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Estas aleaciones suelen ser ligeras, fuertes, y de fácil conformado para muchos procesos de metalistería<sup>8</sup>; fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso (**Fig. 2.1**).



Fuente: Elaboración Propia

**Fig. 2.1** Resumen de las Familias o Series del Aluminio más comunes y comerciales.

<sup>7</sup> (Fuentes Aguilar & Soto Mora, 1993)

<sup>8</sup> *Metalistería: Arte de trabajar los metales para obtener objetos artísticos, decorativos y utilitarios.*



Es el elemento metálico más abundante en la Tierra, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que lo contienen en forma de minerales de alúmino silicato. Cuando estos minerales se disuelven, según las condiciones químicas, es posible precipitar el aluminio en forma de arcillas minerales, hidróxidos de aluminio o ambos. En esas condiciones se forman las bauxitas que sirven de materia prima fundamental en la producción de aluminio.

El aluminio es un metal que cuando entra en contacto con el aire, forma espontáneamente por oxidación directa una delgada, compacta, amorfa, tenaz e inerte (pasiva) película de óxido natural (alúmina,  $Al_2O_3$ ), que proporciona una gran protección al aluminio base. El espesor de esta película puede variar entre 4 y 10 nm según las condiciones de formación. Esta película suele componerse a su vez de dos subcapas: una subcapa más compacta (capa barrera) más próxima al aluminio base (2-2.5 nm), y otra subcapa más externa y permeable de bohemita ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) o bayerita ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) que crece lentamente en espesor con la humedad de la atmósfera<sup>9</sup>.

Las propiedades de esta película natural de óxido dependen de la composición química de la aleación, de los tratamientos térmicos aplicados, etc. Esta película está muy adherida al aluminio base y es estable químicamente (inerte) en el intervalo de pH de 4 a 8.5, gracias a esta película es resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. A una pureza superior al 99.95%, resiste el ataque de la mayor parte de los ácidos, pero se disuelve en agua regia<sup>10</sup>. Su capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.

Debido a su recurrente presencia en la corteza y su amplia utilidad se le considera sin riesgo, pero cuando el ser humano es expuesto a altas concentraciones, éste puede causar problemas de salud. La forma soluble en agua del aluminio causa efectos perjudiciales, estas partículas son llamadas iones. Son usualmente encontradas en soluciones de aluminio combinadas con otros iones, por ejemplo cloruro de aluminio.

La ingesta de aluminio puede tener lugar a través de la comida, respiración y por contacto con la piel. El consumo de concentraciones significantes de aluminio puede causar un efecto serio en la salud como:

- ⊕ Daño al sistema nervioso central
- ⊕ Demencia
- ⊕ Pérdida de la memoria
- ⊕ Apatía
- ⊕ Temblores severos

<sup>9</sup> (De Vega Vega, 2011)

<sup>10</sup> *Agua Regia: solución altamente corrosiva y fumante, de color amarillo, formada por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado generalmente en la proporción de una en tres.*



## 2.2. Alternativas de protección contra la corrosión.

Estas alternativas de protección van desde las más simples hasta las más complejas y costosas. Se mencionarán solo algunas que permitan visualizar el panorama.

- a) **Material Barrera.** La protección tradicional contra la corrosión consistente en aceites, grasas o pinturas, requieren mucho tiempo de mano de obra y son agresivas al medio ambiente.
- b) **Vapour Corrosion Inhibitor (VCI).** El proceso de inhibición se consigue cuando los vapores protectores del VCI se diseminan en el espacio cerrado formando una fina capa de un producto químico protector sobre la superficie del metal. Dicha protección perdura mientras el producto permanece dentro del espacio cerrado. Una vez que el contenido se retira del embalaje, la capa de VCI se volatiliza, dejando un producto seco y libre de corrosión. El VCI se puede encontrar en diferentes formatos (film de PE, espumas de PU, papel, cápsulas emisoras, etc.)
- c) **Película barrera.** Se emplea para sellar la zona alrededor del producto, se adapta a cada aplicación. Tanto las circunstancias medio ambientales como el producto a enviar determinan la elección del tipo de bolsa, ya sea bolsa conductiva o de polietileno con tratamiento antiestático.
- d) **Desecantes.** Principalmente existen dos tipos de desecantes: sílice y arcilla.

## 2.3. Sol-Gel.

El proceso sol-gel es un método de síntesis química inicialmente utilizado para la preparación de materiales inorgánicos tales como vasos y cerámica. Este proceso se remonta a 1842, cuando el químico francés J.J. Ebelmen informó de la síntesis de óxido de uranio por calentamiento del hidróxido, pero el proceso de envejecimiento y calentado pasado casi un año para evitar el agrietamiento lo hacía difícil para una mayor aplicación y no captó la atención de muchos en aquel tiempo. No fue hasta 1950, cuando R. Roy et al., cambió el tradicional proceso sol-gel en la síntesis de nuevos óxidos cerámicos, haciendo popular en el mercado los polvos de sol-gel de silicato. En 1971, el proceso de producción de los llamados sílice de baja densidad que implica la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en la presencia de tensioactivos catódicos, fue patentado<sup>11</sup>. A mediados de 1980, científicos de materiales y muchos químicos, representados por el Sr. H. Schmidt y G.L. Wilkes comenzó con la síntesis orgánica - inorgánica de materiales híbridos (OIHM's) por proceso sol-gel publicando una serie de artículos de investigación pioneros. Desde entonces, el sol-gel ha atraído una gran atención, especialmente en los campos de la cerámica, química y física de polímeros orgánicos e inorgánicos, que jugó un papel indispensable en la preparación de nuevos OIHM's.

La técnica sol-gel permite obtener productos de muy diversas características según el camino seguido para su obtención. Proporciona una ruta alternativa para la producción de materiales

---

<sup>11</sup> (Nagasaki Zarazúa, 2012)

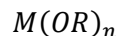


cerámicos y vidrios. Comparado con los métodos tradicionales, la ruta sol-gel ofrece un gran número de ventajas importantes que hacen el método interesante para el diseño de materiales con las propiedades necesarias para aplicaciones específicas, logrando con esta gran versatilidad una aplicación cada vez mayor<sup>12</sup>, estos recubrimientos se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos<sup>13</sup>.

Desde el punto de vista de la protección frente a la corrosión de los metales y aleaciones, la utilización de la ruta sol-gel estaba limitada, hasta hace poco, por las altas temperaturas de curado necesarias para sellar el recubrimiento, la temperatura que podía inducir a la sensibilización del substrato y/o a la pérdida de su integridad.

Sin embargo, la aparición de nuevos métodos de obtención de recubrimientos nanoparticulados a partir de compuestos orgánico-inorgánicos reduce notablemente la temperatura de curado, lo que permite preservar las propiedades mecánicas del substrato metálico. Por otra parte, se disminuye el riesgo de aparición de grietas o defectos originados tanto por las tensiones aparecidas durante el enfriamiento como por los cambios superficiales originados durante el tratamiento de sinterización. El carácter híbrido de estos recubrimientos permite influir sobre otro tipo de propiedades como las ópticas (transparencia, colorabilidad, resistencia a las manchas), mecánicas (resistencia al desgaste) así como aprovechar la naturaleza más ecológica de los mismos dada la ausencia de disolventes orgánicos durante el proceso.

Este proceso Sol-Gel puede ser descrito como la creación de una red de óxido por reacciones de condensación molecular progresivas de pre-cursores en un medio líquido. Básicamente, hay dos maneras de preparar estos recubrimientos sol-gel: el método inorgánico y el método orgánico. El método inorgánico implica la evolución de las redes mediante la formación de una suspensión coloidal (generalmente óxidos) y gelificación del sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1-100 nm) para formar una red en fase líquida. Pero el método más ampliamente utilizado es el orgánico, que por lo general comienza con una solución de metal monomérica o alcóxido metaloide precursores  $M(OR)_n$  en un alcohol u otro disolvente orgánico cuyo peso molecular sea bajo. Aquí M representa un elemento formador de red, tales como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc. y R es típicamente un grupo alquilo  $(C_xH_{2x+1})$ <sup>14</sup>



Dónde, M → es un metal o metaloide Si, Ti, Al, Zr

R → es un grupo alquilo: metilo (-CH<sub>3</sub>), etilo (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), propilo (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

n → grado de oxidación del metal

<sup>12</sup> (Wright, Sommerdijk, & Nico)

<sup>13</sup> (Brinker & Scherer)

<sup>14</sup> (Duhua Wang & Bierwagen)



En las etapas iniciales de secado se produce la expulsión de las moléculas de agua y alcohol.

Dado que como resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación se continúa produciendo agua y alcohol, el proceso de secado se extenderá mientras duren estas reacciones. Como resultado de esta evaporación, el entre cruzamiento de los polímeros inorgánicos es cada vez mayor, provocando una progresiva contracción de la matriz, durante la cual es relativamente fácil que se produzcan fracturas como consecuencia de las tensiones acumuladas en el interior de los poros del gel. La existencia de poros de diferentes tamaños que pueden estar llenos o no de estos disolventes, genera gradientes de presiones internas que originan el agrietamiento del gel. Si las condiciones de síntesis están cuidadosamente controladas, escogiendo un disolvente adecuado cuya velocidad de evaporación sea suficientemente lenta; o incorporando agentes químicos para el control de secado que promuevan la formación de una distribución estrecha de tamaño de poro se pueden obtener geles libres de grietas y defectos.

Tras el secado, tiene lugar la etapa de sinterización o consolidación, la cual se realiza para densificar el gel seco y convertirlo en vidrio. Esta conversión requiere de un tratamiento a temperaturas por encima de la transformación vítrea ( $T_g$ ), aunque todavía inferior a las temperaturas empleadas en un proceso convencional. Durante este tratamiento se producen una serie de transformaciones químicas y estructurales que no sólo promueven la desorción física del agua y de los disolventes de las paredes de los microporos, sino también la combustión de los grupos orgánicos residuales, la consolidación y polimerización de los enlaces, la relajación del volumen, mejorando y consolidando la estructura tridimensional de la red de óxidos<sup>15</sup>.

Por lo tanto, la selección adecuada de cada uno de los reactivos que interviene en el proceso sol-gel es determinante, y va a influir no solo en la composición final del recubrimiento, el tipo de óxido, sino también su naturaleza inorgánica, orgánica o híbrida. La cantidad de agua utilizada durante la hidrólisis determinará el tipo de producto obtenido (partículas, y su tamaño; fibras; monolitos, recubrimientos). La selección de los disolventes y la incorporación de agentes catalizadores y/o agentes entrecruzantes determinarán cómo es el proceso de hidrólisis y condensación (rápido, o lento).

Los primeros recubrimientos en desarrollarse fueron los inorgánicos desde hace algunas décadas y gracias a ello y al profundo conocimiento de su química aún se continúan utilizando en cuantiosas aplicaciones. No obstante, presentan una serie de inconvenientes como su fragilidad, dificultad para alcanzar espesores del orden de la micra sin grietas; o la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización relativamente elevadas (500-800 °C) para la obtención de las propiedades óptimas. Estos inconvenientes, hace que para algunas aplicaciones o sustratos no sea factible su uso. Para superar estas limitaciones se impulsó la búsqueda de nuevas formulaciones que permitan incorporar compuestos orgánicos a los soles inorgánicos para conseguir una mayor flexibilidad de las capas y disminuir así las deficiencias de los recubrimientos inorgánicos<sup>16</sup>.

Son muchas las especies orgánicas que se han podido incorporar con éxito a las redes inorgánicas por diferentes procedimientos de síntesis pero, de forma general se pueden clasificar en tres tipos atendiendo al tipo de enlace que se establece entre las dos fases orgánica e inorgánica.

<sup>15</sup> (Duhua Wang & Bierwagen)

<sup>16</sup> (Duhua Wang & Bierwagen)



El primero, incorpora directamente el compuesto orgánico en el sistema sol-gel de tipo inorgánico, sin que exista enlace entre ambas fases.

En el segundo, los grupos funcionales presentes en las especies poliméricas reaccionan con los precursores inorgánicos hidrolizados, estableciendo un enlace químico entre ellos.

Y, por último el tercer grupo utiliza alquilalcóxidos ( $M(OR)_{n-x}(R')_x$ ) en los cuales el grupo alquilo está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no son hidrolizables por lo que pueden permanecer en la estructura del gel y sólo son polimerizables en una segunda etapa durante el tratamiento térmico o fotoquímico posterior.

La utilización de estos alcóxidos orgánicamente modificados del tipo ( $M(OR)_{n-x}(R')_x$ ) pueden dar lugar a matrices donde ambos componentes orgánico e inorgánico, pueden o no formar parte de la red debido a la polimerización de grupos funcionales metacrilos, vinilos, fenilos, etc. que forman parte del alcóxido precursor de la matriz inorgánica. A estas matrices que incorporan grupos funcionales se les denomina *cerámicas modificadas orgánicamente -ormocers-*. Estos grupos confieren a la matriz de vidrio unas propiedades específicas en función del grupo funcional incorporado<sup>17</sup>. Mientras que en el primer y segundo caso, el enlace que se establece entre la fase orgánica e inorgánica no existe o es más débil, respectivamente.

En el tercer grupo ambas fases están unidas mediante enlaces covalentes, los cuales junto a un incremento de la fase orgánica permiten aumentar la densidad de la red y la proporción de la fase orgánica incorporada en el material, formando un material de naturaleza híbrida.

Los ejemplos más relevantes de obtención de materiales híbridos son las tinturas orgánicas o las biomoléculas incorporadas en matrices inorgánicas porosas. En estos casos, las moléculas se disuelven físicamente junto con los precursores inorgánicos (Tetraetilestoxisilano, TEOS, tetrametilsetoxisilano, MTOS) o se introducen en el sol para ser atrapadas en el gel resultante de la condensación de la mezcla.

Por todo esto, este método constituye una forma relativamente fácil de combinar las propiedades ópticas o catalíticas únicas de los constituyentes inorgánicos con la transparencia y carácter inerte de los vidrios inorgánicos. Mediante este método se han fabricado bio-sensores o dispositivos activos láser.

En la siguiente tabla se muestran algunos de los alcóxidos, y alquilalcóxidos más comunes que se emplean para la obtención de recubrimientos híbridos.

<sup>17</sup> (Chiola, Ritsko, & C.D., Jan-1971)





| Abreviatura           | Nombre Químico                            | Grupo Funcional |
|-----------------------|---|-----------------|
| TEOS                  | Tetraetilortosilicato                     |                 |
| TMOS                  | Tetrametilortosilicato                    |                 |
| MTES                  | Metiltriétoxisilano                       | Metil-          |
| MTMS                  | Metiltrimetoxisilano                      | Metil-          |
| VTMN                  | Viniltrimetoxisilano                      | Vinil-          |
| VTES                  | Viniltriétoxilano                         | Vinil           |
| PTMS                  | Feniltrimetoxilano                        | Fenil-          |
| PHS                   | Dietilfosfonatoetiltriétoxilano           | Fosfonato-      |
| APS                   | 2-Aminopropiltriétoxisilano               | Amino-          |
| APTES                 | 3-Aminopropiltriétoxilano                 | Amino-          |
| AEAPS                 | 3-(2-minoetil)aminopropiltriétoxilano     | Amino-          |
| GPTMS                 | 3-Glicidoxipropiltriétoxisilano           | Glicidos-       |
| MAPTS                 | $\gamma$ -Metacriloxipropiltriétoxisilano | Metacril-       |
| MPTMS                 | $\gamma$ -Mecaptopropiltriétoxisilano     | Mercapto-       |
| MPTES                 | 3-Mercaptopropil triétoxisilano           |                 |
| Ti (OEt) <sub>4</sub> | Titanio tetraetilato                      |                 |
| TPOZ                  | n-tetrapropoxido de óxido de zirconio     | Propoxi-        |
| ASB                   | Aluminio Tri(2-butilato)                  | Butil-          |

Tabla 2.3 Tabla representativa de alcóxidos y alquilalcóxidos del proceso sol gel.

Fuente: (Nagasaki Zarazúa, 2012)

Adicionalmente a la preparación y estudio del sol-gel híbrido, también se estudia la incorporación de partículas inorgánicas en la matriz híbrida, con la intención de demostrar si existe un incremento en las propiedades barreras del recubrimiento, así como una mejora en la disminución de defectos (poros o grietas) del sol-gel. Los aditivos añadidos al sol-gel han sido inhibidores orgánicos y/o pigmentos (nano partículas) de distinta naturaleza. En el caso particular de estos últimos la adición de sílice, alúmina, compuestos de tierras raras, fibras y partículas coloidales son los que se han venido utilizando. Aunque se ha evidenciado que con la adición de dichas partículas las propiedades mecánicas han mejorado, existe una controversia de la efectividad anticorrosiva, ya que algunos autores<sup>18</sup> afirman que las partículas disminuyen la estabilidad del sol-gel, causando con ello menores propiedades protectoras. Sin embargo, el uso de partículas, sobre todo del tipo arcillosas, son cada vez más empleadas como elementos protectores.

El estudio de incorporación de compuestos arcillosos en los sistemas híbridos sol-gel van enfocados a estudiar principalmente dos aspectos:

- 1- El efecto benéfico en la incorporación de nanopartículas en la matriz híbrida.
- 2- Los mecanismos de protección conferidos por dichas arcillas.

Estas propiedades hacen que los recubrimientos curados a baja temperatura sean un método de protección muy interesante para las aleaciones de aluminio, muy susceptibles a los tratamientos térmicos. A pesar de este interés son pocos, todavía, los trabajos que han estudiado el

<sup>18</sup> (Voevodin, Grebasch, Soto, Arnold, & Donley, 2001)



comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de aluminio recubiertas mediante esta tecnología.

### *2.3.1. Recubrimientos de capa delgada.*

Gracias a la elevada adherencia a sustratos metálicos y al sencillo método de deposición de los recubrimientos (rotación o inmersión a velocidad controlada), que permite recubrir de forma homogénea grandes superficies curvas, los recubrimientos de capa delgada son uno de los principales campos de aplicación de la técnica sol-gel. Se pueden obtener desde recubrimientos muy homogéneos hasta recubrimientos con una heterogeneidad diseñada previamente o con diferentes capas. Estos recubrimientos se utilizan en la actualidad para conseguir diferentes propiedades:

- ✓ Conductores.
- ✓ Pasivantes.
- ✓ Antirreflectantes o Antiadherentes.
- ✓ Promotores de la adhesión.

Una manera de poner a prueba la efectividad de estos recubrimientos de capa delgada es mediante el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, la cual nos brinda un amplio panorama de la manera de comportarse del recubrimiento.

### *2.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).*

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)<sup>19</sup> es una herramienta que caracteriza las propiedades electroquímicas de los materiales. EIS ha sido aplicado al estudio en diversos campos, tales como:

1. Baterías y recursos energéticos (electrolitos sólidos, celdas de baterías)
2. Pasividad de metales (óxidos, hidróxidos, etc)
3. Electro cristalización de metales (deposición electroquímica)
4. Corrosión (localizada, uniforme, inhibición, etc)
5. Recubrimientos (propiedades dieléctricas)

La EIS propiamente puede ser definida como una técnica de corriente alterna, en la cual se aplica un estímulo de frecuencia variable (potencial o corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo en función del tiempo y a diferentes frecuencias.

Para interpretar los resultados de EIS en el estudio de recubrimientos, se han propuesto diferentes modelos que ayudan a comprender de una mejor manera la respuesta de la técnica, por ejemplo:

---

<sup>19</sup> (Nagasaki Zarazúa, 2012)



- I. El uso de modelos de circuitos eléctricos que calculen la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) del sistema bajo estudio. Dichos cálculos han sido correlacionados con el desempeño del recubrimiento con mediciones de pérdida de peso y por inspecciones visuales.
- II. El desarrollo de modelos matemáticos basados en los circuitos eléctricos, relacionan elementos como capacitores y resistores, que permiten describir el fenómeno bajo estudio. Sin embargo, estos circuitos eléctricos no son la respuesta única de un solo sistema, i.e., un mismo modelo puede simular o representar distintos sistemas de diferente naturaleza, por lo que se deben hacer mediciones independientes a EIS para verificar la validez de dicho circuito eléctrico.
- III. Modelos basados en soluciones de ecuaciones en el dominio de la frecuencia variable. Este tipo de modelos generalmente se ha aplicado a sistemas de transferencia de masa y/o a series de reacciones electroquímicas dentro del sistema.

#### 2.4.1. Generalidades.

La impedancia eléctrica es la resistencia del sistema en su estado estacionario ya sea en potencial y/o corriente, cuando una perturbación externa de frecuencia variable (corriente alterna) es aplicada. La resistencia de un circuito eléctrico de corriente continua se calcula a partir de la ley de Ohm (eq. 1), donde  $i$  es la corriente y  $V$  es el voltaje de la señal aplicada.

$$V = i \times R \quad (\text{eq 1})$$

para el caso de corriente alterna, se sustituye la resistencia por el parámetro característico de la impedancia,  $Z$ .

$$V = I \times Z_i \quad (\text{eq 2})$$

donde  $Z_i$  es la reactancia de la impedancia. La reactancia de un capacitor y de un inductor puede ser expresada en diferentes formas. Sin embargo, la más tradicional es con la notación compleja, de  $\mathbf{j} = \sqrt{-1}$ <sup>20</sup>, donde  $\mathbf{j}$  significa la parte imaginaria de la expresión en cuestión.

$$\text{Reactancia resistiva: } Z_R = R \quad (\text{eq 3})$$

$$\text{Reactancia capacitiva: } Z_C = \frac{1}{j \omega C} \quad (\text{eq 4})$$

$$\text{Reactancia Inductiva: } Z_L = j \omega L \quad (\text{eq 5})$$

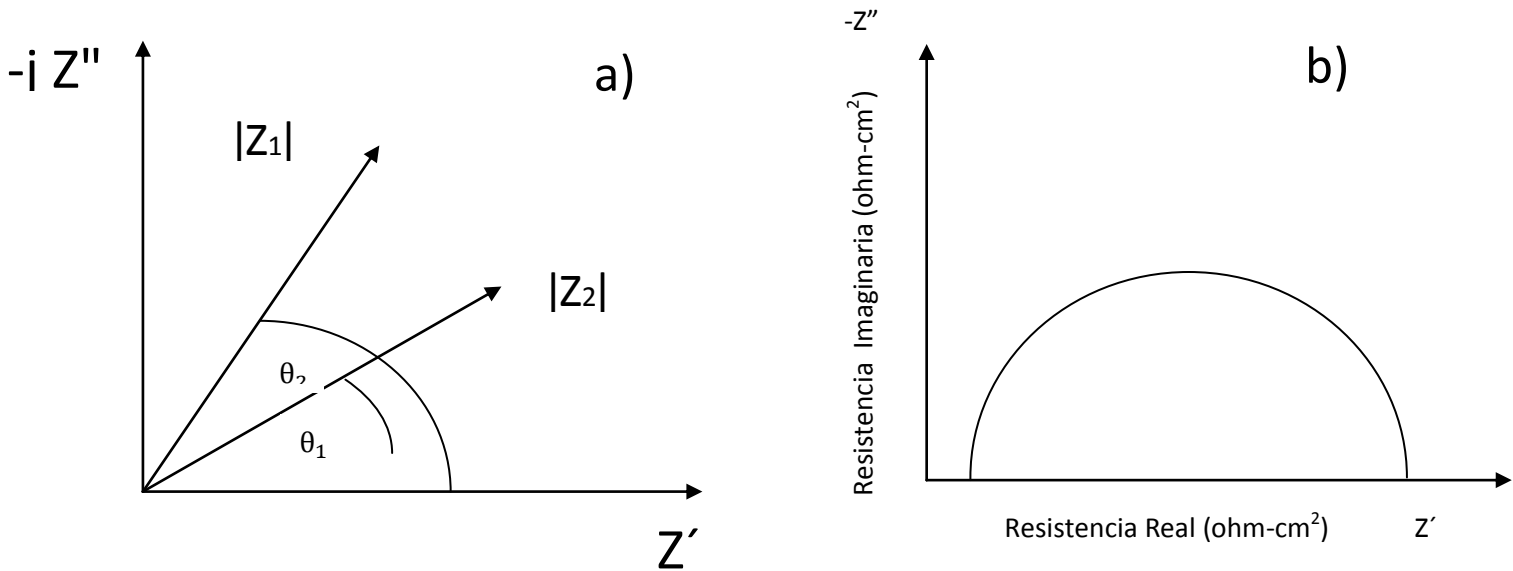
donde  $\omega$  es la frecuencia angular dada por  $\omega = 2 \pi f$  ( $s$ ),  $R$  es la resistencia (Ohm),  $C$  es la capacitancia (Faradios) y  $L$  es la inductancia (Henry).

---

<sup>20</sup> (Oh, Hwang, & Choy, 2002)



La impedancia  $Z$  puede ser completamente definida al especificar la magnitud de la impedancia  $|Z|$  con su respectivo ángulo. Con esta notación se hace posible representar cualquier reactancia como un vector en el plano real-imaginario en la forma del conocido diagrama de Argand <sup>21</sup>. (Fig. 2.1).



**Fig. 2.1 a)** Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, **b)** Diagrama de Nyquist

La frecuencia angular de las reactancias inductivas y capacitivas varía conforme cambia la frecuencia de la señal aplicada, por consiguiente la magnitud y el ángulo del vector impedancia, que representan la respuesta de un circuito de elementos reactivos, también varían con el tiempo. A dicha extensión del diagrama de Argand se le conoce como diagrama de Nyquist (**Fig. 2.1b**). La impedancia, por lo tanto, al representarse a través de notación compleja puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z'(\omega) = Z \cos \theta = \text{real}$$

$$Z''(\omega) = Z \sin \theta = \text{imaginaria}$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega)$$

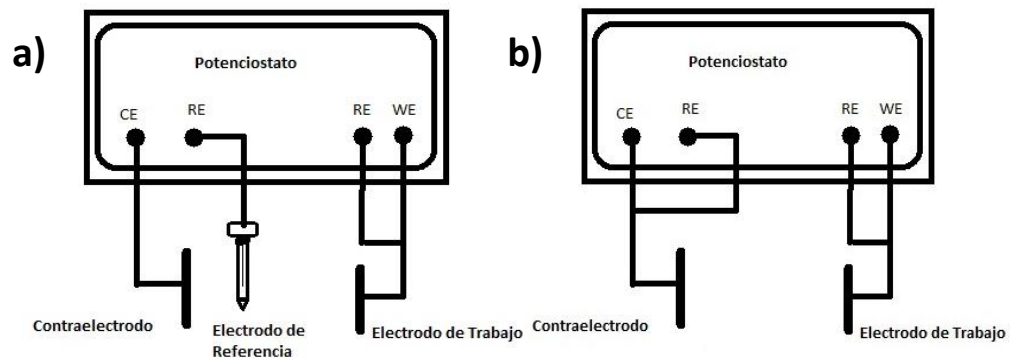
La impedancia total puede ser denotada como  $Z(\omega)$  y ésta, en principio puede ser descrita por medio de modelos de circuitos eléctricos.

<sup>21</sup> (Greenen, 1991)

## 2.4.2. Arreglos experimentales.

Los arreglos experimentales en EIS generalmente se hacen con dos y con tres electrodos dentro de la misma celda electroquímica<sup>22</sup>, tal como se muestra en los siguientes diagramas (Fig. 2.4.2a y 2.4.2b). Estos arreglos incluyen un potencióstato de cuatro terminales, que suelen ser los más comunes.

Cuando se usa un arreglo electrodo de tres terminales (Fig. 2.4.2a) la corriente y el potencial son medidos internamente por medio del potencióstato y después la señal es mandada al analizador de AC donde se genera el barrido de la frecuencia. Este tipo de arreglo es el más usado en las mediciones de EIS. La diferencia entre estos dos tipos de arreglos experimentales es que en el segundo caso no se utiliza un electrodo de referencia ya que a altas frecuencias y en soluciones poco conductoras, suele ocasionar interferencia con el sistema (ruido), originando errores en el espectro de la EIS.



**Fig 2.4.2 a) Arreglo con tres electrodos.**

**b) Arreglo de dos electrodos en EIS.**

## 2.5. Técnicas de corriente directa - Curvas de polarización.

La aplicación de técnicas de polarización, ha resultado muy exitosa en la evaluación de la velocidad de la corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de la corrosión<sup>23</sup>. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica. El uso de estas técnicas se ha vuelto rutinario, sobre todo con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales.

Para profundizar en el estudio de la cinética de la corrosión es interesante tratar el fenómeno de la polarización. Este fenómeno se puede definir como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, que tiene lugar al cerrarse lo que sería el circuito eléctrico del que forman

<sup>22</sup> (Cottis & Turgoose, 1999)

<sup>23</sup> (Meas)

parte. Puede ser consecuencia de la variación de condiciones en la interface metal-líquido y provoca una variación de las velocidades de las reacciones anódica y catódica<sup>24</sup>. Dependiendo de las causas que generan la aparición de la polarización, existen tres tipos de mecanismos: a) Polarización de concentración o difusión; b) Polarización de resistencia; y c) Polarización de activación.

### 2.5.1. Características generales de las curvas de polarización anódica en procesos de corrosión.

Cuando se alcanza el potencial de Nernst para el equilibrio, ( $M \rightleftharpoons Me^{2n+} + n\bar{e}$ ), al imponer al sistema potenciales superiores, el equilibrio se desplaza en oxidación y comienza a registrarse respuesta en intensidad.

En general, con el aumento de la densidad de corriente y si no se presenta antes la pasivación, se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de difusión que permite a los cationes abandonar la superficie anódica. El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, por tanto, debido a la aparición de fenómenos de pasivación (este fenómeno se describirá en el siguiente apartado), o como consecuencia de haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

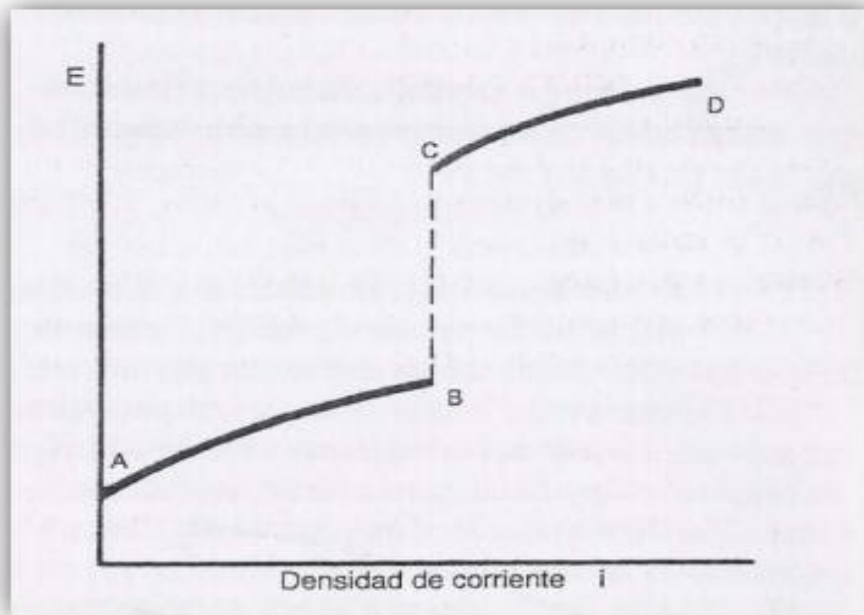
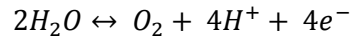


Fig. 2.5.1 Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

<sup>24</sup> (Roncero Peña, 2011)



A potenciales superiores, si se alcanza el correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio de nuevo se observará paso de corriente, ahora como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente al equilibrio descrito (tramo C-D).



### 2.5.2. Características generales de las curvas de polarización catódica en procesos de corrosión.

Las reacciones catódicas más habituales son la reducción del  $O_2$  del aire a pH neutro o alcalino y la reducción de  $H^+$  en fenómenos de corrosión en medio ácido.

En la curva de polarización catódica los cambios de pendiente no pueden deberse a fenómenos de pasivación, que son típicamente anódicos, de manera que los saltos obedecen exclusivamente a haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

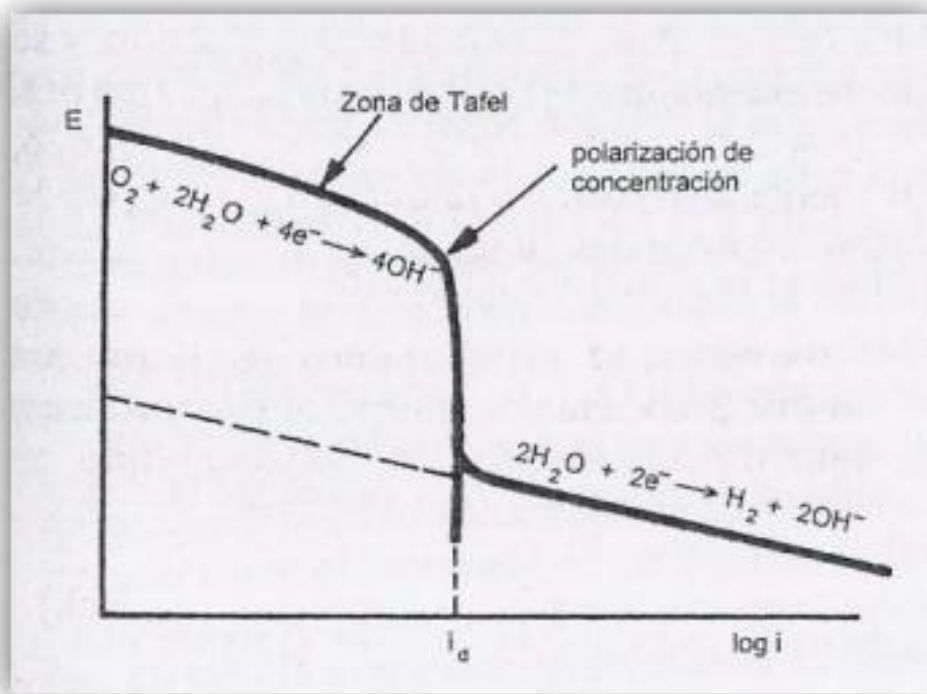
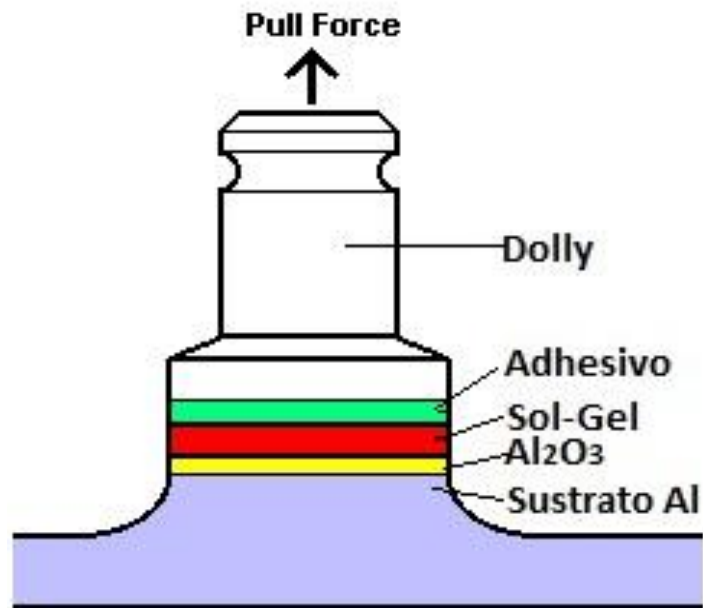


Fig. 2.5.2 Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro

## 2.6. Ensayo de adherencia Pull Off Test.

El ensayo pull-off test es de origen noruego y es considerado como un ensayo no destructivo. Consiste en un método cercano a la superficie en el cual una pieza metálica de forma circular es pegada a la superficie, mediante una resina epóxica (**Fig. 2.6**). La fuerza requerida para lograr separar el disco de prueba de la superficie junto con una capa adherida del recubrimiento es medido de esta manera. Estos ensayos se pueden realizar con equipos automáticos, donde la fuerza de tracción es realizada con una bomba hidráulica hasta equipos de funcionamiento totalmente manual.

En cualquier caso un tratamiento de limpieza extra a la superficie a medir será necesario para eliminar cualquier tipo de agente externo que distorsione los resultados.



**Fig. 2.6** Diagrama del ensayo Pull





### 3. *Desarrollo Experimental*

Para el desarrollo experimental se propone usar dos tipos de preparación para las placas con 2 diferentes acabados conseguidos con dos lijas de distinto número de grano (220 y 800). Una vez realizado el lijado se procedió a depositar el sol-gel con las distintas técnicas propuestas (Dip Coating, Spin Coating, Aerógrafo, Pincel), para posteriormente realizar pruebas de EIS y de esta forma seleccionar a la técnica que mejor resultados brinde. Finalmente someter a la técnica seleccionada para hacer pruebas de delaminación catódica, curvas de polarización y ensayo Pull Off.

#### 3.1. *Síntesis del recubrimiento Sol-gel*<sup>25</sup>.

Preparación de la **Solución 1**.

1. Poner en un vaso de precipitados etiloacetilacetato junto con una pequeña barra de teflón de agitación magnética.
2. Adherir TPOZ (zirconio IV propoxido solución en propanol, mantener en refrigeración), realizarlo con pipetas.
3. Agitar magnéticamente cuidando de cubrir con parafilm.
4. Poner la punta de ultrasonido en el vaso.
5. Agregar: agua ácida y HNO<sub>3</sub> y mantener la agitación magnética.
6. Realizar paralelamente en otro dispositivo de agitación, la **Solución 2**.

Preparación de la **Solución 2**.

7. Poner 2-propanol en el nuevo vaso y agitar. Agregar GLYMO y agua ácida. Mantener el agitado. Cubrir con parafilm.

Preparación de la **Solución 3**.

8. La solución 3 se obtendrá al sintetizar las **soluciones 1 y 2**, esto se hará vertiendo la **Solución 2** en la **1**. Realizarlo con pipetas
9. Dejar envejecer después de sintetizar la **Solución 3**<sup>26</sup>.

---

<sup>25</sup> (Zheludkevich, 2005)

<sup>26</sup> El Sol-gel no puede guardarse más de 1 semana, debido a que con el tiempo comienza a aumentar considerablemente su densidad, impidiendo así el correcto recubrimiento de las placas de aluminio. Modificando desde el grosor de la capa de recubrimiento como el acabado.

### 3.2. Preparación de sustratos de aluminio.

En el presente trabajo, se encontraron con algunos aspectos que lo delimitarían, tal es el caso de las revoluciones por minuto, las velocidades de inmersión o los distintos tipos de deposición. Con esto se consiguió obtener condiciones estandarizadas, logrando de esta manera un mejor resultado.

Las placas fueron sometidas a un proceso de limpieza, fueron lijadas con lijadora automática, utilizando RPM's iguales en todas las placas. Después de esto se procedió a una limpieza ultrasónica, asegurando así una mayor adhesión del Sol Gel.

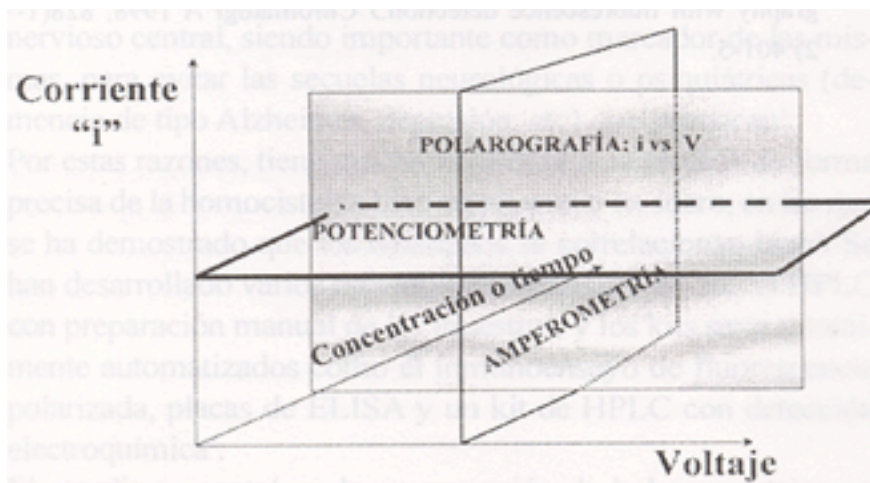
#### 3.2.1. Esquema de placas requeridas

| Técnica      |      | Lija 220 | Lija 800 |
|--------------|------|----------|----------|
| Pincel       | (P)  | 2        | 2        |
| Dip Coating  | (Dc) | 3        | 3        |
| Spin Coating | (Sc) | 6        | 6        |
| Aerógrafo    | (A)  | 3        | 3        |
| Blanco       | (B)  | 2        | 2        |
| Total        |      | 16       | 16       |

Origen: Elaboración propia

### 3.3 Análisis electroquímicos.

Las variables fundamentales en un sistema electroquímico son<sup>27</sup>: intensidad de corriente, potencial y composición del sistema. En el siguiente diagrama tridimensional (**Fig. 3.3**), se describen distintas relaciones entre estas variables y las técnicas implicadas en su estudio. Observar que los cortes bidimensionales representan las técnicas electroquímicas más usuales.



**Fig. 3.3** Descripción tridimensional de variables y técnicas implicadas en un sistema electroquímico.

<sup>27</sup> (Gómez-Biedma, Soria, & Vivó, Rev Diagn Biol v.51 n.1 Madrid ene.-mar. 2002)



### 3.3.1. Técnica Electroquímica.

La evaluación electroquímica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando un potenciostato / galvanostato marca ACM Instruments modelo GILL AC. Los datos para realizar estas mediciones mediante el software ACM, son: Frecuencia de Barrido de 10 kHz a 10 mHz, diez puntos por década, una amplitud sinusoidal rms de 10 mV a potencial de circuito abierto (OCP). La disolución empleada fue cloruro de sodio (NaCl) 0.1 M a temperatura ambiente.

Utilizando un potenciostato / galvanostato marca Radiometer Copenhagen modelo PGP201, se procedió a realizar las pruebas de delaminación catódica a un voltaje de -2 V y en tiempo indefinido, con un electrodo de platino, en una solución de NaCl 0.1 M.

## 4. Procesos de deposición.

En esta investigación se verificará cuál de las técnicas mencionadas anteriormente es la más eficiente para lograr protección del aluminio al proceso de corrosión. En todos los casos la preparación de las muestras se estandarizó, esto con el fin de obtener mejores resultados.

### 4.1. Dip Coating.

El método de inmersión o Dip Coating es utilizado para la obtención de mono-capas y multi-capas delgadas<sup>28</sup>. Éste consiste en la introducción y posterior extracción del metal, en este caso aluminio, al interior del sol-gel para la formación de la capa, esto es llevado a cabo en un equipo especial llamado Dip Coater, para poder obtener una capa homogénea.

#### 4.1.1 Dip Coater

Se utilizó una máquina ND-DC Dip Coater (Fig. 3.4.1.1) con sistema de movimiento vertical, el cual permitió la realización de diversos tipos de capa homogénea. Los rangos de velocidad en la inmersión y la velocidad de extracción fueron desde un mínimo de 10 micras por minuto hasta un máximo de 150 milímetros por minuto. Este amplio rango de velocidad de inmersión aunado a la alta precisión del equipo, permitió la fabricación de capas ultra delgadas y monocapas.



Fig.3.4.1.1 ND-DC Dip Coater

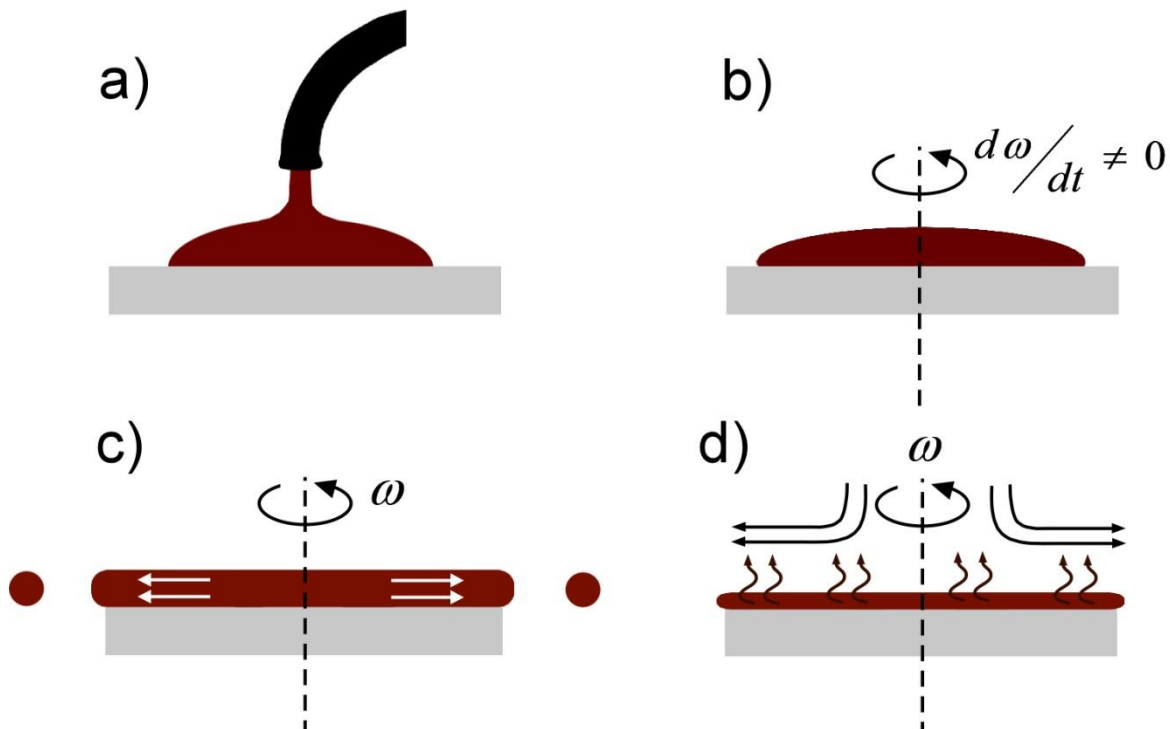
<sup>28</sup> (Leal, García, Moronta, & Mantilla, 2011)

## 4.2. Spin Coating

Esta técnica ha sido utilizada por décadas tanto en la ciencia moderna como en la ingeniería<sup>29</sup>, para la aplicación de recubrimientos de capa delgada. En este proceso se pone una pequeña cantidad de sol-gel en la placa de aluminio (**Fig. 4.2**) en el centro de la misma y posteriormente se somete a altas RPM's esto con el fin de lograr que la aceleración centrípeta provoque que el Sol Gel se distribuya por toda la superficie llegando hasta los bordes de la placa, dejando un delgado recubrimiento.

Para el presente trabajo se hizo una variación tanto en el tiempo como en la velocidad de giro (RPM's), con esto se logró una amplia gama de probetas dentro de una misma técnica.

Para este proceso se utilizó una adaptación de un rotor eléctrico de una máquina de tribología.



**Fig. 4.2** Diferentes etapas del Spin Coating: a) Depositado de Sol Gel.  
b) Aceleración de la placa.  
c) Sol Gel esparciéndose.  
d) Evaporación de solventes del Sol Gel.

Fuente: (Hellstrom, 2007)

<sup>29</sup> (Hellstrom, 2007)

### 4.3. Aerógrafo

Se utilizó un aerógrafo (**Fig. 4.3a**) que trabajó con rango de presión de 15 a 60 psi con el cual se realizó una deposición en las placas a una distancia establecida y con cierto número de pasadas de Sol Gel, esto con el fin de evitar que fuera un exceso de recubrimiento en la placa, evitando de este modo el escurrimiento y así, una capa no uniforme y de mayor grosor.

Para la compresión utilizó un compresor de aire EVANS de 108 lts. (**Fig. 4.3b**) el cual se mantuvo siempre en un rango de 50 – 60 psi para la deposición.



**Fig. 4.3a** Aerógrafo ADIR.



**Fig. 4.3b** Compresor Evans.

#### 4.4. Pincel.

En esta técnica se utilizaron dos tipos de pincel (**Fig. 4.4**), uno con cerdas naturales y otro con cerdas sintéticas, así se podría discernir cuál de los dos pinceles daba mejores recubrimientos de manera homogénea en las placas.

a)



b)



**Fig. 4.4** a) Pincel de cerdas naturales (oreja de buey) y b) Pincel de cerdas sintéticas.

## 5. Resultados y Análisis

### 5.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica- EIS

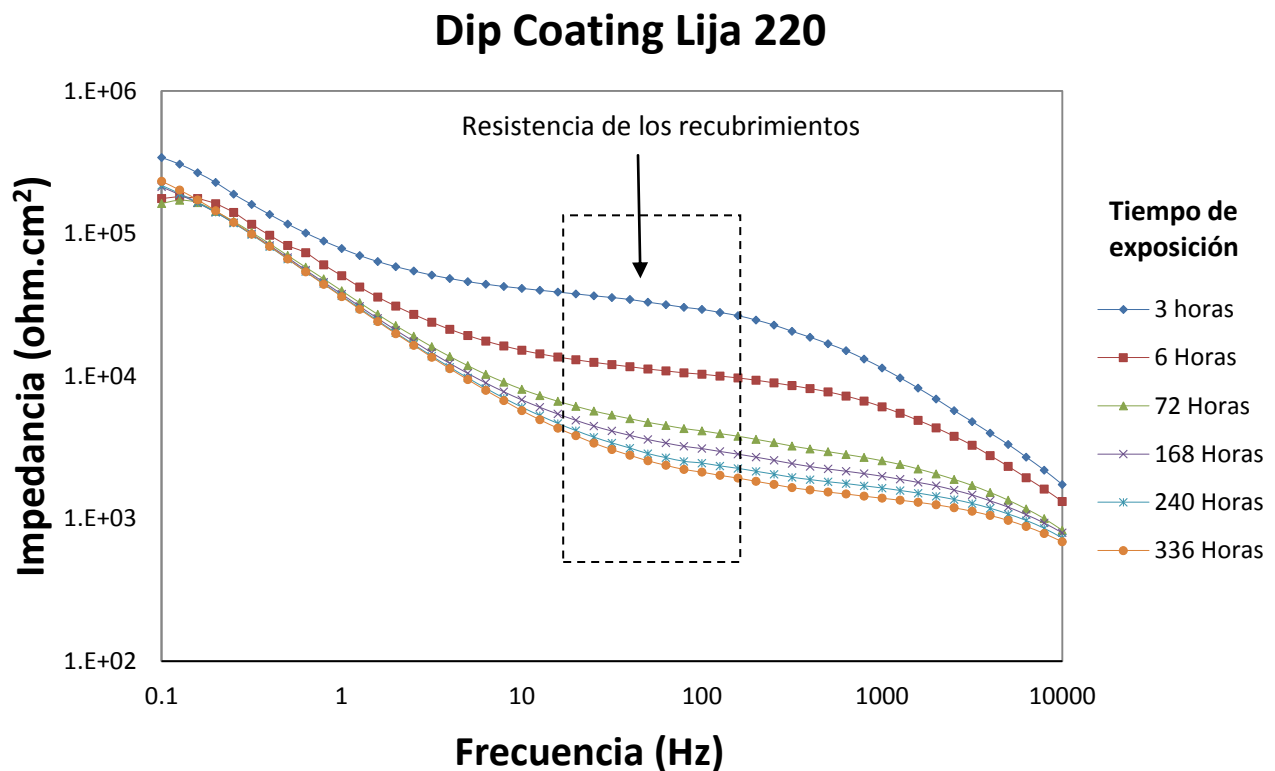
Para poder corroborar la eficacia de las distintas técnicas de deposición de los recubrimientos, las muestras fueron sometidas a pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) con el objetivo de caracterizar las propiedades protectoras.

Cabe mencionar que todas las probetas fueron probadas en un lapso de 2 semanas, durante las cuales se pudo corroborar el deterioro del recubrimiento sol-gel.

#### 5.1.1. Dip Coating.

En este proceso la placa fue sumergida bajo condiciones controladas, tanto en la velocidad como en el tiempo de inmersión. Lo anterior permitió mantener una capa de grosor similar en todas las muestras. En la técnica de dip coating solo se tuvo una categoría, la cual fue determinada por la lija utilizada para el tratamiento previo de la placa.

En las siguientes figuras (**Fig. 5.1.1a** y **Fig. 5.1.1b**) se muestra el comportamiento de ambas placas de lija 220 y 800 respectivamente. Fueron 6 medidas divididas entre las 2 semanas.



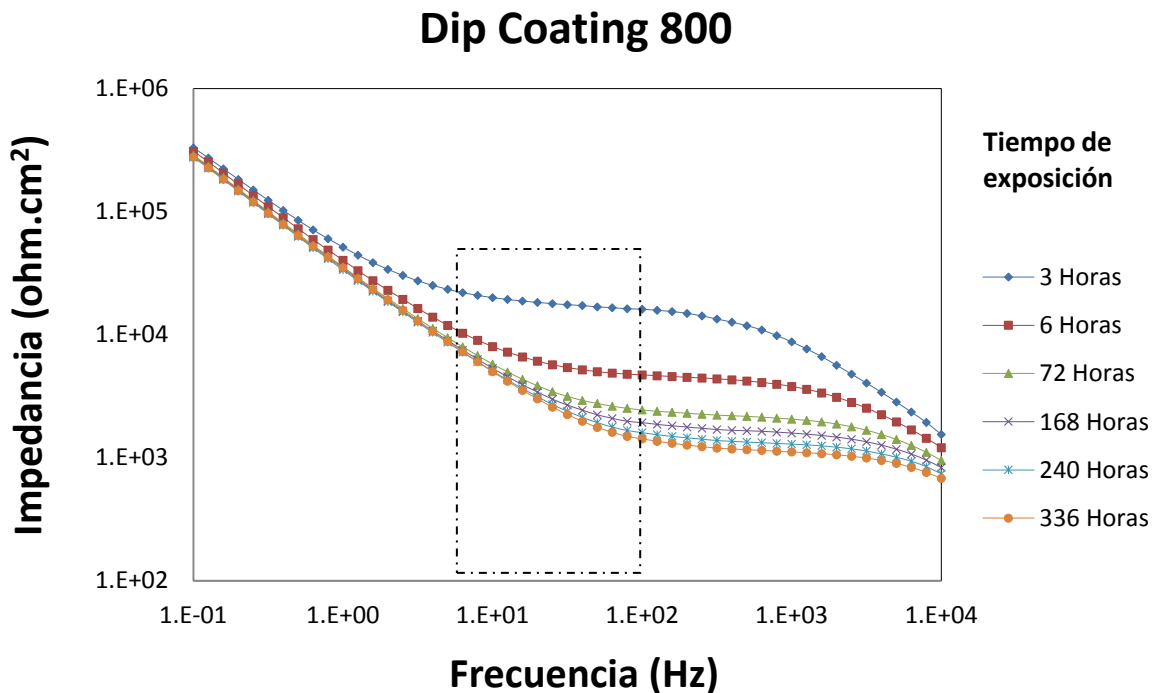
**Figura 5.1.1a** Comportamiento del Sol-Gel en la placa de lija 220 en proceso Dip Coating en NaCl 0.1 M



Como se observa en la **Fig. 5.1.1a**, se puede apreciar como es que el recubrimiento se fue deteriorando debido a la exposición prolongada al NaCl 0.1 M. Se observa que la impedancia inicial, una vez estabilizada la celda (al cabo de 3 horas de inmersión), es de aproximadamente 35 kΩ. Esta medida se ve afectada considerablemente después de una semana de exposición, ya que el valor de resistencia del recubrimiento disminuye hasta 1.9 kΩ. Los cambios en la impedancia que se registran en esta placa se pueden visualizar comparando el resultado del recubrimiento a 3, 6, 72 y 336 horas como se muestra en la tabla 5.1.1. Esta comparación permite dar seguimiento al deterioro del recubrimiento.

| Tiempo de exposición | Lija 220 Impedancia Ohm | Lija 800 Impedancia Ohm | Diferencia Ohm |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| 3 Horas              | 35025                   | 16421                   | 18604          |
| 6 Horas              | 10709                   | 4405.4                  | 6303.6         |
| 72 Horas             | 3596.6                  | 2150.4                  | 1446.2         |
| 336 Horas            | 1503.8                  | 1127.4                  | 376.4          |

**Tabla 5.1.1** Comparativa de Impedancias entre ambas placas.



**Figura 5.1.1b** Comportamiento del Sol-Gel en la placa de lija 800 en proceso Dip Coating en NaCl





Los resultados de la placa con lijado 800 (**Fig. 5.1.1b**), el recubrimiento arrojó resultados menores resistencias en comparación con los obtenidos con la lija 220 (**Tabla 5.1.1**); viendo los resultados de impedancia de la Fig. 5.1.1a y Fig. 5.1.1b, se aprecia que el comportamiento del recubrimiento a frecuencias alrededor de  $\approx 50$  Hz tanto de la placa lijada a 200 como a 800, los valores de resistencia de recubrimiento para 3 horas de inmersión fueron más altos con acabado 220, es decir, el acabado 800 presentó una resistencia 50% menor que la anterior. Este mismo comportamiento se siguió presentando para las demás medidas (72, 168, 240 y 336 horas).

Esto puede ser debido a que con un proceso de lijado más fino se logró una superficie con menores imperfecciones (bajo perfil de anclaje), y con esto una menor fuerza de adhesión, como se comprobará con los resultados de adherencia para estos recubrimientos (apartado 5.5 **Tabla 5.4**).

Hay que remarcar que tanto los resultados de impedancia de lija 220 como lija 800, se aprecia en el diagrama de Bode de impedancia (**Fig. 5.1.1a** y **Fig. 5.1.1b**) que los resultados presentan 2 constantes de tiempo. La primera que corresponde a altas frecuencias está asociada a la lectura del recubrimiento, mientras que a bajas frecuencias se asocia a los óxidos de aluminio que se forman naturalmente en placas de aluminio.

### 5.1.2 Spin Coating.

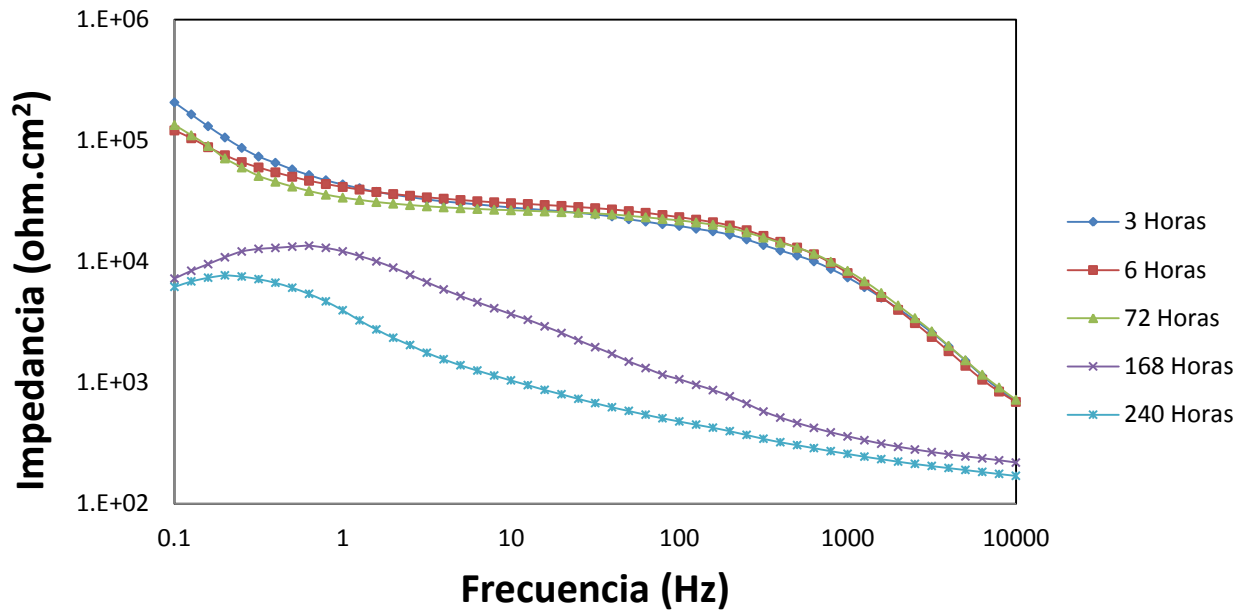
En esta técnica se usaron distintas combinaciones de parámetros de operación (tiempo y velocidad) logrando así un mayor cantidad de resultados. Inicialmente se iban a utilizar 4 combinaciones, pero debido a que una de estas combinaciones causaba un mal acabado se dejó solo en 3, ya que el sol-gel no se expandía por completo ya que se exponía poco tiempo al centrifugado, dejando un acabado con estrías.

El análisis de los resultados se dará de la siguiente forma: se separarán por el tipo de lijado y por el tiempo de exposición al centrifugado (**Tabla 5.1.2**).

| Rpm  | Tiempo (seg) | Lija 220 Acabado | Lija 800 Acabado |
|------|--------------|------------------|------------------|
| 500  | 4            | Malo             | Malo             |
| 1500 | 14           | Óptimo           | Óptimo           |
| 2500 | 25           | Óptimo           | Óptimo           |
| 2800 | 28           | Óptimo           | Óptimo           |

**Tabla 5.1.2** Forma de preparación de las placas y su selección.

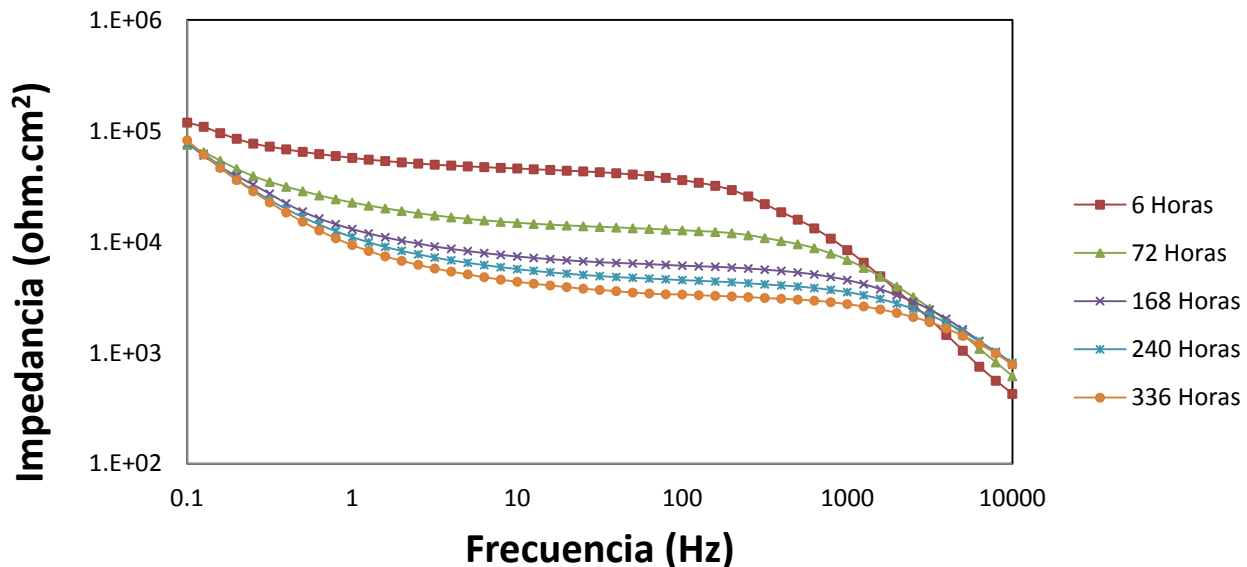
## Spin Coating 220 Tiempo 28



**Fig. 5.1.2a** Comportamiento del Sol-Gel en la placa de lija 220 y tiempo de 28 segundos en proceso Spin Coating en NaCl 0.1 M

En esta técnica de deposición se observa que los valores de impedancia de las placas recubiertas fueron más uniformes a mayores tiempo de exposición en NaCl 0.1M, tal y como se muestra en la **Fig. 5.1.2a**. Estos resultados presentan que el recubrimiento prácticamente se mantuvo en la misma magnitud durante las primeras 72 horas, en cambio para 168 y 240 horas de inmersión, el valor de resistencia de recubrimiento sufrió un importante deterioro llegando a valores menores de 1000 ohm-cm<sup>2</sup>. Estos resultados comparados con los obtenidos con los otros parámetros mostrados en la tabla 5.1.2 no mostraron ser los valores más altos de resistencia de recubrimiento pero sí los valores más estables en función del tiempo.

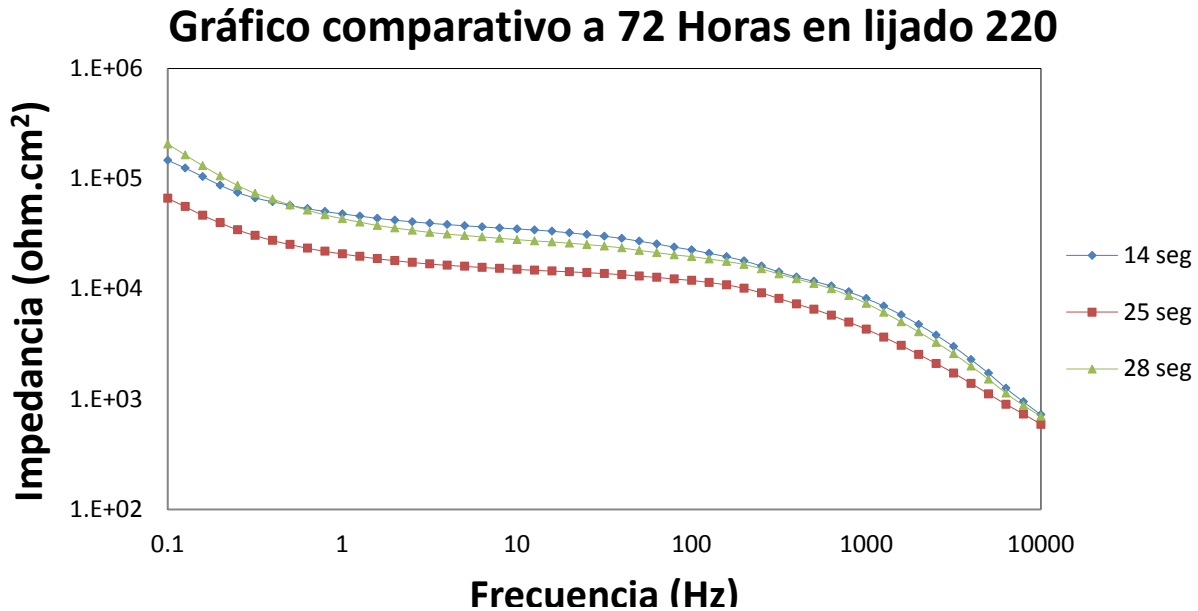
## Spin Coating 800 Tiempo 28



**Fig. 5.1.2b** Comportamiento del Sol-Gel en la placa de lija 800 y tiempo de 28 segundos en proceso Spin Coating en NaCl 0.1 M



En las placas con lijado 800 el resultado es similar, no se obtuvo la mayor impedancia inicial sin embargo, el deterioro del recubrimiento en función del tiempo de inmersión fue gradual como se ve en la **Fig. 5.1.2b**. Las últimas tres mediciones (168, 240 y 336 h) se mantuvieron similares no variando tanto entre ellas, con lo cual se traduce en un sistema similar de protección del aluminio a largos tiempos de inmersión.

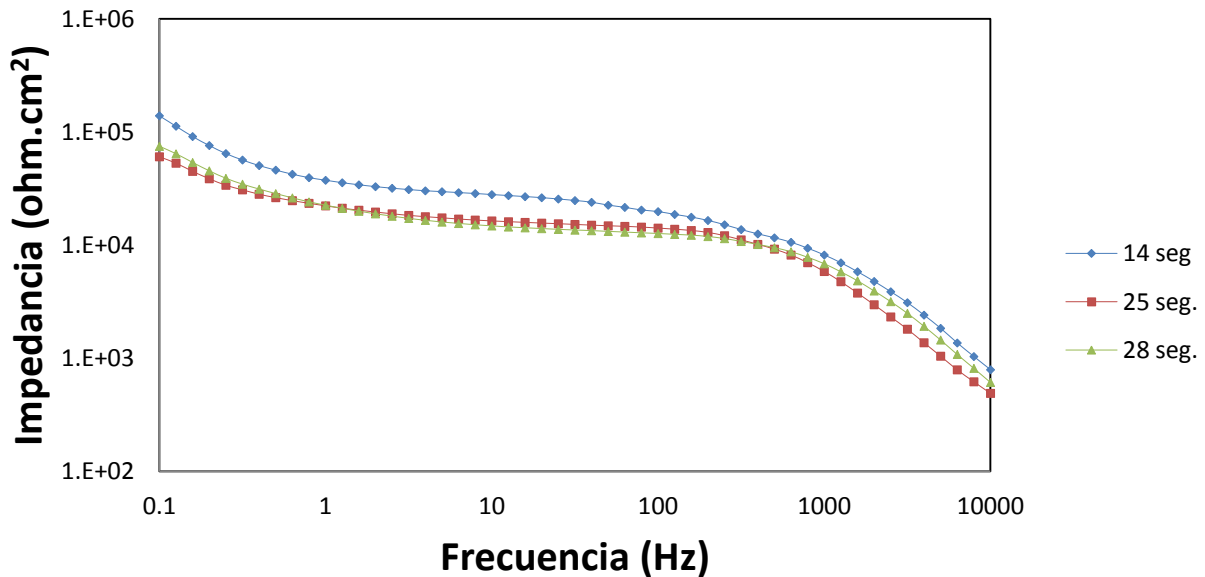


**Fig. 5.1.2c** Comparativa de las tres técnicas 220 a tres días de exposición al NaCl 0.1 M.

En la Fig. 5.1.2c se observa de manera clara que la curva de prueba a 14 segundos resultó estar ligeramente por encima de la seleccionada de 28 segundos, sin embargo en el lijado 220 esta diferencia fue apenas perceptible y cambia drásticamente a partir de las 72 horas demostrando lo poco estable de la placa a 14 segundos.

En cuanto a la apariencia no se denotaba aún cualquier tipo de ataque corrosivo, las primeras marcas aparecieron a las 168 horas en las de 14 y 25 segundos, retrasándose un día y medio en la placa de 28 segundos.

## Gráfico comparativo a 72 Horas en lijado 800



**Fig. 5.1.2d** Comparativa de las tres técnicas 800 a tres días de exposición al NaCl 0.1M.

En la Fig. 5.1.2d se puede observar la comparativa a 72 horas pero con las placas de lijado 800, con la cual se observa una mayor diferencia entre los valores de impedancia obtenidos, el comportamiento de las curvas de 25 y 28 segundos son similares a este tiempo de medición, sin embargo estas medidas se ven seriamente afectadas en las próximas mediciones, mostrando que la placa de 28 segundos es la más estable.

En cuanto a la apariencia, estas placas empezaron a mostrar un mayor desgaste de recubrimiento en menor tiempo que las de 220, ya que los puntos de corrosión se podían visualizar desde las 240 horas de exposición para 14 y 25 segundos y para aproximadamente 284 horas para la placa de 28 segundos.

### 5.1.3 Aerógrafo.

Durante la deposición del recubrimiento sol-gel es necesario mencionar que éste al ser proyectado también se depositan partículas ajenas suspendidas en el ambiente, generando en la placa cierto tipo de defectos (piel de naranja, combadura) con los cuales las mediciones resultaban alteradas, ya que al ser expuesta al NaCl su rendimiento era prácticamente nulo ya que la placa visiblemente quedaba expuesta en ciertas zonas después de un tiempo de inmersión de 3 días. Lo anterior obligó a mejorar esta técnica para poder obtener resultados en la deposición favorables.

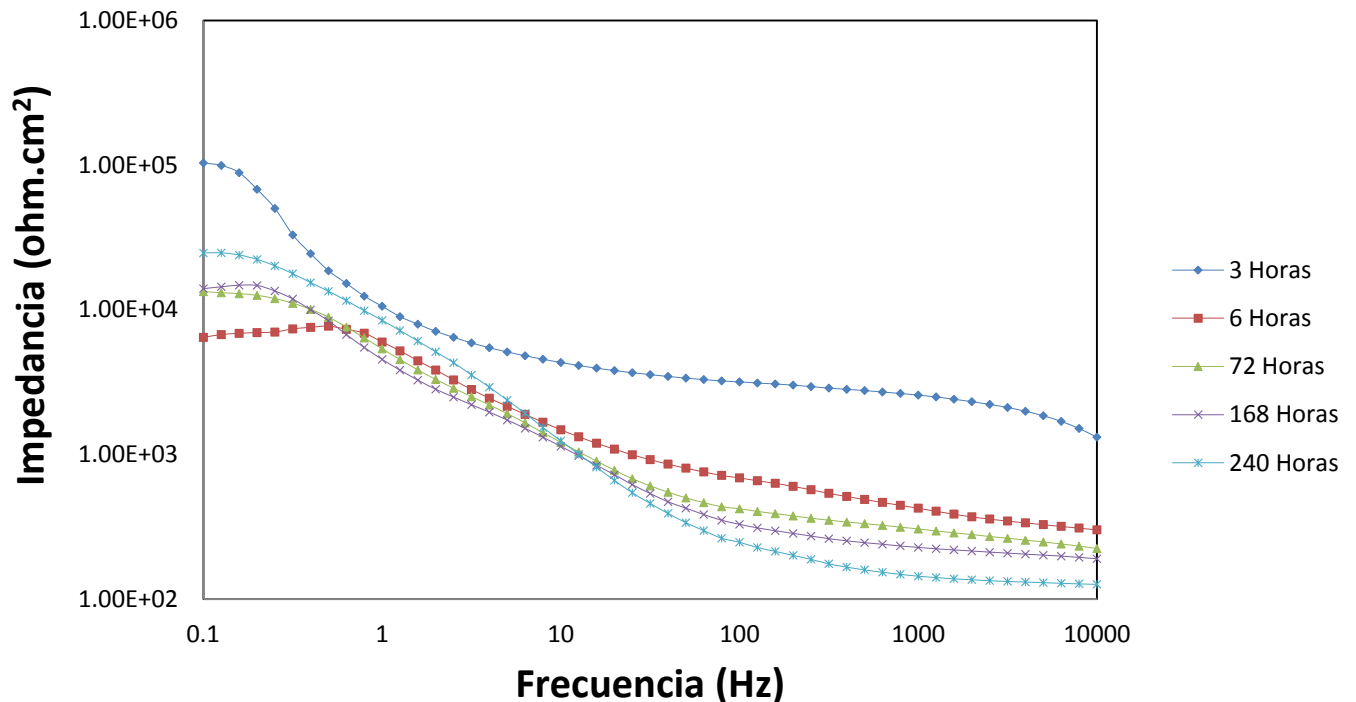
Otro factor que dificultó esta técnica fue que la deposición se realizó de manera manual, dificultando la exposición al sol-gel de manera similar en todas las placas, originando superficies



irregulares. Al superar estos problemas, se tomaron dos placas de cada tipo de lijado y se realizaron las pruebas, esto con la finalidad de lograr reproducibilidad en las pruebas de impedancia.

Los resultados mostrarán el mejor comportamiento de ambas placas (**Fig. 5.1.3-a** y **Fig. 5.1.3-b**), dejando en claro que los resultados fueron muy similares para cada par de placas.

## Aerógrafo 220



**Fig. 5.1.3a** Comportamiento del Sol-Gel en la placa de lija 220 en deposición de Aerógrafo en NaCl 0.1 M.

Como se puede observar en la Fig. 5.1.3a las curvas no muestran un comportamiento estable, por lo cual se deduce que la capa de sol-gel no logró una capa superficial homogénea, consiguiendo que a bajas frecuencias (entre 0.1 y 1 Herz) se lograra captar parte del metal desde la primera medición a 3 horas. Esta medida inicial dio un valor aproximado de 3000 ohms-cm<sup>2</sup> y reduciéndose aproximadamente un tercio de ese valor inicial a tan solo 6 horas de exposición al NaCl 0.1M, viendo que a las 72 horas la impedancia bajó a casi 100 ohm-cm<sup>2</sup>. Con lo cual la prueba fue suspendida, ya que los resultados fueron muy bajos.

Al hacer una inspección visual se observan puntos de corrosión concentrados en ciertas partes, con lo cual sabemos que los defectos hacen que el ataque corrosivo sea de manera desigual, desgastando el recubrimiento desde el primer día.

## Aerógrafo 800

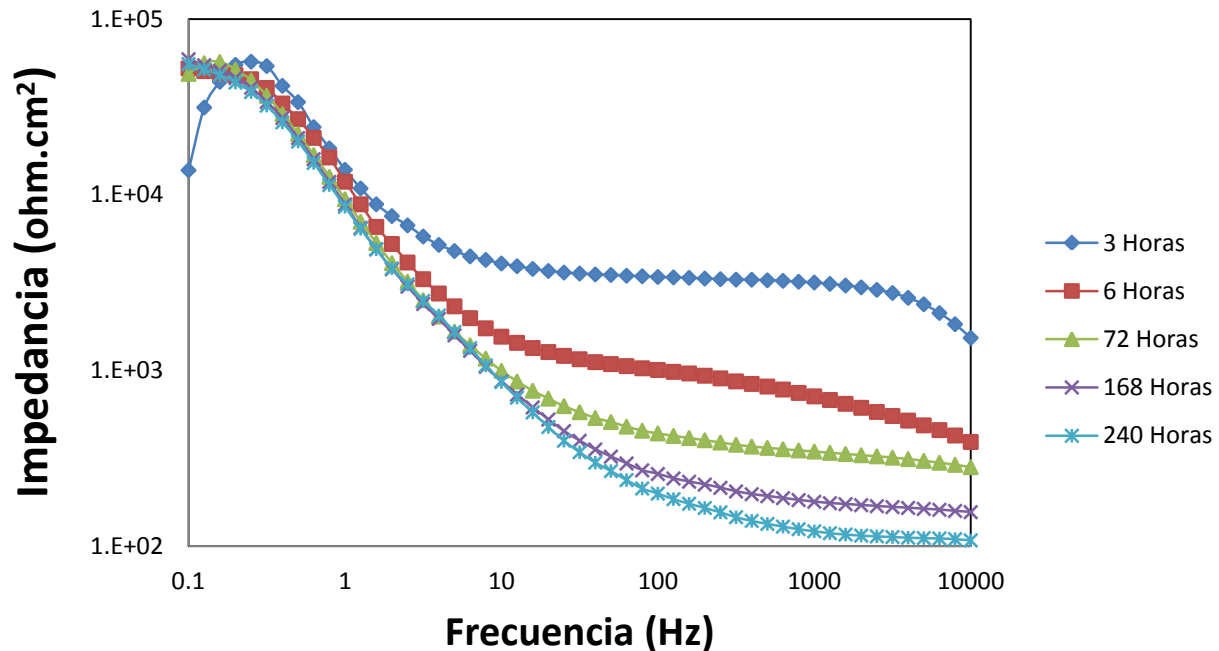


Fig. 5.1.3b Diagrama promedio para placas 800 en aerógrafo.

En la Fig.5.1.3b se observa que los resultados obtenidos fueron igualmente pobres, se observa el mismo fenómeno a bajas frecuencias y 3 horas de exposición que en la placa anterior, dejando claro que la prueba alcanzaba a medir parte del metal recubierto. Los valores de impedancia obtenidos posteriormente fueron demasiado cercanos a 100 ohms-cm<sup>2</sup> mostrando incluso un comportamiento errático en todas las curvas.

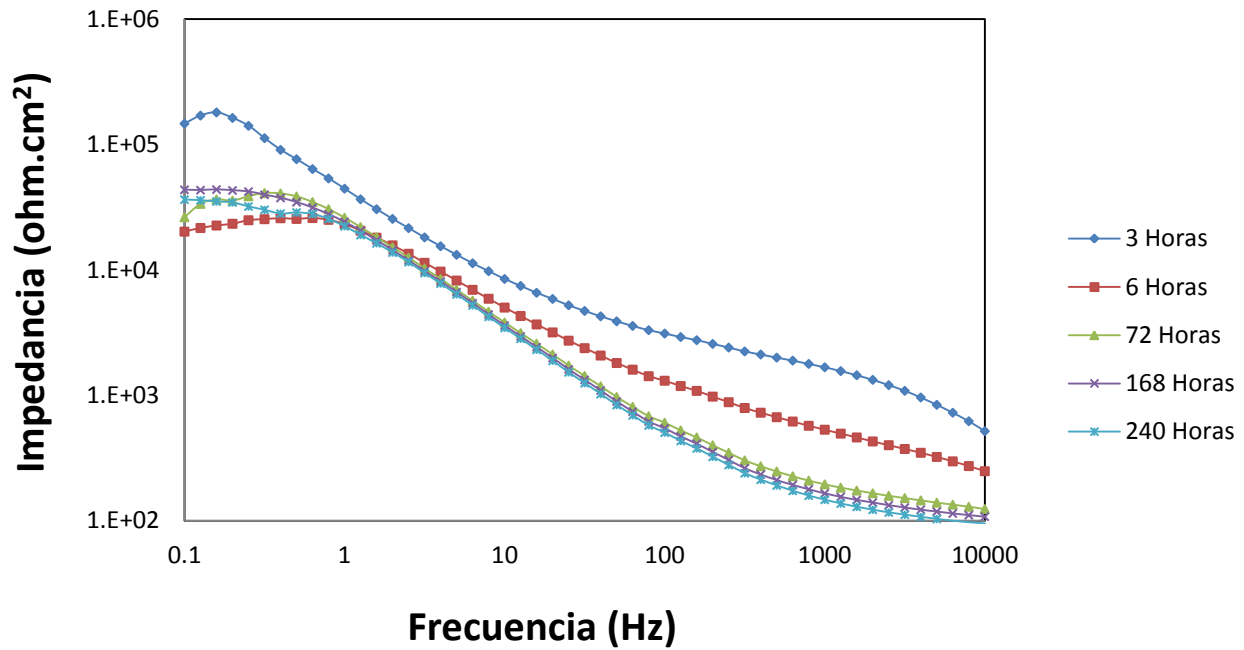
En una inspección visual el recubrimiento sufrió daños debido a los defectos antes mencionados en ciertas partes del área ensayada. Con esto se puede concluir que este tipo de deposición generó importantes defectos superficiales que disminuyeron la resistencia del recubrimiento.

### 5.1.4 Pincel

Para esta técnica se tomaron dos vías de deposición, una con pincel sintético y la otra con pincel natural (pelo oreja de buey) con el fin de saber cuál proveía un mejor recubrimiento. Se tuvo extremo cuidado ya que al introducir cualquiera de los pinceles al sol-gel, debido a su alta capilaridad provocaba que se tomara demasiada cantidad y al depositar se buscaba hacerlo lo más homogéneo posible, dejando el recubrimiento en un total de dos capas al centro de la probeta para ahí colocar la celda.

Se buscó que los resultados fueran reproducibles, por lo tanto solo se muestran las placas depositadas con pincel sintético. Con el pincel natural no se consiguieron resultados satisfactorios, perdiendo el recubrimiento desde las 48 horas, con lo cual las impedancias obtenidas ya eran del metal y no del recubrimiento.

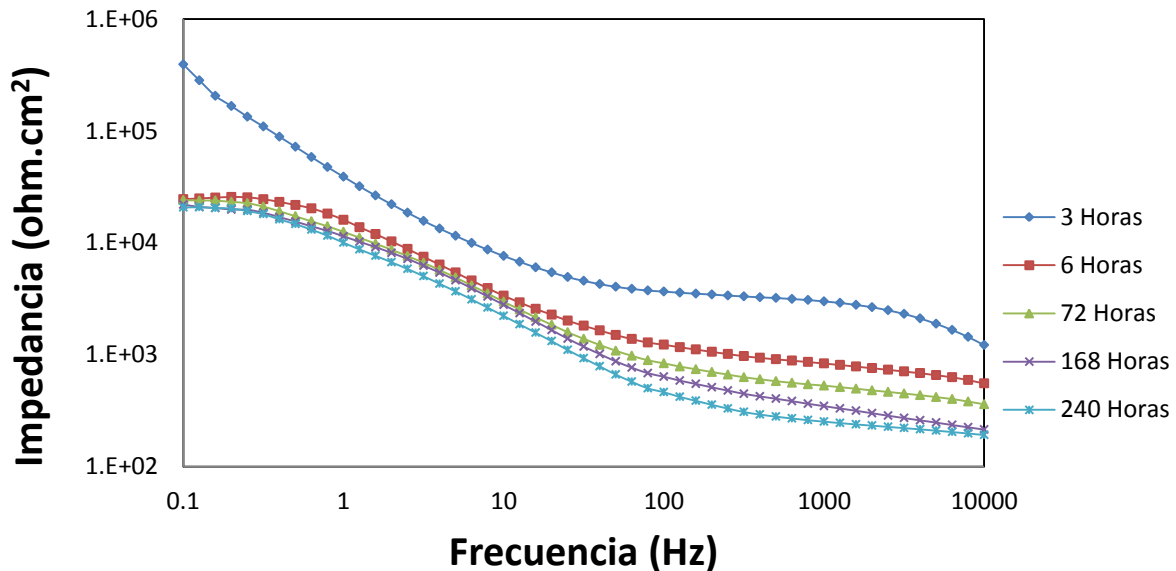
## Pincel 220



**Fig. 5.1.4a** Diagrama placas 220 en pincel sintético.

Como se observa en la **Fig. 5.1.4a** el problema de la baja impedancia se vuelve a presentar en esta técnica llegando a los 100  $\Omega$  desde el tercer día, por lo mismo se suspende su medición. Se presentan puntos de corrosión desde el mismo tercer día. Las curvas de impedancia muestran en bajas frecuencias (0.1 y 1 Herz) que comienza a interactuar con el metal, lo que nos indica que el recubrimiento no fue completo y que la disolución ha comenzado a atacarlo. Los defectos al recubrir se hacen más visibles en ésta técnica, logrando numerosos puntos de corrosión en el área ensayada.

## Pincel 800



**Fig. 5.1.4b** Diagrama placas 800 en pincel sintético.



En la **Fig. 5.1.4b** se observa que el comportamiento deficiente se vuelve a presentar en las placas lijadas a 800, causando de igual manera que sea suspendida la prueba, en esta prueba los puntos de corrosión fueron más visibles y a menor tiempo. Se presenta nuevamente a bajas frecuencias la medición del sustrato metálico, a partir de las 6 horas de exposición al NaCl 0.1 M, los valores de impedancia rondan en promedio los 300 ohm-cm<sup>2</sup>.

### 5.2. Cálculo de espesores a partir de las técnicas de deposición.

Se observa que los comportamientos de las dos técnicas no tradicionales (Aerógrafo y Píncel), sufren de cierto tipo de deficiencias, estas se deben principalmente a características de los mismos que no podemos controlar (presión del compresor, partículas de polvo atrapadas, desprendimiento de cerdas, cambio de velocidad en el depositado, etc.), sin embargo antes de descartar cualquier técnica, debemos de proceder a la identificación del grosor de las capas de sol-gel y confirmar cuáles fueron las que mejor resultado ofrecieron.

En una inspección visual rápida se puede ver que los acabados muestran un panorama de cómo se fue comportando la capa protectora, frente al NaCl.

### 5.3. Obtención de los espesores

Estos datos fueron obtenidos gracias al apoyo de software especializado, con el cual obtuvimos el valor de la resistencia del recubrimiento, gracias al uso de un circuito equivalente (**Fig. 5.3a**), con el cual fue sustituido en la ecuación *Ec.5.3a* y de ahí se despeja el espesor obteniendo a la ecuación *Ec.5.3b*.

$$C_C = \frac{E_{SG} * \epsilon_0 * A}{d} \quad Eq. 5.3_1$$

$$d = \frac{E_{SG} * \epsilon_0 * A}{C_C} \quad Eq. 5.3_2$$

Donde:  $E_{SG}$  es la constante de permitividad del sol-gel en (F/  $\mu$ ).

$\epsilon_0$  es la permitividad del vacío en (F/  $\mu$ ).

$A$  es el área de la celda en ( $\mu^2$ ).

$C_C$  es la capacitancia del circuito equivalente en (F/  $\mu^2$ ).

$d$  es el espesor del recubrimiento en micras ( $\mu$ )



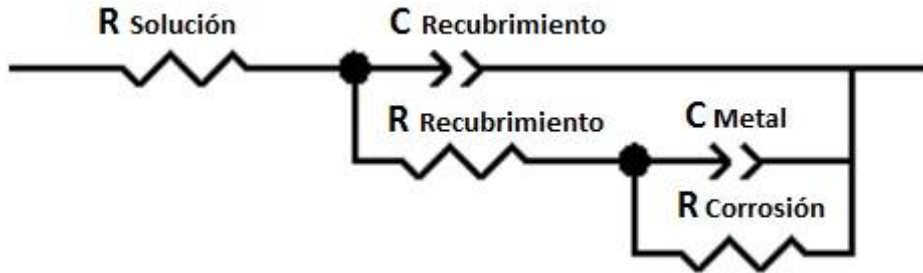


Fig. 5.3a Circuito Equivalente utilizado

En la siguiente tabla **Fig. 5.3b**, se muestran los valores que arrojó el software en los datos de capacitancia y de resistencia mediante ajustes con los cuales obtendremos el espesor  $d$ . Como se puede observar, los resultados de espesor corroboran en parte el comportamiento suscitado en las pruebas de impedancia, se lee que los espesores obtenidos en las técnicas de pincel y aerógrafo, no superaron la micra de espesor.

Los valores obtenidos en el proceso de Dip Coating, resultaron estar en un valor considerable de entre 20 y 15 micras para lija 220 y 800 respectivamente, quedando por detrás de las placas de Spin Coating en ambos lijados para tiempo de 28 segundos. Por lo cual se puede suponer que es gracias a la fuerza centrípeta conseguida en el centrifugado, ya que con esto se pudo haber conseguido una capa de recubrimiento de grosor igual en toda la placa, evitando el ligero escurrimiento en la técnica de Dip Coating.

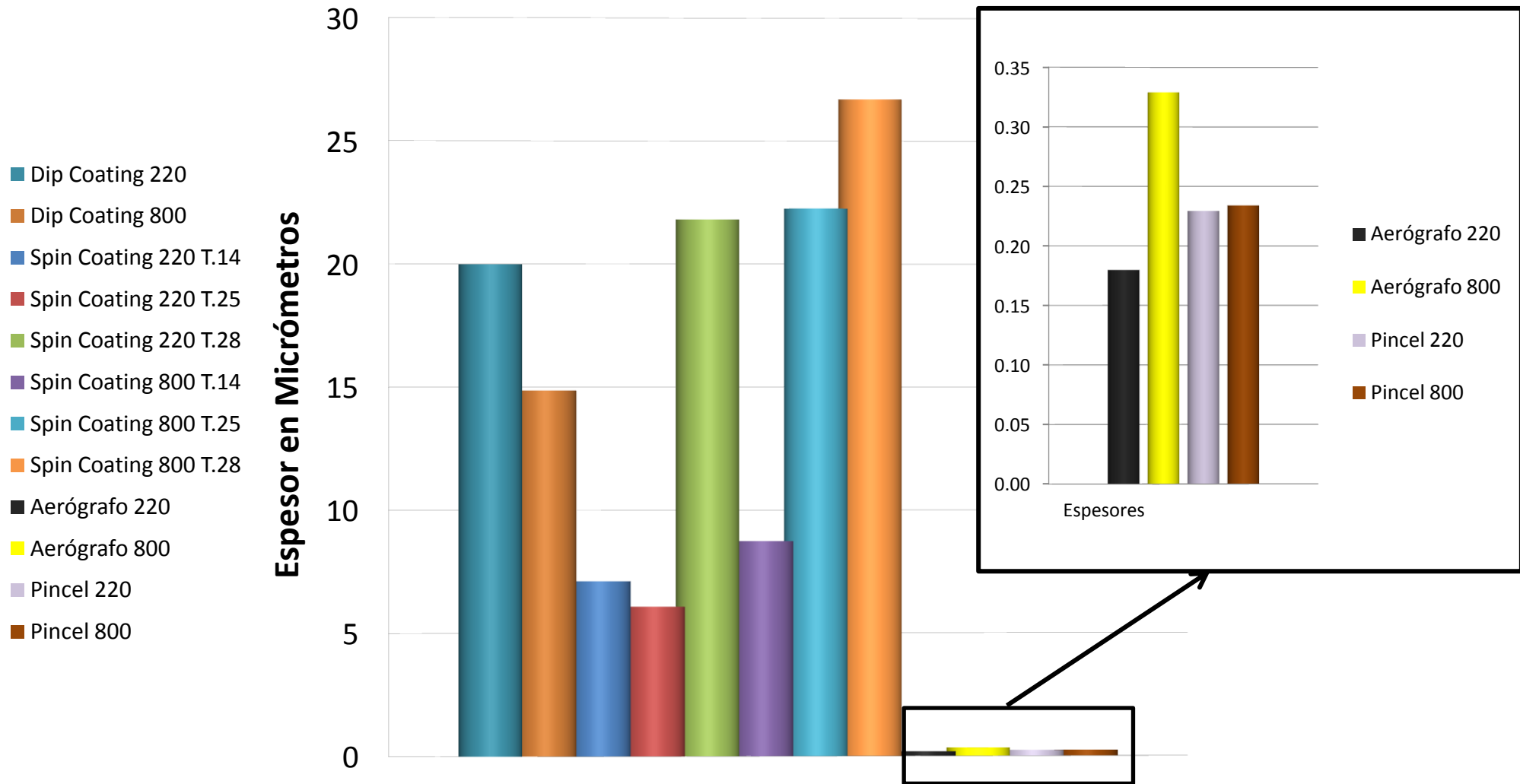


**Fig. 5.3b Tabla de resistencias, capacitancias y espesores a 72 horas de exposición.**

|             |                   | Dip Coating |          | Spin Coating 220 |             |             | Spin Coating 800 |             |             |
|-------------|-------------------|-------------|----------|------------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|
| Unidades    |                   | Dc220       | Dc800    | 14 segundos      | 25 segundos | 28 segundos | 14 segundos      | 25 segundos | 28 segundos |
| Rs          | ohm               | 274.5       | 0        | 0                | 0           | 0           | 0                | 0           | 419         |
| C sol-gel   | F/cm <sup>2</sup> | 6.16E-08    | 8.28E-08 | 1.73E-07         | 2.02E-07    | 5.64E-08    | 1.41E-07         | 5.53E-08    | 4.61E-08    |
| R Sol-gel   | ohm               | 10367       | 4738     | 35348            | 14925       | 28555       | 27172            | 15727       | 13632       |
| C metal     | F/cm <sup>2</sup> | 4.61E-06    | 4.91E-06 | 4.21E-06         | 7.46E-06    | 4.29E-06    | 4.72E-06         | 6.29E-06    | 4.85E-06    |
| R corrosión | Cm                | 393880      | 2.27E+07 | 2.18E+06         | 6.97E+06    | 6.83E+06    | 1.51E+06         | 5.11E+06    | 7.88E+06    |
| Espesor     | Cm                | 2.00E-03    | 1.49E-03 | 7.11E-04         | 6.08E-04    | 2.18E-03    | 8.74E-04         | 2.23E-03    | 2.67E-03    |
| Espesor     | Micras            | 20.0        | 14.9     | 7.1              | 6.1         | 21.8        | 8.7              | 22.3        | 26.7        |

| Pincel   |          | Aerógrafo |          |
|----------|----------|-----------|----------|
| P220     | P800     | A220      | A800     |
| 0        | 0        | 275.5     | 226.6    |
| 3.32E-06 | 4.44E-06 | 9.08E-06  | 8.91E-06 |
| 2002     | 1072     | 624.5     | 340.4    |
| 1.19E-05 | 1.09E-05 | 1.49E-05  | 1.61E-05 |
| 2.66E+04 | 48364    | 8.74E+03  | 4.41E+03 |
| 2.29E-05 | 2.34E-05 | 1.80E-05  | 3.29E-05 |
| 0.229    | 0.234    | 0.18      | 0.329    |

## Espesores de recubrimiento



**Fig. 5.3c** Tabla comparativa de los espesores.



En la **Fig. 5.3c** vemos un gráfico comparativo de todos los espesores, esto con el fin de ver de manera más ilustrativa cuál tuvo el mejor recubrimiento.

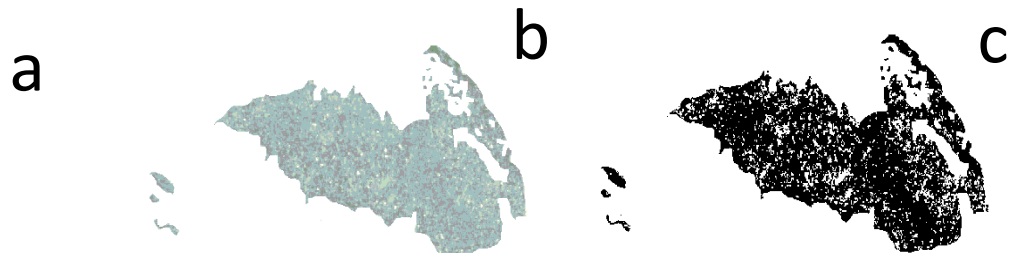
Las técnicas de pincel y aerógrafo quedan descartadas, ya que los espesores conseguidos quedan muy por debajo de las otras dos técnicas (Spin Coating y Dip Coating). Estos resultados podrían variar si se realizaran en una ambiente cerrado y mejor controlado para las velocidades y las partículas ajenas (polvo) de sol-gel en la deposición y consiguiendo mejores propiedades de los elementos externos (la caída de los filamentos del pincel, su capacidad de absorción, etc.). Se puede suponer que mecanizando estas dos técnicas (pincel y aerógrafo) se podría mejorar los resultados obtenidos.

Debido a que en la técnica de Spin Coating se lograron los mayores espesores en el recubrimiento en una de las 3 opciones que se manejaron para ambos tipos de lijado (**Spin Coating 220 T.28** y **Spin Coating 800 T.28**), superando en ambos casos a todas las demás placas para sus respectivos tipos de lijado, son las dos configuraciones seleccionadas para continuar al ensayo de Pull Off.

#### 5.4 Resultados del ensayo Pull Off.

Utilizando el equipo **Elcometer 106 Adhesion Tester**, se puede observar la fuerza con la cual la capa de sol-gel se adhirió al sustrato bajo estudio. Para este ensayo se utilizaron placas lijadas con grano 220 y 800, del método de Spin Coating, expuestas a 28 segundos de giro, las cuales fueron las que mejores resultados arrojaron, entre estos, mejor acabado superficial, mayor espesor y un comportamiento eficiente a la exposición al NaCl 0.1 M . Se hicieron 5 muestras de cada lija para poder tener un resultado reproducible. Sin embargo, no toda el área de ensayo sufre un desprendimiento del sol-gel con lo cual se tendrá que obtener el área real de desprendimiento y así dividir la fuerza obtenida en el ensayo por el área descubierta.

Para poder ver con exactitud cuál fue el área de remoción de recubrimiento, se expuso la placa a ácido nítrico, aproximadamente por 60 segundos (**Fig. 5.4**). Mediante este procedimiento se observa exactamente cuáles son las zonas que se quedaron sin recubrimiento, y con ayuda de software obtener el valor del área atacada.



**Fig. 5.4** a) Placa de Aluminio atacada por el ácido nítrico  
b) Área delimitada de la zona sin recubrimiento  
c) Área delimitada procesada por el software



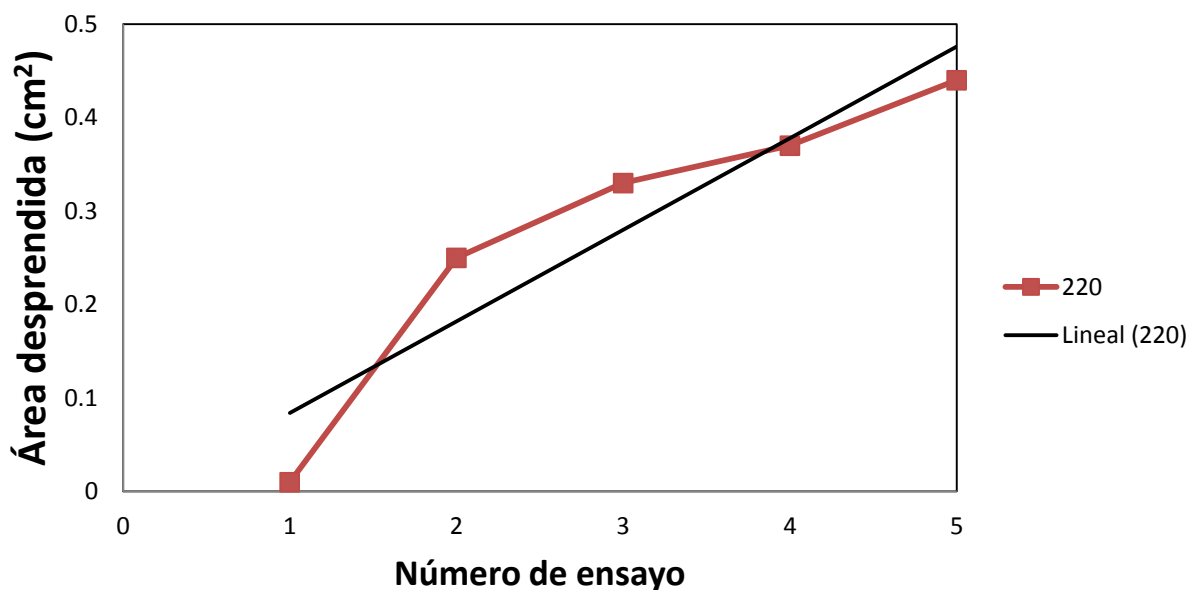
En la siguiente tabla (**Tabla 5.4**) se muestra el área promedio obtenida del desprendimiento del recubrimiento gracias al ensayo de pull off, cuantificadas con ayuda del software, con las cuales se logró obtener la fuerza de adhesión del recubrimiento al sustrato.

|   | Unidades             | Sc - 220 | Sc – 800 |
|---|----------------------|----------|----------|
| Área promedio de sol-gel desprendido      | (m <sup>2</sup> )    | 2.8E-05  | 3.6E-05  |
| Fza de Pull off promedio área desprendida | (N/mm <sup>2</sup> ) | 7.3      | 6.8      |

**Tabla 5.4** Fuerzas de desprendimiento obtenidas en el ensayo Pull Off

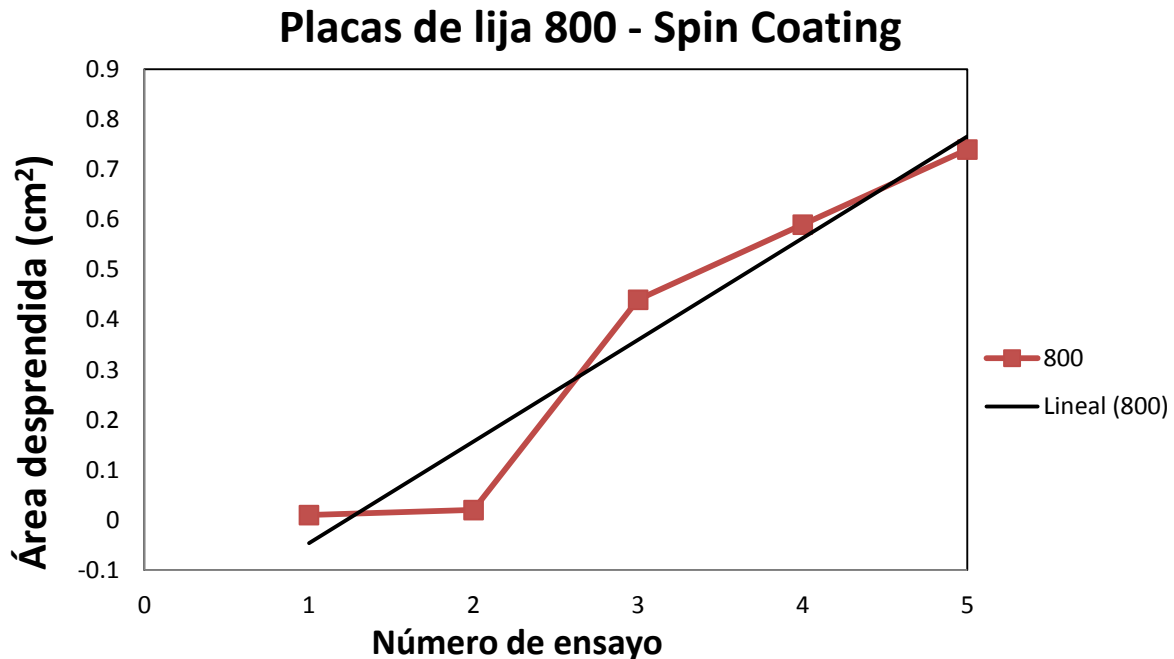
Se observa que en los esfuerzos obtenidos la variación es mínima; sin embargo, el área de desprendimiento fue menor en las placas de lija 220, corroborando con esto el comportamiento del recubrimiento en las pruebas de impedancia, mostrando un mejor valor de impedancia aquellas placas preparadas con lija 220 que las de lija 800, dejando en claro que los casos de lijado con grano 800, ofrecían menor adherencia y menor eficiencia en el espesor del recubrimiento.

### Placas de lija 220 - Spin Coating



**Fig. 5.4a** Comparativa del área desprendida en las placas de lijado 220

En la **Fig. 5.4a** se observa el comportamiento de todas las placas 220 con respecto al área de desprendimiento resultante en los ensayos de pull off. Se puede apreciar que las tres mediciones centrales se mantienen en la misma zona gracias a las cuales la línea de tendencia se mantiene en valores positivos y por completo dentro de las áreas obtenidas, esto indica cierta reproducibilidad, resaltando que el ensayo de pull off no es un ensayo preciso, mostrando únicamente los valores aproximados por los cuales ronda la fuerza de adhesión.



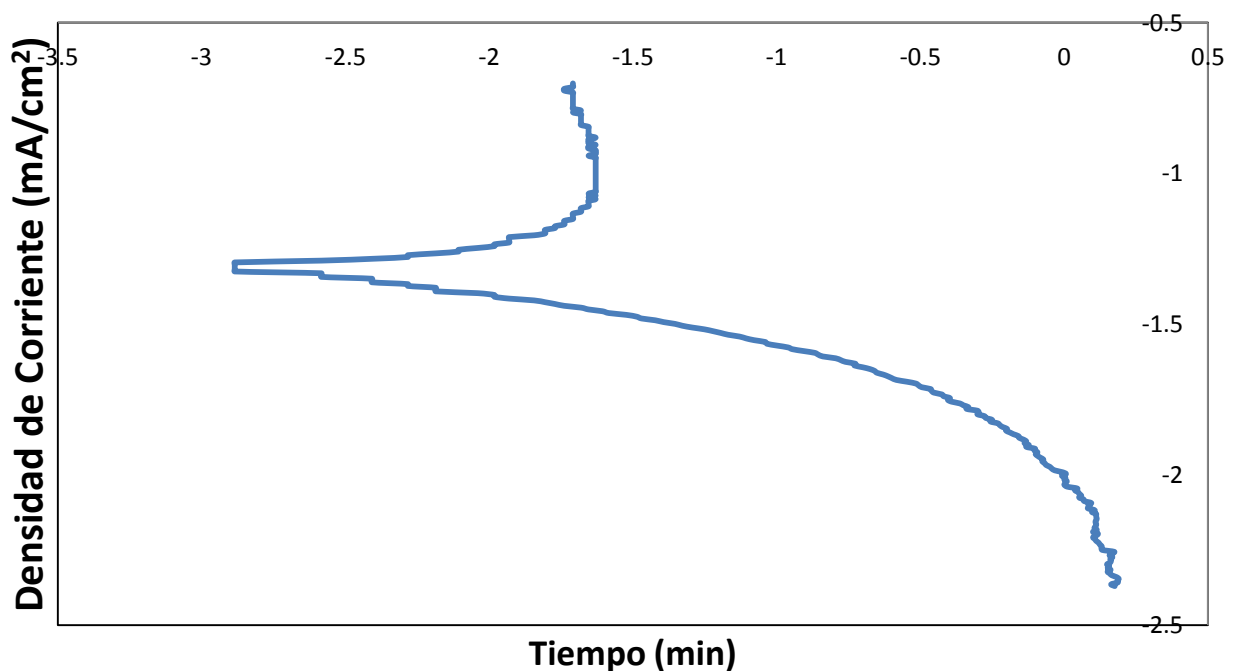
**Fig. 5.4b** Comparativa del área desprendida en las placas de lijado 800

En la **Fig. 5.4b** se puede ver que las áreas desprendidas tuvieron un comportamiento errático con respecto a las medidas obtenidas en las placas 220. Por igual se registró un incremento de área desprendida en estas placas, logrando con eso que la fuerza de adhesión ejercida en esa área fuera menor. Tomando en consideración que el esfuerzo de adherencia se toma como un promedio de todos los resultados, descartando el valor más grande y el más pequeño, se obtiene finalmente que éste es más grande para el sistema de spin-coating lija 220 con una menor área desprendida.

## 5.5 Resultados del proceso de delaminación catódica.

Con el objetivo de determinar de manera indirecta la resistencia de los recubrimientos en función de los tipos de acabado al aplicar un voltaje constante, se realizó el ensayo de delaminación catódica que consiste precisamente en mantener por tiempo indefinido el voltaje de delaminación hasta que el recubrimiento se desprenda y se refleje un cambio importante en la densidad de corriente. Para este efecto se realizó primero una curva de polarización a partir de la cual se determinó el comienzo de la densidad de corriente límite que indica las condiciones extremas de reducción catódica que afectan la integridad del recubrimiento. La **Figura 5.5** muestra el resultado de esta curva de polarización para el sistema de lijado 220.

### Curva de Polarización en placa 220



**Fig 5.5** Curva de polarización en placa 220 a -2.5 V

Como se puede apreciar en el resultado anterior, la curva presenta cinco grandes regiones. En la zona anódica se observa que la polarización a partir del potencial de corrosión, es constante en varias centenas de milivolts lo que indica oxidación del sustrato. Esta oxidación se puede llevar a cabo debido a que el recubrimiento al ser poroso permite el paso y contacto directo entre el electrolito y el sustrato. Posteriormente, se aprecia una segunda zona de resistencia atribuida al proceso de oxidación del aluminio. Finalmente se presenta el proceso denominado *transpasivación* que indica la ruptura de la capa formada en el proceso anterior.

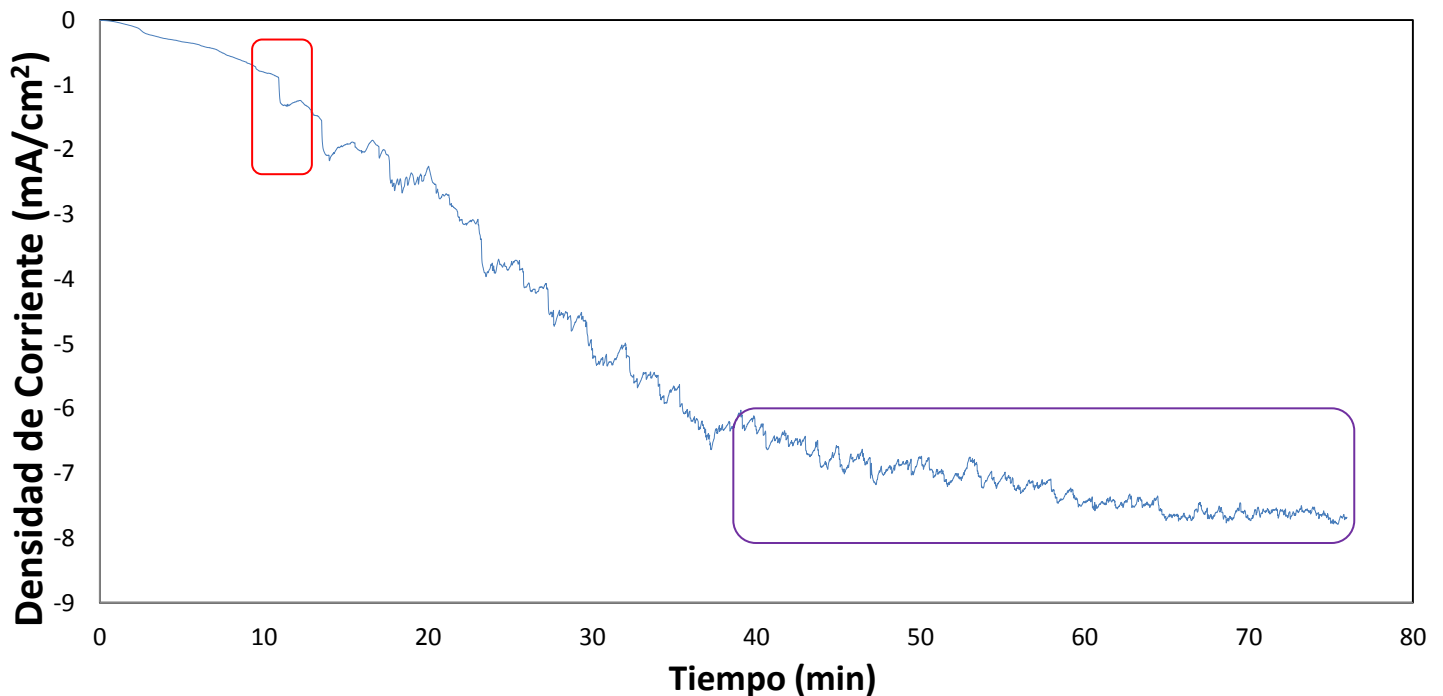
Por otro lado, la región catódica presenta dos zonas claramente diferenciadas. A partir del potencial de corrosión se aprecia una reducción constante (zona de activación) que indica la



reducción del agua. Sin embargo, a medida que el potencial se vuelve más negativo (más catódico) el proceso de reducción aumenta y por la disminución del  $H^+$  a la intercara del metal (doble capa electroquímica) se presenta lo que se denomina *corriente límite*. Esta corriente límite indica el comienzo de una reducción más intensa que afecta directamente al recubrimiento. Por ello, este potencial es el requerido para poder aplicar el ensayo de delaminación catódica que está en torno a  $-2\text{ V}$  (vs. Electrodo de platino).

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los diferentes tipos de acabado analizados con anterioridad.

### Delaminación en placa 220 \_muestra 1

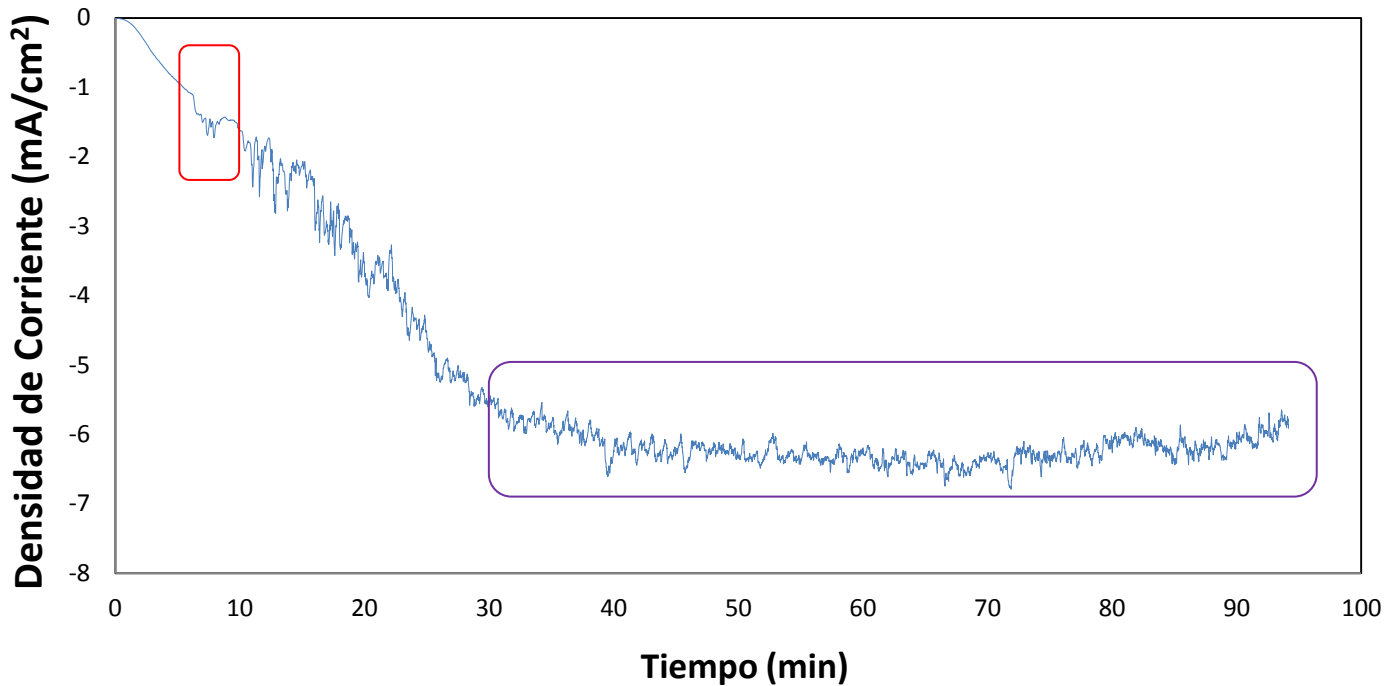


**Fig 5.5a** Delaminación catódica en la primera placa: 220 a  $-2\text{ V}$

En la gráfica anterior se observa que la corriente empieza a oscilar constantemente a partir de los 10 minutos de ensayo. A partir de este momento, la corriente al variar todo el tiempo proviene directamente del sustrato metálico, lo que indica que el recubrimiento ha empezado a degradarse. Sin embargo, las variaciones de corriente se vuelven constantes en torno a los 40 minutos de ensayo, lo que indica que el recubrimiento se deteriora por completo hasta este momento.



## Delaminación en placa 220 \_muestra 2



**Fig. 5.5b** Delaminación en la segunda placa 220 a -2 V

Con el propósito de tener confiabilidad en los resultados, se realizó por segunda vez el ensayo a la misma placa. Se puede observar en la Fig. 5.5b que el tiempo en el cual se presenta la oscilación de la corriente es en torno a los 8 minutos de ensayo, lo que coincide en tiempos con lo obtenido por el primer ensayo. La degradación total del recubrimiento se presentó a los 30 minutos.

Posteriormente, se realizó el mismo ensayo a la placa con acabado 800. La primera muestra (Fig. 5.5c) muestra que el recubrimiento empieza a fallar a partir de los 10 minutos de ensayo, pero la falla es total a partir de los 40 minutos de ensayo. La segunda muestra (Fig. 5.5d) que a partir de los 15 minutos la salida de corriente empieza a volverse más catódica, lo que indica que a partir de este momento, el recubrimiento se deteriora considerablemente y lo es total después de 20 minutos de ensayo.

Con base en lo anterior, la placa con acabado 220 muestra mejor grado de reproducibilidad ya que los tiempos de degradación total son similares entre sí, en cambio, la placa con acabado 800 presenta mayor desviación entre un ensayo y otro, con lo cual se tiene un sistema con menores propiedades de protección.

### Delaminación en placa 800 \_muestra 1

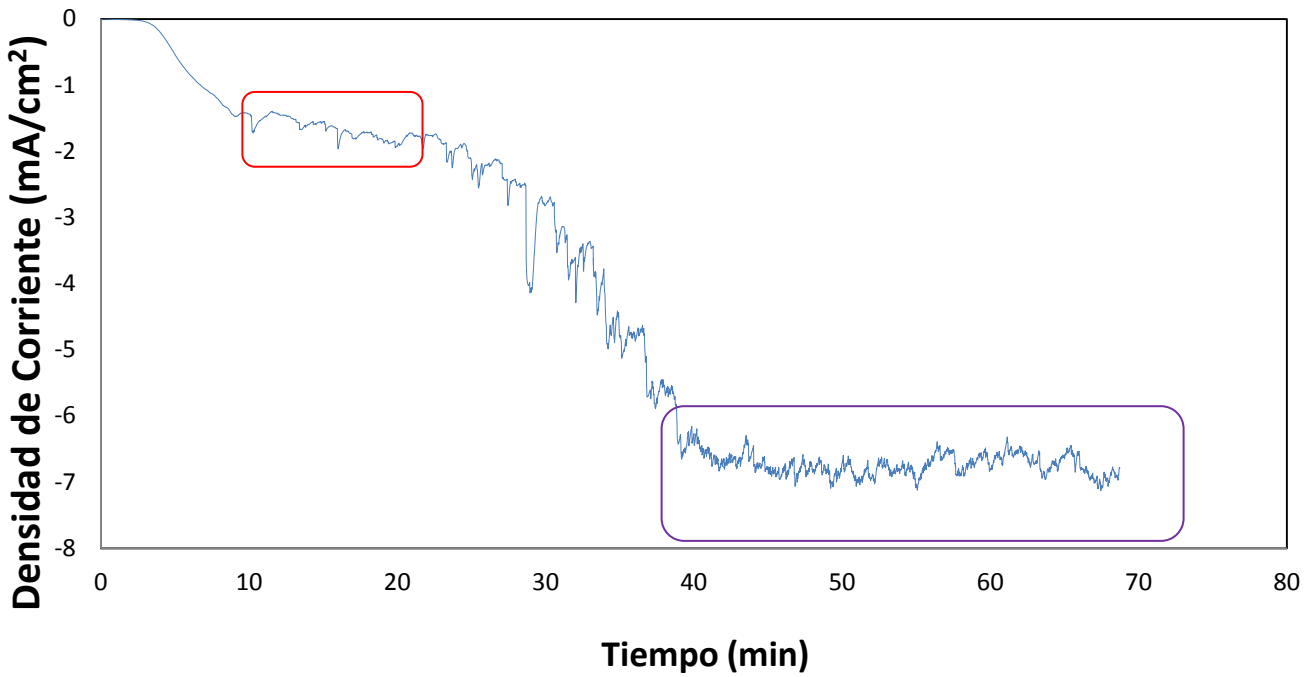


Fig. 5.5c Delaminacion en la primera placa 800 a -2 V

### Delaminación en placa 800 \_muestra 2

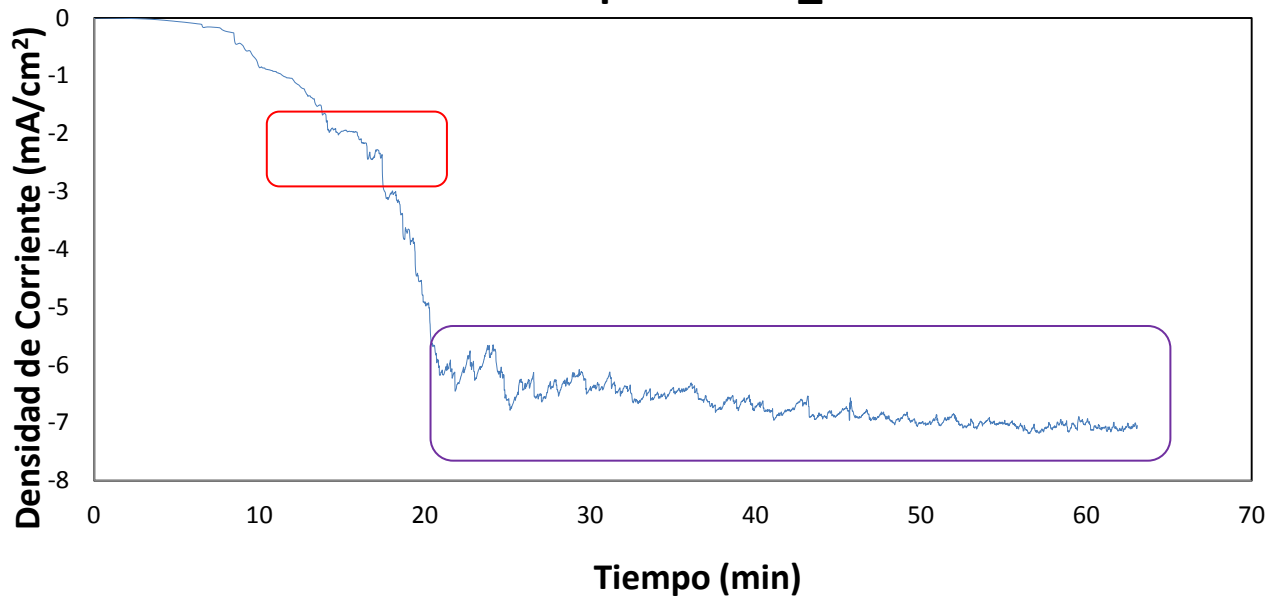


Fig. 5.5d Delaminacion en la segunda placa 800 a -2 V



---

### ***Conclusión final.***

1. Con base en los resultados mostrados en el presente trabajo, se determinó que la mejor técnica de deposición de recubrimiento la brindó la técnica de Spin Coating en un tiempo de 28 segundos de exposición al centrifugado, dando el mejor acabado final y el espesor más uniforme y de mayor dimensión del recubrimiento.
2. En las pruebas de impedancia para este sistema los resultados mostraron ser los comportamientos más estables, dando un mayor tiempo de exposición al NaCl 0.1M.
3. De las dos placas (lija 220 y lija 800) la que ofreció el mejor resultado en los ensayos Pull Off fueron las muestras de lija 220, permitiendo un mejor anclaje del recubrimiento al sustrato logrando con esto una menor área de desprendimiento y una mayor fuerza de adherencia del recubrimiento al metal. Esto confirmó los resultados obtenidos en las pruebas de impedancia ya que aunque no se obtuvo un valor de impedancia más alto entre las dos placas, si se logró obtener un comportamiento estable del recubrimiento Sol-gel en la solución de NaCl 0.1M. Lo anterior deja en claro que hubo una disminución de elementos de anclaje al ir afinando el lijado de preparación. Aunque la tendencia mostró un aumento en las áreas desprendidas, estas se mantuvieron por debajo de las obtenidas de las muestras de lija 800, lo cual indica una mejor adhesión.
4. El ensayo de delaminación catódica confirma que las placas con acabado de lija 220 presentan más reproductividad en los tiempos de delaminación total, siendo éstos mayores que los obtenidos por las muestra de acabado de lija 800.
5. Este tipo de estudio revela la importancia de los factores que intervienen en las técnicas de deposición en la obtención de películas delgadas de recubrimientos sol-gel. Todas las técnicas de deposición presentan defectos y limitaciones, por ello la relevancia de estudiar la mejor combinación de parámetros de cada técnica para obtener las mejores propiedades de resistencia de recubrimiento.



## Bibliografía

Arias Córdoba, C., Calvo Henao, E., & Ochoa Jaramillo, J. I. (Septiembre 2007.). Diseño y construcción de una cámara de niebla salina. *Scientia et Technica*, Año XIII, No 36.

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (s.f.). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.

Chiola, V., Ritsko, J. E., & C.D., V. (Jan-1971). *Process for producing low-bulk density silica*. USA: US Patent No. 3 556 725.

Consorcio Comex S.A. de C.V. (2012). Sistemas Anticorrosivos. *Soluciones Profesionales* , 6-9.

Cottis, R., & Turgoose, S. (1999). *Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy*. USA: NACE.

De Vega Vega, J. M. (2011). *Mecanismos de protección anticorrosiva del aluminio mediante recubrimientos de pintura formulados con pigmentos de intercambio iónico*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas.

Duffó, G. S. (2010). Una mirada a la degradación de los materiales. *Hojitas de conocimiento*.

Duhua Wang, G., & Bierwagen, P. *Sol-Gel coatings on metals for corrosion protection*. ND USA: Department of Coatings and Polimeryc Materials, North Dakota State University.

Fuentes Aguilar, L., & Soto Mora, C. (1993). La industria del Aluminio en el Tratado de Libre Comercio. *Problemas del desarrollo: Revista Latinoamericana de economía* . , 74-79.

Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (Rev Diagn Biol v.51 n.1 Madrid ene.-mar. 2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico* .

Greenen, F. (1991). Characterization of Organics Coatings with Impedance Measurements. *Pasmans Offsetdrukkerij B.V. s- Gravenhage*.

Hellstrom, S. (2007). *Basic Model of Spin Coating*. Stanford University.

Leal, D., García, L., Moronta, D., & Mantilla, J. (2011). *Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el Método de Inmersión*. Caracas: Rev. Fac. Ing. Uiversidad Central de Venezuela v.26 n.1.

Lopez-Salinas, E., & Pedraza Archila, F. (2004). Hidrotalcitas: precursores de materiales adsorbentes de SOx. *Instituto Mexicano del Petroleo* .

Meas, Y. *Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión*. Querétaro: CIDETEQ, FQuim, UNAM.



---

Nagasaki Zarazúa, K. (2012). *Síntesis y caracterización de recubrimientos sol-gel aplicados en aleaciones ferrosas*. México: Tesis U.N.A.M.

Oh, J.-M., Hwang, S.-H., & Choy, J.-H. (2002). *Solid State Ionics*.

Phillips, J. S., Strozak, V. S., & Wistrom, C. (2001). *Química, Conceptos y aplicaciones*. México: Mc Graw-Hill.

Roncero Peña, B. (2011). *Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102*. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena.

Rublo, F., Rubio, J., & Oteo, J. (s.f.). A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels.

Skoog, D. A., Crouch, S. R., & Holler, F. J. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. México: Cengage Learning Editores, Sexta Edición.

Voevodin, N., Grebasch, N., Soto, W., Arnold, F., & Donley, D. (2001). *Surface Coating Technology*. USA.

Wang, J., Kalinichev, A. G., Kirkpatrick, R. J., & Hou, X. (s.f.). Molecular modeling of the structure and Energetics of Hydrotalcite.

Wright, J. D., Sommerdijk, & Nico, A. J. (s.f.). *Sol-Gel materials: chemistry and applications*. .

Zheludkevich, M. (2005). Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pretreatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. *Elsevier* .

Apéndice I

### Dip Coating a 240 horas de exposición

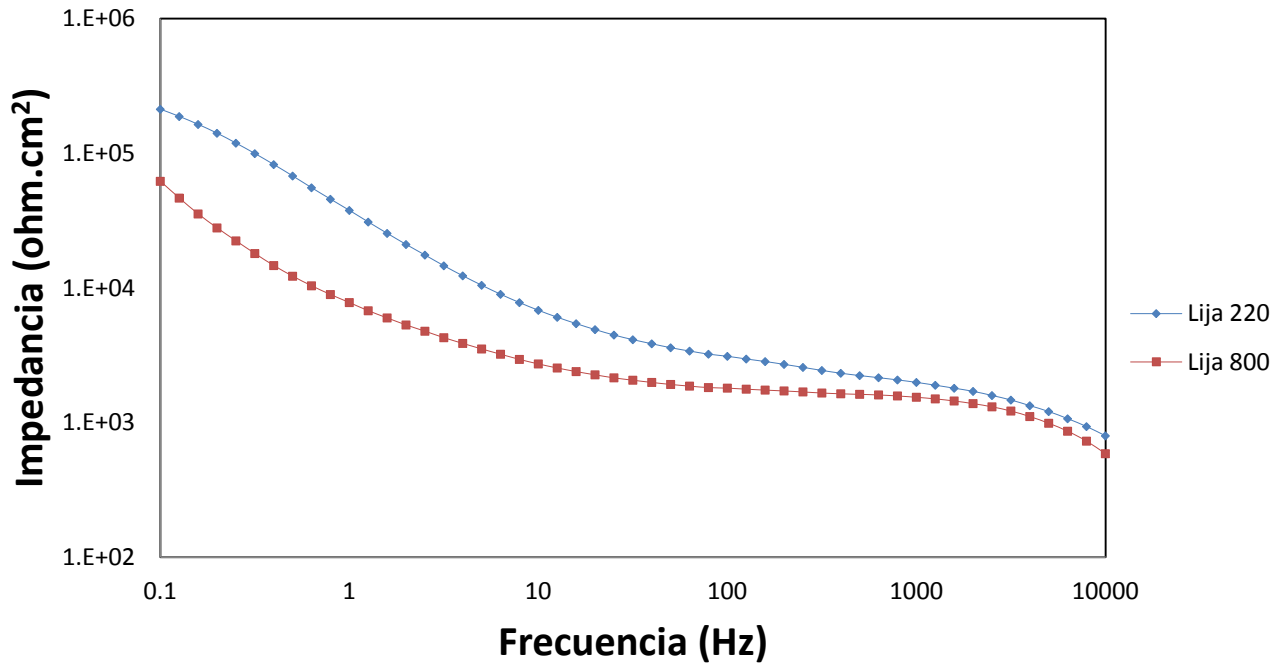


Fig. 1 a Comparativa del comportamiento del Sol-Gel en ambos tipos de lijado de la técnica Dip Coating a 240 horas de exposición en NaCl 0.1 M

### Spin Coating a 240 horas de exposición

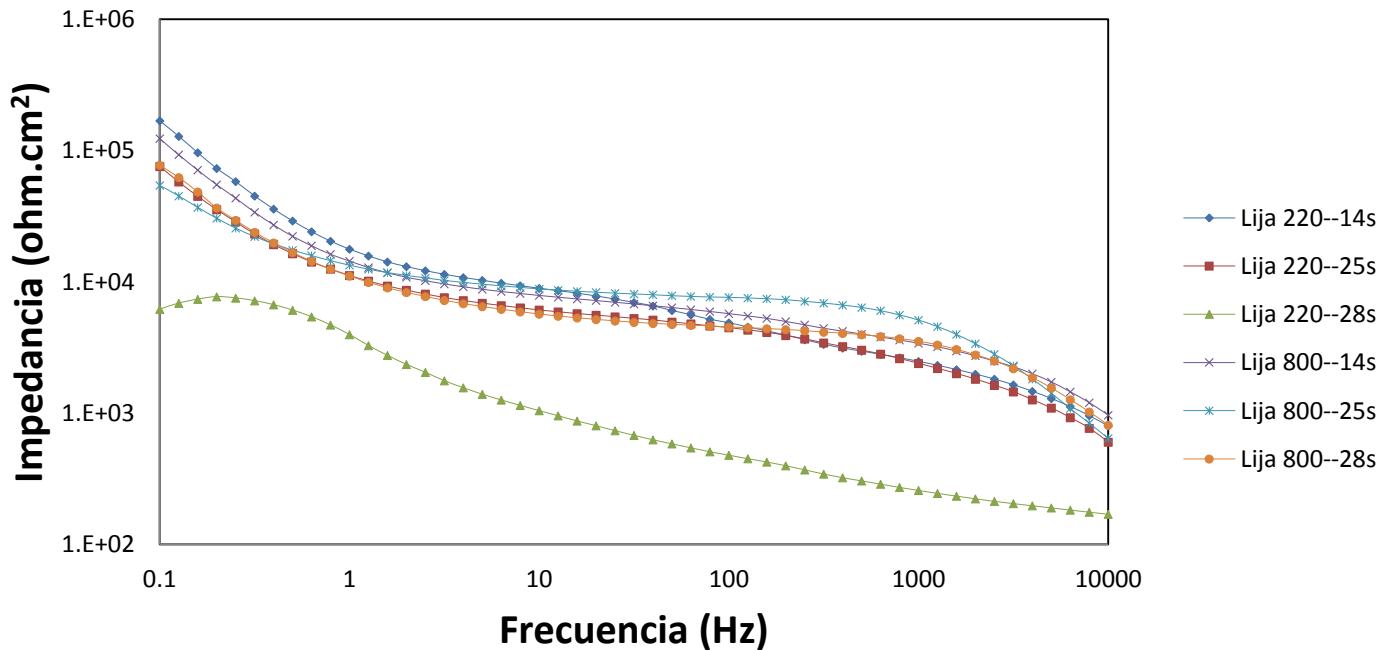
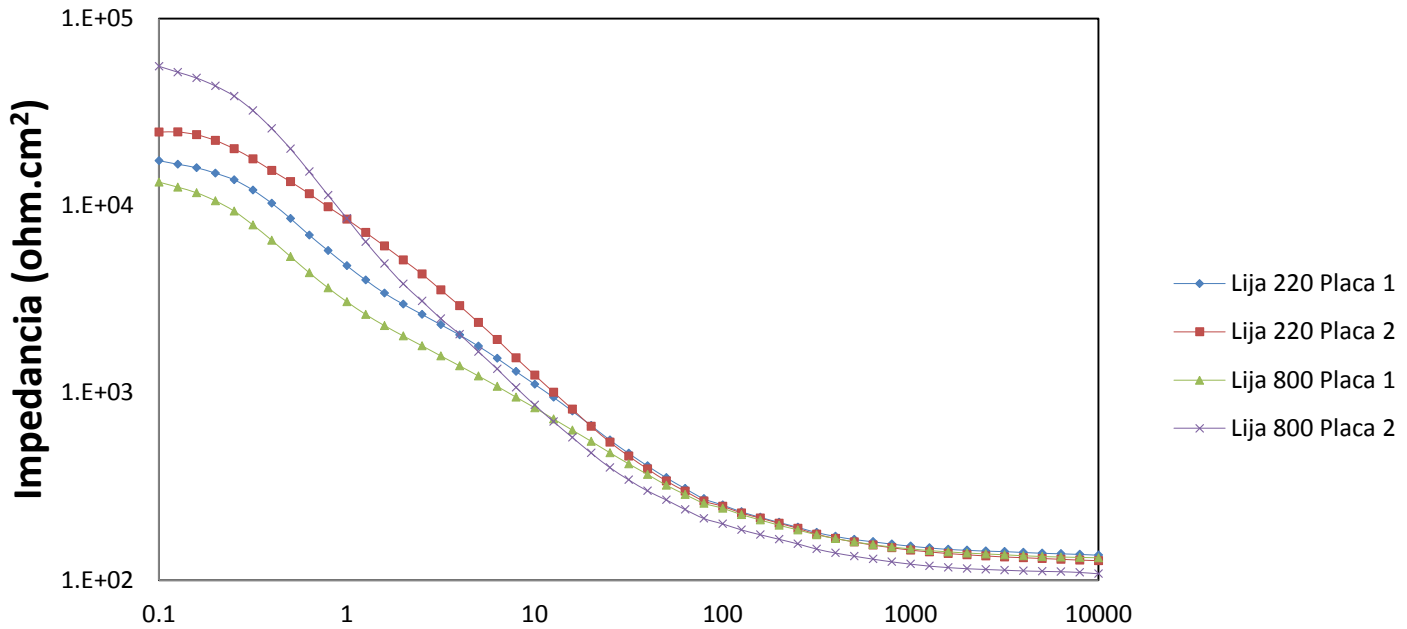


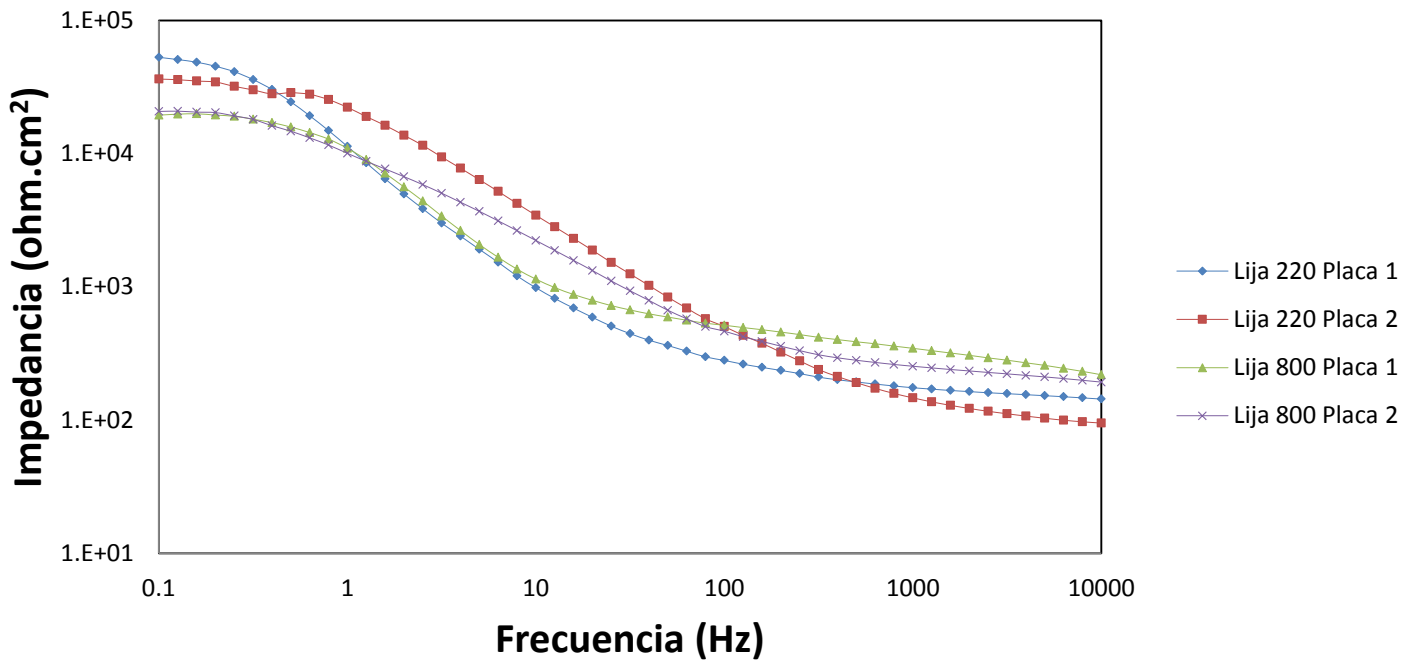
Fig. 1 b Comparativa del comportamiento del Sol-Gel en ambos tipos de lijado en los tiempos 14, 25 y 28 segundos de la técnica Spin Coating a 240 horas de exposición en NaCl 0.1M

## Aerógrafo a 240 horas de exposición



**Fig. 1 c** Comparativa del comportamiento del Sol-Gel en ambos tipos de lijado utilizando dos placas por técnica para garantizar la reproducibilidad de la técnica de Aerógrafo a 240 horas de exposición en NaCl 0.1 M

## Pincel a 240 horas de exposición



**Fig. 1 d** Comparativa del comportamiento del Sol-Gel en ambos tipos de lijado utilizando dos placas por técnica para garantizar la reproducibilidad de la técnica de Pincel a 240 horas de exposición en NaCl 0.1 M