

Evaluación anticorrosiva de tricapas cerámicas SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 sintetizadas por el método Sol-Gel

Anti-Corrosive Evaluation of the Ceramic Three-Layers SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , Synthetized by the Sol-Gel Method

Jorge Hernando Bautista Ruiz*
César Armando Ortiz Otálora**

Resumen

Se muestra la conformación de tricapas de recubrimientos cerámicos del sistema SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , sintetizadas por el método Sol-gel, utilizando como precursores $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ y $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, como solventes EtOH y agua, y como acomplejante 2,4 pentanodiona. Los recubrimientos cerámicos fueron depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 304 mediante la técnica de inmersión (dip-coating). Se estudió la influencia de los recubrimientos sobre el comportamiento anticorrosivo del sustrato en una solución de HCl al 3% mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas potenciodinámicas de polarización. Adicionalmente se realizó un estudio morfológico mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Se encontró que los valores de los parámetros electroquímicos cambian sustancialmente con la concentración de los precursores sumada a los efectos de la película sobre el sustrato.

Palabras clave: Corrosión, Sol-gel, Técnicas electroquímicas.

Abstract

It is shown the conformation of the ceramics SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 tri-layer's system, synthesized by means of the SOL-GEL method, using as precursors $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ and $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, as solvents EtOH and water, and as complexer 2,4 pentanedione. The coats were deposited on stainless steel substrates AISI/SAE 304 by the dip-coating technic. It was also studied the influence of the coverings on the anticorrosive behaviour of the substrate in a solution of HCl of 3% by means of the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarizations' curves. Additionally was done a morphologic study by means Atomic Force Microscopy (AFM), by which it was found that the values of the electrochemical parameters, change substantially with the concentration of the precursors, increasing the films effects on the substrate.

Key Words: Corrosion, Sol-Gel, Electrochemical techniques.

* Físico. Estudiante de Maestría Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Investigación en Superficies Electroquímica y Corrosión –GSEC–. jbautista@tunja.uptc.edu.co.

** Máster. Físico. Docente Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Investigación en Superficies Electroquímica y Corrosión –GSEC–. cesaroti@tunja.uptc.edu.co

1. Introducción

La principal característica de los aceros inoxidable es su elevada resistencia a la corrosión [1], pero cuando están en presencia de Cl⁻ y Br⁻ sufren de corrosión por picadura [2]. El procedimiento Sol-gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta gran interés en la actualidad [3, 4]; mediante él es posible obtener recubrimientos cerámicos que actúen como barrera anticorrosiva [5, 6]. Investigaciones precedentes indican que el método Sol-gel ha permitido aplicar sistemas binarios (SiO₂-TiO₂ y SiO₂-ZrO₂) sobre sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 304 y ha permitido disminuir el ataque de agentes corrosivos [7]. Este trabajo pretende evaluar las características anticorrosivas de

los recubrimientos cerámicos, a nivel de tricapas, mediante la conformación de un sistema ternario SiO₂-TiO₂-ZrO₂ [8].

2. Desarrollo experimental

El sistema SiO₂-TiO₂-ZrO₂ se depositó sobre chapas de acero inoxidable AISI/SAE 304 de 3,5 cm x 2,5 cm x 0,32 cm, pulidas a brillo metalográfico, desengrasadas a ultrasonido con acetona y secadas con aire caliente. Se conformaron las películas utilizando una velocidad de extracción de V= 3,67 cm/min, previa conformación del sol estable. Para la conformación de los soles estables se utilizaron diferentes concentraciones molares de los precursores, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración molar de los precursores de Si/Ti/Zr

Concentración del Sol	Concentración Molar de Si	Concentración Molar de Zr	Concentración Molar de Ti
Si/Ti/Zr: 10/70/20	0,1	0,7	0,2
Si/Ti/Zr: 10/20/70	0,1	0,2	0,7

Una vez dispuesto el sol sobre las probetas de acero, la sinterización de las películas se realizó a una rata de calentamiento de 2 °C/min y en un rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 400 °C, para monocapas; de temperatura ambiente hasta 250 °C, para bicapas, y para tricapas desde temperatura ambiente hasta 100 °C.

Para realizar la caracterización morfológica de los recubrimientos se utilizó un equipo Nanoscope IIIA-Digital Instruments. Para las evaluaciones electroquímicas (EIS y Curvas potenciodinámicas), un equipo Gamry Instruments PC-4, utilizando una celda de (Ag/AgCl, Platino) y solución de trabajo HCl al 3%, a frecuencias entre 10⁵ a 10⁻¹ Hz con voltajes de 10 mV en un área de exposición de 0,2 cm². Los diagramas de Tafel se obtuvieron en un rango de potencial de - 0,2 V a 0,2V con un barrido de 0,5 mV/s.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra las micrografías de AFM. En esta figura se observa la morfología de las dos concentraciones sintetizadas y depositadas sobre el sustrato de acero 304. En las figuras 1(a) y 1(b) se observa que la variación en la concentración del precursor de titanio influye de manera significativa en el tamaño de grano de la película cerámica. Para complementar la información que da a conocer la gráfica 1, en la figura 2 se muestran los perfiles del tamaño de grano de las películas depositadas sobre el sustrato.

Comparando las figuras 1 y 2 se puede afirmar que el tamaño de grano determina el sellado de la película. Lo anterior se debe a que granos pequeños se pueden acomodar más uniformemente sobre la superficie del sustrato que granos de tamaño grande. Una adecuada compactación de los granos impide el surgimiento de poros que puedan presentarse durante el proceso de sinterizado y que no permiten un óptimo sellado de la superficie.

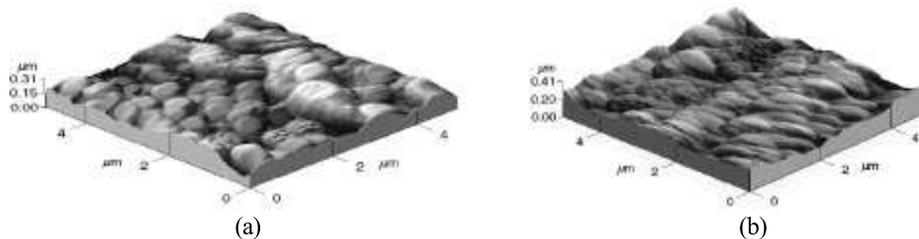


Figura 1. Imágenes de AFM para tricapas con concentraciones: (a) Si/Ti/Zr: 10/20/70, (b) Si/Ti/Zr: 10/70/20

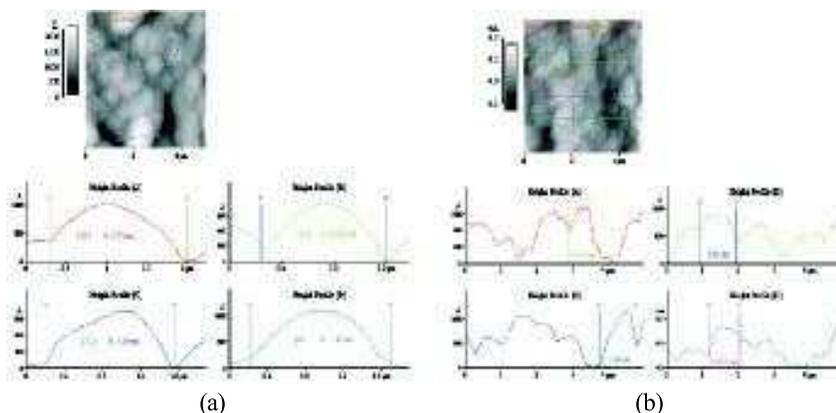


Figura 2. Perfiles de tamaño de grano: (a) Si/Ti/Zr: 10/20/70, (b) Si/Ti/Zr: 10/70/20

En las figuras 2(a) y 2(b) se muestra el procedimiento efectuado para determinar el tamaño de grado de las micrografías de la figura 1. Se toman cuatro granos al azar, observados frontalmente, de las micrografías obtenidas por AFM. Las curvas presentadas en la parte

inferior muestran la altura de cada uno de los granos seleccionados en la micrografía y de cuyas mediciones se obtiene, en promedio, el tamaño de grano de la película. Los valores de tamaño de grano para las películas en estudio se registran en la tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de grano de los recubrimientos Si/Ti/Zr.

Composición del Recubrimiento Si/Ti/Zr	Tamaño de Grano Promedio de la Capa
10/20/70	0.912 mm
10/70/20	1.38 mm

En la figura 3 se observan los espectros de impedancia compleja. El espectro de la figura 3 (a) es el correspondiente al sustrato de acero inoxidable AISI 304, al cual se le ha realizado un tratamiento térmico a 400 °C con el objetivo de observar el comportamiento del metal sin recubrimiento. Las

figuras 3(b) y 3(c) muestran los diagramas de impedancia para las concentraciones Si/Ti/Zr: 10/20/70, y Si/Ti/Zr: 10/70/20, respectivamente; la figura 3(b) muestra una doble capa debido a los dos arcos capacitivos presentes a frecuencias de 630 Hz y 6,33 Hz, esto indica que el recubrimiento es bastante

poroso, ya que se detectan reacciones de intercambio iónico entre la película y el sustrato de acero inoxidable; la figura 3(c) presenta un arco capacitivo

a frecuencia de 10 Hz; se observa que el sellado de esta película es mejor que para el caso de las películas obtenidas de la concentración Si/Ti/Zr: 10/20/70.

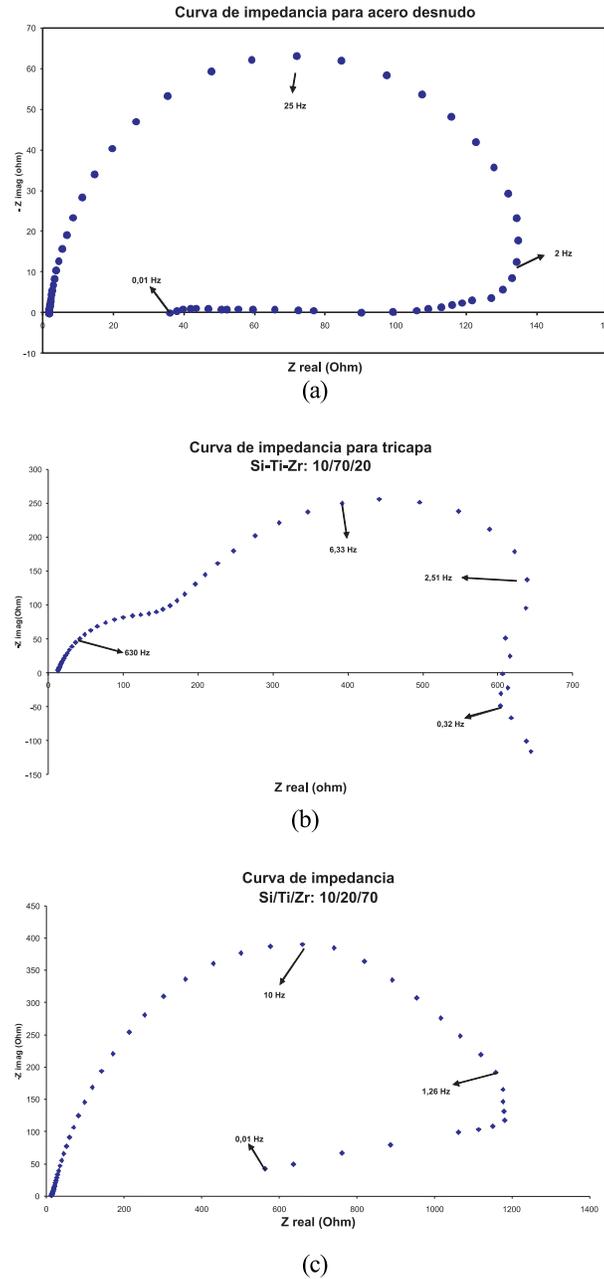


Figura 3. Diagramas de impedancia para: (a) Acero AISI/SAE 304, (b) Si/Ti/Zr: 10/20/70, (c) Si/Ti/Zr: 10/70/20.

La figura 4 muestra los diagramas de Tafel para el sustrato de acero 304, en donde las corrientes de corrosión varían según la concentración de la película aplicada al sustrato. Es así como para el sustrato se registra el más alto valor de corriente de corrosión. Esto se relaciona con un alto valor de velocidad de corrosión, debido al gran intercambio iónico entre la superficie del acero 304 y la solución de trabajo. Para las películas obtenidas de la concentración Si/Ti/Zr: 10/20/70 se observa una disminución apreciable de la corriente de corrosión y una tendencia del potencial de corrosión hacia valores positivos, con respecto a los valores obtenidos para el sustrato. En las películas de la concentración Si/Ti/Zr: 10/20/70, la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión tienen los más bajos valores en comparación con las películas de la concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20 y el sustrato

de acero 304. Los valores de corriente de corrosión y velocidad de corrosión para las películas estudiadas y el sustrato se registran en la tabla 3. También se observa que dependiendo de la cantidad de la concentración del precursor del titanio, se mejora el desempeño anticorrosivo de las películas cerámicas, como se registra en la tabla 3. Al comparar los comportamientos de la figura 4 se observa que a medida que se hace más positivo el potencial de corrosión, el desempeño anticorrosivo de la película aumenta. Esto se corrobora con los valores de velocidad de corrosión, que son menores para el potencial más positivo. La tabla 3 consolida la información referente a la corriente de corrosión I_{corr} , al potencial de corrosión E_{corr} y la velocidad de corrosión S_{corr} , para las películas depositadas y el sustrato.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para el sustrato y los recubrimientos cerámicos.

Concentración	I_{corr} (μA)	E_{corr} (mV)	S_{corr} (mpy)
AISI/SAE 304	57,6	-278,0	132,6
Si/Ti/Zr: 10/20/70	8,00	-35,50	18,43
Si/Ti/Zr: 10/70/20	1,050	-179,0	3,730

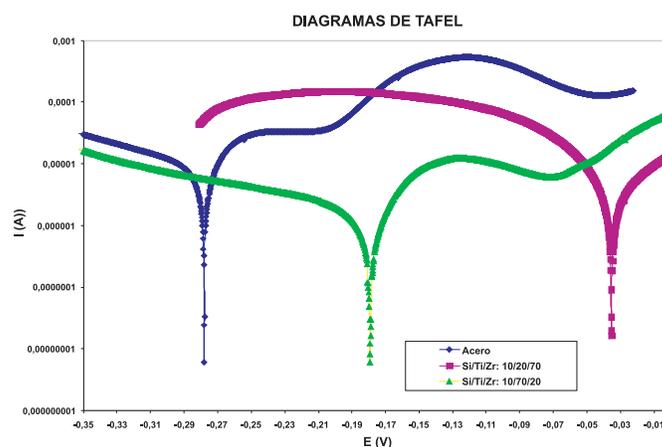


Figura 4. Diagramas de Tafel para acero AISI/SAE 304 y las películas en sus diferentes concentraciones.

4. Conclusiones

Al aumentar la cantidad del precursor $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ en la preparación del sol estable, se observa que el sellado de la película aumenta considerablemente. Esto se debe a que el tamaño de grano de las películas disminuye y permite obtener películas más densas con muy baja densidad de poros. En consecuencia, la concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20 muestra los mejores resultados en cuanto a la efectividad anticorrosiva, comparándolos con los resultados del sustrato AISI 304 y las películas de la concentración Si/Ti/Zr: 10/20/70.

Referencias

- [1] Y. Castro, *Recubrimientos protectores por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*, Instituto de Cerámica y Vidrio. 6(2003).
- [2] M. P. Ryan, D. E. Williams, R. Chater, B. Hutton, D. McPhail, "Why stainless steel corrodes". *Nature*, 415: 770-774 (2002).
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. 1990.
- [4] L. L. Hech, D. R. Ulrich (eds.), *Science of Ceramic Chemical Processing*, John Wiley & Sons, Inc. 1986.
- [5] L. Klein (ed.), *Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and speciality shapes*. Noyes Publications, Park Ridge, N. Y. 1988.
- [6] W. C. LaCourse, S. Kim., en *Science of Ceramic Chemical Processing*, editors L. L. Hench, D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc, 304–310 (1986).
- [7] C. Ortiz, J. H. Bautista, E. Vera. *Caracterización de películas cerámicas $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ producidas por el método sol-gel, sobre sustratos de acero inoxidable, como protectoras contra la corrosión*. VIII IBEROMET. Quito, Ecuador, 2004.
- [8] J. Bautista. "Producción y caracterización de películas cerámicas SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 sintetizadas por el método Sol-gel para aplicaciones anticorrosivas". Tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2006.

Fecha de recepción: 23 de octubre de 2006

Fecha de aprobación: 25 de abril de 2007