

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES
CM 5300 PROYECTO FINAL DE GRADUACION



PROFESOR GUIA:
Dr. ERNESTO FIDEL MONTERO ZELEDON

LECTORES:
Dr. DIONISIO GUTIERREZ FALLAS
Dr. JUAN FERNANDO ALVAREZ C.

*PRODUCCION DE RECUBRIMIENTOS VITREOS POR EL
METODO SOL-GEL*

JONATHAN PEREZ LARGAESPADA, 200229739

JUNIO 19 DE 2007

CONSTANCIA DE DEFENSA PÚBLICA DEL PROYECTO DE GRADUACIÓN.

Proyecto de graduación a cargo del estudiante Jonathan Pérez Largaespada, defendido públicamente ante el tribunal examinador integrado por los profesores: Ernesto Montero Zeledón, Dionisio Gutiérrez Fallas y Juan Álvarez. Como requisito para optar al grado de Licenciado en Ingeniería en Materiales, con énfasis en: Procesos Industriales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

La orientación y supervisión del trabajo desarrollado por el estudiante, estuvo a cargo del profesor asesor: Ernesto Montero Zeledón.

Profesor evaluador

Profesor evaluador

Profesor Asesor

Estudiante

Cartago, diecinueve de junio de 2007

AGRADECIMIENTOS

Extiendo un sincero agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma colaboraron en la realización de mi Proyecto Final de Graduación.

Un agradecimiento especial a los profesores que supervisaron este Proyecto por su ayuda incondicional a favor del desarrollo de la investigación, a la Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales por la oportunidad de utilizar sus Laboratorios durante el desarrollo de esta investigación, así como a los técnicos e investigadores de la Escuela de Química y del Laboratorio de Mecánica de la Escuela de Física de la UCR.

DEDICATORIA

**A mi amada madre por
todos sus sacrificios y
su amor incomparable.**

*“Cuando tratamos
generalidades no tenemos éxito.*

*Cuanto tratamos cosas
específicas, raramente
fracasamos.*

*Cuando el desempeño se mide
aumentan los resultados.*

*Cuando el desempeño se mide
y se informa, el índice del
progreso es acelerado”*

Thomas S. Monson

RESUMEN

Este trabajo presenta resultados de la preparación de películas delgadas de matriz de sílice obtenidas por el método Sol-Gel, con una relación molar de etanol-TEOS de 8:1.

El sol es aplicado a sustratos de vidrio, acero A36 y Acero inoxidable 304, por medio de dos diferentes técnicas de deposición: inmersión-extracción y centrifugado, después de lo cual se les aplica un tratamiento térmico para densificar el recubrimiento.

La medición de espesores se realizó por técnicas ópticas de reflectancia y microscopía electrónica.

A los sustratos se les realizaron pruebas electroquímicas y de microdureza para ver la calidad del recubrimiento sobre el sustrato, luego de lo cual se encuentra que sus mejores condiciones se logran al depositarlo en sustratos de acero inoxidable 304

ÍNDICE GENERAL

Contenidos	Página
RESUMEN	V
ÍNDICE GENERAL	VI
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	VII
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	1
A. Objetivos	2
1. Objetivos generales	2
2. Objetivos específicos	2
B. Alcance	3
Capítulo II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
A. Proceso	4
1. Principios Físico-Químicos	4
2. Efectos del pH en la formación de Gel.	7
3. Efectos de las relaciones molares	8
4. Ventajas del método Sol-Gel	8
5. Aplicaciones	9
B. Recubrimientos	9
1. Técnicas de aplicación	9
a. Inmersión-extracción	10
b. Centrifugado	11
c. Pulverizado	12
2. Transición de Gel a vidrio	12
a. secado	12
b. tratamientos térmicos	12
Capítulo III. MÉTODOS EXPERIMENTALES	14
A. Sustratos y su preparación	14
B. Deposición	15
1. Inmersión-extracción	15
a. Diseño y elaboración del mecanismo	15
b. Forma de uso	16
2. Centrifugado	17

Contenidos	Página
a. Descripción del equipo	17
b. Forma de uso	17
3. Tratamiento térmico	18
a. Descripción del equipo	18
b. Forma de uso	18
4. Medición de espesores	18
a. Descripción del equipo	18
b. Forma de uso	19
5. Pruebas electroquímicas	20
a. Descripción del equipo	20
b. Forma de uso	20
6. Pruebas de microdureza	21
a. Descripción del equipo	21
b. Forma de uso	21
Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
A. Desarrollo del equipo para técnica de inmersión- extracción	23
1. Mecanismo	23
2. Control de velocidad	23
a. Motor 1	23
b. Motor 2	24
B. Producción de Recubrimientos	25
1. Preparación del Sol	25
2. Pruebas de deposición	27
a. Por la técnica de inmersión	27
b. Por la técnica de centrifugado	29
3. Tratamiento Térmico posterior	31
C. Resultados de medida de espesores	32
D. Resultados de pruebas electroquímicas	34
E. Resultados de pruebas de microdureza	38
Capítulo V. CONCLUSIONES	40
Capítulo VI. REFERENCIAS	41

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Contenidos	Página
Capítulo II	
Figura 2.1: Representación esquemática del método sol-gel	7
Tabla 2.1: Ejemplos de aplicaciones de los materiales obtenidos por el método Sol-Gel	9
Figura 2.2: Representación esquemática de los pasos en la técnica de inmersión-extracción.	10
Figura 2.3: Ilustración de la técnica de centrifugado.	11
Figura 2.4: Evolución del sol depositado en forma de película	13
Capítulo III	
Tabla 3.1: Composición química del acero A36	14
Tabla 3.2: Composición química del acero inoxidable 304	14
Figura 3.1: Mecanismo para la técnica inmersión-extracción con Motor 1	16
Figura 3.2: Mecanismo para inmersión-extracción con Motor 2	16
Figura 3.3: Equipo utilizado en las pruebas de la técnica de centrifugado	17
Figura 3.4: Horno utilizado en los tratamientos térmicos de los recubrimientos	18
Figura 3.5: Equipo utilizado en la medición de espesores por medio de reflectancia	19
Figura 3.6: Forma en que la luz incide sobre una película de recubrimiento	19
Figura 3.7: Potenciostato utilizado para las pruebas electroquímicas	20
Figura 3.8. Celda electroquímica	21
Figura 3.8. Microdurómetro utilizado en las pruebas	22

Contenidos	Página
Capítulo IV	
Figura 4.1. Variación de la velocidad en el Motor 1 respecto al voltaje suministrado	24
Figura 4.2: Variación de la velocidad en el Motor 2 respecto al voltaje	24
Tabla 4.1: Razones Molares de los reactivos a utilizar	25
Tabla 4.2: Cantidades de cada reactivo según proporción molar.	25
Tabla 4.3: Diferentes velocidades utilizadas en la técnica de inmersión-extracción	27
Figura 4.3: Sustratos metálicos con recubrimiento vítreo depositado.	28
Tabla 4.4: Pruebas realizadas por la técnica de centrifugado	29
Figura 4.4: Sustratos metálicos después de tratamiento térmico: A-acero A36, B-acero inoxidable 304. Ampliación a 200x.	32
Figura 4.5: Espectros de reflectancia para cálculo de espesores	33
Figura 4.6: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero A36 sin recubrimiento (agua).	34
Figura 4.7: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero A36 con recubrimiento (agua)	35
Figura 4.8: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero inoxidable 304 sin recubrimiento (H ₂ SO ₄)	35
Figura 4.9: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero inoxidable 304 con recubrimiento (H ₂ SO ₄).	36

Contenidos	Página
Tabla 4.5. Datos de corrosión obtenidos de las pruebas electroquímicas realizadas sobre sustrato de acero A36.	36
Tabla 4.6: Datos de corrosión obtenidos de las pruebas electroquímicas realizadas sobre sustrato de acero inoxidable 304.	37
Figura 4.10: Sustrato de acero A36 después de prueba electroquímica en ácido Sulfúrico, ampliación a 200x.	37
Tabla 4.7: Comparación de microdureza en sustratos de acero A36 con y sin recubrimiento	38
Tabla 4.8: Comparación de microdureza en sustratos de acero inoxidable 304 con y sin recubrimiento	38

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Vivimos en un país de clima tropical donde los cambios climáticos marcados son típicos y por lo tanto, en la industria y en la vida en general, es común ver problemas de deterioro de los materiales debido a la humedad o ambientes agresivos a los que son expuestos. Esta situación provoca la utilización de grandes sumas de dinero por parte de las empresas para prevenir o contrarrestar los efectos perjudiciales del ambiente en que los materiales se encuentran.

El mundo está necesitado de nuevas alternativas que ayuden a contrarrestar los efectos nocivos del ambiente a precios aceptables y de fácil control del proceso, de allí nace la iniciativa de esta investigación, presentando el método sol-gel como uno capaz de producir capas protectoras sobre los materiales que les pueda ayudar a alargar su vida útil y minimizar los gastos por mantenimiento.

Conociendo las características protectoras del SiO_2 y teniendo como referencia los trabajos que otros investigadores han realizado en la utilización de la técnica sol-gel para la preparación de recubrimientos, nos hemos avocado a estudiar la preparación y aplicación de recubrimientos vítreos en diferentes tipos de sustratos, tras lo cual se evaluará su comportamiento ante ambientes corrosivos.

En el presente trabajo se describe el proceso de preparación, deposición y caracterización de recubrimientos de sílice, además, su capacidad de proteger sustratos metálicos ante ambientes agresivos que degradan esos materiales, utilizando para ello técnicas de deposición tales como: inmersión-extracción y centrifugado.

A. Objetivos del Proyecto

Para realizar esta investigación se han definido los siguientes objetivos generales y específicos.

1. Objetivo general:

Producir recubrimientos vítreos por el método sol-gel para la protección de materiales

2. Objetivos específicos:

- a. Producir recubrimientos vítreos por el método Sol-Gel utilizando dos diferentes técnicas de deposición: inmersión-extracción y centrifugado.
- b. Diseñar y construir un mecanismo que permita realizar la deposición del Sol sobre los sustratos por la técnica de inmersión-extracción.
- c. Definir y utilizar una técnica óptica para la medición de espesores y explorar la variación del espesor con la velocidad utilizada en la técnica de deposición.
- d. Evaluar la capacidad protectora del recubrimiento por medio de pruebas electroquímicas y de microdureza.

B. Alcance de la presente investigación

Este trabajo será útil para todos aquellos interesados en el estudio de la protección de materiales y a las empresas que se dedican a la manipulación de materiales metálicos y acabados finales de estos.

Es una ayuda para futuras investigaciones del método y una fuente de consulta para tomar de decisiones en cuanto a técnica de aplicación y variables a controlar en el proceso, así como comparación con otros métodos de protección en la evaluación de cualidades.

La investigación no pretende hacer un control de todas las variables del proceso y se centra en la velocidad de aplicación y en el pH del sol, la elaboración del mecanismo capaz de controlar la velocidad de extracción es un instrumento necesario para la investigación y no pretende ser el centro de ésta, por lo que se puede decir que su objetivo es suplir una necesidad.

Capítulo II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A. Proceso:

1. Principios Físico-Químicos

El proceso Sol-Gel es una ruta química que permite la obtención de materiales amorfos y policristalinos de alta densidad a temperaturas bajas de forma relativamente sencilla [1]. A su vez el proceso posibilita la obtención de una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos que presentan propiedades singulares [2].

El método Sol-Gel ha sido utilizado en los últimos años en la preparación de una amplia variedad de materiales. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión, también la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes.

El método Sol-Gel permite la preparación de productos en diversas formas físicas tales como: polvos ultrafinos, piezas monolíticas, recubrimientos y fibras.

El material final es más homogéneo con respecto a especies químicas obtenidas por otros procesos en los cuales la difusión en estado sólido o fase fundida es necesaria para la formación del compuesto.

La técnica de recubrimiento por el método Sol-Gel usualmente consiste en cuatro pasos:

- 1- Las partículas coloidales una vez dispersas en un líquido, forman un Sol.
- 2- La deposición de la solución Sol produce el recubrimiento sobre el sustrato por inmersión, centrifugado o pulverizado.
- 3- Las partículas en sol son polimerizadas a través de la remoción de los componentes estabilizadores y produce un Gel en un estado de continuo encadenamiento.

4- Los tratamientos térmicos finales eliminan los componentes orgánicos residuales formando un recubrimiento cristalino o amorfo.

En el proceso de formación de materiales por la técnica Sol-Gel la mezcla inicial pasa por varias etapas, al iniciar la mezcla lo primero en formarse es el Sol que es una dispersión de partículas sólidas en un líquido donde sólo los movimientos brownianos suspenden las partículas [3].

Habitualmente el Sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y la condensación de precursores metal-orgánicos.

Cuando el volumen sedimentado es igual al volumen de la solución original, tenemos un estado en el cual las partículas o la microestructura tiene cadenas cruzadas y forma una estructura que es capaz de inmovilizar el solvente sobrante y esto nos da una estructura sólida que con frecuencia exhibe las propiedades visco-elásticas de una masa gelatinosa, este estado es llamado Gel [3].

La principal característica de la transición de Sol a Gel es que la viscosidad aumenta hasta un punto en el que no puede fluir.

Cuando el Sol ha completado su polimerización, ha perdido las sustancias líquidas volátiles que quedaban dentro y entonces el material reduce el número y el tamaño de los poros obteniendo un xerogel.

Una ruta para la obtención del material Sol-Gel es la suspensión coloidal, en ella se utilizan partículas coloidales como precursores, este método conocido como “método de condensación”, se basa en el crecimiento de agregados mediante la agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal. Debe evitarse un crecimiento demasiado rápido puesto que podría originarse coagulación.

Durante la formación de coloides debe producirse un estado de sobresaturación por lo cual hay que evitar cualquier precipitación. El tamaño y el número de partículas coloides formadas dependen del grado de sobresaturación, del número de núcleos presentes sobre los que puede tener lugar la condensación y la velocidad con que los solutos emigren a los núcleos.

En la etapa del Sol se producen principalmente reacciones de hidrólisis de alcóxidos, un alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$ donde M es el catión y OR es un radical proveniente de un alcohol [3]. Una de las ventajas de

utilizar alcóxidos es que se pueden obtener comercialmente en forma muy pura.

Los productos de la hidrólisis dan paso a una reacción de policondensación, que es la reacción que propicia la formación del Gel.

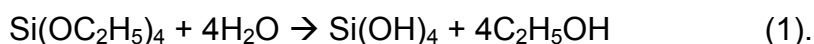
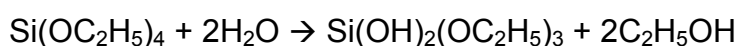
En la reacción de hidrólisis se forma el monómero de la red polimérica del vidrio. Este monómero reacciona consigo mismo en la reacción de policondensación formando pequeñas micelas del Sol, la policondensación también avanza y genera a su vez agua, ayudando con ello a la reacción de hidrólisis. La mezcla inicial requiere una cierta cantidad de alcohol para que la viscosidad del sol aumente lentamente y se produzca un sol homogéneo,

El crecimiento de las partículas o masa es llevado a cabo por polimerización y entrecruzamiento entre las moléculas poliméricas. Como las especies poliméricas crecen y se interconectan, eventualmente el solvente es atrapado dentro del sistema y la fase resultante llega a ser un semi-sólido (Gel).

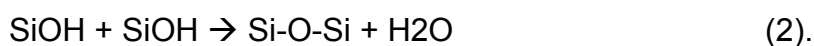
Un alcóxido de uso común es TEOS o Tetraetil Ortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) esto porque es fácil de conseguir, y tiene alta pureza, además, ha sido objeto de diversas investigaciones por lo que su química de reacción es de fácil comprensión.

Si al alcóxido TEOS se le agrega agua, bajo ciertas condiciones, la hidrólisis ocurrirá.

Hidrólisis:



Policondensación:



La hidrólisis completa daría como resultado ácido sílico lo que en realidad no sucede, sino que se generan grupos SiOH llamados silanoles como producto intermedio de la reacción [4]

Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de policondensación que puede ocurrir entre dos silanoles o un silano y un grupo

etoxy (OC_2H_5), para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano que consiste en una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones. [5] en esta etapa puede regenerarse agua o etanol.

Cuando se forma suficientes enlaces interconectados de Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales. La continua condensación resulta en el encogimiento de la red y en una expulsión del líquido de los poros, este proceso es llamado sinéresis [6]. En la etapa de gelación la viscosidad se incrementa para finalmente formar un sólido que adopta la forma del molde que contiene el material.

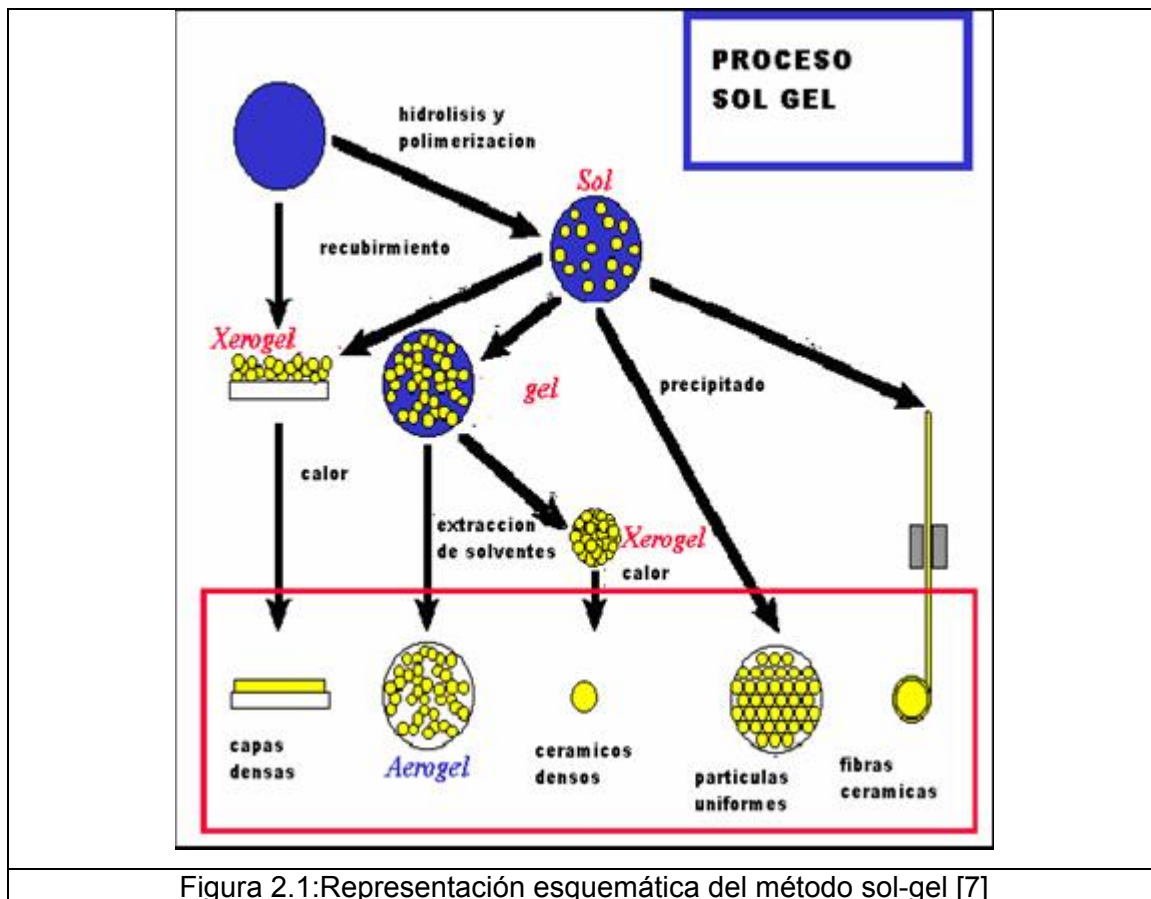


Figura 2.1: Representación esquemática del método sol-gel [7]

2. Efecto del pH en la formación de Gel:

La reacción de hidrólisis puede ser catalizada por un ácido o una base. Bajo una condición ácida, ocurre un ataque protónico sobre el grupo alcoxi, causando que los átomos de silicio sean más fácilmente atacados por agua.

Bajo una condición básica, los iones OH^- pueden atacar los átomos de silicio directamente [8]. Los valores de pH varían según las razones molares. A bajos niveles de pH la hidrólisis es rápida y por lo tanto la sílica tiende a formar cadenas lineales las cuales son ocasionalmente entrecruzadas.

Es por ello que la reacción de policondensación también sigue diferentes mecanismos bajo condiciones ácidas o básicas. La policondensación ácida toma lugar solo bajo el punto isoeléctrico, donde los silanoles protonizados pueden existir, toma lugar entre monómeros y entre monómeros y finales de cadenas, por lo tanto, lleva a ramas poliméricas débiles. Si una excesiva cantidad de agua es utilizada en combinación con un alto pH, se pueden formar partículas monodispersas de sílica [9]. Se puede observar que los átomos de oxígeno en el grupo alcóxido tienen alta densidad electrónica y atraerán a agentes electrófilos o en este caso protones H^+ y esto lleva a un incremento en el número de entrecruzamientos en las cadenas poliméricas. Cuando se disminuye el valor de pH, se incrementa el número de entrecruzamientos entre las cadenas de polímeros. A altos niveles de pH se puede llegar al máximo de porcentaje de policondensación y se observa una rápida formación de gel.

3. Efectos de las relaciones molares:

Las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ son importantes porque controlan la cinética de la reacción y la concentración final de Si_2O . Las bajas razones molares de agua a TEOS impiden una hidrolización completa, conduciendo a estructuras oligoméricas, mientras que altas razones molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ favorecen una hidrolización completa, facilitando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas y produciendo una red tridimensional interconectada de siloxanos [10].

4. Ventajas del método Sol-Gel

- a. Puede producir delgadas capas para proveer excelente adhesión a los sustratos metálicos.
- b. Puede proveer densas películas para proveer protección contra la corrosión.
- c. Puede producir productos de alta pureza.
- d. Puede tener baja temperatura de sinterizado.

- e. Puede proveer un simple, económico y efectivo método para producir películas de alta calidad.
- f. se obtienen microestructuras vítreas uniformes y homogéneas
- g. se puede realizar recubrimientos con buena adherencia casi sobre cualquier sustrato
- h. Puede fácilmente tomar la forma de geometrías complejas.

5. Aplicaciones:

La técnica puede ser utilizada en el procesamiento de materiales con un vasto número de aplicaciones entre las que se mencionan las siguientes:

Tabla 2.1:

Ejemplos de aplicaciones de los materiales obtenidos por el método Sol-Gel

Producto final:	Áreas de aplicación:
Recubrimientos	Protección química y mecánica, aplicaciones biomédicas
Fibras	Materiales estructurales y ópticos
Polvos	Materiales abrasivos
Monolitos	Óptica y electrónica
Aherrójeles	Aislamiento acústico, apoyo de catálisis

B. Recubrimientos:

La técnica sol-gel tiene su más amplia aplicación en la fabricación de recubrimientos los cuales proveen protección química y mecánica a un amplio rango de materiales estructurales, en particular a aquellos expuestos a ambientes agresivos ácidos y básicos.

En comparación con otros tipos de recubrimientos presentan una serie de ventajas fundamentales como: bajo coste, elevado rendimiento, simplicidad del proceso, mínima infraestructura necesaria, gran versatilidad y mínima generación de residuos.

1. Técnicas de aplicación:

Existen diferentes formas de aplicar el sol sobre los sustratos, la investigación se centra en el estudio de la técnica de aplicación de inmersión-extracción, pero también son muy utilizadas las técnicas de centrifugado y pulverizado.

A continuación se describe brevemente algunas técnicas:

a. Inmersión-extracción:

En este método se sumerge el sustrato dentro del sol que estará contenido en un recipiente que permite sumergir el sustrato hasta el nivel deseado, luego el sustrato es retirado a una velocidad constante ya que esto controla en gran parte la calidad del recubrimiento y el espesor del mismo, como regla general se tiene que a mayor velocidad de extracción mayor espesor.

El proceso de inmersión-extracción puede estar, generalmente, separada en tres estaciones:

Inmersión: el sustrato es inmerso en la solución a una velocidad constante.

Tiempo de reposo: el sustrato permanece totalmente inmerso en la solución y sin movimiento para permitir que el material se aplique al sustrato.

Extracción: el sustrato es extraído, a velocidad constante para evitar irregularidades

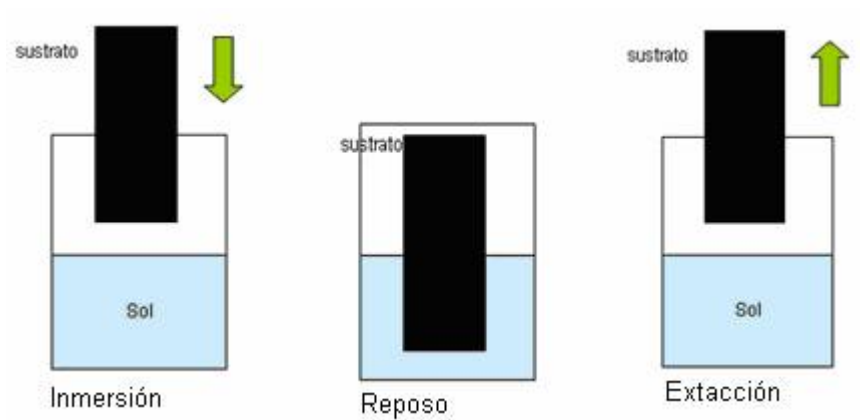


Figura 2.2: Representación esquemática de los pasos en la técnica de inmersión-extracción.

Conociendo esto, es necesario que el proceso se realice con un dispositivo mecánico que permita controlar la velocidad de extracción y que se eviten las vibraciones u otra clase de movimiento.

Con base en lo anterior se puede decir que los únicos requerimientos para un recubrimiento por inmersión-extracción son: que la fase condensada permanezca dispersa en el medio, que se evite la gelación macroscópica y que

el Sol esté lo suficientemente diluido para que a la hora de la deposición no se exceda el espesor crítico [11]

Con este método se obtienen películas homogéneas con espesores constantes, pero en su parte inferior se da una zona poco uniforme llamada zona de borde de gota producida por las tensiones superficiales y el efecto de la gravedad.

b. Centrifugado (spinning):

En un dispositivo giratorio se fija el sustrato a recubrir y se hace girar a velocidad que van por encima de 1000 rpm y gotas del sol van cayendo sobre el sustrato; esto permite que el sol se distribuya de forma uniforme y homogénea. Como regla general se tiene que a mayor velocidad de giro y mayor tiempo el recubrimiento se vuelve más uniforme.

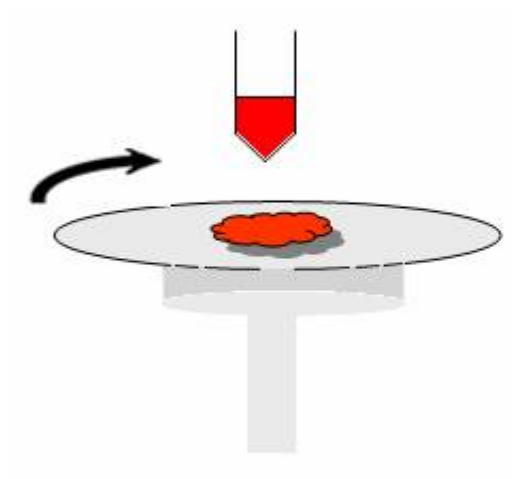


Figura 2.3: Ilustración de la técnica de centrifugado.

Este método es económico porque se generan pocos desperdicios lo que permite un importante ahorro de materias primas. Con el inconveniente que no se puede hacer en placas de gran tamaño.

La técnica puede ser dividida en cuatro partes: deposición, spin on, spin off, y evaporización.

Después del paso de deposición, el líquido es esparcido por las fuerzas centrífugas en la estación de spin on, en la estación de spin off, el exceso es removido y la película llega a ser homogénea sobre toda la superficie. En la

práctica, evaporación está presente en todas las estaciones, especialmente si se utiliza un equipo abierto. [12]

c. Pulverización (Spray):

El dispositivo utilizado puede ser un atomizador hidráulico de alta presión o un atomizador por ultra sonido. El sol se proyecta por lo tanto en partículas pequeñas que se adhieren fuertemente a la superficie del sustrato.

Con este método se obtienen películas más cristalinas que las obtenidas por los otros métodos, además, tiene la ventaja de que los tiempos requeridos para aplicar y secar son más cortos.

2. Transición de Gel a vidrio:

a. Secado:

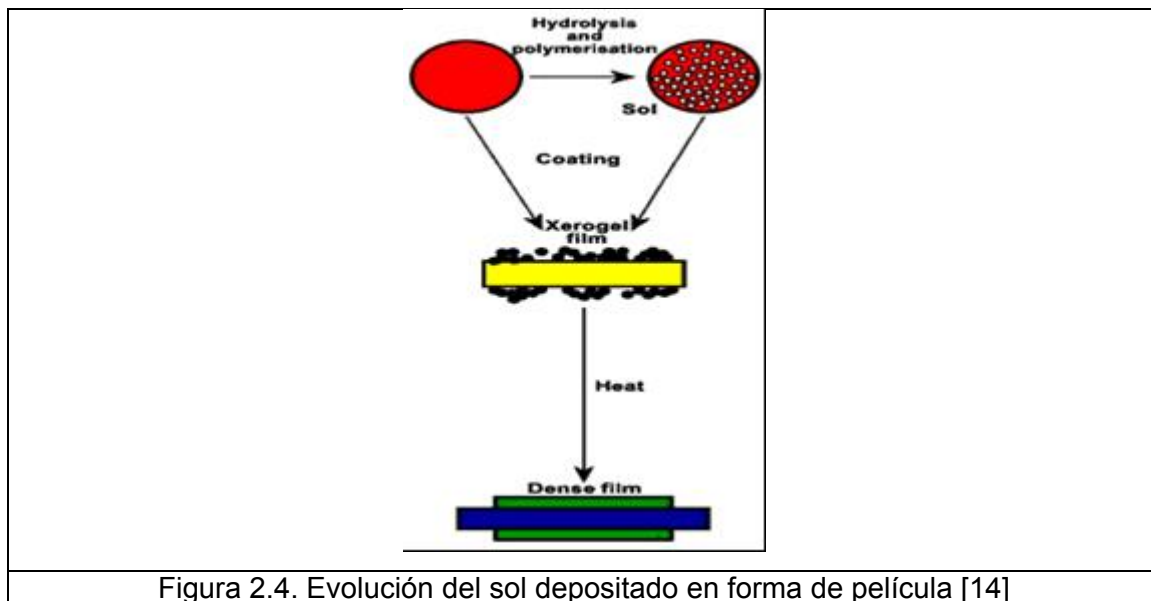
En este proceso se remueve la mayoría de los solventes incluidos en el Gel, los cuales para el caso en estudio de un gel derivado de alcóxidos estos serán principalmente alcohol y agua. Cuando esta estación de secado toma lugar el Gel se encoge y eventualmente llega a ser un sólido con un alto nivel de porosidad, tal sólido es llamado Xerogel [3].

b. Tratamientos térmicos:

En su estado depositado los recubrimientos son, mecánicamente débiles y tienen una alta porosidad, debido al bajo nivel de enlace entre las partículas coloidales depositas, los tratamientos térmicos ayudan a mejorar estas propiedades.

Primero ocurre una evaporación del solvente residual, seguido de una más completa reacción de condensación entre los grupos hidroxilo en las partículas y la descomposición del grupo alquilo residual. Estos procesos llevan a la formación de un recubrimiento óxido inerte [13]

La figura b.1 ayuda a visualizar la forma en que se adhiere el sol al sustrato y cómo a través de un tratamiento térmico llega a formarse como un recubrimiento denso con propiedades mejoradas.



Capítulo III

MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación se describen los procedimientos desarrollados en cada paso de la investigación con una breve explicación del equipo utilizado:

A. Sustratos y su preparación:

Se utilizaron tres tipos de sustratos diferentes. Para la técnica de inmersión-extracción los sustratos presentan las siguientes medidas: 7,5 cm de largo y 2,5 cm de ancho mientras que para la técnica de centrifugado los sustratos presentan las siguientes medidas: 2,5 cm de largo y 2,5 cm de ancho.

Los siguientes son los tipos de sustratos usados:

- Vidrio portaobjeto sódico cálcico de la marca Marienfeld.
- Acero estructural A36 con las siguientes características químicas:

Tabla 3.1:

Composición química del acero A36

Elemento	Porcentaje (%)
Carbono	0,29
Manganeso	0,90
Fósforo	0,04

- Acero inoxidable con las siguientes características químicas:

Tabla 3.2:

Composición química del acero inoxidable 304

Elemento	Porcentaje (%)
Carbono	0,08
Cromo	20
Níquel	10
Manganeso	2

En el caso de los sustratos metálicos por las irregularidades en su superficie se tuvieron que pulir con papel lija siguiendo la siguiente secuencia: 220, 320, 400 y 600, luego de esto los sustratos se limpiaron con acetona.

En el caso de los sustratos de vidrio portaobjeto solo fue necesario limpiarlos con acetona.

B. Deposición:

1. Inmersión extracción

a. Diseño y elaboración del mecanismo:

La idea es crear un dispositivo que permita extraer los sustratos que se sumergen en el Sol de forma vertical con una velocidad constante y sin movimiento alguno hacia los lados.

El mecanismo trabaja mediante un motor de velocidad regulable y un sistema de poleas que permitan reducir aun más la velocidad, con un cable que se enrolla en una de las poleas y sube un émbolo que pasa por un bloque con agujero pasante permitiendo dar estabilidad al conjunto; este émbolo está acoplado a una prensa donde los sustratos son fijados para ser introducidos en el Sol. En el mecanismo esto se cumple de dos formas diferentes que se describen a continuación:

a.1. Mecanismo utilizando el Motor 1:

El motor utilizado marca Phywe, alimentado a 110 v, con una potencia de 25 W, en función plena desarrolla 13000 rpm, pero lleva acoplado un reductor de 30:1 con lo que se reduce significativamente la velocidad de giro. Posee una perrilla que permite regular la velocidad de giro de motor y dos botones con los cuales se puede invertir el giro del motor. A la salida del eje, lleva una polea plástica de 22 mm de diámetro

Dos fueron las poleas utilizadas, la mayor que conecta al motor mediante una faja redonda de hule con un diámetro de 114 mm y un donde se enrolla el cable con un diámetro de 19 mm, por lo tanto una relación de 6:1, las poleas son de Aluminio 6013.



Figura 3.1: Mecanismo para la técnica inmersión-extracción con Motor 1.

a.2. Mecanismo utilizando Motor 2:

El motor utilizado es un motor de Lego® que trabaja con 4 V en corriente continua y desarrolla 4000 rpm.

En este sistema se utilizaron una serie de engranajes plásticos que permitieron reducir la velocidad de giro y al final de ella se tiene una polea plástica que al igual que en el sistema anterior se unen al émbolo de aluminio por medio de una cuerda de nylon de 0,5 mm.



Figura 3.2: Mecanismo para inmersión-extracción con Motor 2.

b. Forma de uso:

Conociendo la velocidad a la que se quiere trabajar se fija un voltaje en cualquiera de los dos controladores y se establece la dirección de giro. La

pieza a recubrir se sitúa en la prensa al final del émbolo, se debe recordar que antes de empezar el émbolo necesita ser lubricado con aceite.

2. Centrifugado:

Estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Instrumentación de la Escuela de Química en la Universidad de Costa Rica.

a. Descripción del equipo:

El equipo usado fue un Spin Coating System (Lab Units) de la marca Speciality Coating Systems: a division of Speedline Technologies Inc. Modelo 6700. Trabaja con corriente alterna 110 V y puede desarrollar hasta 8000 rpm.

Adicional a esto, el equipo trabaja con una bomba de vacío que trabaja de 430 a 635 mm de Hg y un sistema de gas Nitrógeno que se debe mantener a un máximo de 260 mm de Hg (5 psi), ambos ayudan a mantener la pieza de trabajo sobre la base giratoria.

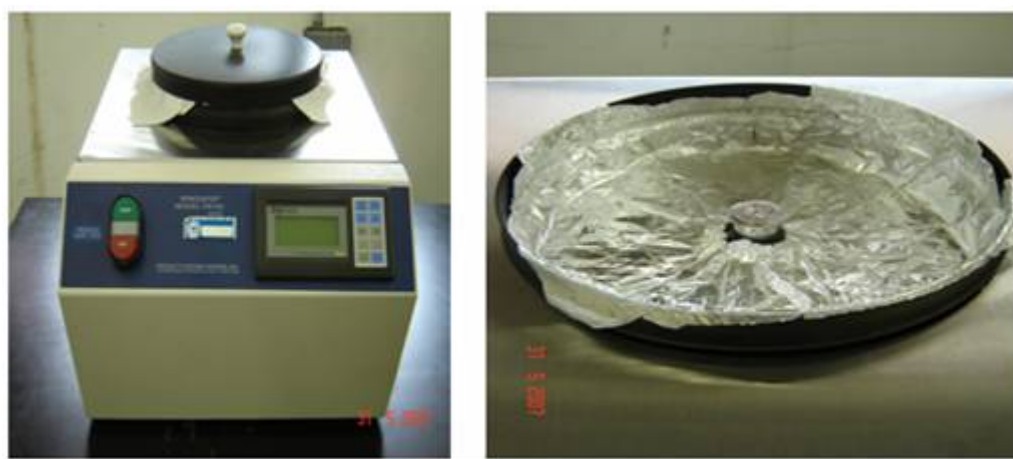


Figura 3.3: Equipo utilizado en las pruebas de la técnica de centrifugado.

b. Forma de uso:

En la pantalla electrónica en el frente del equipo se programa la secuencia de pasos que se darán, primero las revoluciones a las que se quiere llegar, luego el tiempo que tomará en llegar a esas revoluciones y por último el tiempo que permanecerá en esa velocidad de giro. Se debe de tomar en cuenta que para velocidades de giro mayores a 2000 rpm no se puede llegar directamente y entonces se necesita programar al equipo para que primero llegue a una velocidad de giro inferior a 2000 rpm y luego alcance la velocidad deseada.

3. Tratamiento térmico:

a. Descripción del equipo:

El horno utilizado es de marca Linn high Thermal con un controlador electrónico que permite definir las temperaturas que se desarrollarán, con una máxima temperatura de 1300 °C.



Figura 3.4: Horno utilizado en los tratamientos térmicos de los recubrimientos.

b. Forma de uso:

Al frente del horno se encuentra el controlador electrónico con unos botones que al encender el horno permiten entrar a un programa donde se fija la temperatura a la que se desea llegar con la velocidad de incremento de la temperatura, el tiempo que se va a permanecer en esa temperatura y la velocidad con que se desea que la temperatura descienda.

4. Medición de espesores:

La medición de espesores se realiza de dos formas diferentes, por medio de reflectancia y por microscopía electrónica, ambos realizados en la Universidad de Costa Rica.

a. Descripción del equipo:

Para la medición por reflectancia el equipo usado es un espectrómetro Ocean Optics modelo SD-2000 que utiliza un detector CCD. La información es transmitida a una computadora donde se tiene un software (OOIBASE-2X) que procesa los datos y permite ver los espectros.

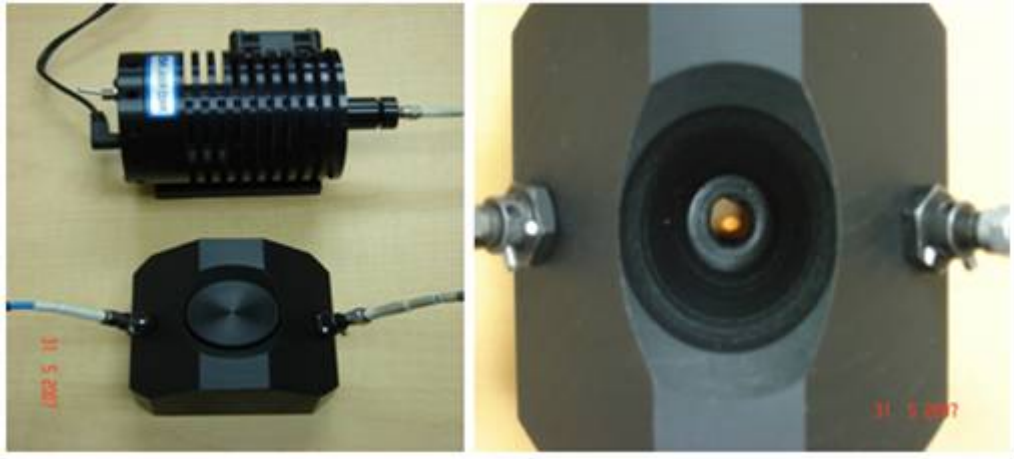


Figura 3.5: Equipo utilizado en la medición de espesores por medio de reflectancia.

Forma de uso.

Se tiene una fuente que emite una luz blanca con cierta intensidad y por medio del cable de fibra óptica, la luz reflejada en la película de recubrimiento a un ángulo de 45° es recolectada. A partir de esta información se genera el espectro donde se aprecia el patrón de interferencia. El espectro de reflectancia es analizado por medio del software especializado para conocer los valores de longitud de onda de los máximos y los mínimos de interferencia. Al obtener los valores de longitud de onda por medio del despeje de una ecuación se obtiene el valor del espesor de la película en estudio.

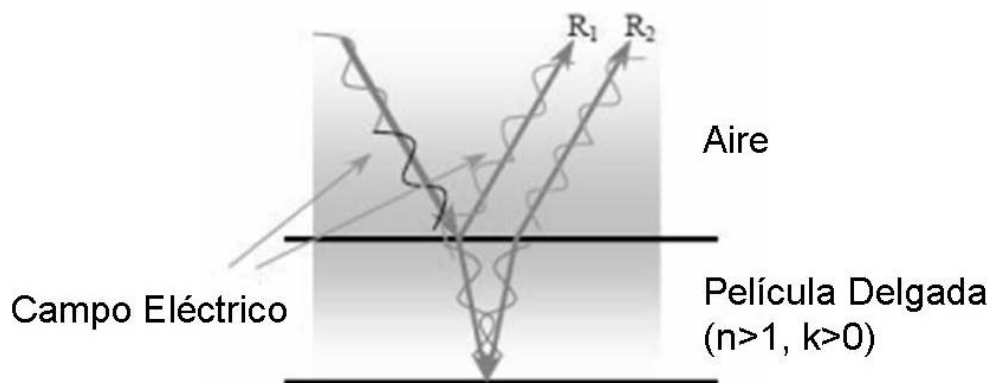


Figura 3.6: Forma en que la luz incide sobre una película de recubrimiento [15]

5. Pruebas de electroquímicas:

Las pruebas se realizaron en el Laboratorio de Corrosión de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del ITCR.

a. Descripción del equipo:

El equipo que se utilizó en esta parte es un Potenciostato de la marca AutoLab modelo PGSTAT30 que trabaja junto con una computadora con el software AutoLab 4.9 que procesa los datos obtenidos en las pruebas.

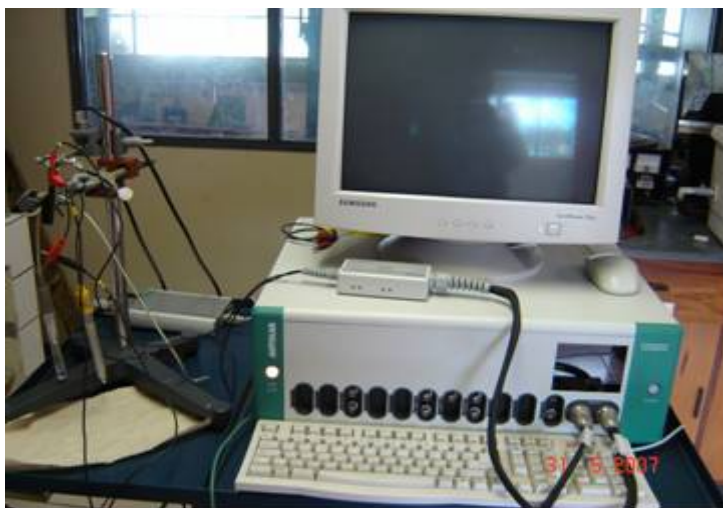


Figura 3.7: Potenciostato utilizado para las pruebas electroquímicas

Se utilizaron dos medios electrolíticos diferentes, agua y ácido Sulfúrico 1N, contenidos en un beaker de 1000 ml. Con electrodo de referencia de Calomel, un electrodo auxiliar de platino y como electrodo de trabajo se utilizaron los sustratos de acero A36 e inoxidable 304 sin recubrimiento y con recubrimiento realizado por inmersión-extracción a velocidad de 1,5 mm/s (solo para la prueba sobre inoxidable 304 en H_2SO_4 se utilizó uno preparado a 1 mm/s), los diferentes sustratos habían pasado un tratamiento térmico posterior a la deposición. Para esta prueba a los sustratos se les debe soldar un cable que permita la conducción eléctrica.

b. Forma de uso:

Tal como se observa en la figura 3.8 los tres electrodos son sumergidos en el medio electrolítico seleccionado y se enciende el equipo. De forma inmediata el equipo detecta el potencial eléctrico del material de trabajo y así de puede realizar un barrido con un tiempo determinado durante el cual el equipo da a la celda los voltajes determinados y obtiene los cambios de

intensidad provocados, con base en esto el software es capaz de encontrar la velocidad de corrosión del material según el medio electrolítico usado.

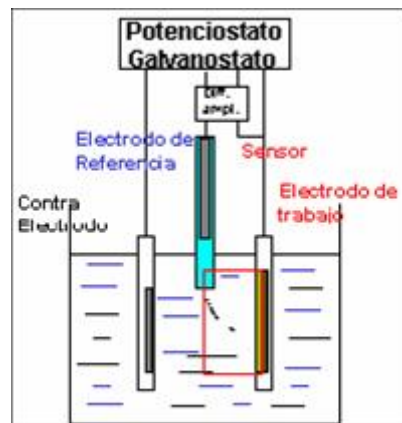


Figura 3.8: Celda electroquímica [16]

6. Pruebas de microdureza

a. Descripción del equipo:

Las pruebas se realizaron en un Microdurómetro de la marca Mitutoyo modelo HMta101, utilizando una punta diamante y aplicando una fuerza de 0,2 Newton.



Figura 3.9: Microdurómetro utilizado en las pruebas

b. Forma de uso:

Primero se selecciona la fuerza que se desea utilizar, luego la muestra a medir es fijada sobre una base y se busca un punto donde se desee hacer la medida, entonces la punta de diamante se baja hasta estar cerca de la pieza y

luego se pulsa el botón del frente, al hacerlo el dispositivo baja hasta tocar el material con la fuerza seleccionada y vuelve a subir a su lugar inicial, la punta de diamante deja una marca sobre el material y se miden las bases con ayuda del microscopio y el micrómetro y con el promedio de ambas medidas se busca el valor de dureza Vickers en una tabla.

Para cada muestra se realizan varias pruebas que pueden ir de tres a cinco.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Desarrollo del equipo para técnica de inmersión-extracción

1. Mecanismo

El mecanismo elaborado tiene una altura de 43 cm desde la parte inferior donde se encuentra el beaker conteniendo el sol hasta la polea donde se enrolla el cable.

Como parte del mecanismo se diseñó un bloque con agujero en el centro así como un émbolo, dicho conjunto tiene la función de lograr que el movimiento vertical se realice de forma uniforme y que no haya movimientos en otras direcciones. Al igual que las poleas, las partes de este conjunto son de Aluminio 6013 y el émbolo se une a la polea de menor diámetro por medio de una cuerda nylon de 0,5 mm. Todos estos elementos van acoplados dentro de una estructura de madera.

2. Control de velocidad:

a. Motor 1:

Para lograr tener un control de la velocidad por medio del voltaje y, que de esta manera, que el pasar de una velocidad deseada a otra no sea difícil, el motor se calibró utilizando un rango de voltajes en los cuales se sabe que las velocidades de giro no pasen los rangos entre los cuales se pueden obtener recubrimientos aceptables, teniendo una distancia conocida de recorrido del émbolo, se registraron los tiempos que tomaba el émbolo en realizar el recorrido dependiendo del voltaje suministrado que se puede variar en el controlador de voltaje que se le proveyó al motor.

Con los datos obtenidos permiten obtener una tendencia del comportamiento que se puede ver en la figura y así saber cuál voltaje utilizar cuando se necesita cierta velocidad.

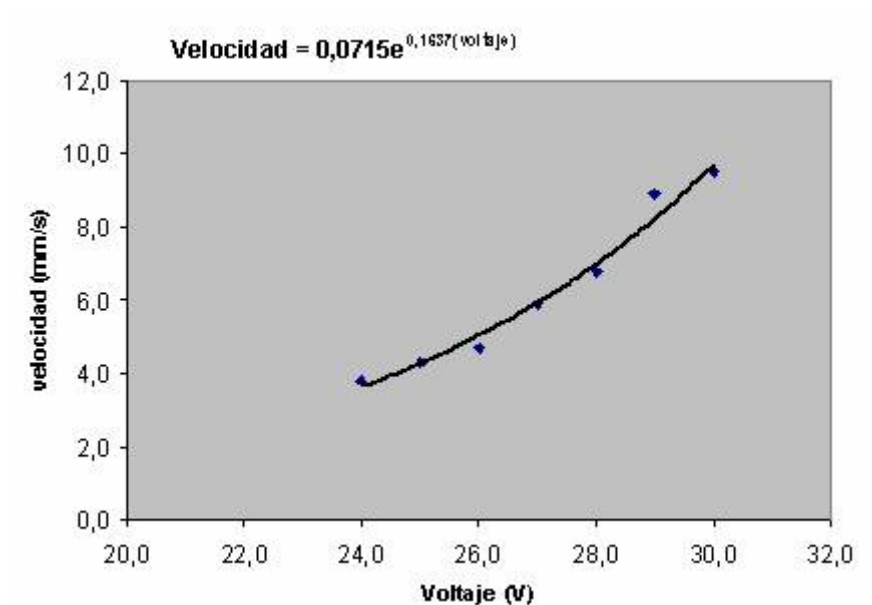


Figura 4.1: Variación de la velocidad en el Motor 1 respecto al voltaje suministrado

b. Motor 2:

Al igual que en el Motor 1, se tomaron medidas para calibrar el Motor, recordando que este funciona con corriente directa, de esta forma se midió cierto trayecto realizado por el émbolo y se cronometró los tiempos alcanzados en relación con los diferentes voltajes proporcionados.

Las medidas se graficaron y así se puede encontrar la curva de mejor ajuste que describe la variación la cual se presenta a continuación:

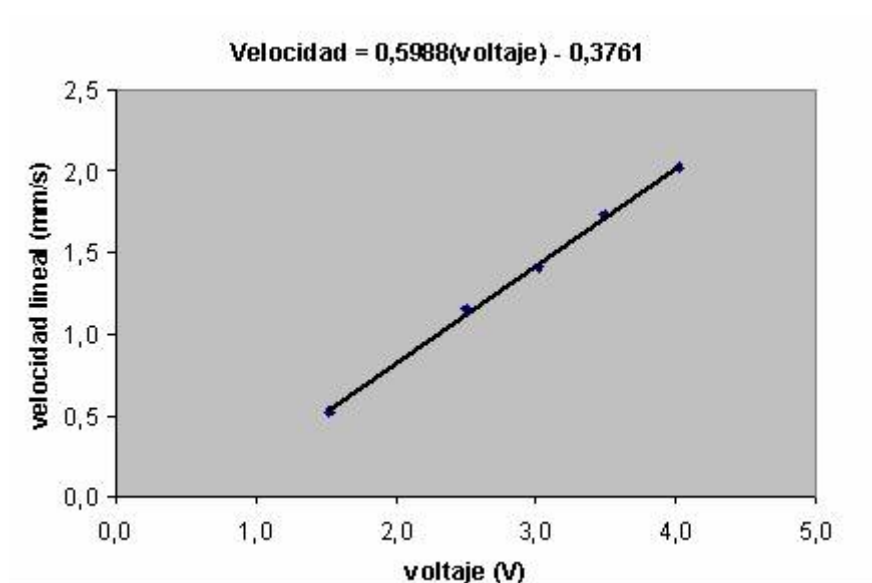


Figura 4.1: Variación de la velocidad en el Motor 2 respecto al voltaje suministrado

Con esto se obtiene un rango de velocidades en el que puede trabajar el Motor 2, el cual es: [0,5 mm/s – 2 mm/s].

De esta manera, el diseño del mecanismo para realizar pruebas por la técnica de inmersión se puede realizar de varias maneras y se puede complicar tanto como se quiera, son entonces los factores más importantes: la simplicidad del diseño y la reducción de costos que se puedan llevar a cabo durante su construcción.

En la parte de reducir la velocidad de giro en los motores utilizados hay una estrecha relación entre aspectos mecánicos y eléctricos. Por una parte, aunque mediante un controlador el voltaje o corriente se regule y se pueda llevar a valores relativamente bajos, en igual proporción bajará la potencia entregada. Por otra parte, se pueden utilizar infinidad de poleas o engranes como sistema mecánico que reduzca la velocidad y la potencia no se vea afectada, pero, los costos suben y el espacio a utilizar se agranda, por lo tanto es necesario valerse de sistemas mecánicos como el utilizado aquí con un controlador de voltaje o corriente logrando una buena combinación y llegando al objetivo deseado sin sacrificar alguno de los aspectos importantes.

B. Producción de recubrimientos

1. Preparación del Sol:

La mezcla se realizó en el laboratorio químico de la Escuela en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

Cantidades requerida de sol: 25 ml.

Tablas 4.1:

Razones Molares de los reactivos a utilizar

Reactivos	Proporción Molar
TEOS	1
EtOH	8
H ₂ O	4

Tabla 4.2:

Cantidades de cada reactivo según proporción molar.

Reactivo	Volumen (ml)
TEOS	7,323
EtOH	15,315
H ₂ O	2,361

Las cantidades requeridas de TEOS y EtOH son medidas con pipetas y vertidas en un mismo Beaker. La mezcla preparada es agitada en un agitador magnético por 5 minutos. Después de ello se necesita adicionar H₂O que es necesaria para la hidrólisis, esto se hizo de dos maneras: la primera añadiendo la cantidad precisa en agua destilada y luego agregar 2 ml de ácido Clorhídrico con lo que se consiguió un pH de 2, pero las pruebas realizadas con el sol preparado con esta forma no dieron buenos resultados por ser muy ácido, por lo tanto, se recurrió a una segunda manera en la que se prepara una cantidad de ácido Clorhídrico diluido a una molaridad de 10⁻⁵ M para conseguir un pH cercano 5 para no tener problemas de rápida reacción con el sustrato metálico; con esta disolución preparada, no se necesitó agregar agua destilada en la preparación del Sol sino que la cantidad total se cubrió con ácido clorhídrico diluido.

Luego de añadido el ácido, la solución se mantiene en agitación de 5 a 10 minutos y con esto queda lista para ser utilizada.

A menos que el sustrato posea algún tipo de recubrimiento anterior como fosfatado o capa zinc, es indispensable el control del pH del Sol; si se tiene un Sol con un pH bajo se va a provocar una oxidación casi inmediata de la superficie metálica por lo que la capacidad protectora del recubrimiento se vería mermada y en este caso estaría ayudando a que la velocidad de corrosión del metal aumente, esto es palpable pues aun en los sustratos de acero inoxidable 304 se notó corrosión cuando se usó el Sol con un pH de alrededor de 2, con el control del pH se logra que la oxidación sobre la superficie no sea inmediata y esto ayuda a que la capa formada esté en contacto directo con el sustrato y así la adherencia mejora.

Se debe recordar que entre mayor sea la acidez, mayor es el grado de entrecruzamiento [7]. Esto puede ser beneficioso, ya que la cantidad de poros existentes disminuye. Con un Sol menos ácido se pierde un poco este efecto positivo [17] pero en compensación la reacción de hidrólisis baja su velocidad y el Sol puede durar más tiempo siempre y cuando se mantenga tapado, lo cual se constató en la práctica. Esto es un aspecto positivo si se quiere utilizar con fines comerciales porque no se necesita desechar con tanta frecuencia las cantidades que no se hayan utilizado; en nuestro caso el Sol se pudo almacenar por algunos días.

2. Pruebas de deposición

a. Por la técnica de inmersión-extracción

a.1. Manuales:

Las primeras pruebas de recubrimiento se realizaron manualmente sin la utilización del dispositivo mecánico, es decir, los sustratos se sumergieron y se extrajeron de forma manual y se dejaron a temperatura ambiente. En estas pruebas se utilizaron únicamente sustratos de vidrio, el problema de hacerlo de esta forma es que no se pudo controlar la velocidad y el pulso de la persona es una gran fuente de errores.

Los recubrimientos obtenidos mostraban zonas de resquebrajamiento en los bordes y vistos a la luz presentan un cierto contraste de colores en ciertas partes.

a.2. Pruebas realizadas con el mecanismo elaborado:

La mezcla preparada se deposita en un beaker de 25 ml tratando de esta forma que la superficie recubierta sea de mayor altura.

Tal como se comenta en la metodología, se utilizaron los dos diferentes sistemas de motor teniendo como objetivo alcanzar un rango de diferentes velocidades que luego ayuden a ver la variación del espesor con respecto a la velocidad utilizada.

De esta forma las velocidades utilizadas fueron las siguientes:

Tabla 4.3:

Diferentes velocidades utilizadas en la técnica de inmersión-extracción

Número de prueba	Velocidad utilizada (mm/s \pm 5%)
1	3,7
2	6,3
3	0,4
4	1,0
5	1,7
6	1,0
7	1,5
8	3,0

Para cada prueba se utilizaron de los tres tipos de sustratos antes descritos.

Después de cada prueba los sustratos se dejaron secar a temperatura ambiente para que se solidificara el recubrimiento.

En las dos primeras pruebas se utilizó un sol con un pH de alrededor de 2 lo que provocó una rápida oxidación de los sustratos metálicos, además, las velocidades parecen ser altas pues el recubrimiento se ha resquebrajado en los bordes.

Las demás pruebas se efectuaron con el sol a un pH de 2 y sin variación en las relaciones molares, las velocidades en las que se observaron mejores características fueron las de 0,44 mm/s y 1 mm/s, no hubo muestra de oxidación inmediata y tampoco hay zonas de resquebrajamientos en los bordes, al ser vistos a la luz siempre hay contrastes de colores que tienen la apariencia de olas.

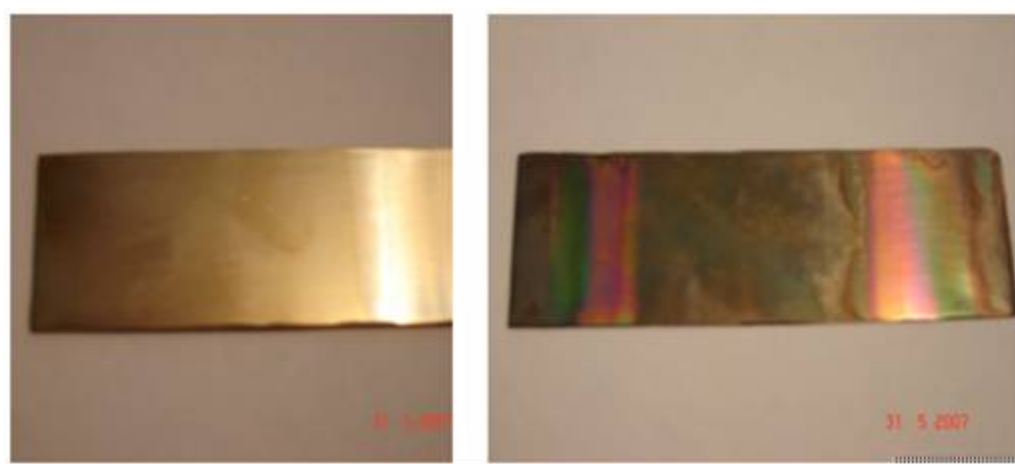


Figura 4.3: Sustratos metálicos con recubrimiento vítreo depositado.

A todas las muestras que se tomaron no se les realizaron tratamiento térmico posterior, y con el paso del tiempo todos los sustratos de acero A36 presentan puntos de color café que parecen ser oxidación.

Las variaciones de coloración que presentan los sustratos se deben a diferencias en el espesor las cuales tal como lo dice en la teoría estas se deben a las vibraciones y velocidades uniformes [11] esto porque cuando se lograba controlar los movimientos y se mantenía el Sol sin turbulencia los sustratos presentaban una coloración más pareja, además, no se daban zonas de resquebrajamiento.

El acabado superficial toma su importancia en este punto debido a que la capa de protección que se forma es sumamente delgada y recorrerá las irregularidades de la superficie a recubrir y por lo tanto si la superficie no es lo

bastante uniforme se provocará una mala distribución del Sol, además, en estos poros o rayas que se tengan se pueden esconder residuos de oxidación o suciedad que hace que el recubrimiento no tenga buen agarre o que la corrosión continúe aun cuando tenga una capa protectora encima.

En tal caso, la técnica por inmersión los resultados son buenos, pero es difícil un control de las vibraciones ocasionadas por los movimientos del motor y las poleas, lo bueno es que la cantidad de Sol consumido es solo el que se adhiere a la superficie del sustrato con lo que se reducen los desperdicios.

Aun sin recurrir a una técnica óptica para medir los espesores, es posible dar un criterio de selección porque aun cuando los espesores son del orden de los nanómetros con la visa es posible notar si hay irregularidades y no se busca tan solo el que tenga el espesor menor, sino que es una relación entre espesor y protección contra la corrosión, lo mejor sería utilizar velocidades altas que dejen espesores gruesos y así tener una mejor barrera contra la corrosión, pero, esto dejaría de lado el saber que hay un espesor crítico y que si se pasa este se producen resquebrajamientos, por lo tanto lo importante es conocer el punto crítico del espesor y trabajar con valores relativamente menor y en nuestro caso se logró utilizando velocidades menores a 1,5 mm/s. Con estos espesores las capas formadas son más uniformes y no hay zonas de resquebrajamiento.

b. Por la técnica de centrifugado:

Se analizaron tres velocidades diferentes, que se muestran a continuación:

Tabla 4.4:

Pruebas realizadas por la técnica de centrifugado

Número de prueba	Velocidad de giro (rpm)
1	2000
2	2500
3	3000

En cada prueba se utilizaron tres sustratos: 1 de vidrio, 1 de acero A36 y 1 de acero inoxidable 304.

En todos los casos los sustratos permanecieron en esas velocidades de giro durante 3 minutos.

También se realizaron pruebas a velocidades menores, pero, el sol no lograba una distribución uniforme sobre la superficie del sustrato. En la primera prueba se depositaron 10 gotas de sol antes de que el equipo empezara a girar, pero, no dio buenos resultados porque el sol no se lograba distribuir por toda la superficie del sustrato aun cuando se aumentó la velocidad.

Las restantes pruebas se realizaron depositando la misma cantidad de sol, pero, se depositaban en los primeros 20 segundos en que se desarrolló la velocidad de giro deseada, obteniendo con ello una mejor distribución del sol sobre el sustrato, tal fue el caso, que en la velocidad mayor, los sustratos al ser vistos a la luz no mostraban contraste de color, a excepción de un círculo a distancia media del centro.

Estos recubrimientos se dejaron solidificar a temperatura ambiente y no recibieron tratamiento térmico posterior.

Entre las dos técnicas en estudio la que dio una mejor calidad de recubrimiento desde un criterio visual, es la técnica de centrifugado, el problema es que con el equipo que se usó las piezas necesitan tener una distribución geométrica uniforme y no se puede hacer para piezas de grandes dimensiones, además, la mayor cantidad de Sol utilizado es desperdicia porque es arrojado fuera por las fuerzas centrifugas.

Aun en los sustratos de acero A36 con película de recubrimiento depositada por centrifugado con el tiempo hay formación de corrosión debido a la porosidad de ésta.

En este tipo de protección el acero está funcionando como un ánodo y el recubrimiento como un cátodo porque su electronegatividad es mayor, por lo tanto, mientras el acero se mantenga totalmente recubierto por la película no habrá problemas de corrosión, pero, si se presenta alguna fisura o en nuestro caso porosidad entonces el sustrato tiene pérdida de electrones y la oxidación empieza.

Con tales resultados se puede pensar en hacer un doble recubrimiento sobre los sustratos de tal manera que la capa superior cierre los poros que logren quedar en la primera capa después del tratamiento térmico, y en la segunda capa si la porosidad es parecida a la de la primera capa después del tratamiento térmico se puede esperar que tales poros no influyan tanto porque las probabilidades que un poro en la segunda capa incida con un poro en la

primera capa es menor y el material entonces quedará mejor protegido, clara que esto llevaría un nuevo estudio del proceso para encontrar los espesores críticos de las segundas capaz para ver que no se den problemas de agrietamiento

Además de estas dos técnicas utilizadas, se hizo una pequeña prueba por la técnica de pulverizado, ésta se realizó en el Laboratorio de Materiales del ITCR, y se hizo utilizando una pistola de pintar con compresor y la presión suministrada fue de 40 psi, a una distancia de 20 cm entre el sustrato y la boquilla de la pistola, los resultados no fueron bueno, pues el Sol se depositó sobre el sustrato como gotas y no hubo una distribución buen, afectaron al proceso el hecho de que el sistema de aire comprimido del Laboratorio tiene una gran concentración de humedad que no es filtrada y en el proceso esta agua se mezcla con el Sol cambiando su concentración, además, la pistola tenía una fisura que provoca que el aire no sea retenido y por lo tanto la presión no es estable.

3. Tratamiento térmico posterior

Con base a una inspección visual a los recubrimientos realizados por la técnica de inmersión-extracción, se seleccionaron dos de los mejores que no presentaban irregularidades que fueron los producidos a velocidades bajas de 1 mm/s y 1,5 mm/s, y así, se reprodujeron nuevos recubrimientos con las velocidades seleccionadas para aplicarles un tratamiento térmico posterior que permita reducir la porosidad del recubriendo.

La secuencia que siguió el tratamiento térmico es el siguiente:

- a. El horno parte de una temperatura de 25 °C y llega a 300 °C en un tiempo de 6 horas, o sea a una velocidad de 0,71 °C/min.
- b. La temperatura de 300 °C se mantiene durante 24 horas.
- c. La temperatura del horno es llevada de 300 °C a 25 °C en un tiempo de 6 horas, o sea, a una velocidad de 0,71 °C/min.

Al ser retirados del horno, los recubrimientos tenían buena apariencia, pero, a la velocidad mayor se presentaron zonas de resquebrajamiento y los sustratos de acero A36 se tornaron en un color oscuro.

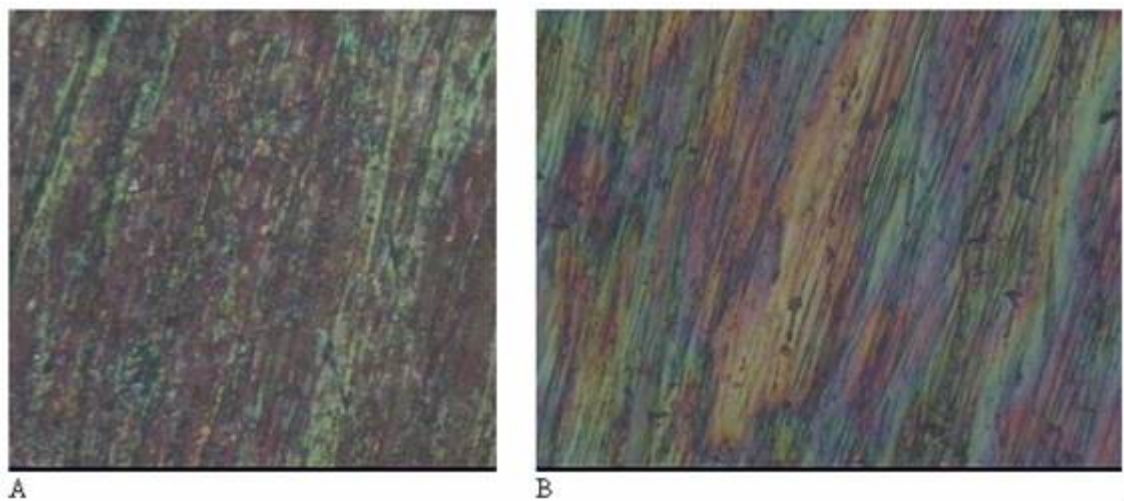


Figura 4.4: Sustratos metálicos después de tratamiento térmico: A-acero A36, B-acero inoxidable 304. Ampliación a 200x.

Las figuras dejan ver que el acabado en los sustratos no fue el mejor y esto puede permitir que queden puntos con suciedad o con restos de corrosión, esto provoca que también a la hora de realizar el recubrimiento en el aspecto micro la distribución no es completamente uniforme y por eso se nota diferencia de colores en algunas zonas.

Con esta ampliación no es posible notar la porosidad de la película pero algunos de esos puntos negros constituyen poros grandes y algunos quedaron encerrados después del tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico las muestras de acero A36 no muestran formación de corrosión logrando cerrar poros grandes.

Las temperaturas a las que se trabajó en este caso dan buenos resultados porque no se tiene una película de vidrio totalmente densificada, pero para poder lograr un sinterizado de la película y con esto que las partículas crezcan y se distribuyan bien se debe trabajar a temperaturas mayores con velocidades de calentamiento parecidas a las usadas porque de otra forma se sufrirían resquebrajamientos.

C. Resultados de medida de espesores

Para poder determinar los espesores de los recubrimientos se utilizó una técnica óptica que consiste en obtener los espectros de reflexión de los recubrimientos para un ángulo de incidencia de 45° . En estos espectros se observa el patrón de interferencia que se genera por las reflexiones del haz de

luz en las dos interfases del recubrimiento. El índice de refracción del vidrio de los recubrimientos se tomó igual a 1,511 [18] por ser el mismo material que se utilizó en otro trabajo de investigación.

A partir de un análisis óptico del recubrimiento se llega a la siguiente ecuación que expresa el espesor (d) en términos del ángulo de incidencia (θ), de la longitud de onda del máximo o mínimo (λ), del orden de la interferencia (m) y del índice de refracción (n) del recubrimiento:

$$d = \frac{m\lambda}{2} (n^2 - \text{sen}^2\theta)^{-1/2}$$

En general, los espectros presentaron muchas irregularidades y en muchos casos resultó difícil determinar la posición de los máximos y mínimos, esto pasaba en aquellos sustratos cuyas superficies tenían un acabado de menor calidad, por lo tanto las irregularidades en la superficie del material provocan distorsión de la señal reflejada.

Se tomaron los espectros de reflexión de los recubrimientos obtenidos por la técnica de inmersión-extracción y por la de centrifugado (figura 4.5), pero sólo en aquellos casos en que las superficies tenían un mejor acabado.

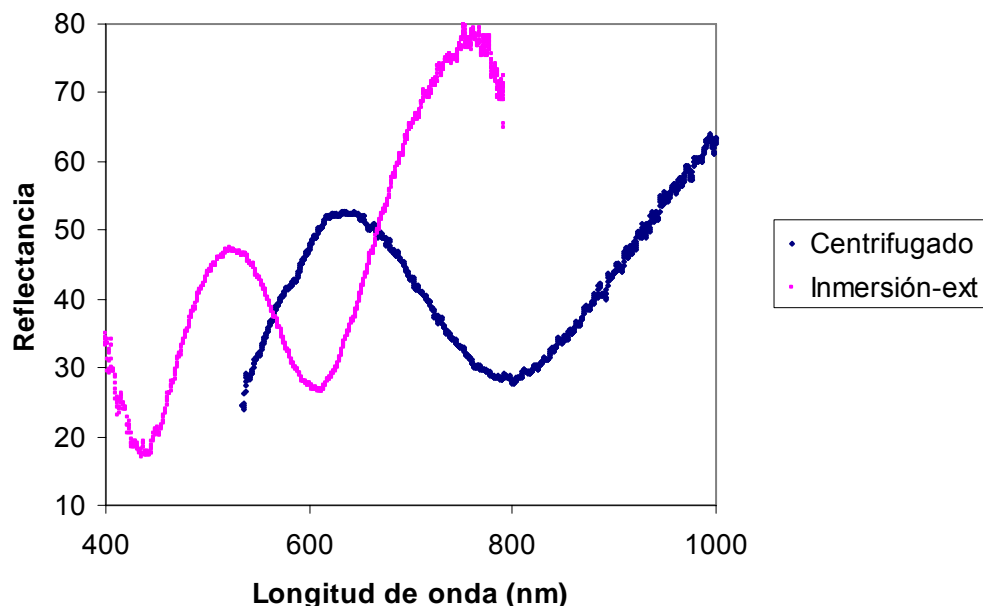


Figura 4.5: Espectros de reflectancia para cálculo de espesores.

Como consecuencia de los espectros de reflexión se comprobó que aún cuando pulir los sustratos sea un trabajo laborioso y de varias horas, es mejor

dejar las piezas pulidas a espejo para no tener problema en las mediciones que después se realicen.

Con base a estos resultados se ha logrado determinar que los espesores de los recubrimientos están en el intervalo de 250 a 600 nm.

El procedimiento para obtener valores precisos de espesor todavía está en fase de depuración por lo que no se pudo realizar un estudio completo de la dependencia del espesor con la velocidad de extracción ni con la velocidad de giro.

D. Resultados de pruebas electroquímicas

Todas las pruebas electroquímicas se hicieron con un barrido que iba desde 0,15 V abajo del potencial inicial, hasta 0,15 V arriba del potencial inicial a una velocidad de barrido de 0,005 V/s. El área definida para las pruebas es de 7,5 cm².

Al realizar el barrido el software lanza un gráfico que permite visualizar los cambios en la corriente que atraviesa el material de trabajo, a continuación se presentan algunos de esos gráficos para tener una idea de los cambios dados entre los sustratos con y sin recubrimiento.

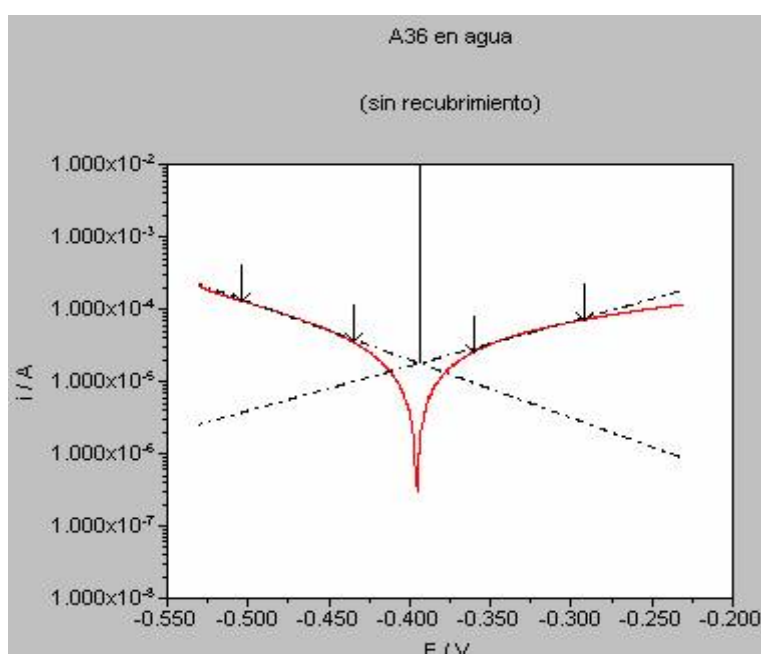


Figura 4.6: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero A36 sin recubrimiento (agua).

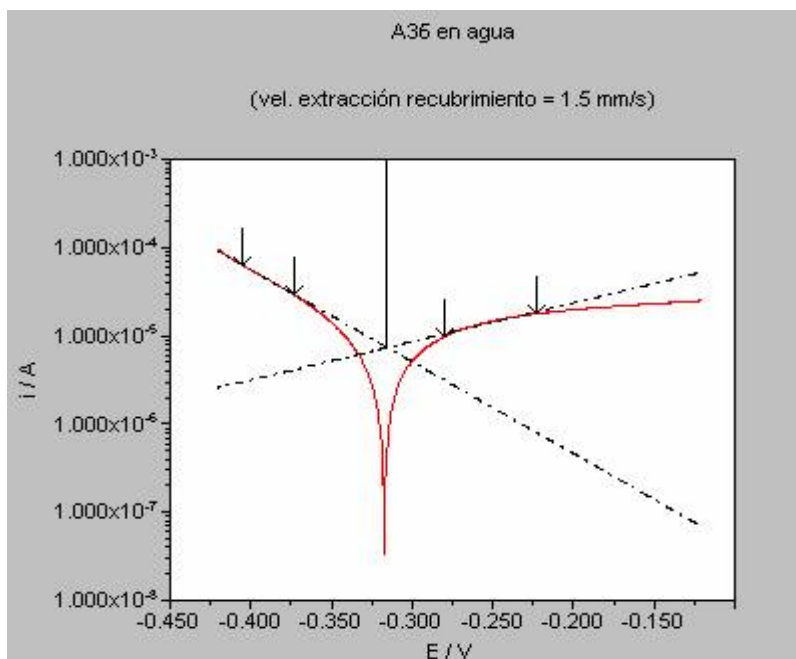


Figura 4.7: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero A36 con recubrimiento (agua).

Lo más apreciable al comparar estos dos gráficos es que en las pruebas realizadas en el sustrato con recubrimiento, el valor de la corriente de corrosión (i) disminuyó un orden de magnitud.

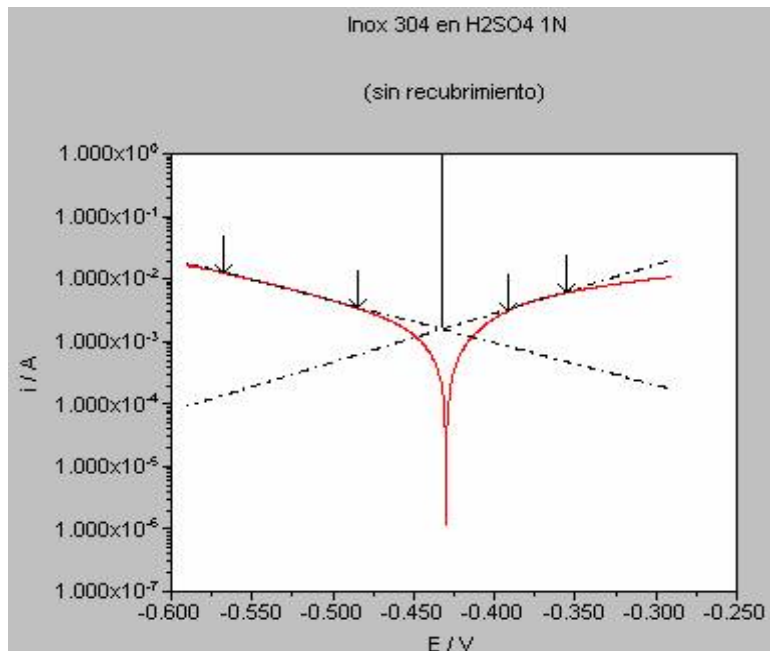


Figura 4.8: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero inoxidable 304 sin recubrimiento (H₂SO₄).

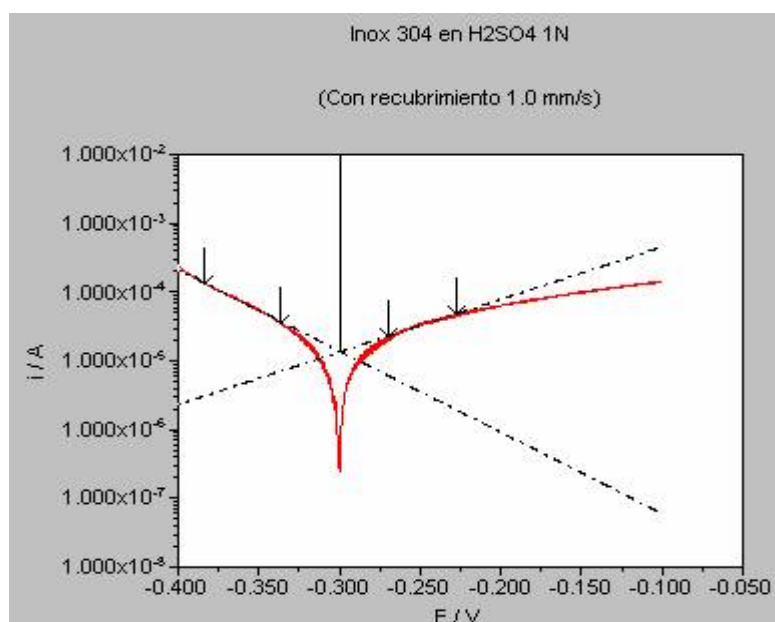


Figura 4.9: Variación de la intensidad de corriente respecto al cambio en el voltaje suministrado en sustrato de acero inoxidable 304 con recubrimiento (H_2SO_4).

En estos otros dos gráficos el cambio más notable es que el voltaje de corrosión (E) ha aumentado pasando de alrededor de 0,43 V a 0,31 V.

Con base a esta recolección de datos se puede hacer un cálculo de la intensidad de corriente por unidad de área y la velocidad de corrosión que sufrirán esos sustratos según el medio en el que se encuentren.

Se presentan estos datos que se obtuvieron de las pruebas realizadas como un cuadro comparativo que ayude a notar las diferencias entre los sustratos con y sin recubrimiento y sus comportamientos en los medios utilizados:

Tabla 4.5:

Datos de corrosión obtenidos de las pruebas electroquímicas realizadas sobre sustrato de acero A36.

Condición:	Sin recubrimiento en agua	Con recubrimiento en agua	Sin recubrimiento en SO_4H_2	Con recubrimiento en SO_4H_2
I corrosión (A/cm^2)	$2,36 \times 10^{-6}$	$9,82 \times 10^{-7}$	$5,47 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$
Velocidad de corrosión (mm/año)	$5,45 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-2}$	12,61	5,33

Tabla 4.6:

Datos de corrosión obtenidos de las pruebas electroquímicas realizadas sobre sustrato de acero inoxidable 304.

Condición:	Sin recubrimiento en agua	Con recubrimiento en agua	Sin recubrimiento en SO_4H_2	Con recubrimiento en SO_4H_2
I corrosión (A/cm^2)	$1,07 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^{-8}$	$2,09 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-6}$
Velocidad de corrosión (mm/año)	$2,48 \times 10^{-2}$	$5,39 \times 10^{-4}$	4,83	$4,18 \times 10^{-2}$

Los sustratos de acero A36 con recubrimiento que se utilizaron en el medio electrolítico de ácido sulfúrico perdieron el recubrimiento después de la prueba.



Figura 4.10: Sustrato de acero A36 después de prueba electroquímica en ácido Sulfúrico, ampliación a 200x.

Con las pruebas de corrosión se comprueba que los espesores escogidos son buenos para la protección de estos metales, en agua la corrosión del A36 es 2,4 veces más rápida sin recubrimiento y en el acero inoxidable 304 la corrosión es bastante marcada porque es 45,8 veces más rápido sin recubrimiento, en el caso de las pruebas en un ambiente ácido las relaciones cambian, pero, siguen la tendencia pues para el acero A36 la velocidad de la corrosión es 2,37 veces más rápido sin recubrimiento y para el acero inoxidable 304 la velocidad de corrosión es 115,5 veces mayor.

Por lo expuesto sabemos que para ambos materiales la protección es apreciable, pero, sin duda alguna su función es mejor sobre el acero inoxidable 304, esto se puede deber al estado de la superficie de los sustratos porque se logró un mejor acabado sobre los sustratos de acero inoxidable 304 y estos desde el principio no presentaban residuos de corrosión, además se debe recordar que los recubrimientos no se realizaron a temperatura y humedad controladas, por lo tanto, puede ser significativo el que se pasen unos cuantos minutos entre la limpieza del sustrato y la aplicación del recubrimiento ya que la oxidación es más rápida en aceros A36 y puede haberse formado una capa de óxido en este intervalo de tiempo provocando una calidad más baja en la capa protectora que se aplica.

E. Resultados de pruebas de microdureza

Los valores promedios de las diferentes obtenidos de las múltiples pruebas realizadas en el microdurómetro se presentan a continuación como un cuadro comparativo entre sustratos con y sin recubrimiento.

Tabla 4.7:

Comparación de microdureza en sustratos de acero A36 con y sin recubrimiento

Condición	Microdureza promedio(Vickers)
Sin recubrimiento	256,62
Con recubrimiento	269,10

Tabla 4.8:

Comparación de microdureza en sustratos de acero inoxidable 304 con y sin recubrimiento

Condición	Microdureza promedio(Vickers)
Sin recubrimiento	179,02
Con recubrimiento	251,50

Es observable que el acero A36 en las condiciones de laminado ya es un material duro.

El mayor aumento en la microdureza es en el acero inoxidable 304, y los resultados señalan que el recubrimiento es capaz de llevar la microdureza a

valores muy parecidos, se puede decir que en ambos casos el recubrimiento tiene una distribución uniforme y que las capas no varían mucho.

No solo se está logrando una capa que protege sino también una superficie que no será fácilmente rayada y por lo tanto será más duradera, se debe de recordar que si la capa es más dura que el material si se produce algún doblez se quebrará porque es un material más frágil, por lo tanto no es bueno que el sustrato o superficie metálica recubierta esté expuesto a esfuerzos de fatiga.

Los resultados obtenidos invitan a seguir las investigaciones y poder conocer más las propiedades del recubrimiento y saber cómo mejorar las propiedades.

Capítulo V

CONCLUSIONES

- El dispositivo mecánico diseñado y elaborado ha cumplido con sus funciones al hacer posible la obtención de recubrimiento de calidad aceptable por la técnica de inmersión-extracción con un control de velocidad que permite variar el espesor de la película depositada.
- Por la técnica de centrifugado se obtienen películas de recubrimiento distribuidas de forma muy uniforme, pero, la cantidad de material desperdiciado es mayor que por la técnica de inmersión-extracción.
- Al hacer deposiciones sobre sustratos metálicos no se debe trabajar el Sol a pH bajo debido a la degradación que este causa a la superficie de los sustratos.
- Un tratamiento térmico posterior reduce considerablemente la porosidad del recubrimiento depositado, pero, un aumento veloz en la temperatura violenta la evaporación de los componentes orgánicos y produce resquebrajamiento de la película de recubrimiento.
- La película de recubrimiento sobre acero inoxidable 304 produce una buena protección a la corrosión en ambientes húmedos e inclusive en ambientes agresivos de alta acidez.
- La película de recubrimiento vítreo sobre acero A36 tiene una moderada protección a la corrosión en ambientes húmedos y no es apta para ambientes agresivos con elevada acidez.
- Para poder realizar una medición de espesor de recubrimiento, es recomendable que el sustrato esté finamente pulido dado que las irregularidades en la superficie interfieran en la medición.
- Los recubrimientos vítreos mejoran las propiedades mecánicas superficiales sobre sustratos metálicos al aumentarles su dureza.

Capítulo VI

REFERENCIAS

- [1] J. Castañeda-Contreras. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara.
- [2] T. Troczynski and Q. Yang. Process for Making Chemically Bonded Sol-Gel Ceramics. U.S. Pat. No. 6,284,682. May, 2001.
- [3] R.W. Jones. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology. The Institute of Metal. First Edition. East Kilbride, Scotland, Great Britain. M and A Thomson Litho Ltd: (1989) pp 128
- [4] J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles. Vidrios SiO₂ Nanocompuestos Preparados por Sol-Gel: Revisión. Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío. Superficies y Vacío 11: (Diciembre 2000) pp 1-16.
- [5] A. Pepe, P.G. Galliano y R. Boeri. Obtención y Caracterización Preliminar de Recubrimientos de Sílice por Sol-Gel sobre Fundiciones. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. Mar del Plata. Argentina. (Agosto de 2000) pp 871-877.
- [6] Z. Z. Vysostski and D. N. Strazhesko. Absorption and Adsorbent, Wiley, New York: (1973) pp 55.
- [7] Buckley M., and M. Greenblatt; "The sol-gel preparation of silica gels"; journal of chemical education Vol. 71, No. 7, July 1994, pp.599-602.
- [8] M. R. Bohmer, A. R. Balkenende, T. N. M. Bernanrds, M. P. J. Peeters, M. J. van Bommel, E. P. Boonekamp. Sol-Gel Coatings for Optical and Dielectric Applications. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Volume 5. Edited by: H. S. Nalga. Academia Press. San Diego, CA, USA. 2001
- [9] Werner Stöber, Arthur Fink and Ernst Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. Journal of Colloid and Interface Science: Volume 26, Issue 1, (January 1968) pp: 62-69.
- [10] J. R. Martínez y F. Ruiz. Mapeo Estructural de Sílice Xerogel Utilizando Espectroscopia Infrarroja. Revista Mexicana de física. Volumen 48(2): (Abril 2002) 142-149

- [11] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd. Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating. Sol-Gel Science and Technology. (1990) pp 157-171.
- [12] D. E. Bornside, C. W. Masocko and L. A. Scriven. On the Modeling of Spin Coating. Journal of Imaging Technology, Vol: 13, 4: (Aug. 1987) 122-130.
- [13] Dr Andrew Soltar, Dr Bart Fokkink, Dr Zeng Xianting, Tan Su Nee, Linda Wu. Sol-Gel Anti-Reflective Coatings. SIMTech Technical Report, Singapore Institute of Manufacturing Technology. PT/01/002/ST: 1-11. 2001.
- [14] www.ceramics.mmat.ubc.ca/paper/index.htm. Revisado el 08 de marzo de 2007.
- [15] Tony Flaherty & Gerard O'Connor. Application of Spectral Reflectivity to the Measurement of Thin-Film Thickness National Centre for Laser Applications, National University of Ireland, Galway Proceedings of SPIE Vol. 4876 (2003). Pp 976-983
- [16] M. Villicaña, M.G. Garnica-Romo, C.A. Rivera-Ramirez, J.F. Pérez Robles, J.A. Cortés, L.M.R. Avilés Arellano, L. Marquez-Benavidez. Recubrimientos Híbridos Anticorrosivos SiO₂-PMMA por el Método Sol-Gel aplicado al Cu. Centro de Investigación y Estudios Especializados. 2003.
- [17] F Horowitz, E. Dawnay, M Fardad, M. Green and E. Yeatman. Towards Better Control of Sol-Gel Film Processing for Optical Device Application. Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials. Vol: 6, No 1: (1997) pp 1-18.
- [18] Montero Zeledón, Ernesto Fidel. Espectroscopia Óptica de Recubrimientos Sol-Gel de Sílice Sensibilizados con Moléculas Orgánicas. Universidad Complutense de Madrid. 2004