

RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SiO_2TiO_2 , OBTENIDOS A PARTIR DE SUSPENSIONES SOL-GEL, APLICADOS SOBRE ACEROS AISI 304 Y SOMETIDOS A CONDICIONES DE OPERACIÓN INDUSTRIAL

Anticorrosive coatings $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, Obtained to Leave of suspensions SOL-GEL, Applied on stainless Steels AISI 304 and Conditions of Industrial Operation Subjected

RESUMEN

Este trabajo muestra la conformación de películas cerámicas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por sol-gel partiendo de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ como precursores, solventes EtOH y agua, y acomplexante 2,4 pentanodiona. Depositadas, en monocapas, bicapas y tricapas, sobre acero inoxidable 304, por inmersión. Utilizando concentraciones de Si-Ti 10-90 y 70-30 respectivamente. Los sustratos recubiertos se sometieron a ambientes corrosivos proporcionados por funcionamiento de una caldera empleada para generar energía usando como combustible, carbón térmico, fuel oil y ACPM, durante un periodo de 90 y 120 días. Adicionalmente se recubrieron sellos de válvulas de escape. El comportamiento anticorrosivo se evaluó por técnicas EIS y Tafel.

PALABRAS CLAVES: Corrosión, EIS, MEB, Sol-Gel, Tafel,

ABSTRACT

This work shows the conformation of ceramic films $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ for sol-gel leaving of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, and $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ like precursors, solvent EtOH and water, and acomplexante 2,4 pentanodione. Deposited, in monolayers, bilayers and trilayers, on stainless steel 304 for immersion. Using concentrations of Si-Ti 10-90 and 70-30 respectively. The coating substrates underwent corrosive atmospheres provided by the operation of a boiler used to generate energy using as fuel, thermal coal, fuel oil and ACPM, during a period of 90 and 120 days. Additionally seal of escape valves were coating. The anticorrosive behavior was evaluated by technical EIS and Tafel.

KEY WORDS: Corrosion, EIS, SEM, Sol-gel, Tafel,

BIVIANA PARADA

Ingeniero En Metalurgia.
Auxiliar de Investigación
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
biviana83@hotmail.com

CESAR ORTIZ

Físico, *M.Sc.*
Profesor asistente
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
cesaroti@tunja.uptc.edu.co

ENRIQUE VERA

Físico, *Ph.D*
Profesor Asociado
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
evera@tunja.uptc.edu.co

JORGE BAUTISTA

Físico, *M.Sc*
Auxiliar de tiempo completo
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia
jbautista@tunja.uptc.edu.co

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ

Físico, *Ph.D*
Profesor Titular
Universidad del Cauca
jnpaez@unicauca.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables son utilizados en áreas de la industria en las cuales la seguridad frente a la corrosión debe ser alta [1]. La protección superficial de materiales mediante recubrimientos cerámicos puede ser la solución de muchos problemas prácticos, especialmente cuando las condiciones de trabajo son adversas (temperaturas elevadas, ambientes químicamente agresivos, etc.).

El desarrollo de la ciencia y la tecnología de los procesos sol-gel han permitido la obtención de materiales cerámicos y vítreos a partir de suspensiones coloidales o bien mediante la hidrólisis y polimerización de compuestos metalorgánicos a bajas temperaturas [2]. La

vía sol-gel es una de las alternativas más interesantes para obtener películas delgadas. Las películas sol-gel se pueden depositar mediante diferentes procedimientos, siendo el de inmersión (dip-coating) uno de los más utilizados por las ventajas que ofrece, (simplicidad del equipo necesario, coste reducido, etc.).

La utilización industrial de los recubrimientos exige una completa caracterización, entre otras cuestiones para poder garantizar su efectividad protectora en condiciones de servicio.

En este trabajo se evalúan las propiedades de un recubrimiento preparado vía Sol-Gel el cual se compone de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en proporciones 10-90 y 30-70

respectivamente, aplicado a nivel de monocapa, bicapa y tricapa en sustratos de acero inoxidable AISI 304 sometidos a ambientes corrosivos. La resistencia mecánica a nivel superficial, resistencia a la corrosión y el estado a nivel microscópico de las películas son evaluados.

2. TECNICA EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de los soles. En la tabla 1 se presentan las características de los reactivos utilizados para la obtención de los soles.

Tipo de Alcòxido	Pureza/concentración	Peso molecular (g./mol)	Densidad (g/cm ³)
Tetraetil Orthosilicato Si(OC ₂ H ₅) ₄	98%	208,33	0,933
Tetrabutòxido de Titanio Ti(OBu) ₄	97%	340,36	1

Tabla 1. Características de los reactivos

Se preparó una solución de 100ml, con una concentración de 50g/l, con el siguiente procedimiento para la conformación del sol: inicialmente se prepararon dos soluciones separadamente, la primera contenía la mitad del volumen del solvente en este caso (EtOH), el volumen del acomplejante (2,4 pentanodiona), el volumen total del precursor de titanio Ti(OBu)₄, mezcladas en dicho orden, considerando que el alcohol es el solvente de los precursores y el acomplejante es la sustancia que va a disminuir la velocidad de hidrólisis y condensación del Ti(OBu)₄. La segunda solución contenía la mitad del volumen del etanol, el volumen total de precursor de silicio (Si(OC₂H₅)₄) y la mitad del volumen de agua, mezcladas en el orden mencionado, tal que el alcohol cumple el papel de solvente y el agua da inicio al proceso de prehidrólisis del Si(OC₂H₅)₄. Para obtener una buena miscibilidad de los precursores, y por lo tanto buena homogenización de la solución se utilizó agitación magnética a 300 r.p.m. Posteriormente las soluciones se combinan y se agrega el volumen de agua restante, para favorecer la hidrólisis del sistema; la agitación magnética se mantuvo y se cubrió el contenedor beaker con papel parafinado. La cantidad de reactivos empleado en la conformación del sol perteneciente al sistema SiO₂ - TiO₂ en proporciones 10-90y 70-30 se muestra en la tabla 2.

Razón Ti/Si	*EtOH (ml)	2,4 pentanodiona (ml)	H ₂ O (ml)	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (ml)	Ti(OBu) ₄ (ml)
90/10	35.47	2.97	0.86	0.73	9.95

70/30	36.17	2.43	0.91	2.30	8.16
-------	-------	------	------	------	------

*EtOH: Etanol

Tabla 2. Cantidad de reactivos empleado para el sistema SiO₂ - TiO₂

2.2 Aplicación De Los Recubrimientos

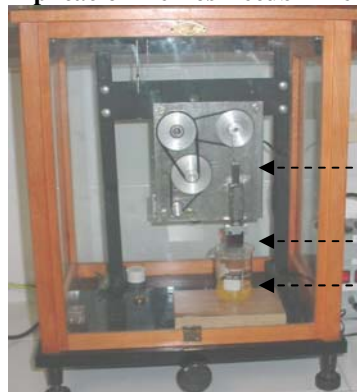


Figura 1. Ascensor utilizado para la aplicación de los recubrimientos por la técnica de inmersión.

Los sustratos utilizados para la conformación de los recubrimientos fue acero Inoxidable AISI/SAE 304.

Los recubrimientos (monocapas, bicapas y tricapas) se aplicaron mediante la técnica de inmersión (dip-coating), utilizando el ascensor que se muestra en la figura 1. La velocidad de inmersión y extracción del sustrato es un factor crítico en las propiedades de la película. Basados en trabajos previos [3], la velocidad controlada fue de 3,67 cm/min.

2.3 Tratamiento térmico del recubrimiento. Después de la obtención del recubrimiento se procede a una etapa llamada tratamiento térmico de homogenización y adhesión, esta etapa es muy importante, porque de ésta depende las propiedades finales de la película como son, uniformidad, adherencia, el grado de formación de poros y grietas en el recubrimiento.

El tratamiento Térmico del recubrimiento a nivel de monocapa se realizó a una velocidad de calentamiento controlada de 2°C/min, iniciando a temperatura ambiente, luego se elevó a 300°C, y un tiempo de mantenimiento a esa temperatura de 1 Hora, y nuevamente se elevó la temperatura hasta alcanzar los 400°C, se mantuvo nuevamente por media hora y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, a velocidad del horno. El mismo procedimiento se utilizó para la conformación de bicapas, iniciando de temperatura ambiente hasta 200°C, se mantuvo por una hora, nuevamente se elevó hasta 300°C y se mantuvo por media hora, y se dejó enfriar a velocidad del horno, y finalmente para tricapas, se elevó

la temperatura desde ambiente hasta 100°C se mantuvo por una hora, luego se llevó a 150°C con mantenimiento de 30 minutos, seguido de un enfriamiento a velocidad del horno hasta llegar nuevamente a temperatura ambiente. En la figura 2 se observan las curvas del tratamiento térmico de homogenización para la aplicación de los recubrimientos.

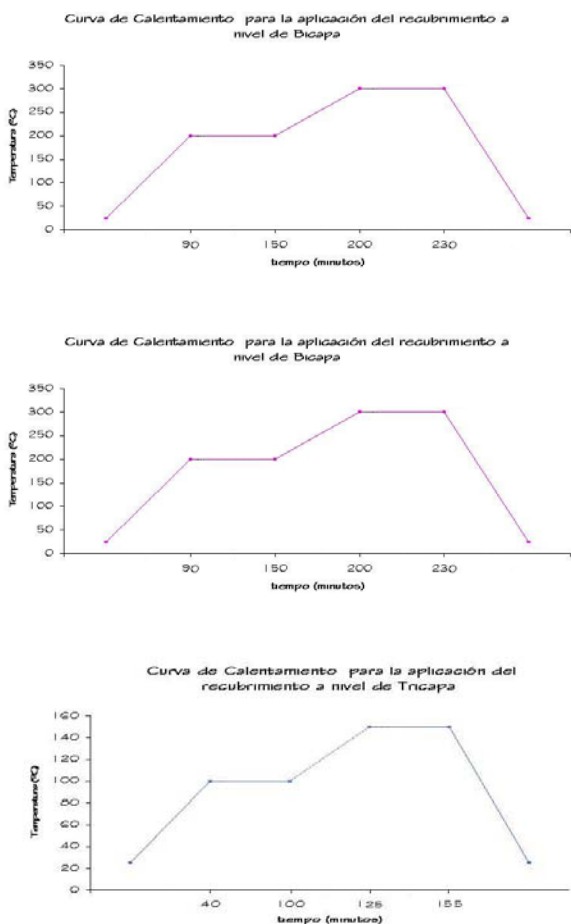


Figura 2. Curvas del Tratamiento térmico de Homogenización y adhesión para la aplicación del recubrimiento en 3 capas

2.4 Exposición de muestras de acero AISI 304 en ambientes agresivos. Los sustratos de acero inoxidable recubiertos en monocapa, bicapa y tricapa, al igual que acero AISI SAE 304 sin recubrir, se sometieron a condiciones agresivas de corrosión proporcionados por el funcionamiento de una caldera empleada para generar energía eléctrica. El periodo de exposición correspondió a un intervalo entre 90 y 120 días. La localización de las probetas fue en el ducto de salida de gases de caldera hacia el precipitador electrostático de la unidad N°3. Adicionalmente, se seleccionaron 6 piezas (sellos de válvulas) fabricadas en acero inoxidable AISI 304 ver figura 3, cuyas dimensiones son de 1/2" de diámetro y 1/16", las cuales hacen parte de las válvulas de

seguridad, a las cuales se les fue aplicado el recubrimiento cerámico a nivel de monocapa, bicapa y tricapa, en las dos concentraciones establecidas.

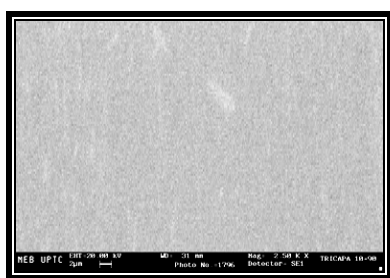


Figura 3. Sellos de válvulas, con aplicación de recubrimiento de SiO₂-TiO₂ en las concentraciones establecidas

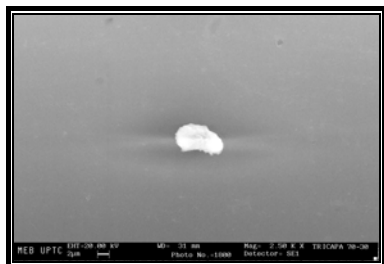
2.5 Caracterización de los recubrimientos después de someterlos a condiciones de operación. Por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó un análisis estructural de los sustratos, antes y después de someterlos a condiciones de operación, con el fin de realizar la comparación respectiva. Este análisis se llevó a cabo observando los sustratos en aumentos superiores de 1000X. Finalmente, para la evaluación electroquímica mediante las técnicas EIS, tafel y LPR se utilizó un potenciostato PC4 de Gamry Instruments con una celda plana, con electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de grafito y área de exposición de 0,2 cm². Las soluciones de trabajo para realizar las pruebas fue en HCl al 3% con un pH de 0,72 y H₂SO₄ 0.05M con pH de 2.53 estas dos soluciones de trabajo se seleccionaron por sugerencia de la empresa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopía Electrónica de Barrido. Con la microscopía electrónica de barrido (MEB), se pudo observar una superficie homogénea de los recubrimientos, con algunos granos cristalizados en la superficie del recubrimiento debido a un aumento en la viscosidad del sol al momento de aplicar el recubrimiento, esto ocurrió principalmente en los sustratos recubiertos con películas de concentración SiO₂/TiO₂ 30/70, en la figura 4 se observan dos micrografías tomadas a 2500X para las tricapas de las dos concentraciones de SiO₂/TiO₂ seleccionadas para el estudio (a) tricapa 10/90 (b) tricapa 30/70.



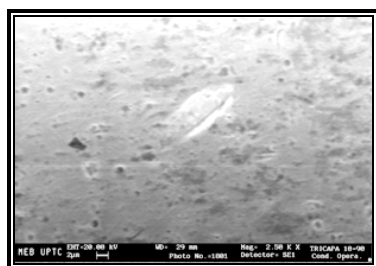
(a)



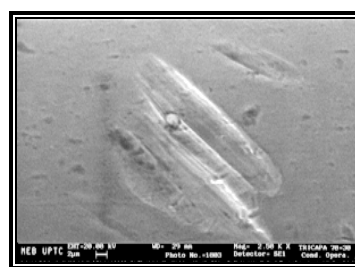
(b)

Figura 4. Micrografías tomadas a 2500X para (a) una tricapa SiO₂/TiO₂ 10/90 y (b) una tricapa SiO₂/TiO₂ 30/70

Con respecto a los resultados encontrados en el análisis realizado a las películas depositadas en los sustratos sometidos a condiciones de operación, se puede concluir que las películas que proporcionan mayor resistencia al desgaste son las conformadas por SiO₂/TiO₂ 10/90. La figura 5 muestra dos micrografías tomadas a sustratos recubiertos a nivel de tricapa para los sistemas bicomponentes SiO₂/TiO₂ 10/90 y 30/70, en la figura 5 se observan marcas de desgaste en los dos sustratos, pero éstas son más notorias en el sustrato recubierto a nivel de tricapa en concentración SiO₂/TiO₂ 30/70, las marcas que se observan alrededor de la huella es suciedad, proveniente del medio al que estuvieron expuestas, a pesar de la limpieza realizada con acetona y ultrasonido antes del análisis microscópico, estas manchas no desaparecieron por completo.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografías tomadas a sustratos después de someterlos a condiciones de operación 2500X para (a) una tricapa SiO₂/TiO₂ 10/90 y (b) una tricapa SiO₂/TiO₂ 30/70

La figura 6 muestra la micrografía tomada a uno de los sustratos de acero inoxidable 304 desnudo, en la cual se evidencia el desgaste de la superficie del sustrato, después de ser sometido a las mismas condiciones de operación que los sustratos con aplicación de recubrimiento.

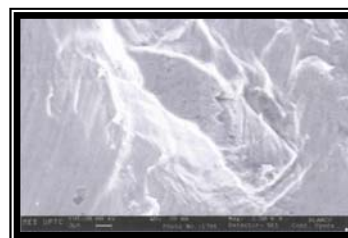


Figura 6. Micrografía tomada a 2500X a un sustrato sin aplicación de recubrimiento, sometido a condiciones de operación

3.2 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). El análisis de resistencia a la polarización Lineal (LPR) muestra que el potencial de corrosión (-E corrosión) para el sustrato de acero 304 es mayor en comparación a los sustratos y sellos de válvulas con recubrimiento. En ambos casos se observa que el recubrimiento actúa como una barrera eficiente ante la corrosión ya que el potencial de corrosión se hace mas positivo con respecto al sustrato obteniendo los valores que se observan en las tablas 3 y 4.

Concentración	-E corro(mV) en HCl		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	341.5	269.4	175.5
Si/Ti: 30/70	477.14	26.5	315.8
AISI SAE 304	564.9		

Tabla 3. Potencial de Corrosión para sellos de válvulas en HCl al 3%

Concentración	-E corro(mV) en H ₂ SO ₄ 0.5M		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	442.4	431.2	403.8
Si/Ti: 30/70	465.7	431.0	421.3
AISI SAE 304	472.4		

Tabla 4. Potencial de Corrosión para sustrato de acero AISI 304 en H₂SO₄ 0.5M.

3.3 Curvas Tafel. Con los resultados de los análisis Tafel se obtienen los resultados de velocidad de corrosión. Los recubrimientos aplicados a los sellos de válvulas en las dos concentraciones de estudio, demostraron una menor velocidad de corrosión con respecto al sustrato desnudo, esto sucedió especialmente en la aplicación a nivel de tricapa en las dos concentraciones, también hay que notar que los recubrimientos con concentración SiO₂/TiO₂ 10-90 muestran un mejor comportamiento ante los dos agentes ácidos, los resultados se observan en las tablas 5 y 6.

Concentración	Velocidad de corrosión (mpy) en HCl al 3%		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	15.47	7.516	3.482
Si/Ti: 30/70	18.33	9.169	5.487
AISI SAE 304	41.02		

Tabla 5. Velocidad de Corrosión para sellos de válvulas en HCl al 3%

Concentración	Velocidad de corrosión (mpy) en H ₂ SO ₄ 0.5M		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	6.110	3.632	1.291
Si/Ti: 30/70	9.134	4.503	2.759
AISI SAE 304	15.809		

Tabla 6. Velocidad de Corrosión en para sustratos de acero AISI 304 en H₂SO₄ 0.5M



Figura 7. Curvas Tafel del sistema SiO₂-TiO₂ para los sellos de válvulas en concentraciones 10/90 y 70/30 a nivel de monocapas, bicapas y tricapas en los dos medios agresivos de estudio.

La figura 7 muestra las curvas tafel resultantes de someter los sellos de válvulas a ambientes corrosivos de HCl al 3% con un pH de 0,72 y H₂SO₄ 0.05M con pH de 2.53. En las cuales se observa la gran diferencia de potenciales existentes entre el sello de válvula desnudo y los sellos recubiertos.

3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). El principal objetivo del análisis EIS es obtener los valores de polaridad, representada como la oposición al paso de iones de la solución al sustrato. En general, cuando un recubrimiento registra un alto valor de polaridad, se podrá decir que es un buen protector anticorrosivo.

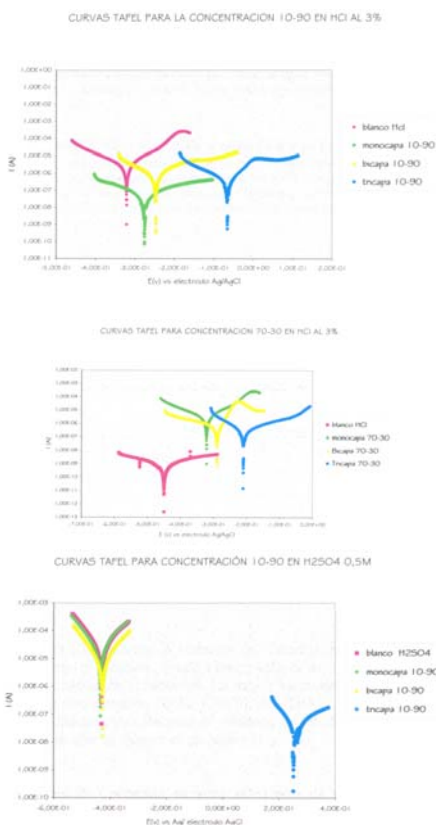
Finalmente los resultados de la prueba de impedancia electroquímica EIS, corrobora aún más la resistencia a la corrosión que se obtiene al aplicar películas delgadas. Con la prueba de EIS se determinan los valores de resistencia a la polarización de las capas aplicada al sustrato en (Ω)

En la tabla 7 se observan los valores de la resistencia a la polarización R_p para cada una de las concentraciones estudiadas con respecto al sustrato AISI/SAE 304 y los recubrimientos en las proporciones de 10/90 y 30/70 sometidos a condiciones de operación y analizados utilizando H₂SO₄ al 0.5M con PH= 2.5 como electrolito.

Concentración	R _p (Ω) en H ₂ SO ₄ 0.5M		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	4.3e3	7.4e3	5.4e5
Si/Ti: 70/30	8.7e2	2.8e3	4.8e5
AISI SAE 304	8.3e2		

Tabla 7 Valores de resistencia a la polarización del sistema SiO₂/TiO₂ en las dos concentraciones estudiadas en H₂SO₄.

La tabla 8, indica los valores de resistencia a la polarización R_p para cada una de las concentraciones estudiadas con respecto a los sellos de válvulas recubiertos y sustrato AISI/SAE 304 sometidos a condiciones de operación en proporciones de 10/90 y 30/70 y analizados utilizando HCl al 3% con pH= 0.72 como electrolito.



Concentración	Rp (Ω) en Hcl al 3%		
	Mono-capa	Bi-capa	Tri-capa
Si/Ti:10/90	6.5e4	7.2e4	1.26e7
Si/Ti: 70/30	2,2e3	7.4e3	3.5e5
AISI SAE 304	1,2e3		

Tabla 8. Valores de resistencia a la polarización del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en las dos concentraciones estudiadas en HCl

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se concluye que:

1. Los recubrimientos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ presentan propiedades protectoras contra la corrosión. sobresaliendo la concentración 10/90. la cuál ofreció mejor desempeño al ser sometida a condiciones de operación en dos ambientes diferentes además se destaca la conformación de una barrera más eficaz al aumentar el número de capas, sobre el sustrato AISI 304.
2. Los sustratos recubiertos sometidos a condiciones de operación no presentan mayor grado de afectación superficial con respecto a un sustrato sin recubrir y sometido a las mismas condiciones, como lo evidencia el análisis de MEB.

5. Referencias de Libros

- [1] E. De Las Heras, F. Walter, P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, N. Mingolo, S. Bruhl. *Microestructura y comportamiento frente a la corrosión de un acero AISI 316L nitrurado por plasma DC-Pulsado*. Jornadas SAM/CONAMET 2005–Memat 2005, Mar de Plata, Octubre de 2005.
- [2] M. Y. Castro. *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*. Tesis Doctoral. Instituto de Cerámica y Vidrio–ICV. Martín, 2003.
- [3] J. Bautista-Ruiz. *Producción y caracterización de capas cerámicas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizadas por el método sol-gel para aplicaciones anticorrosivos*. Tesis Maestría Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC. 2005.
- [4] MAFLA BOTINA, Andrés Wilson. *Conformación de recubrimientos cerámicos de sílice- titania por el método sol-gel*. Cauca: Universidad del cauca, 2003.
- [5] MEJIA GOMEZ, Augusto Enrique. *Caracterización superficial y electroquímica de recubrimientos cerámicos tipo silicio-titanio $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, sobre sustratos de aceros al carbono e inoxidable, sintetizados por el método sol-gel*. Tunja: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2003.
- [6] CASTRO MARTIN, Maria Yolanda. *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*. España: Instituto de cerámica y vidrio, Madrid, enero 2003. p.41
- [7] Narentra, B. Dahotre, T. Sudarshen, *Intermetallic and Ceramic Coatings*. Editorial Marcell Dekker, Inc. USA, 1999. p.31-70
- [8] M.N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering* 2 ed. Marcel Dekker, U.S.A. 2003
- [9] STANBURY E.E, et al. *Fundamental of electrochemical corrosion Electrochemical corrosion-rate measurement methods and the uniform corrosion consideration*, ASM. Ohio USA 2004. 246-265p
- [10] APERADOR CHAPARRO W.A. *Estudio del efecto de la corriente pulsante inversa sobre las propiedades de recubrimientos multicapas de Cobre/Níquel, y Cobre/Latón, electrodepositados sobre sustratos Zamac, UPTC, Tunja, 2006*.
- [11] UHLIG H., Herbert. *Corrosión y control de la corrosión : Tipos de corrosión*. Ediciones Bilbao. España, 1970.
- [12] FONTANA, M. G., “Corrosion prevention”, En: *Corrosion engineering*. McGraw-Hill, Inc, 1987. p278-315.
- [13] FRENCH, David N. *Metallurgical failures in fossil fired boilers. Case histories*. Jhon wiley & sons, inc, New york. Segunda edición. 1992. p. 267-270
- [14] MAFLA BOTINA, Andrés Wilson. *Caracterización y producción de películas cerámicas producidas por el método sol-gel para su utilización en protección contra la corrosión*. En: Congreso de protección y corrosión (7º. 2003 Bucaramanga). Ponencias del VII congreso de protección y corrosión. Bucaramanga. 2003
- [15] PEDRAZA, Victor. *Clasificación y características del acero inoxidable*. Centro Nacional Para el Desarrollo del Acero Inoxidable “CENDI”, México, Mayo 2002
- [16] RANDALL M., Germán. *Sintering theory and practice*. U.S.A. : John Willey & sons, INC, 1996.
- [17] Velasco, M. *Síntesis y caracterización de ormolises obtenidos a partir del TEOS y PDMS*, tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
- [18] WEST M., Jhon. *Corrosión y oxidación fundamentos*. Editorial Limusa. México, 1986.
- [19] W.D. Kingery et al, *Introduction to ceramic*, Marcel Dekker, inc, USA, 1975