

## SINTERIZACION VÍA PLASMA DE RECUBRIMIENTOS CERAMICOS $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ OBTENIDOS POR EL METODO SOL-GEL PARA APLICACIONES ANTICORROSIVAS.

### Plasma sintering of ceramic coatings $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtained by method sol-gel for anticorrosive applications

#### RESUMEN

Recubrimientos  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtenidos por sol-gel fueron sinterizados vía plasma (LPGD). Los recubrimientos se conformaron a partir de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  y  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Estos fueron depositados sobre sustratos AISI 304 mediante dip-coating en monocapa y bicapa. El proceso de sinterización se realizó a temperaturas del sustrato de 250, 300 y 330 °C El comportamiento anticorrosivo se estudió mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Tafel. Estudio morfológico mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se observó que el proceso de sinterización vía plasma mejora la resistencia a la corrosión con respecto al método convencional de sinterizado.

**PALABRAS CLAVES:** Sinterización vía plasma, sol-gel, corrosión, técnicas electroquímicas, acero inoxidable, MEB.

#### ABSTRACT

*Coatings  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtained by method sol-gel was plasma sintering (LPGD). The conformation of the coatings was obtained starting from  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  and  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  like precursors. These were deposited on steel substrates 304 by Dip-coating in mono-layers and bi-layers. The plasma sintering process was carried to temperatures (substrate) of 250, 300 and 350°C. The anticorrosive behavior it was studies by means of the techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Tafel. One carries out a morphological study by means of techniques Scanning Electronic Microscopy (SEM). It was observed that the plasma sintering process it improves the resistance to the corrosion with regard to the conventional method of sintering.*

**KEYWORDS:** Plasma Sintering,, sol-gel, corrosion, Electrochemical techniques, steel stainless, SEM.

#### JOSÉ A. CAMARGO M.

Físico  
Auxiliar de Investigación  
Universidad Pedagógica y  
Tecnológica de Colombia  
sork8686@yahoo.es

#### 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

Existen diferentes vías para evitar la corrosión de un acero. Una opción es el diseño de nuevos materiales que presente mejores cualidades. Reemplazar los aceros empleados de forma masiva en multitud de aplicaciones por otros materiales de mayor costo, no es viable. Por

esta razón, una de las alternativas de mayor interés para reducir la corrosión se basa en la modificación superficial del metal mediante la utilización de recubrimientos (metálicos, poliméricos, cerámicos y vítreos); o tratamientos superficiales (métodos de protección catódica, métodos de protección anódica, utilización de inhibidores).

La aplicación de recubrimientos cerámicos permite alargar la vida útil o extender el límite de uso de los materiales por encima de sus capacidades, manteniendo las propiedades básicas de los mismos [1].

Una de las técnicas de generación de recubrimientos cerámicos es el método Sol- Gel, en el cual es de gran importancia el proceso de la sinterización de los recubrimientos, este tratamiento térmico se realiza con el fin de eliminar los grupos orgánicos, favorecer la formación de los enlaces cerámicos y eliminar la porosidad de las películas. Dicho proceso se realiza normalmente por medio de hornos o muflas que proporcionan la energía térmica necesaria para este tratamiento.

En el progreso de las investigaciones científicas se busca encontrar y desarrollar nuevas herramientas para mejorar la calidad de los procesos, como es el caso del desarrollo de la tecnología del Plasma y de sus aplicaciones en el procesamiento de materiales. Por medio de una descarga luminiscente a baja presión (LPGD), se obtiene un sistema que nos proporciona una energía térmica de características significativas, la cual puede ser aprovechada en el proceso de la sinterización de los recubrimientos cerámicos.

A nivel mundial se están desarrollando investigaciones relevantes en el proceso de la sinterización por plasma, en una técnica denominada *Spark Plasma Sintering* [3].

Esta investigación proyecta un importante aporte para la síntesis de recubrimientos cerámicos anticorrosivos, se observó que el proceso de sinterización vía plasma mejora la resistencia a la corrosión de los recubrimientos cerámicos, obtenidos por el método sol-gel, con respecto al método convencional de sinterizado. Este trabajo se desarrolló en el Grupo de Investigación de Superficies Electroquímica y Corrosión GSEC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC.

## 2. METODOLOGIA

La conformación de los soles estables en la concentración 10/70/20 se obtuvieron a partir de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  y  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  como precursores, como solvente EtOH y acomplexante Acac.

El sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la concentración 10/70/20 se depositó sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, el cual presenta problemas de corrosión por picaduras cuando se encuentra en presencia de iones  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ . Dichos sustratos fueron pulidos a brillo metalográfico, desengrasadas con ultrasonido en acetona y secadas con aire caliente. Se depositaron los recubrimientos mediante la técnica de deposición por inmersión (dip-coating) a una velocidad de  $V= 3.67 \text{ cm/min}$  en forma de monocapa y bicapa.

El proceso de sinterización vía plasma se realizó en el seno de una descarga luminiscente a baja presión (LPGD), durante 2 horas, a un potencial de 600 VDC y presión aproximada de 0 Torr en una campana de 6,11 litros, a temperaturas del sustrato de 250, 300 y 330 °C; con flujos de 0,1, 0,3 y 0,5 LPM de aire seco, respectivamente.

Para la evaluación electroquímica se utilizó un potenciostato PC4 de Gamry Instruments con celda de electrodos (Ag/AgCl, Platino) y solución de trabajo HCl al 3%; a frecuencias entre 1mHz a 100KHz con un potencial de 10 mV en un área de exposición de 0,5 cm<sup>2</sup>; las curvas Tafel se obtuvieron en un rango de potencial de -0,2 V a 0,2V con un barrido de 0,5 mV/s.

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con un microscopio electrónico de barrido de la marca LEO modelo 430, se realizó un estudio de la topografía de los recubrimientos sinterizados por plasma.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las figuras 1 y 2 muestran las curvas Tafel, para monocapa y bicapa. En esta gráfica se observa una disminución en el potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  a medida que aumenta la temperatura del sustrato.

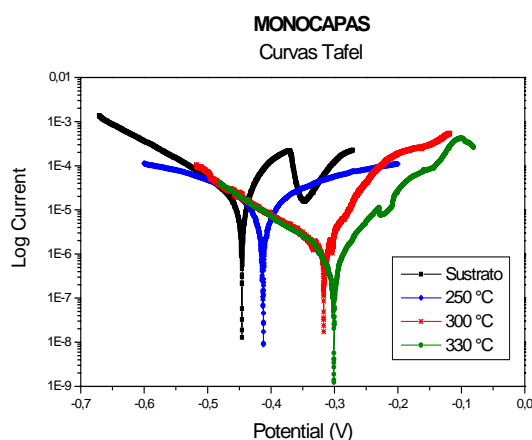


Figura 1. Diagramas Tafel para el sustrato y monocapas del sistema ternario sinterizadas por plasma a diferentes temperaturas.

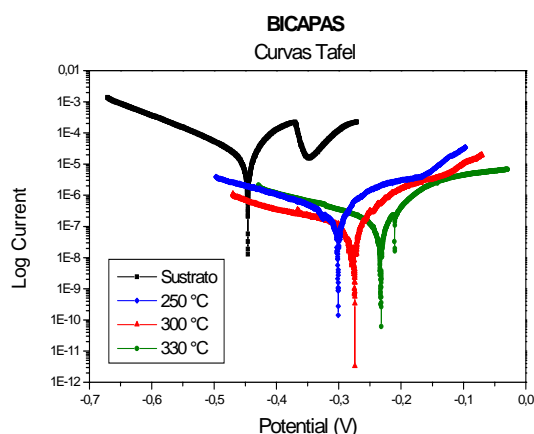


Figura 2. Diagramas Tafel para el sustrato y bicapas del sistema ternario sinterizadas por plasma a diferentes temperaturas.

También se observa que a mayor temperatura (con respecto al volumen del sustrato) aplicada en el tratamiento térmico la corriente de corrosión  $I_{corr}$  disminuye favorablemente. La tabla 1, resume la información referente a al potencial de corrosión  $E_{corr}$ , la corriente de corrosión  $I_{corr}$  y la velocidad de corrosión  $T_{corr}$ , para sustrato, monocapas, bicapas, respectivamente.

Serie		250°C	300°C	330°C	S
$E_{corr}$ (mV)	M	-412	-295,2	-301	-446
	B	-317	-276	-201	
$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	M	9,80	1,890	1,120	17,9
	B	0,255	0,112	0,174	
$T_{corr}$ (mpy)	M	4,30	1,539	$916,7 \times 10^{-3}$	14,5
	B	$208,2 \times 10^{-3}$	$142,2 \times 10^{-3}$	$122,6 \times 10^{-3}$	

Tabla 1. Valores de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  y  $T_{corr}$  de sustrato, monocapa y bicapa (M=monocapa, B=bicapa y S=Sustrato).

Los valores obtenidos para velocidades de corrosión  $T_{corr}$  de los recubrimientos en monocapas con tratamiento térmico de 330°C y bicapas en las diferentes temperaturas presentan una disminución de tres ordenes de magnitud con respecto al sustrato, siendo este un resultado que muestra de manera relevante la viabilidad que presenta realizar el proceso de sinterización vía plasma.

La figuras 3 y 4 muestran los diagramas Bode para monocapas y bicapas, en donde se puede observar como la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) aumenta, en monocapas y bicapas, a medida que aumenta la temperatura del proceso de sinterizado.

También se observa como la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) aumenta considerablemente a mayor número de capas, hecho que se correlaciona con los resultados registrados en la tabla 2.

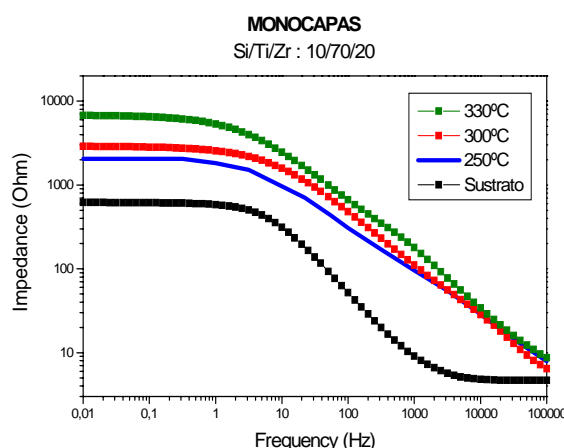


Figura 3. Diagramas Bode, Impedancia en función de la Frecuencia, para el sustrato y monocapa.

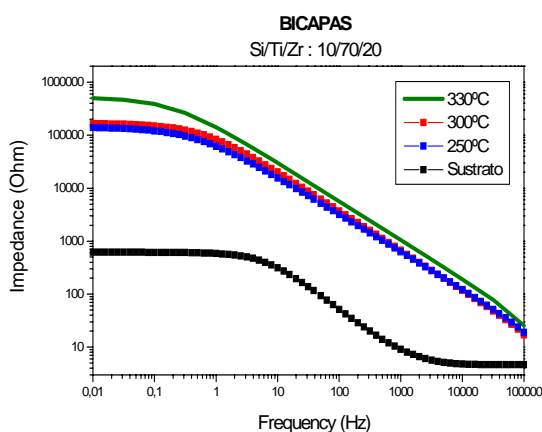


Figura 4. Diagramas Bode, Impedancia en función de la Frecuencia, para el sustrato y bicapas.

Temperatura	$R_p$ (K $\Omega$ )		
	Monocapa	Bicapa	Sustrato
250oC	2,862	145,2	0,574
300oC	3,922	136,1	
330oC	6,716	523,5	

Tabla 2. Valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) de sustrato, monocapas y bicapas.

Este aumento de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) junto con los analizas Tafel muestra claramente que los recubrimientos en monocapa y bicapa sinterizados vía plasma en el seno de una descarga luminiscente a baja presión y a temperaturas del sustrato de 250°C, 300°C y 330°C ofrecen una baja susceptibilidad frente al proceso de corrosión con respecto al sustrato de acero inoxidable AISI 304. La bicapa a una temperatura de 330°C de tratamiento térmico, proporciona las mejores cualidades de película anticorrosiva bajo agentes agresivos como la solución de HCl al 3%.

Se puede concluir que la eficiencia del comportamiento anticorrosivo se da por dos factores importantes, el número de capas aplicadas al sustrato de acero y la temperatura del tratamiento térmico.

Adicionalmente se desarrolló un estudio por MEB para cada uno de los recubrimientos. Se observó la superficie de las películas a 1000x, con el fin de evaluar las condiciones de homogeneidad y encontrar defectos e imperfecciones en los recubrimientos.

En la Figura 5, se presenta una micrografía obtenida por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) del recubrimiento en monocapa sinterizada a 330 °C.

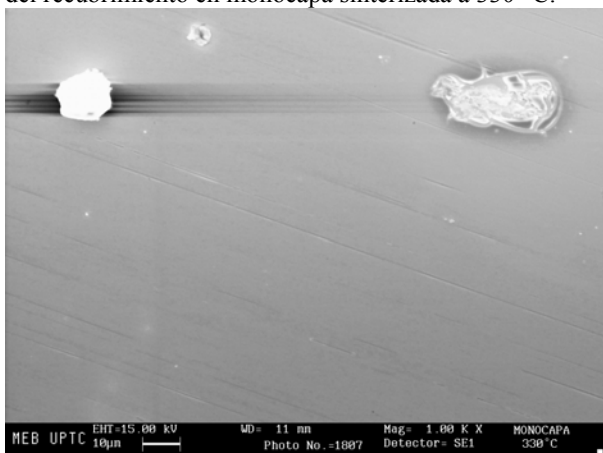


Figura 5. Micrografía a 1000x del recubrimiento en monocapa sinterizada a 330°C

Se observa en la figura 5 una película totalmente homogénea, con algunas formaciones de pequeños cristales, que se producen al momento de la conformación del sol, pero su presencia no es muy frecuente. Las rayas se deben a las huellas que deja el proceso de pulido del sustrato.

Al igual que en la figura 5, en la figura 6 se observa una película totalmente homogénea no porosa, con algunas formaciones de pequeños cristales, se ve una gran disminución de las rayas. Esta homogeneidad es un factor muy importante en la calidad de los recubrimientos. Un óptimo comportamiento anticorrosivo esta ligado con una buena densificación del recubrimiento, lo cual se obtiene realizando el tratamiento de sinterizado convencional a temperaturas cercanas a los 400°C [2].

Las micrografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los recubrimientos en monocapa y bicapa muestran que el proceso de sinterización vía plasma garantizan homogeneidad y densificación de los recubrimientos, alcanzando óptimas propiedades anticorrosivas que requieren las películas protectoras para sus aplicaciones en la industria.

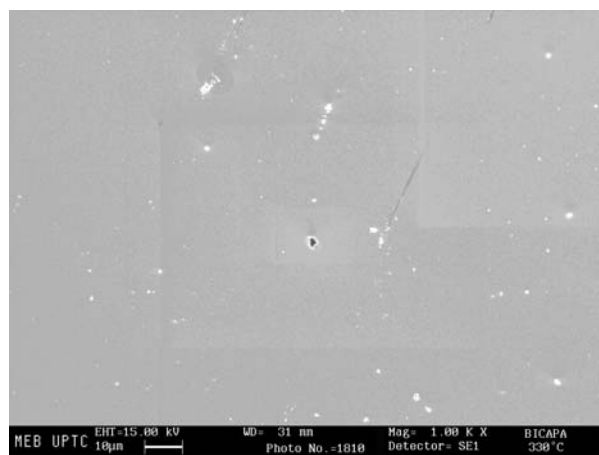


Figura 6. Micrografía a 1000x del recubrimiento en bicapa sinterizada a 330°C.

En la Figura 6, se presenta una micrografía obtenida de MEB del recubrimiento en bicapa sinterizada a 330°C.

#### 4. CONCLUSIONES

Se demostró que el proceso de sinterización por plasma constituye un método viable y eficiente para la síntesis de recubrimientos cerámicos con aplicaciones frente a procesos de protección contra la corrosión.

La caracterización electroquímica mostró que las velocidades de corrosión de los recubrimientos sinterizados vía plasma, se incrementa en tres órdenes de magnitud con respecto al sustrato sin recubrir.

La caracterización morfológica mostró una buena homogeneidad de los recubrimientos sinterizados vía plasma, lo cual se ve reflejado en las óptimas propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

##### Referencias de libros:

- [1] E. Castro M. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética EPD a partir de suspensiones Sol-gel, Tesis de Doctorado en Química. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) Madrid, (2003), p. 32.
- [2] J. Bautista, Producción y Caracterización de capas cerámicas SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintetizadas por el método SOL-GEL. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (2006), p. 57.

##### Reportes Técnicos:

- [3] P. Angerer, G. Korb,; L. G. Yu , K. A. Khor and S. Koetterl, Spark-Plasma-Sintering (SPS) of various conventional and nanostructured powders. 2003.