



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Caracterización Morfológica-Electroquímica de  
Recubrimiento Sol-Gel Mediante Implantación  
por Plasma**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero Mecánico**

**P R E S E N T A**

José Aldo Gómez Rosales

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017

## Contenido

INTRODUCCIÓN.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	5
Objetivo General.....	6
Objetivos Particulares.....	6
Hipótesis.....	6
CAPÍTULO I.....	7
1. Antecedentes.....	7
1.1. Metales.....	7
1.2. Aleaciones.....	8
1.2.1. Aluminio AA 2024-T3.....	9
1.3. Corrosión.....	11
1.4. Alternativas para prevenir la corrosión en el aluminio AA2024 -T3, mediante recubrimiento.....	13
1.4.1. Sol-Gel.....	14
1.5 Técnicas de Caracterización.....	20
1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	20
1.5.2. Difracción de Rayos X.....	21
1.5.3. Ángulo de contacto.....	23
1.5.3. Espectroscopia de Infrarrojo – FTIR.....	24
1.5.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	27
Bibliografía.....	30
CAPÍTULO II.....	33
2.1 Preparación y caracterización de muestras.....	33
2.2 Corte por chorro de agua.....	33
2.3 Preparación de las probetas de aluminio.....	34
2.4 Aplicación del SOL-GEL.....	37
2.5. Medición de espesores SOL-GEL.....	38
2.6. Sputtering.....	39
2.7. Ángulo de contacto.....	44
2.8. Rayos X.....	44

2.9. Espectroscopia de infrarrojo.....	46
2.10. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	46
2.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	47
2.11.2 Medición de espesores en SEM.....	48
2.12. Microscopio óptico .....	49
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>50</b>
<b>3. Resultados y análisis.....</b>	<b>50</b>
3.1. Microscopio óptico. ....	50
3.2. Medición de espesores (coating thickness tester - cg204).....	52
3.3. Ángulo de contacto.....	53
3.4. Rayos X.....	55
3.5. Infrarrojo (IR) .....	64
3.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica. ....	70
3.7. SEM .....	80
<b>CAPÍTULO IV – CONCLUSIONES.....</b>	<b>98</b>
Trabajo a futuro .....	100
Bibliografía.....	101

## INTRODUCCIÓN

La técnica Sol- Gel ha sido utilizada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a temperaturas bajas, también alta pureza y homogeneidad, el cual es un método que abre la posibilidad de una alternativa al retraso de la corrosión en aleaciones de aluminio como la AA 2024 -T3.

Es por esta razón que en esta investigación, se aborda la temática de la mejora de las propiedades barrera del recubrimiento sol-gel teniendo con objetivos particulares: el caracterizar el sistema por técnicas químico-superficial, mecánica y electroquímica cuando al recubrimiento se le incrustan partículas de Zr y Si mediante la técnica de deposición por plasma vía Sputtering.

Es de suma importancia abarcar los temas necesarios para poder entender, el procedimiento que se llevó a cabo en la experimentación, para ello, se abordarán los siguientes capítulos. **Capítulo I:** “Antecedentes”, en este primer capítulo se abordará la historia de los metales y su desarrollo, así como el proceso que se fue dando para crear el aluminio, en especial el aluminio AA 2024 T-3., con el cual se trabajará y finalmente llegar a uno de los temas principales, que es la corrosión. **Capítulo II:** “Metodología experimental” En breve, en este capítulo se dará a conocer la metodología que se llevará a cabo para la experimentación de la propuesta y se pretende mostrar los experimentos que se llevaron a cabo para tratar de demostrar la hipótesis de este trabajo. **Capítulo III:** “Análisis y Resultados”, en este último capítulo, se mostrarán e interpretarán los resultados de los experimentos llevados a cabo, y finalmente se dará una conclusión (**Capítulo IV**) de la investigación de la presente tesis.

## JUSTIFICACIÓN

Actualmente, en la vida cotidiana, los metales son de suma importancia ya que con ellos se fabrican distintos objetos que son necesarios para el desarrollo social del ser humano, sobre todo en el ámbito industrial.

Sin embargo dichos metales tienden a deteriorarse con el paso del tiempo, debido al contacto con el medio ambiente, lo cual hace que las cosas que estén hechas de metal se corroan.

Existen distintos tipos de metales y aleaciones, en este caso se llevará a cabo la caracterización de un recubrimiento sol-gel híbrido depositado sobre aluminio AA 2024-T3. Esta aleación de aluminio es usada en la industria aeronáutica y automotriz con gran demanda, debido a su resistencia mecánica que es muy liviana. Sin embargo, presenta poca resistencia a la corrosión lo que provoca que dicha aleación deje de ser funcional y ésta se vea remplazada constantemente, lo cual implica un gasto, además de un riesgo para la seguridad.

Debido a esto se han llevado a cabo investigaciones para evitar la corrosión en este material, con el fin de aprovechar las ventajas que ofrece con el uso de recubrimientos delgados.

## Objetivo General

- ✚ Caracterizar químicamente, superficialmente y electroquímicamente un recubrimiento sintetizado por la ruta de sol-gel cuando éste se somete al proceso de implantación por plasma de Zr mediante la vía de Sputtering. Con lo anterior se evaluará si existe o no, un efecto benéfico en las propiedades de protección de este tipo de recubrimiento depositado en sustratos metálicos como el aluminio.

## Objetivos Particulares

- ✚ Llevar a cabo la caracterización químico-superficial del recubrimiento sol-gel dopado con Zr mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos-X y Espectroscopía Infrarroja.
- ✚ Medir la respuesta electroquímica del recubrimiento sol-gel dopado con nano partículas de Zr en dos medios acuosos: NaCl y NaOH.

## Hipótesis

La implantación de iones de Zr mediante la vía de Sputtering, después de la sintetización del recubrimiento, mediante la ruta sol-gel, se espera que genere una modificación superficial que ayude a amorfizar la red híbrida, aumentando con ello su resistencia protectora a la corrosión debido a la disminución de defectos locales como poros y/o grietas.

# CAPÍTULO I

## 1. Antecedentes

### 1.1. Metales

Desde la aparición de la humanidad en la Tierra, ésta ha tratado de mejorar gradualmente su condición de vida a lo largo de la historia debido a la necesidad de mejorarla, orillándola a descubrir el mundo en el que vive inmersa. Esto lo vemos reflejado en ciertas etapas de la vida de la humanidad, por ejemplo:

*“En la era paleolítica, seres humanos que vivían de la caza y la recolección de alimentos, poseían una gran diversidad de herramientas como hachas, cuchillos, sierras, desbastadores y rascadores de piedra, pequeños mazos, utensilios para perforar, agujas de marfil arpones, entre otros. Ya en esta época se llegó a contar con herramientas para fabricar herramientas.” [1].*

Y así, conforme la humanidad va avanzando, también los materiales son desarrollados para su herramienta y defensa, hasta llegar a la edad de los metales. *“El oro, la plata y el cobre fueron los primeros metales trabajados por el hombre, ya que en dicho período histórico estos metales se podían encontrar en estado nativo en diversas regiones” [1].*

Si bien, como se menciona anteriormente, los primeros metales trabajados por el hombre fueron oro, plata y cobre, debido a que se encontraban en la naturaleza sin estar combinados químicamente, además de que presentaban muy poca reactividad, lo que quiere decir que no se oxidaban tan fácilmente. Así mismo, estos metales también han demostrado tener otras propiedades que hasta hoy en día son muy apreciadas y consideradas, por ejemplo, servían de manera ornamental como es el caso del oro, además de contar con propiedades como la buena transferencia de calor, alta conductividad eléctrica, baja dureza etc. Es así como se fueron haciendo estos materiales parte importante de nuestra vida cotidiana.

## 1.2. Aleaciones

Una vez que el hombre tiene conocimiento de los metales y como son trabajados, también descubre que se pueden formar aleaciones de metales y que éstas se usarán para mejorar las propiedades de cada metal, que al fusionarse se genera un nuevo material, por ejemplo el bronce, que es la unión de dos metales. Y es así que el conocimiento del metal y sus aleaciones, hacen que el hombre pueda darle diferentes aplicaciones y usos a éstos.

*“La obtención de los metales a partir de sus respectivos minerales fue descubierta posteriormente, donde el cobre tiene la primicia debido a la relativa facilidad con que puede ser reducido. Lo más probable es que por accidente se encontrara que al fundir conjuntamente minerales de cobre y estaño o de cobre y arsénico se diera lugar a un metal que, por sus propiedades y posibles aplicaciones, resultaba de mayor interés, que los metales que se habían trabajado con antelación.” [1]*

Si bien, algunos metales pueden ser utilizados en un estado puro, la mayor parte de metales usados en ingeniería son aleaciones, debido a que éstas pueden cumplir de mejor forma los requisitos técnicos ya que aprovechan las propiedades de cada metal.

*“En general, los materiales metálicos se utilizan en forma de aleación (material base más elementos aleantes), ya que las aleaciones permiten mejorar las propiedades del metal base o incluso obtener nuevas propiedades, lo que posibilita su mayor utilización.” [2]*

Una aleación se define como “la sustancia que se obtiene mediante la fusión y posterior solidificación de una mezcla de dos o más elementos, siempre que el conjunto conserve las propiedades metálicas en estado sólido” [3]



### 1.2.1. Aluminio AA 2024-T3

Describiendo el aluminio AA 2024-T3 es importante conocer una breve descripción de la historia del aluminio, de acuerdo con lo investigado:

*“Es uno de los metales más modernos si lo comparamos con la metalurgia nacida hace más de 5000 años. Fue a comienzos del siglo XIX cuando un químico danés Hans Cristian Oersted aisló el metal por primera vez en 1825 por medio de un proceso químico que utilizaba una amalgama de potasio y cloruro de aluminio. El químico alemán Wöhler en el año 1827 lo obtuvo en forma de polvo al hacer reaccionar el potasio con el cloruro de aluminio y posteriormente en el año 1845, él mismo, determino por primera vez las propiedades del metal recién descubierto, densidad y ligereza y lo separó en forma de bolitas.” [4].*

Siendo así, el aluminio es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y cabe destacar que no existe en estado puro como el oro, ya que fue hasta 1886 cuando se descubrió un procedimiento para obtener aluminio a partir de la electrolisis<sup>1</sup>.

*“El aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre; su obtención se desarrolla en dos etapas: en la primera se obtiene alúmina mediante el método de Bayer y en la segunda se descompone la alúmina por electrolisis utilizando el principio de Hall-Hérault” [2].*

Algunas de las propiedades de este metal son: que es muy ligero, es buen conductor de electricidad y es maleable; sin embargo, su desventaja es que tiene poca resistencia mecánica. Por lo tanto, las ventajas como las desventajas hacen

---

<sup>1</sup> La electrolisis es el proceso en el cual la energía eléctrica se usa para provocar una reacción química no espontánea. Raymond Chang, Química cuarta edición, Edit. McGraw-Hill, pp.803.

del aluminio un metal muy importante para la industria ya que se pueden aprovechar sus propiedades para diversos fines.

*“la importancia del aluminio como metal y por ende de sus aleaciones se basa en la combinación de las distintas propiedades que presenta” [2].*

Un buen ejemplo es el aluminio AA 2024-T3 que es una aleación aluminio-cobre que tiene una mayor resistencia mecánica, lo cual representa grandes ventajas tanto para la industria, principalmente aeroespacial y automotriz, ya que éstas se ven beneficiadas por dichas ventajas.

*“En las aleaciones Al-Cu, la difusión de los átomos de Cu en la estructura del aluminio es lo suficientemente rápida como para que se produzca una precipitación fina y dispersa que hace de barrera al desplazamiento de las dislocaciones en la matriz, lo que da lugar al endurecimiento y al aumento de resistencia mecánica de la aleación” [2].*

Sin embargo, esta aleación presenta desventajas como la alta susceptibilidad a choques térmicos además de que no puede ser soldada y presenta problemas de corrosión.

*“Es de destacar que la presencia de Cu en este tipo de aleaciones origina diferentes efectos, ya que por una parte forman precipitados que endurecen a la aleación y por otra se reduce considerablemente su resistencia a la corrosión” [2].*

A continuación se presenta una tabla que se usa para identificar las aleaciones de aluminio mediante cuatro dígitos:

1xxx – Aluminio comercialmente puro  
2xxx – Aluminio – Cobre  
3xxx – Aluminio – Manganeso  
4xxx – Aluminio – Silicio  
5xxx – Aluminio – Magnesio  
6xxx – Aluminio – Manganeso - Silicio  
7xxx – Aluminio – Zinc. [1]

**Tabla 1.1** Designación de las aleaciones de aluminio en bruto<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> [http://www.academia.edu/4984205/Propiedades\\_de\\_Materiales\\_en\\_Aeronautica](http://www.academia.edu/4984205/Propiedades_de_Materiales_en_Aeronautica) , 27/01/16, 12:57pm

Con lo anterior, la aleación 2024 pertenece a la serie 2xxx, lo que quiere decir que es una aleación aluminio-cobre. La terminación T3 se refiere a un tratamiento térmico específico, el cual también influye para mejorar la resistencia mecánica.

*“El grupo de las aleaciones para forja de Al-Cu son endurecibles por tratamiento térmico. Contiene además Mg y Si, puesto que su presencia influye favorablemente en la cinética de la precipitación durante la maduración, ya que sin ellos el proceso es muy lento y además estos aleantes elevan considerablemente su resistencia mecánica” [2].*

### **1.3. Corrosión**

Como se ha mencionado, la humanidad ha desarrollado dependencia a los metales y aleaciones porque son parte indispensable para nuestra vida cotidiana. Cabe destacar que al implementarlos en la vida hay que observar, que al transcurrir del tiempo, la atmósfera y varias impurezas que rodean el ambiente generan un deterioro en los metales y aleaciones, dejando a éstos como no funcionales y no solo eso, sino que también al ser parte fundamental de muchas de nuestras estructuras y medios de transporte genera un peligro para la seguridad de quien hace uso de ellos y por si eso fuera poco también representa pérdidas económicas.

*“En el Informe del Ministerio de Tecnología del Reino Unido (DTI, 1971) se llega a la conclusión de que podría ahorrarse cerca de un 25% de los costes de corrosión con un mejor conocimiento de los fenómenos corrosivos y la apropiada aplicación de las técnicas de protección actualmente asequibles.” [5]*

A este deterioro de los metales y aleaciones se le conoce como corrosión y *“se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal” [6].*

El deterioro es inevitable, siendo parte del ciclo de vida útil de un metal, y a su vez se sabe que la corrosión puede causar altos costos tanto materiales como humanos, y a pesar de ello, no se puede dejar de usarlos debido a su necesidad; sin embargo, la alternativa al tener conocimiento de dicho problema, es encontrar

una manera de retrasar el tiempo de oxidación del metal dando un mantenimiento periódico a éste, para retrasar su envejecimiento; un ejemplo de esto se puede ver en los parques públicos donde se aplica capas de pintura sobre las bancas que están fabricadas de metal o en los gimnasios al aire libre que cada vez son más comunes hoy en día y así se evita que estos objetos tan simples pero indispensables en nuestra vida tengan un tiempo de vida muy corto ya que están sometidas al intemperie.

*“El problema de la corrosión de los metales en la atmósfera se ha agravado últimamente a causa del empeoramiento del medio ambiente paralelo al continuo avance de la civilización” [5].*

En el caso del aluminio y sus aleaciones como es el aluminio AA 2024 –T3, no están exentos de este problema puesto que las aleaciones de este tipo al ser usadas en industrias de transporte tanto aeroespacial como terrestre, están sometidas a un cambio de atmósfera, lo cual hace que este proceso de corrosión se lleve de manera más rápida ya que *“en realidad la corrosión del aluminio y sus aleaciones dependen primordialmente de que la atmósfera esté contaminada (por lo general, por anhídrido sulfuroso o cloruros), de modo que sólo en este caso el tiempo de humectación interviene decisivamente en el proceso corrosivo.” [5].*

La corrosión se presenta de muy diversas formas y según se presente ésta se clasifica. En los metales existen 8 clasificaciones: *corrosión uniforme, galvánica, picaduras, selectiva, intergranular, por aeración diferencial, erosión y bajo tensiones.*

*“A diferencia de lo que ocurre con el acero dulce, cinc o cobre, en que la corrosión motiva una pérdida general de espesor del material, la corrosión del aluminio suele ser de tipo localizado, con formación de múltiples picaduras repartidas por toda la superficie metálica, que dejan entre sí amplias áreas de metal intacto.” [5].*

Este tipo de corrosión se caracteriza por la formación de pequeños agujeros y avanza rápidamente. Es una corrosión muy peligrosa debido a que es muy difícil

detectar y a veces, cuando se llega a detectar, el material ya se encuentra muy dañado.

#### **1.4. Alternativas para prevenir la corrosión en el aluminio AA2024 -T3, mediante recubrimiento.**

Teniendo conocimiento de los ocho tipos de corrosión que se dan en los metales, se han desarrollado técnicas para prevenir y retrasar este deterioro. Las técnicas que se utilizan son:

- ✓ Una buena selección del material
- ✓ Un buen diseño de la pieza
- ✓ Disminución de la agresividad corrosiva del ambiente
- ✓ Protección catódica, y
- ✓ **Recubrimientos**

En este caso, se trabajará con uno de estos tipos de técnicas, que es el de recubrimientos, los cuales son una de las técnicas de protección contra este deterioro inminente de los metales y sus aleaciones, *“se aplican a la superficie de los materiales para que desempeñen una o más de las siguientes funciones: (1) proteger el material del ambiente que produce reacciones de corrosión o de degradación; (2) mejorar la apariencia y (3) proporcionar aislamiento eléctrico.”* [6]. Sin embargo se tiende habitualmente a recubrir el sustrato con polímeros, los cuales en su mayoría son de origen orgánico. *“Estos recubrimientos orgánicos se clasifican como pinturas, barnices, esmaltes, lacas y goma-laca.”* [6].

Pero para el aluminio AA 2024-T3 se han propuesto diferentes tipos de recubrimientos como son *“películas anódicas porosas, crecidas sobre la aleación de aluminio AA 2024-T3”* [7].

También se han propuesto *“recubrimientos poliméricos de tipo inorgánico utilizando como precursor TEOS (trietoxiortosilicato) y el híbrido orgánico-inorgánico (trietoxioctilsilano y trietoxiortosilicato) los que fueron sintetizados a*

*partir de la técnica sol gel.”[8]. En estas propuestas se busca la matriz más apropiada y más resistente a la corrosión.*

Si bien éstas son sólo algunas formas en cómo se ha tratado de disminuir el efecto de la corrosión, también se puede observar la continua búsqueda para minimizar la aparición de la corrosión.

*“La magnitud del problema corrosivo es tal que justifica la continua búsqueda de relaciones, empíricas o teóricas, entre velocidad de corrosión o vida de un recubrimiento protector y factores atmosféricos.” [5].*

#### **1.4.1. Sol-Gel**

El proceso sol-gel es una ruta química para la fabricación de material vítreo con amplios beneficios ya que puede emplearse en diversas áreas como son: la electrónica o los recubrimientos especiales, ya que se pueden formar películas delgadas de alta pureza y homogeneidad además de que involucra procesos a baja temperatura por lo cual es una técnica atractiva.

*“El proceso sol-gel es un método de síntesis química, relativamente antiguo, que se empleaba principalmente para la preparación de materiales inorgánicos de naturaleza cerámica o vítrea. Sin embargo, en los años 80 con la publicación de los primeros trabajos que abordaban la incorporación de material orgánico en matrices inorgánicas, el método sol-gel alcanzó una de las mayores cuotas de interés ampliando aún más su rango de aplicaciones. Sobre todo, como método de modificación superficial, ya que permite la obtención de recubrimientos funcionales con una buena adherencia con el sustrato.” [9].*

Los recubrimientos sol-gel, representan actualmente muchas ventajas de desarrollo porque pueden mejorarse mediante agentes dopantes que aumentan notablemente su resistencia a la corrosión de los metales.

Un poco de la historia del sol-gel se redacta en la siguiente cita en donde se describe que desde su aparición en el año de 1846, todas las investigaciones que se han generado y que hasta la fecha se siguen desarrollando, se han obtenido las siguientes características:

*“La primera síntesis sol-gel apareció publicada en 1846 (4) y presenta la descomposición de ésteres ácidos silícicos en presencia de agua, y la regeneración del alcohol y ácido silícico para producir un gel. Los recubrimientos sol-gel por inmersión se mencionan en una patente en 1939 (5) y se siguen aportando películas de óxidos simples hasta los '60. Alrededor de 1970 se publica la síntesis por sol-gel de óxidos multicomponentes definidos y a partir de este punto sucede una avalancha de publicaciones. Como resultado, en 1981 se organiza en Padua el 1er seminario internacional sobre << Vidrios y vitrocerámicos preparados por sol-gel >> sigue el 2.0 en Würzburg en 1983 y el 3.0 en Montpellier en 1985.”*  
[10].

El proceso de sol-gel consiste en sintetizar **suspensiones coloidales**<sup>3</sup>; las partículas de estas suspensiones tienen un tamaño menor a 100 nm, esto es a lo que se le llama “**soles**”. Estos soles se pueden clasificar en hidrosoles o alco-soles dependiendo en que medio se encuentren si es un medio acuoso o en un alcohol.

Mientras se lleva a cabo la evaporación del solvente estos hidrosoles o alco-soles se van convirtiendo en líquidos viscosos, los cuales dependiendo del medio en el que se realizaron, pasaran a ser hidrogeles o alco-geles según sea el caso.

Durante la transición sol-gel se tiene un material amorfo que tiene una combinación de estados fases sólido y líquido la cual va a ser muy útil ya que el

---

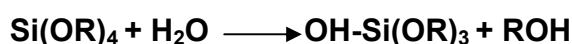
<sup>3</sup> Suspensión coloidal es un sistema físico-químico formado por dos fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas.  
<http://es.scribd.com/doc/80071322/Suspension-Coloidal#scribd>

sólido (red polimérica) va a impedir que el líquido se separe, mientras que a su vez el líquido va a propiciar que el sólido no colapse en una masa compacta.

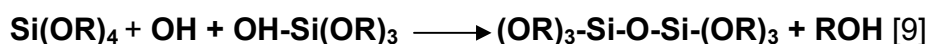
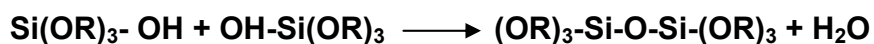
Después de una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación pasan a ser un material sólido, eliminándose la fase solvente de los poros de la red interconectada.

Los precursores utilizados para obtener los recubrimientos estudiados en esta investigación son alcóxidos metálicos, compuestos del tipo ROM donde R es un grupo alquilo, O, un átomo de oxígeno y M un ión metálico. Estos alcóxidos en presencia de catalizadores ácidos o básicos reaccionan con agua a un pH determinado dando lugar a reacciones de hidrólisis y una posterior policondensación. Normalmente estos procesos, no se realizan de forma sucesiva; sino que el proceso de condensación, empieza antes de que el paso de hidrólisis acabe.

Las reacciones de hidrólisis para un alcóxido de silicio, por ejemplo, responden al esquema general siguiente:



A la reacción de hidrólisis, le seguirán las reacciones de condensación que pueden transcurrir según cualquiera de las siguientes rutas:



#### 1.4.2. Aplicación del SOL-GEL

Existen diferentes tipos de películas delgadas, así como formas de aplicarlas; todo depende de la fase en que se encuentre la disolución. En este trabajo se va a depositar sol-gel<sup>4</sup> en fase líquida, lo cual implica que se pueden utilizar técnicas

---

<sup>4</sup> La composición del sol-gel fue proporcionada por el laboratorio de CENISA, UNAM Ciudad Universitaria.



mecánicas como inmersión y centrifugado, además de que se debe tomar en cuenta el espesor que se desea tener de dicha película.

De las dos técnicas mencionadas, se utilizará la de depósito por centrifugado (spin-coating). El spin-coating es una técnica utilizada para obtener películas uniformes, homogéneas y muy delgadas.

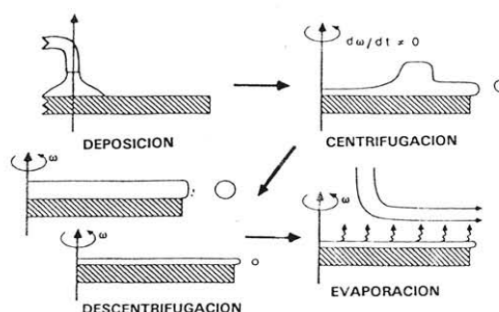
*“La técnica de spin-coating<sup>25</sup> constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos. Se emplea generalmente cuando el material a depositar es de naturaleza polimérica y, no puede ser depositado mediante evaporación térmica sin evitar su descomposición.” [11].*

Esta técnica de deposición comprende cuatro etapas.

*“El proceso consiste en la dispersión de un exceso de líquido sobre la superficie de un sustrato móvil durante la etapa de deposición. En la etapa en la cual comienza el proceso de centrifugación, el líquido fluye rápidamente hacia el exterior del sustrato móvil arrastrado por una fuerza centrífuga. La etapa siguiente en la cual se detiene el proceso de centrifugación, un exceso de líquido fluye hacia el perímetro del sustrato y sale de él en forma de gotas. Cuando la película adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye durante la etapa de des-centrifugación porque la delgadez de la película es tanto mayor cuanto mayor es la resistencia a fluir y, porque la concentración de los componentes no volátiles aumenta incrementando el valor de la viscosidad. En la cuarta etapa, la evaporación constituye el primer mecanismo de adelgazamiento.” [12].*

En la **figura 1.1** se muestra el esquema de la técnica de spin-coating, donde se pueden observar las cuatro etapas mencionadas. En la primera se observa la

deposición del sol-gel sobre el sustrato, después pasa a la etapa de centrifugado la cual se lleva a cabo a una velocidad controlada y a un tiempo determinado. En el esquema se observa como el sol-gel es expandido sobre toda la superficie y como por la velocidad angular el excedente de sol-gel es expulsado fuera de la superficie; en la etapa de des-centrifugación se tiene una capa delgada y uniforme por lo que el sol-gel se encuentra ya adherido a la superficie. Terminadas estas tres etapas, el sustrato es llevado a un tratamiento térmico en donde se lleva a cabo la cuarta etapa que es la evaporación y reticulación.



**Figura 1.1** Etapas del proceso de deposición.<sup>5</sup>

### 1.4.3. Sputtering

El proceso de sputtering es un proceso de erosión iónico, ya que los iones se proyectan contra un material llamado blanco, provocando o logrando desprender iones de la superficie de éste.

*“Del mismo modo que un sólido o líquido se calienta a la temperatura suficiente para que los átomos individuales adquieran la suficiente energía vía agitación térmica que induzca la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido o líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas*

<sup>5</sup> Imagen tomada del pdf de E. Nieto, varios, “películas delgadas: fabricación y aplicaciones”, boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio artículo de revisión, instituto de cerámica y vidrio. CSIC. arganda del rey. Madrid, pp.255

*altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmósfera), es posible que adquieran la suficiente energía vía colisiones para escapar de la superficie. Este proceso se conoce como «sputtering»<sup>7</sup>.” [12].*

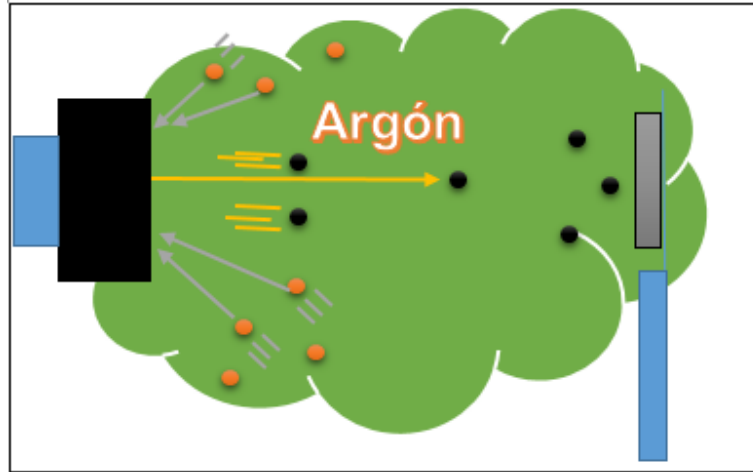
Un poco de la historia, se menciona en el artículo “Sputter deposition processes”, que la deposición de películas por sputtering fue observada por primera vez en 1852. En la década de 1920 la técnica de sputtering era usada generalmente para preparar recubrimientos reflectantes. La compañía Western Electric utilizó esta técnica para depositar oro en los master de grabaciones fonográficas.

Pero la constante investigación sobre métodos de deposición hace que el sputtering sea remplazado por la deposición por evaporación térmica y no es hasta 1959 cuando la técnica de sputtering hace una reaparición con Laboratorios Bell, ya que desarrolla un circuito híbrido mediante deposición catódica y desde entonces ha sido utilizada dando lugar a investigaciones para muchas aplicaciones de materiales de película delgada. [13].

En aspectos generales el método ha cambiado poco, las implementaciones de técnicas que se le han hecho a este proceso han tenido cambios significativos, particularmente desde la introducción de sistemas de magnetron en la década de 1970. Esta técnica de deposición de películas delgadas, es utilizada en esta investigación. El sputtering moderno se distingue por tener campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. En esta técnica se ve reducido significativamente los daños por temperatura lo cual permite recubrir diversos materiales en distintos sustratos.

El sputtering magnetron funciona con una cámara en donde se genera vacío y el sustrato es colocado a cierta distancia de separación de un cátodo (blanco). Se sella la cámara y se genera el vacío; cuando se llegan a las condiciones requeridas, se introduce dentro de la cámara argón ionizado; estos iones son acelerados e impactados contra el cátodo, de esta forma se transfiere la energía a los átomos del cátodo. En esta colisión entre iones y átomos los átomos son

proyectados hacia el sustrato y se adhieren a éste formando la película delgada (figura 1.2).



**Figura 1.2** Esquema de la configuración para la deposición mediante sputtering.

## 1. 5 Técnicas de Caracterización

Existen distintos tipos de técnicas de caracterización, las cuales se emplean para conocer la constitución de la muestra que se está trabajando.

*“La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad, conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador... y qué transformaciones sufre como consecuencia”. [14].*

En este trabajo de investigación se utilizarán 5 tipos de técnicas que a continuación se describirán brevemente.

### 1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

*“El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento versátil, para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del SEM radica en la resolución tan grande que llega a obtener, de 1nm (10 Å), en los microscopios comerciales. Con esta resolución se llega a examinar la distancia de*

*enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100,000 X. Tales magnificaciones suelen compararse con las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión.” [15].*

*El microscopio electrónico de barrido “proporciona imágenes y datos físicos-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que transducen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor de televisión.” [16].*



Esta técnica se caracteriza por ser tridimensional, lo que quiere decir que permite observar superficies rugosas y cavernosas de los cuerpos, ya que permite una mayor profundidad.

**Figura 1.3** *Microscopio Electrónico de Barrido* <sup>6</sup>

### **1.5.2. Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva, es utilizada para determinar las fases presentes en una muestra.

Su funcionamiento es el siguiente:

*“Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una*

---

<sup>6</sup> Imagen tomada de <http://aransa.upc.es/tecm/TEM/sem1.html>

*fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz.” [17].*

Con lo anterior se puede decir, que el haz de este rayo es dirigido a la muestra en estudio, con cierto ángulo de inclinación el cual es variable durante este proceso, al impactar la luz del rayo sobre la superficie de la muestra, ésta es disipada en toda la superficie, pero no toda esta luz logra ser disipada, por lo cual la luz sobrante pasa a una segunda capa y así hasta llegar a una tercera.

*“W.L. Bragg determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales.*

*La ecuación establecida por Bragg, es la siguiente:*

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

*Dónde:*

*n= es un número entero que representa el orden de reflexión*

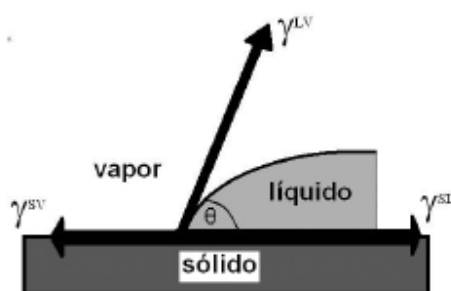
*$\lambda$ = es la longitud de onda de los rayos X (constante del tubo de rayos X utilizado)*

*d= es la distancia interplanar del cristal.*

*$\Theta$ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia. (variado continuamente durante el análisis)” [17].*

### 1.5.3. Ángulo de contacto

“El ángulo de contacto es el ángulo que forma la interface sólido-líquido, y la tangente a la interface líquido-vapor, en el punto en que se encuentran las tres fases.” [18]. En otras palabras este ángulo que se describe, es el que se forma al entrar en contacto una gota de un líquido con cuerpo sólido. A este ángulo se le llama también ángulo de humectación.



**Figura 1.4** Gota de agua colocada sobre una superficie plana<sup>7</sup>

“La humectación es un componente esencial en muchas aplicaciones y procesos, como son, la difusión, desarrollo de superficies bicompatibles, control en la permeabilidad al vapor de agua membranas y más.” [18]

“Medición del ángulo: los valores del ángulo de contacto depende de la superficie, si ésta es hidrófoba<sup>8</sup> se obtendrán valores iguales o mayores a 90° y si es una superficie hidrófila<sup>9</sup> este ángulo será menor a 90° de contacto. Se considera como una medida simple y directa, sin embargo esta impresión, no es por completo satisfactoria, ya que se puede obtener valores de ángulo de contacto erróneos derivado de una mala interpretación. Debido a ello es necesario describir las principales características y las consideraciones necesarias para la medición del ángulo de contacto, no solo en recubrimientos comestibles, sino en general para

<sup>7</sup> Imagen tomada de [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000500046](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000500046)

<sup>8</sup> Hidrófoba: se refiere a una superficie que es repelente al agua

<sup>9</sup> Hidrófila: se refiere a una superficie que tiene una atracción al agua

los diferentes sistemas de humectación, enmarcando así, la importancia de su uso.” [18].

### 1.5.3. Espectroscopia de Infrarrojo – FTIR

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización que ayuda a identificar estructuras moleculares por medio de un espectro.

*“la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo desde justo arriba del visible ( $7.8 \times 10^{-7} \text{m}$ ) a aproximadamente  $10^{-4} \text{m}$ , pero únicamente la porción media desde  $2.5 \times 10^{-6} \text{m}$  a  $2.5 \times 10^{-5} \text{m}$  es utilizada por los químicos orgánicos”* [19].

Esta técnica de caracterización es muy utilizada porque proporciona información de manera rápida y efectiva, ya que *“la medida de la absorción infrarroja en la región espectral de 5000 a 625 números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) constituye una técnica de un poder revelador tan grande que proporciona –literalmente en minutos- una información estructural para la que se necesitarían horas o días en el caso de obtenerla por los métodos químicos ordinarios.”* [20].

Esta técnica de caracterización consiste en excitar las moléculas, las cuales responden a frecuencias y niveles de energía específicos según John McMurry, *“Dado que cada frecuencia absorbida por una molécula corresponde a un movimiento molecular específico, se puede encontrar qué tipos de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro en el IR.”* [19].

Lo anterior quiere decir que cada sustancia tiene un espectro infrarrojo característico, ya que *“cuando se irradia una molécula con radiación electromagnética, la energía se absorbe si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de la vibración”* [19].

En la siguiente tabla se observa la clasificación de la región infrarroja.



Región	Longitud de onda ( $\lambda$ ) en $\mu\text{m}$	Número de onda ( $\nu$ ) $\text{cm}^{-1}$	Frecuencia en ( $\nu$ ) en Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$

**Tabla 1.2** Regiones del infrarrojo e intervalos <sup>10</sup>

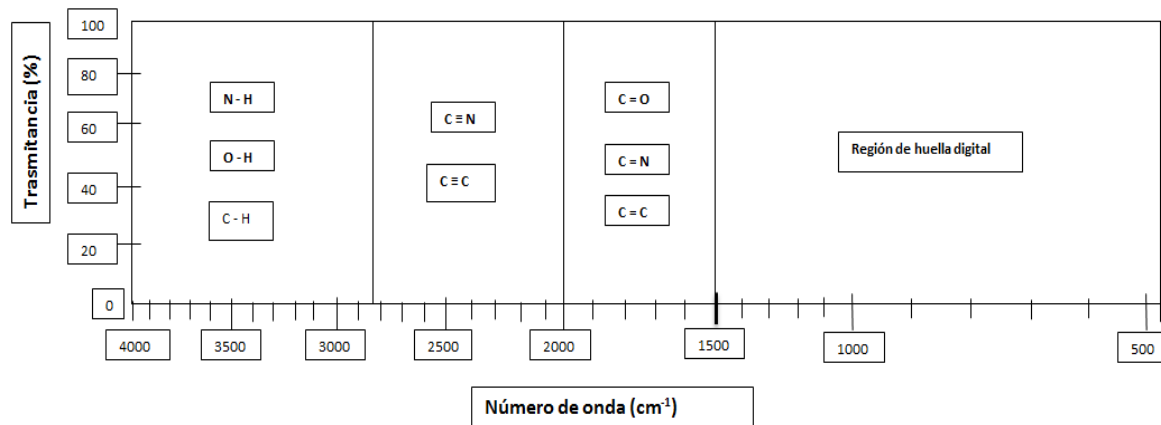
“El número de onda ( $\nu$ ) es el recíproco de la longitud de onda en centímetros y por lo tanto se expresa en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .” [19].

Además, en esta tabla, se puede observar la practicidad de agrupar y clasificar las regiones de infrarrojo; sin embargo, también se puede observar que se puede encontrar con una gran cantidad de información que dificultará la interpretación completa de un espectro como lo menciona John McMurry.

Pero no todo está perdido ya que “la mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas de absorción en el IR características que no cambian de un compuesto a otro” [19].

En la tabla 1.3 se muestran las transmitancias, cuatro regiones del espectro infrarrojo mientras que en la tabla 1.4 se muestran las absorciones IR características.

<sup>10</sup> Santander Martha, “Caracterización de materia orgánica por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y su relación con nitrógeno y fosforo”, Tesis de licenciatura, UNAM 2004, pp.38.



**Tabla 1.3** Transmitancia del espectro infrarrojo<sup>11</sup>

Grupo funcional	Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad
Alcano C - H	2850-2960	Media
Alqueno =C-H	3020-3100	Media
C=C	1640-1680	Media
Alquino ≡C-H	3300	Fuerte
C≡C	2100-2260	Media
Haluro de alquilo C-Cl	600-800	Fuerte
C-Br	500-600	Fuerte
Alcohol O - H	3400-3650	Fuerte, amplia
C - O	1050-1150	Fuerte
Areno C - H	3030	Débil
Anillo aromático	1660-2000 1450-1600	Débil Media
Amina N - H	3300-3500	Media
C - N	1030-1230	Media
Compuesto carbonílico C=O	1670-1780	Fuerte
Ácido carboxílico O - H	2500-3100	Fuerte, amplia
Nitro NO <sub>2</sub>	1540	Fuerte

**Tabla 1.4** Absorciones IR características<sup>12</sup>

<sup>11</sup> Imagen tomada del libro de John McMurry pp.425, Química Orgánica 7<sup>a</sup> edición, corell university, edit. Cengage learning, 2008.

<sup>12</sup> Imagen tomada del libro de John McMurry pp.425, Química Orgánica 7<sup>a</sup> edición, corell university, edit. Cengage learning, 2008.

La espectroscopia infrarroja en el espectro IR aporta graficas *“que indican los grupos funcionales presentes en una molécula, tipos de uniones C – H y O – H.”* [21]

#### **1.5.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

*“La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente”* [22].

Como se menciona en el párrafo anterior la espectroscopia de impedancia electroquímica o Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), es una técnica de caracterización para el estudio de los fenómenos de la corrosión que ha tenido mucha aplicación desde sus inicios, ya que permite valorar diversos aspectos electroquímicos del sistema bajo estudio, entre ellos la resistencia a la corrosión.

*“En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”* [22].

En esta técnica se tienen involucrados los términos impedancia, resistencias, e inductancias principalmente, los cuales tienen que ser una representación equivalente a la respuesta eléctrica con el espectro de impedancia de la prueba que se haya efectuado, por tanto *“en el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal*

manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” [22].

Por lo cual hay que tomar en cuenta la ley de Ohm

$$V=RI \quad (1.1)$$

Donde V es la diferencia de potencial, I intensidad y R la resistencia.

Y recordar que “en el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente  $E=IZ$ ” [22]

Dónde:

Z: representa la impedancia eléctrica

I: corriente eléctrica

E: potencial eléctrico

La EIS funciona con una corriente alterna, lo que quiere decir que se tiene una perturbación de voltaje armónico y que la corriente también tiene que ser sinusoidal. Por lo cual conviene recordar que “un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión”:

$$E = \Delta E \sin \omega t$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f. de acuerdo en  $\omega=2\pi f$  [22].

Y dado que la corriente es una señal de respuesta  $I = \Delta I \sin (\omega t + \varphi)$

En donde se tiene “la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial”. [22]

Como dato adicional y de interés, al despejar la impedancia de la expresión de arriba.

$$Z = \frac{\Delta E_{\text{sen}}(wt)}{\Delta I_{\text{sen}}(wt + \varphi)}$$

**Diagrama de Bode:** “Los gráficos de bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- b) Ángulo de fase ( $\varphi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.” [22].

**Diagrama de Nyquist:** “Muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total” [22].

## **Bibliografía.**

[1] Ortiz Armando, Ruiz Osvaldo, Ortiz Juan, “Modelado de procesos de manufactura”, edit. UDIATEM, México 2013.

[2] Barroso Herrero Segundo, Gil Bercero José Ramón, Camacho López Ana María, “Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones”, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid 2008.

[3]<http://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&sqi=2&ved=0CCEQFjAB&url=http%3A%2F%2Ffiles.mecanica12.webnode.cl%2F200000084-8cf2c91f75%2FALEACIONES%2520METALICAS.pdf&ei=m4LNVJyCBlujyQSfhYD4BQ&usq=AFQjCNGZJ5XB4GOhBeZEEhJcoE1gaXcnEQ&cad=rja>

[4] <http://www.esmijovi.com/descargas/ALUMINIO-informacion-tecnica.pdf>

[5] Feliú Sebastian, Morcillo Manuel, “Corrosión y protección de los metales en la atmosfera”, Ediciones bellaterra, s.a., Madrid 1982.

[6] William D. Callister, “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales tomo II”, Edit. Reverté”.

[7] “Efecto de la densidad de corriente sobre la morfología y las propiedades electroquímicas en películas anódicas porosas crecidas sobre AA 2024-T3”, William Aperador y varios ,Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 15, P. 9-19,julio 2011, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).

[8] E. González Sánchez y Varios,“Nano partículas de circonia dopadas con nitrato de cerio en recubrimientos híbridos sol-gel: efecto en la protección contra la corrosión de la aleación de aluminio 2024-t3”.

[9] Dr. Miguel Ángel Gallegos Hernández, Recubrimientos sol-gel, apuntes de CENISA.

[10] A. Duran, “Sol-Gel : un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química)”, instituto de cerámica y vidrios, C.S.I.C. Arganda del Rey, Madrid, Bol. Soc. Esp. CERAM. VIDR. 25 (1986) 6, 395-405.

[11] Pérez Morales Marta Rosel, “Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos: propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas “, Tesis doctoral, Córdoba, Mayo 2005.

[12] E. Nieto, J.F. Fernández, P. Duran y C. Moure, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones”, Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey, Madrid, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, artículo de revisión.PDF.

[13] W.D. Westwood Sputter Deposition process, PDF

[14] Técnicas de caracterización. Conceptos generales, cap. IV, pp.60  
[http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV -  
\\_T%C3%A9cnicas de caracterizaci%C3%B3n. Conceptos generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8)

[15] Carrillo Eduardo, “Caracterización de recubrimientos frente a la corrosión en medio salino en aleaciones AA 2024 T3”, tesis de licenciatura UNAM 2014.

[16] Vázquez Nin Gerardo, Olga Echeverría, “Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas”, Facultad de ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Fondo de cultura económica, México D.F. 2000.

[17] II. Métodos de caracterización ,  
[http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/leip/vega\\_m\\_d/capitulo2.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/vega_m_d/capitulo2.pdf)

[18] Porras Martín, “Comparación de grupos hidrófobos en la superficie de películas comestibles a base de suero de leche y goma de mezquite mediante el ángulo de contacto”, Tesis para ingeniero en alimentos, UNAM 2009.

[19] John McMurry, “Química Orgánica” 7ª edición, corell university, Edit. Cengage Learning, 2008.

[20] William A. Bonner, Albert J. Castro, “Química Orgánica básica”, Edit. Alhambra, Madrid 1974.

[21] A. Domínguez Xorge, “Química Orgánica”, Edit. Continental.

[22] Mendoza Flores Juan, Durán Romero Rubén, Genescá Llongueras Joan, “Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, PDF.



## **CAPÍTULO II**

### **Metodología Experimental**

#### **2.1 Preparación y caracterización de muestras**

En esta sección se describirá el procedimiento de preparación de muestras así como las condiciones experimentales realizadas en la caracterización del recubrimiento dopado.

Las muestras de aluminio se obtuvieron por medio del proceso de corte por chorro de agua, las cuales pasaron por un proceso de limpieza y desengrase, previas a la aplicación de sol-gel por el método de spin-coating. Una vez que las probetas fueron recubiertas con sol-gel, se procedió a la implantación de zirconio por medio de la técnica de sputtering.

A continuación se presenta el desarrollo de la experimentación por las distintas etapas realizadas.

#### **2.2 Corte por chorro de agua**

El tamaño de las probetas utilizadas fueron de 1.7 cm x 1.7 cm. El proceso de corte por chorro de agua se utiliza para cortar metales, entre ellos incluido el aluminio. Este proceso tiene la ventaja de que no afecta las propiedades del material ya que al realizar el corte no genera calor como usualmente se hace si se cortara de manera manual o tradicional (disco o sierra).

El proceso consiste en lo siguiente, *“En general, este método trabaja forzando un cierto caudal de agua altamente presurizado a través de un orificio de un diámetro muy pequeño (tobera), formando de esta forma un delgado chorro de altísima velocidad. Este chorro impacta el material con una gran fuerza en un área muy reducida, lo que provoca pequeñas grietas que con la persistencia del impacto del chorro “erosiona” el material, por lo que se habla de “micro-erosión”.*”<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> Corte mediante chorro de agua, <http://www.taringa.net/posts/info/1288164/Cortar-metales-con-agua-Increible.html>

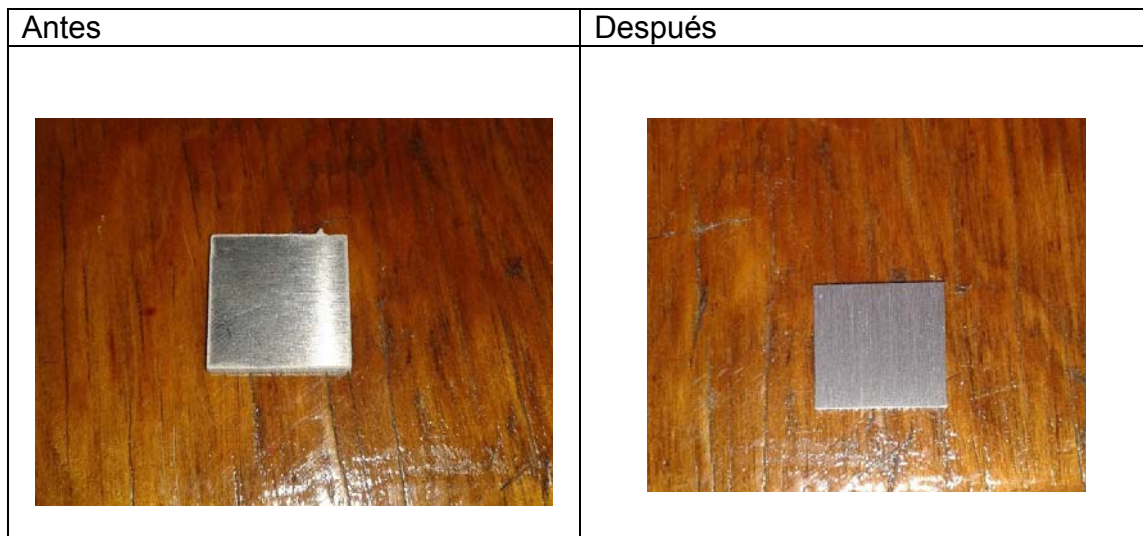
Como primera etapa se obtuvieron 36 probetas con las dimensiones requeridas y por este proceso. (**Figura 2.2.1.**)



**Figura 2.2.1.** *Probetas de aluminio cortadas por chorro de agua.*

### **2.3 Preparación de las probetas de aluminio.**

Las probetas fueron sometidas a un proceso de limpieza seguido por un proceso de abrasión mecánica con papel de carburo de silicio comercial 220, porque se necesitó de una rugosidad en la probeta para que se pudiera adherir el sol-gel al sustrato. En la **figura 2.3.1** a continuación, se muestra el antes y después de una misma probeta.



**Figura 2.3.1** *Probeta de aluminio antes y después de lijar con lija 220*

Una vez que se terminó el proceso de lijado de las 36 probetas (**figura 2.3.2**), éstas fueron sometidas a desengrase por ultrasonido (**figura 2.3.3**).



**Figura 2.3.2.** *Probetas lijadas con lija 220*

Para este desengrase ultrasónico se elaboró una mezcla de etanol y agua destilada, la mezcla fue 50/50. La duración en tiempo de esta limpieza fue de 10 min.



**Figura 2.3.3.** Limpieza ultrasónica

Terminado este proceso, se procedió a la eliminación de restos de líquido en la probeta para evitar corrosión. Las probetas fueron introducidas a un desecador. Con lo anterior se finalizó el proceso de limpieza de las probetas; todo esto para asegurar una mayor adhesión del sol-gel.



**Figura 2.3.4.** Limpieza ultrasónica terminada.

## 2.4 Aplicación del SOL-GEL

Se procedió a colocar la probeta en el spin-coating; ésta fue sujeta a una base giratoria a velocidad controlada con un tiempo determinado. En la **figura 2.4.1** se puede observar el arreglo del sistema en la base giratoria lista para la aplicación del recubrimiento sol-gel.



**Figura 2.4.1.** *Probeta sujeta a la base giratoria del spin-coating.*

Una vez sujeta la probeta se añadió el sol-gel líquido, se encendió el spin-coating logrando con esto que la solución se esparciera sobre toda la superficie del sustrato, obteniendo una capa homogénea. Una vez transcurrido el tiempo determinado (40 segundos) se apagó el spin-coating y se desmontó la probeta que fue llevada a un tratamiento térmico.

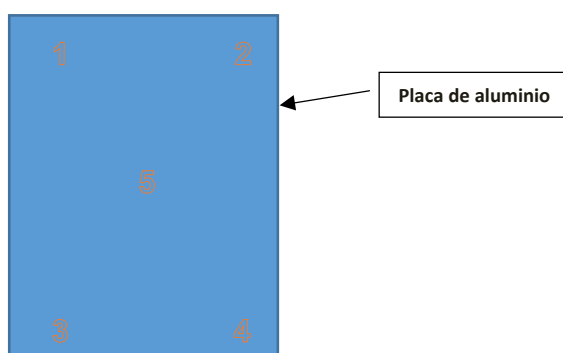
Cabe aclarar que el recubrimiento sol-gel lo proporcionó el laboratorio CENISA y es el mismo que ha utilizado en otros trabajos



**Figura 2.4.2.** *Tratamiento térmico*

## 2.5. Medición de espesores SOL-GEL

A continuación se midieron los espesores de las 36 probetas. En la **figura 2.5.1** se muestra el orden que se siguió para la medición de espesores para después obtener un promedio.



**Figura 2.5.1.** Orden de la medición de espesores sobre probetas de aluminio.

La medición se realizó con el COATING THICKNESS TESTER CG204 (**figura 2.5.2.**). Tomando en cuenta que la capa de sol-gel, podría no cubrir todos los huecos de la muestra, por tal razón se tomaron cinco puntos de referencia. El medidor usa dos métodos de medición: inducción magnética (en sustratos metálicos ferrosos) y corriente parásita (en sustratos metálicos no ferrosos).



**Figura 2.5.2.** Foto de la medición de espesores de una probeta con sol-gel.

## 2.6. Sputtering

El proceso de sputtering tuvo lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provocara una contaminación considerable en los recubrimientos depositados fue necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a  $10^{-6}$  mbar). La presión de trabajo se consiguió mediante la introducción del gas o gases de proceso a una presión del orden de  $10^{-2}$  mbar. La presión óptima del proceso dependió del sistema concreto con el que se trabajó, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produjera la descarga.<sup>14</sup>



**Figura 2.6.1.** *Deposición de zirconio.*

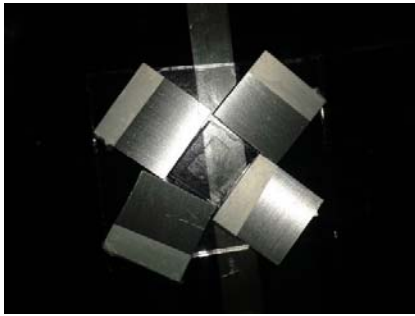
Una vez que las probetas fueron colocadas dentro de la cámara, ésta se cerró y se procedió a realizar el vacío con la bomba mecánica hasta llegar a la presión determinada. En ese momento se encendió la bomba turbo molecular para llegar a un a una presión de  $1.10 \times 10^{-5}$  torr, aproximadamente.

Cuando el lector registró la presión de  $1.10 \times 10^{-5}$  torr se introdujo dentro de la cámara argón y se esperó un momento hasta llegar a la presión de trabajo del argón que es  $3.16 \times 10^{-3}$  torr.

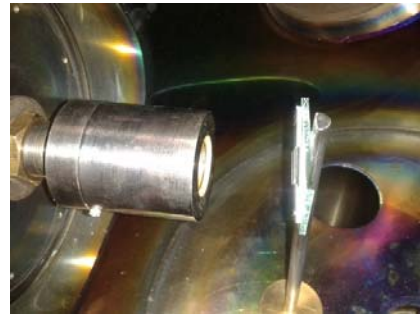
Teniendo ya todos los parámetros óptimos se inició la deposición del zirconio sobre las probetas. Éstas se colocan de la siguiente forma para la deposición.

---

<sup>14</sup>[http://www.unizar.es/departamentos/fisica\\_aplicada/tads/TAD%20Jesus%20Miguel%20Sanchez.pdf](http://www.unizar.es/departamentos/fisica_aplicada/tads/TAD%20Jesus%20Miguel%20Sanchez.pdf)



a)



b)



c)

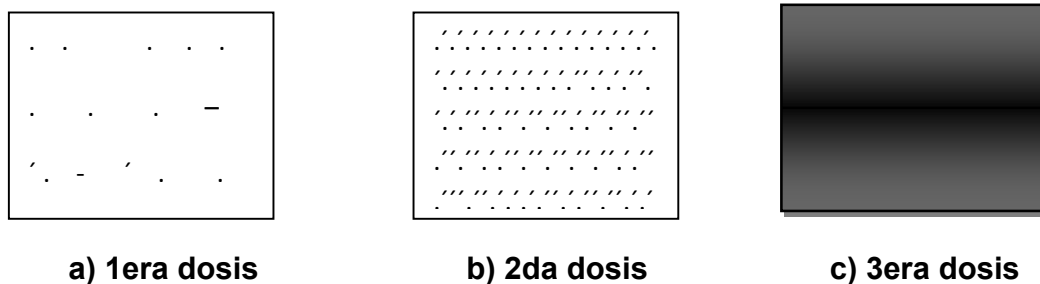
**Figura 2.6.2.** *Probetas con sol-gel dentro de la cámara de sputtering.*

A continuación se describe el procedimiento experimental empleado en este trabajo de experimentación.

La línea central de esta investigación es depositar zirconio sobre un recubrimiento sol-gel con las siguientes consideraciones:

- Se establecieron 3 dosis de implantación de zirconio por medio de la técnica de sputtering. Estas diferentes dosis se lograron al variar la potencia de implantación.
- Para cada dosis se varió el tiempo de deposición con la finalidad de lograr una a) **deposición dispersa**, b) **homogénea**, y finalmente c) **una capa fina** como lo muestra la siguiente **figura 2.6.3**.





**Figura 2.6.3** Dosis de implantación

- Con lo anterior se podrá verificar el efecto de depositar Zr en la resistencia a la corrosión del recubrimiento sol-gel. Para efectos de reproducibilidad se realizaron 4 probetas de cada dosis.
- A los depósitos obtenidos se le realizaron las siguientes pruebas: SEM, Rayos X, ángulo de contacto, infrarrojo y pruebas de impedancia (EIS)
- Además de se realizó una metalografía transversal para medir el espesor de las capas de cada recubrimiento con la deposición de Zr.

En las **tablas 2.1, 2.2** y **2.3** se muestran las tres diferentes matrices experimentales que se trabajaron.

<b>1<sup>ra</sup> Dosis (baja energía 30W)</b>	Cantidad de muestras con Zr
Tiempo1 (3'37")	4 muestras
Tiempo2 (7'32")	4 muestras
Tiempo3 (11'27")	4 muestras
Número total de probetas	12 muestras

**Tabla 2.1** Dosis a baja energía y variaciones de tiempo para cada una de ellas.

<b>2<sup>ra</sup> Dosis (media energía 60W)</b>	Cantidad de muestras con Zr
Tiempo1 (3'37")	4 muestras
Tiempo2 (7'32")	4 muestras
Tiempo3 (11'27")	4 muestras
Número total de probetas	12 muestras

**Tabla 2.2** Dosis a media energía y variaciones de tiempo para cada una de ellas

<b>3<sup>ra</sup> Dosis (Alta energía 90W)</b>	Cantidad de muestras con Zr
Tiempo1 (3'37")	4 muestras
Tiempo2 (7'32")	4 muestras
Tiempo3 (11'27")	4 muestras
Número total de probetas	12 muestras

**Tabla 2.3** Dosis a alta energía y variaciones de tiempo para cada una de ellas.

### **1<sup>ra</sup> Dosis (baja energía 30w)**

Para el tiempo de 3'37" las probetas seleccionadas tuvieron la siguiente nomenclatura:

- ✓ Probeta 13 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 14 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 15 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 16 A SOL - GEL

Para el tiempo de 7'32" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 17 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 19 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 21 A SOL - GEL
- ✓ Probeta 23 A SOL – GEL

Para el tiempo de 11'27" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 5 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 6 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 7 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 8 B SOL – GEL

### **2<sup>da</sup> Dosis (media energía 60w)**

Para el tiempo de 3'37" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 13 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 14 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 15 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 16 B SOL – GEL

Para el tiempo de 7'32" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 1 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 2 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 3 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 4 B SOL - GEL

Para el tiempo de 11'27" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 9 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 10 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 11 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 12 B SOL - GEL

### **3<sup>ra</sup> Dosis (Alta energía 90w)**

Para el tiempo de 3'37" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 17 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 18 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 19 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 20 B SOL - GEL

Para el tiempo de 7'32" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 21 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 22 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 23 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 24 BSG

Para el tiempo de 11'27" las probetas seleccionadas son:

- ✓ Probeta 25 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 26 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 27 B SOL - GEL
- ✓ Probeta 28 B SOL - GEL

## 2.7. Ángulo de contacto



**Figura 2.7.1.** *Aparato utilizado para la prueba de ángulo de contacto (marca: Kuss)*

En las pruebas de ángulo de contacto se seleccionaron algunas muestras de cada potencia (dosis) de implantación de Zr.

Parámetros del equipo:

- ✓ Marca: Kuss
- ✓ Modelo: DSA 100
- ✓ Condiciones a temperatura ambiente
- ✓ Tiempo 0

## 2.8. Rayos X

Esta prueba se realizó con un equipo Rigaku modelo Ultima-IV con una longitud de onda de cobre  $1.5419 \text{ K}\alpha$  del cobre con un voltaje y amperaje de operación de 40kV y 44 mA respectivamente, similar al que se observa en la figura 2.8.1.

La técnica que se utilizó fue la de haz rasante con la cual se hace incidir el haz con ángulo pequeño, para que los rayos X recorran o den información sólo del recubrimiento. Se realizó un barrido asimétrico con un ángulo de incidencia fijo.



**Figura 2.8.1.** Sistema de difracción de rayos X<sup>15</sup>

Parámetros del equipo de difracción

- ✓ Equipo: Rigaku
- ✓ Modelo: ULTIMA – IV
- ✓ Longitud de onda cobre 1.5419 K $\alpha$  del cobre
- ✓ Voltaje de operación: 40 kV
- ✓ Amperaje de operación: 44 mA
- ✓ Técnica utilizada haz rasante

<sup>15</sup> Imagen tomada de [https://www.google.com.mx/search?q=ultima+iv+x-ray+diffractometer&biw=1366&bih=657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&sqi=2&ved=0ahUKEwik96R7M3NAhVEHGMKHalcB0MQ\\_AUIBigB#imgrc=Hboc\\_NsA8ClrZM%3A](https://www.google.com.mx/search?q=ultima+iv+x-ray+diffractometer&biw=1366&bih=657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&sqi=2&ved=0ahUKEwik96R7M3NAhVEHGMKHalcB0MQ_AUIBigB#imgrc=Hboc_NsA8ClrZM%3A)

## 2.9. Espectroscopia de infrarrojo

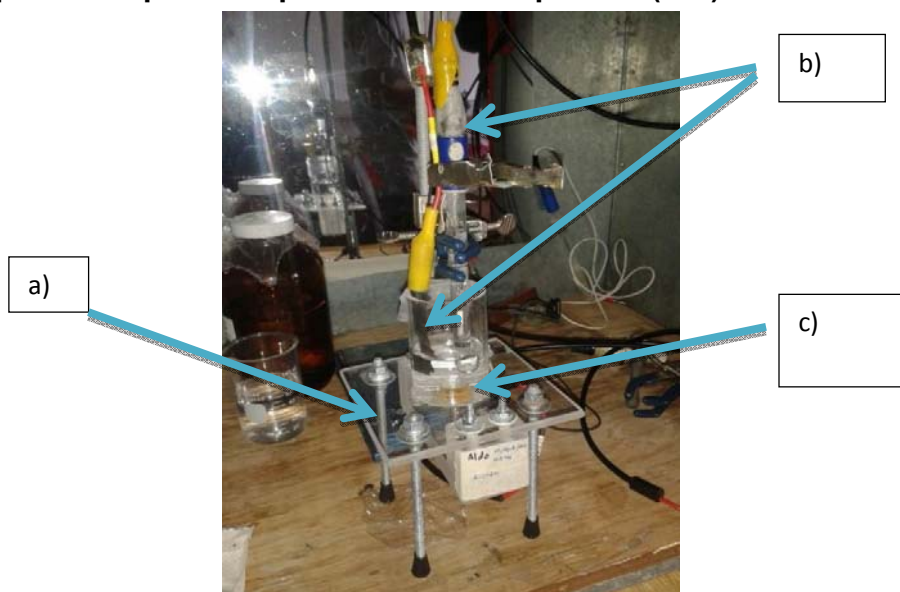


**Figura 2.9.1.** Aparato para espectroscopia de infrarrojo (marca PerkinElmer).

Parámetros del equipo de espectroscopia de infrarrojo

- ✓ Marca: PerkinElmer
- ✓ Modelo: Spectrum 100
- ✓ Numero de barridos: 16
- ✓ Números de onda: 500 a 4000 ( $\text{cm}^{-1}$ )
- ✓ Espectrómetro con arreglo punta diamante

## 2.10. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)



**Figura 2.10.1.** Esquema de la celda de impedancia electroquímica.

Los elementos que componen una celda electroquímica son:

- a) Celda electroquímica: Hecha de acrílico y tornillos de acero inoxidable
- b) Electrodo: De referencia (calomel) y de trabajo (placa recubierta dopada)
- c) Electrolito. NaCl y NaOH (ambas con una concentración de 0.1M)

#### Parámetros EIS

- ✓ Electrodo
  - ❖ De referencia: Calomel Saturado (KCl)
  - ❖ Auxiliar: grafito
- ✓ Electrolito
  - ❖ NaCl 0.1 M
  - ❖ NaOH 0.1 M
- ✓ Fuente de energía
  - ❖ ACM Gill AC Instruments
    - Amplitud de señal: 10 [mV]
    - Frecuencia: de 10 000 Hz a 0.1 Hz

### 2.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM)



**Figura 2.11.1.** Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido - SEM.

### Parámetros SEM

- ✓ Etiqueta Spectrum: 3-01
- ✓ Resolución del sistema = 62 eV
- ✓ Método cuantitativo: ZAF (3 iteraciones).
- ✓ Análisis de todos los elementos y resultados normalizados.
- ✓ Voltaje de operación 2 kV
- ✓ Aumento de X 90 y X 250

### 2.11.2 Medición de espesores en SEM.

Además se encapsularon las probetas en resina epoxica y se realizaron metalografías para medir espesores con ayuda del SEM.



a)



b)

**Figura 2.11.2.** a) Encapsulado y metalografía de las probetas, b) cámara del SEM.



## 2.12. Microscopio óptico



**Figura 3.20.** *Microscopio óptico.*

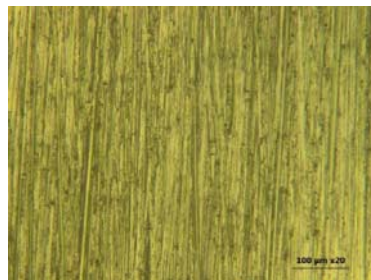
Se utilizó el objetivo 20x para observar las probetas.

## CAPÍTULO III

### 3. Resultados y análisis.

#### 3.1. Microscopio óptico.

En las **Figuras 3.1, 3.2 ,3.3 y 3.4** se muestran las imágenes obtenidas en el microscopio óptico con un objetivo 20x.

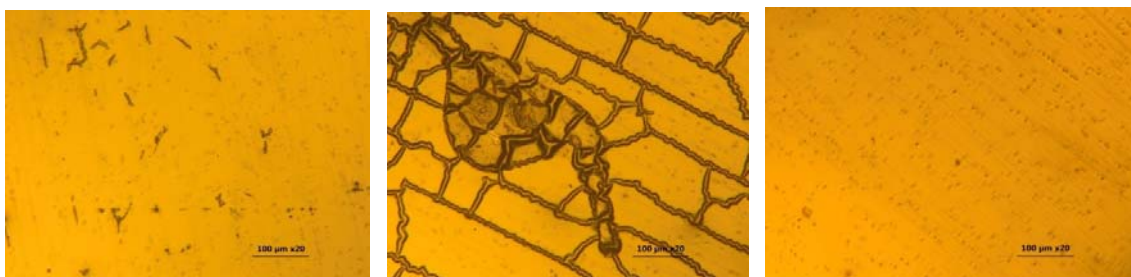


**Figura 3.1.** *Probeta 5A Sol-Gel, lente 20x.*

En la **figura 3.1** se tiene una probeta con un recubrimiento sol-gel, la cual sirve de referencia para observar las modificaciones al incorporar el Zr vía sputtering.

Cuando el zirconio no ha sido incorporado se observaron las líneas de mecanizado del sustrato y la capa que recubre al sustrato se observó homogénea.

➤ **Probetas a 30w – 1era dosis**



a)  $t=3'37''$

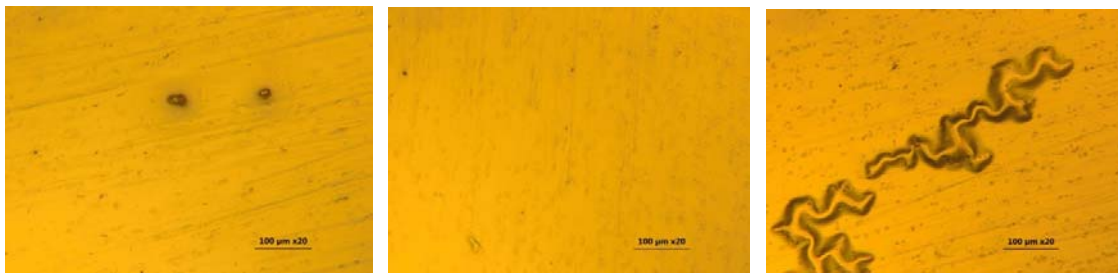
b)  $t=7'32''$

c)  $t=11'27''$

**Figura 3.2.** *Imágenes al microscopio de deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 1era dosis a diferentes tiempos. Lente utilizado 20x.*

Al incorporar Zr a una potencia de 30w dejaron de observarse las líneas de mecanizado además se presentaron imperfecciones y dependiendo el tiempo de deposición las imperfecciones aumentaron o disminuyeron. A un tiempo de deposición de 11'27" (figura 3.2c) se tiene una capa uniforme aunque se vieron pequeñas protuberancias que sobresalen de la superficie. Cuando la deposición se realizó en un tiempo de 3'37" (figura 3.2<sup>a</sup>) fueron notables estas protuberancias aunque en menor escala y se empezó a notar cómo la capa protectora comenzó a inflarse formando pequeñas líneas Fig. 3.2a separadas unas de las otras y no ocuparon gran espacio en la superficie, mientras que en la Fig. 3.2b estas líneas muestran que ocuparon la mayor parte de la superficie.

➤ Probetas a 60w – 2da dosis



a)  $t=3'37''$

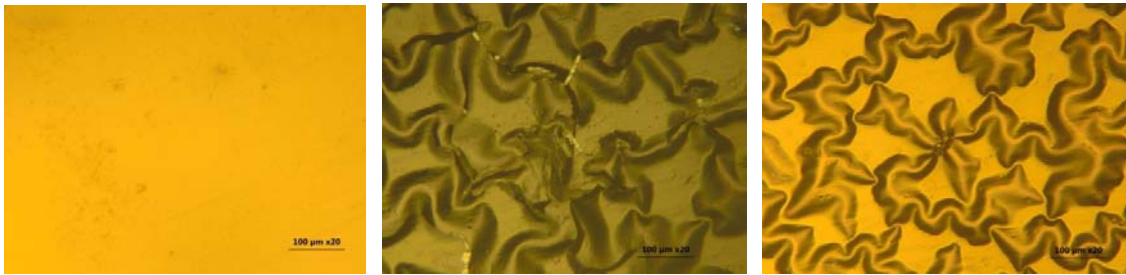
b)  $t=7'32''$

c)  $t=11'27''$

**Figura 3.3.** *Imágenes al microscopio de deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 2da dosis a diferentes tiempos lente utilizado 20x.*

En las probetas donde el Zr fue depositado a una potencia de 60w, presentaron mejores características ya que se apreció una capa uniforme tanto a un tiempo de 3'37" y 7'32" mientras que con un tiempo de 11'27" empezaron a formarse las líneas infladas sobre la superficie y éstas no eran continuas ni muy frecuentes.

➤ Probetas a 90w – 3era dosis



a) t=3'37"

b) t=7'32"

c) t = 11'27"

**Figura 3.4.** Imágenes al microscopio de deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 3era dosis a diferentes tiempos lente utilizado 20x.

Cuando se utilizó un potencial a 90 W el recubrimiento presentó fracturas (Fig. 3.4b), además de las líneas *infladas* y continuas sobre la superficie (Fig. 3.4c), lo que seguramente provocará que el sustrato quede expuesto al ambiente y presente corrosión rápidamente.

### 3.2. Medición de espesores (coating thickness tester - cg204).

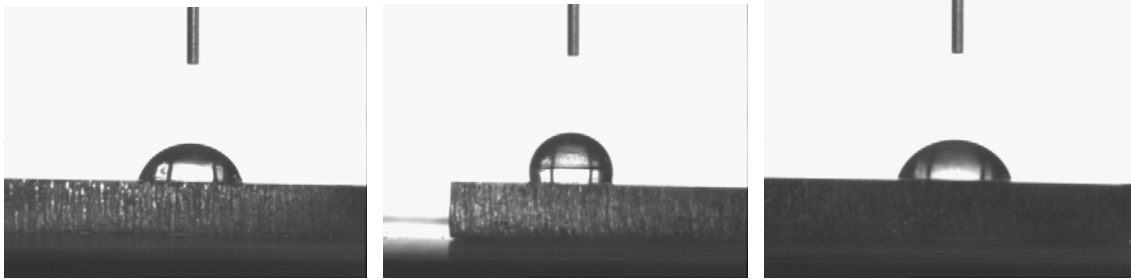
Se compararon los espesores antes y después de la deposición de zirconio y se obtuvieron los siguientes resultados. Teniendo espesores no mayores a 3µm

Probetas a:	Promedio de Espesores SG [µm]	Promedio de Espesores SG + Zr [µm]
30 w – 1era dosis	2.34	(t=3'37")= 2.09 (t=7'32")= 2.31 (t=11'27")= 2.16
60 w – 2da dosis	2.3	(t=3'37")= 1.44 (t=7'32")= 2.39 (t=11'27")= 2.2
90 w – 3ra dosis	2.4	(t=3'37")= 2.98 (t=7'32")= 2.95 (t=11'27")= 2.82

En la tabla anterior, la comparación de espesores se observó que al depositar el zirconio el espesor tenía una variación mínima, ya que se mantenía dentro de los mismos valores antes y después de la deposición salvo en la tercera dosis, que como se verá en la sección de SEM, este incremento de espesor posiblemente esté ligado a los defectos superficiales que se desarrollaron durante la deposición (Fig.3.56 y 3.57).

### 3.3. Ángulo de contacto

➤ Probetas a 30w – 1era dosis



a)  $t=3'37''$

b)  $t=7'32''$

c)  $t=11'27''$

**Figura 3.5.** Ejemplos de la prueba de ángulo de contacto sobre deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 1era dosis a diferentes tiempos.

➤ Probetas a 60w – 2da dosis



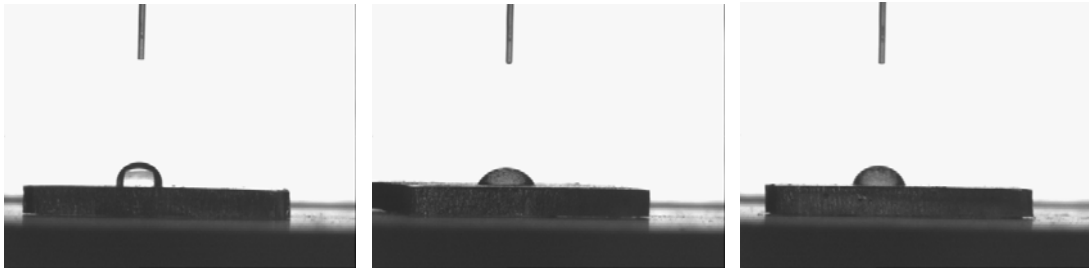
a)  $t=3'37''$

b)  $t=7'32''$

c)  $t=11'27''$

**Figura 3.6.** Ejemplos de la prueba de ángulo de contacto sobre deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 2da dosis a diferentes tiempos.

➤ Probetas a 90w – 3era dosis



a) t=3'37"

b) t=7'32"

c) t=11'27"

**Figura 3.7.** Ejemplos de la prueba de ángulo de contacto sobre deposiciones de Zr en el recubrimiento sol-gel en 3era dosis a diferentes tiempos.

De esta prueba se obtuvo que: las probetas con Zr a 30 W a un tiempo de 3'37", 7'32" y 11'27" tuvieron un ángulo de contacto de **80.85°**, **107.45°** y **74.25°** respectivamente, mientras que las probetas a 60w al mismo tiempo presentaron un ángulo de contacto de **97.2°**, **92°** y **93.1°**.

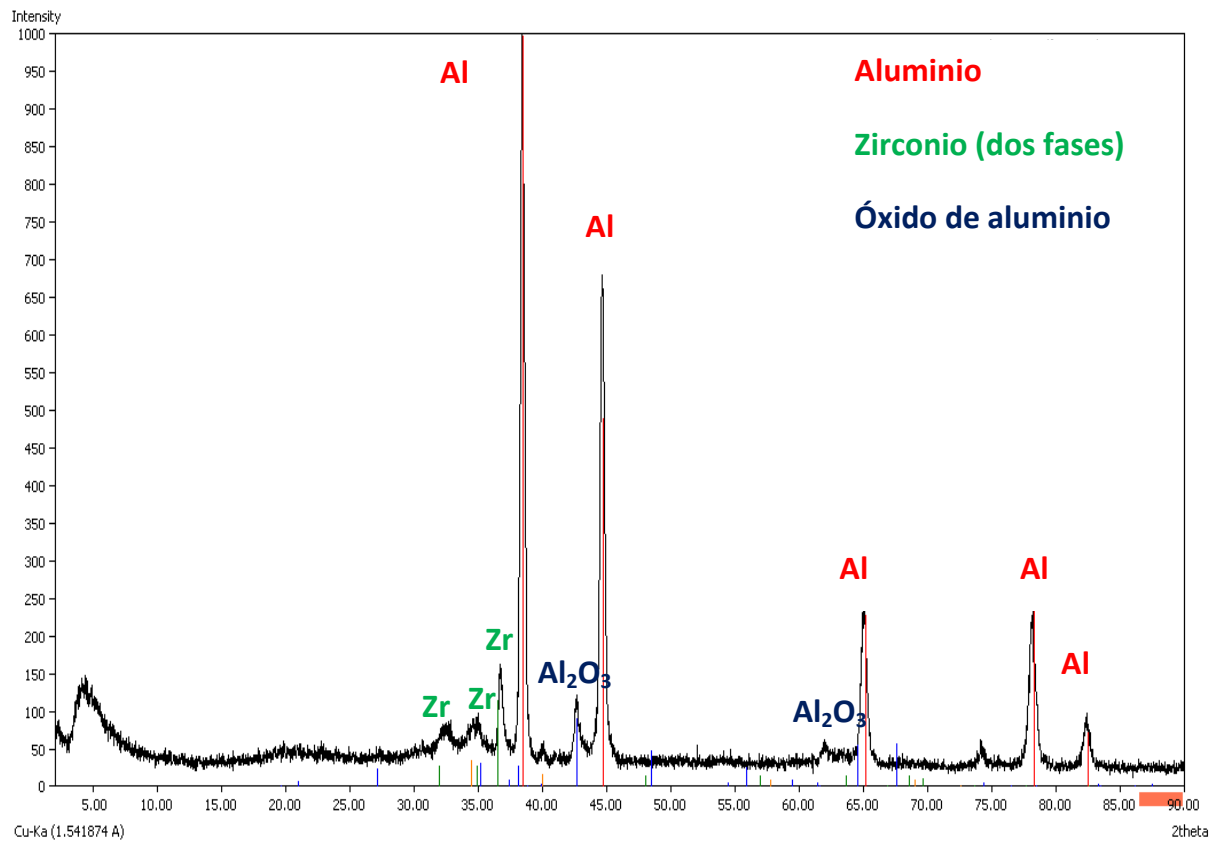
Las probetas con Zr a 90 w sus ángulos de contacto fueron **101.55°**, **72°** y **164.6°**, para los tiempos de 3'37", 7'32" y 11'27", respectivamente.

De aquí se observó que las probetas a 30 W, a 60 W y a 90 W tuvieron una superficie hidrófoba a medida que la dosis se incrementó. Este aumento fue muy notorio aunque variante para la misma dosis, es decir, las dosis de 30 W y 90 W los resultados fueron muy variantes de una prueba a otra, lo que podría indicar que la deposición de Zr no fue homogénea. No obstante, el efecto del Zr en el recubrimiento fue muy positivo ya que se obtuvieron valores de ángulo de contacto mayores a  $90^{\circ}$  lo cual indica que se tiene una superficie hidrófoba.

### 3.4. Rayos X.

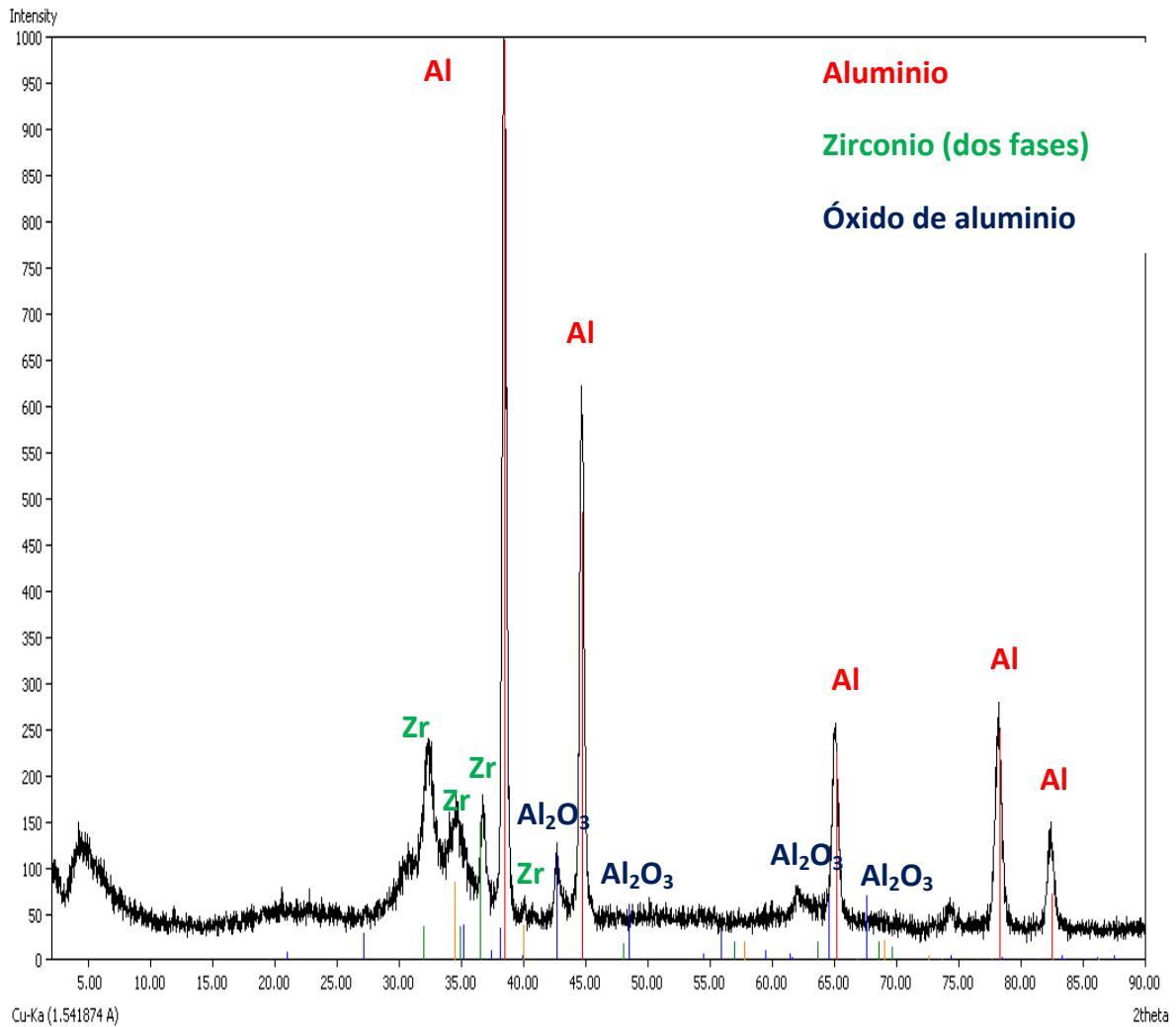
A continuación se muestran nueve difractogramas obtenidos mediante pruebas de rayos X, a diferentes dosis de implantación, 30w, 60w y 90w, donde se pueden observar las fases presentes sobre la superficie de las muestras.

➤ Probetas a 30w



**Figura 3.8.** Espectro de Rayos-X para una probeta a 30w y un tiempo de  $t=3'37''$

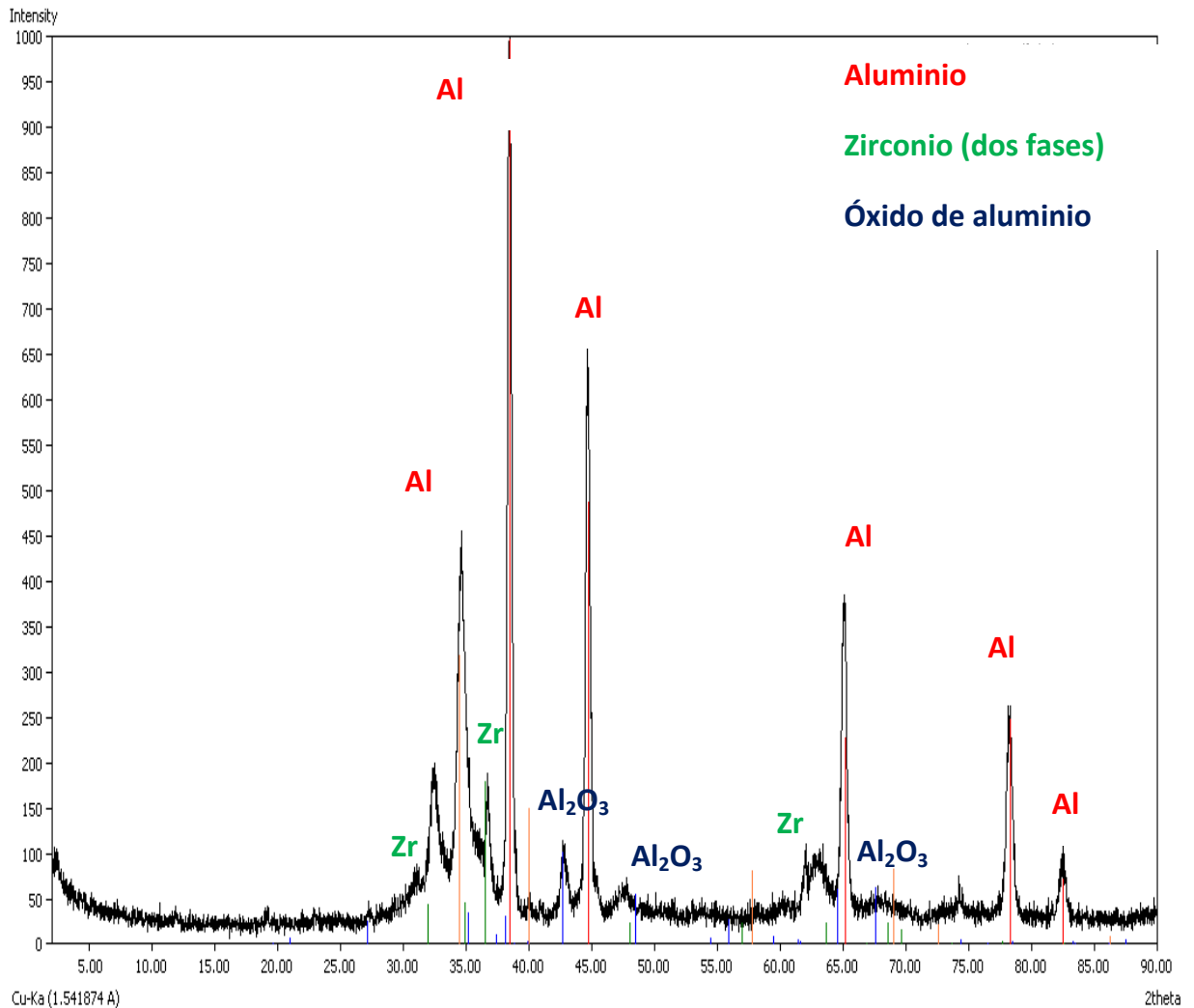
En la figura 3.8 se muestra el espectro de rayos X, obtenido para una probeta a 30w y un tiempo de  $t=3'37''$ , se observaron tres fases, aluminio, zirconio y óxido de aluminio; notándose que la fase de aluminio fue la más alta, seguida por la fase de zirconio.



**Figura 3.9.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 30w y un tiempo de  $t=7'32''$ .

En este espectro de rayos X (figura 3.9), se tienen presente tres fases, mismas que en el espectro anterior, aluminio, zirconio y óxido de carbono, aunque la fase aluminio sigue siendo alta, se observa que la fase de zirconio aumento, en comparación con la figura 3.8.



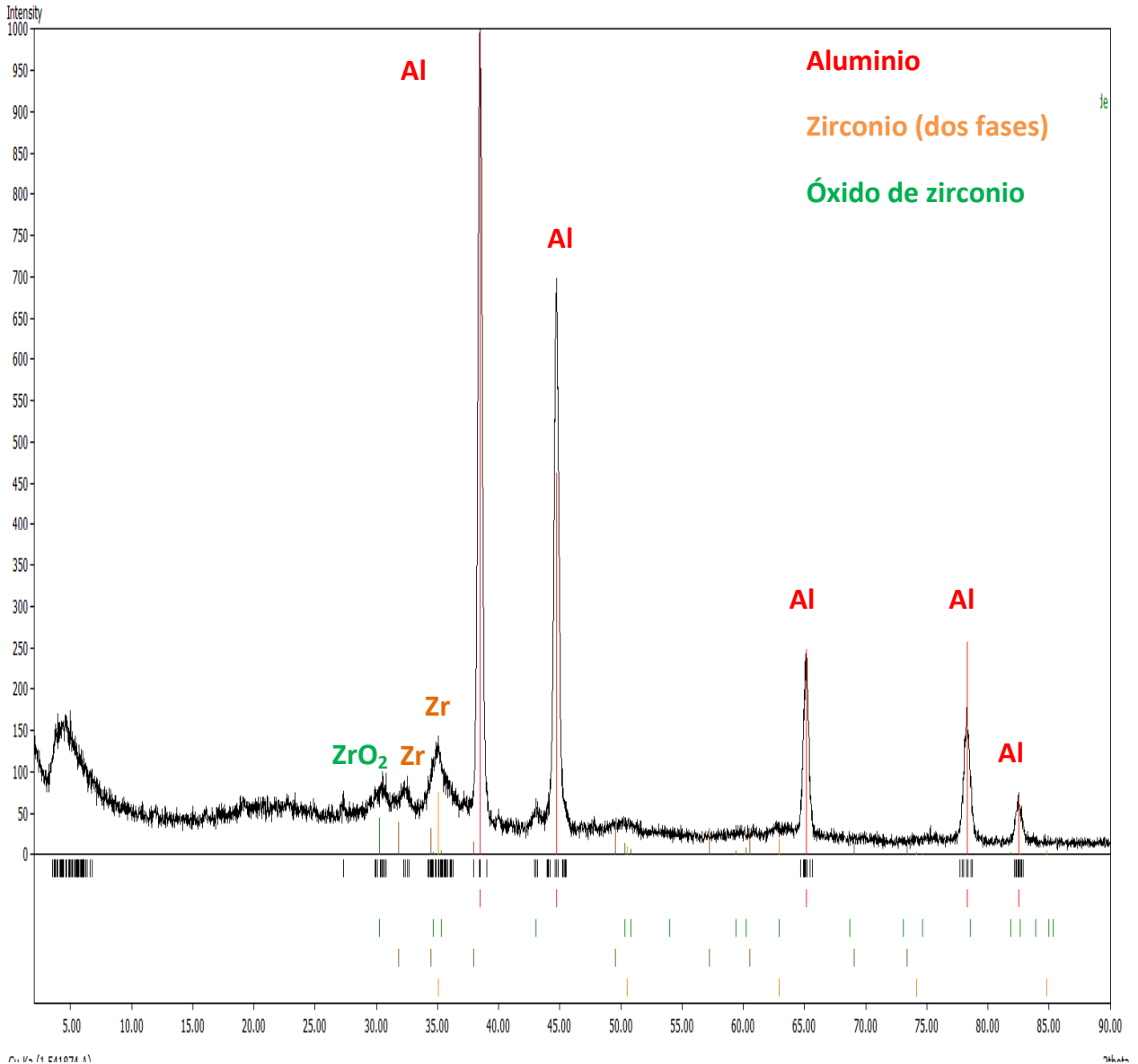


**Figura 3.10.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 30w y un tiempo de  $t=11'27''$

En los difractogramas anteriores obtenidos por la prueba de rayos X, se observó que las probetas en las cuales fue depositado el zirconio a una potencia de 30 W se tuvieron presentes 3 fases que fueron aluminio, zirconio y oxido de aluminio. Como se aprecia en los resultados anteriores, se observó que las fases indicadas de Zr se hacen más intensas a mayor tiempo de dosis, como era de esperarse, por lo que el recubrimiento sol-gel incorpora cada vez mayor cantidad de Zr. Sin embargo, el hecho de que crezcan las fases de aluminio y óxido de aluminio,

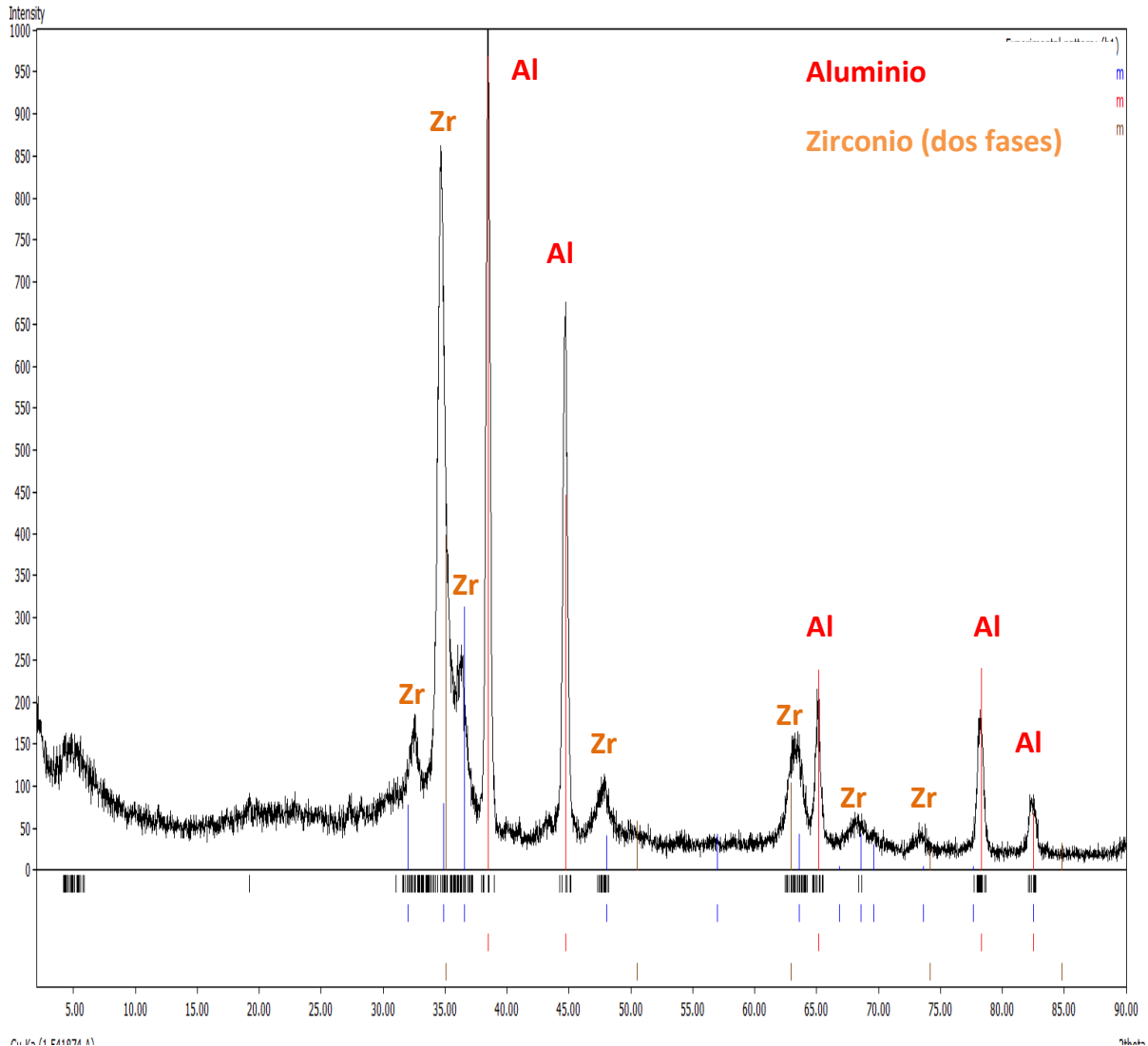
indica que posiblemente el recubrimiento se hace más poroso o defectuoso ya que permite que se registren estas fases con mayor claridad.

➤ Probetas a 60w



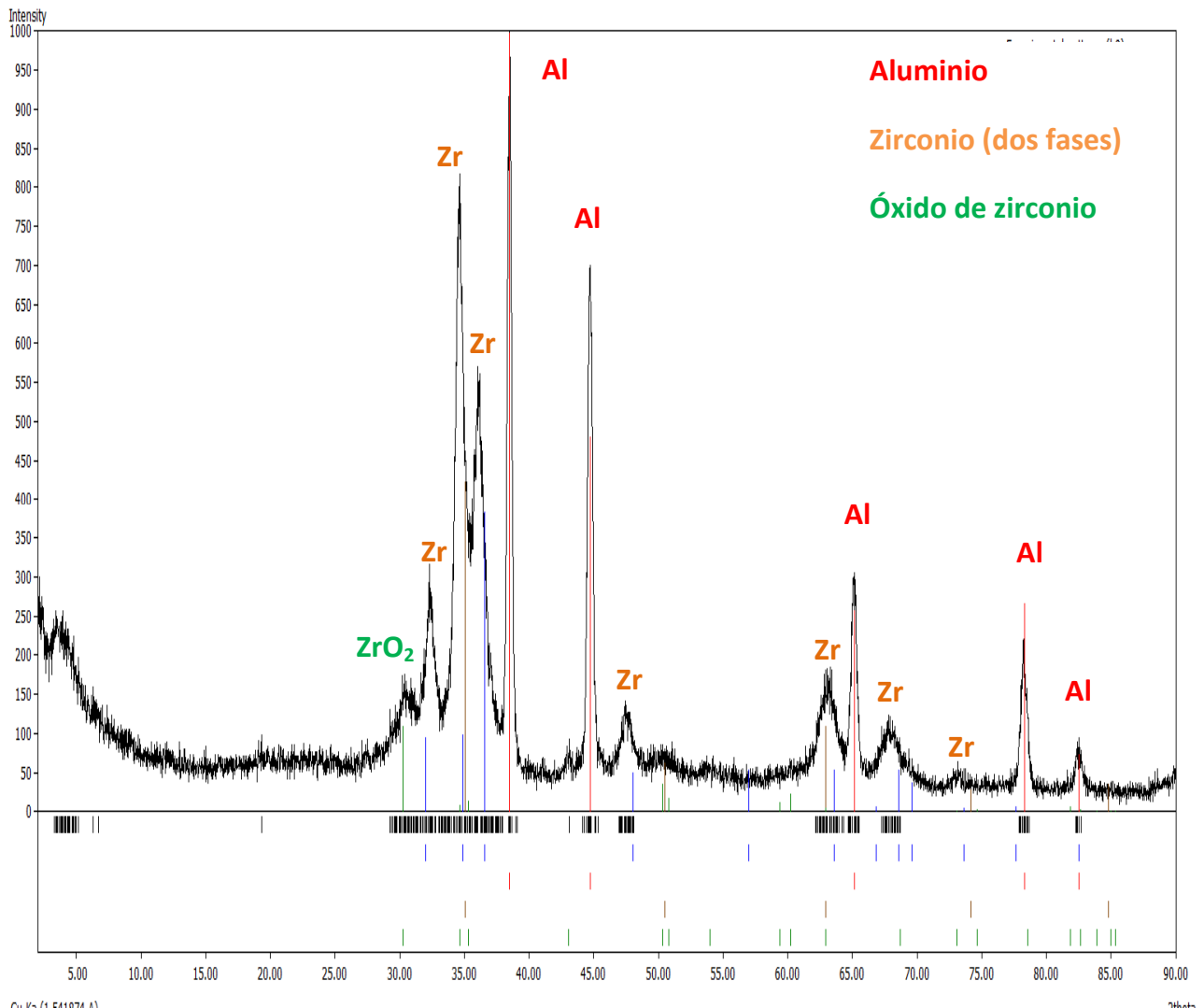
**Figura 3.11.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 60w y un tiempo de  $t=3'37''$ .

En la espectro anterior (figura 3.11), se identifican tres fases, aluminio, zirconio y óxido de zirconio, el zirconio aparece en menor cantidad en comparación de la fase aluminio.



**Figura 3.12.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 60w y un tiempo de  $t=7'32''$

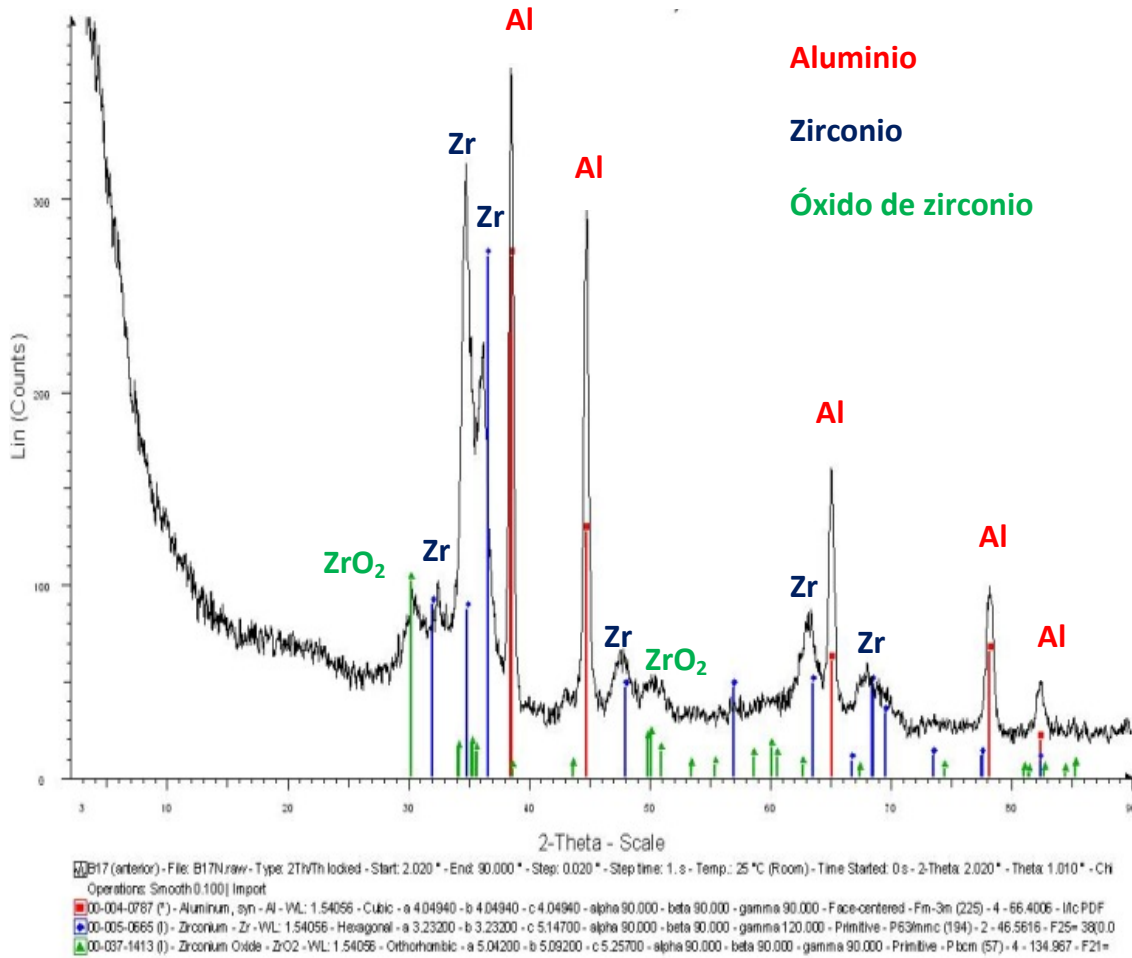
En el espectro anterior (figura 3.12), se identificaron dos fases, aluminio y zirconio, siendo el zirconio más alto en comparación a los demás difractogramas.



**Figura 3.13.** Resultados de Rayos-X a un tiempo de  $t=11'27''$ .

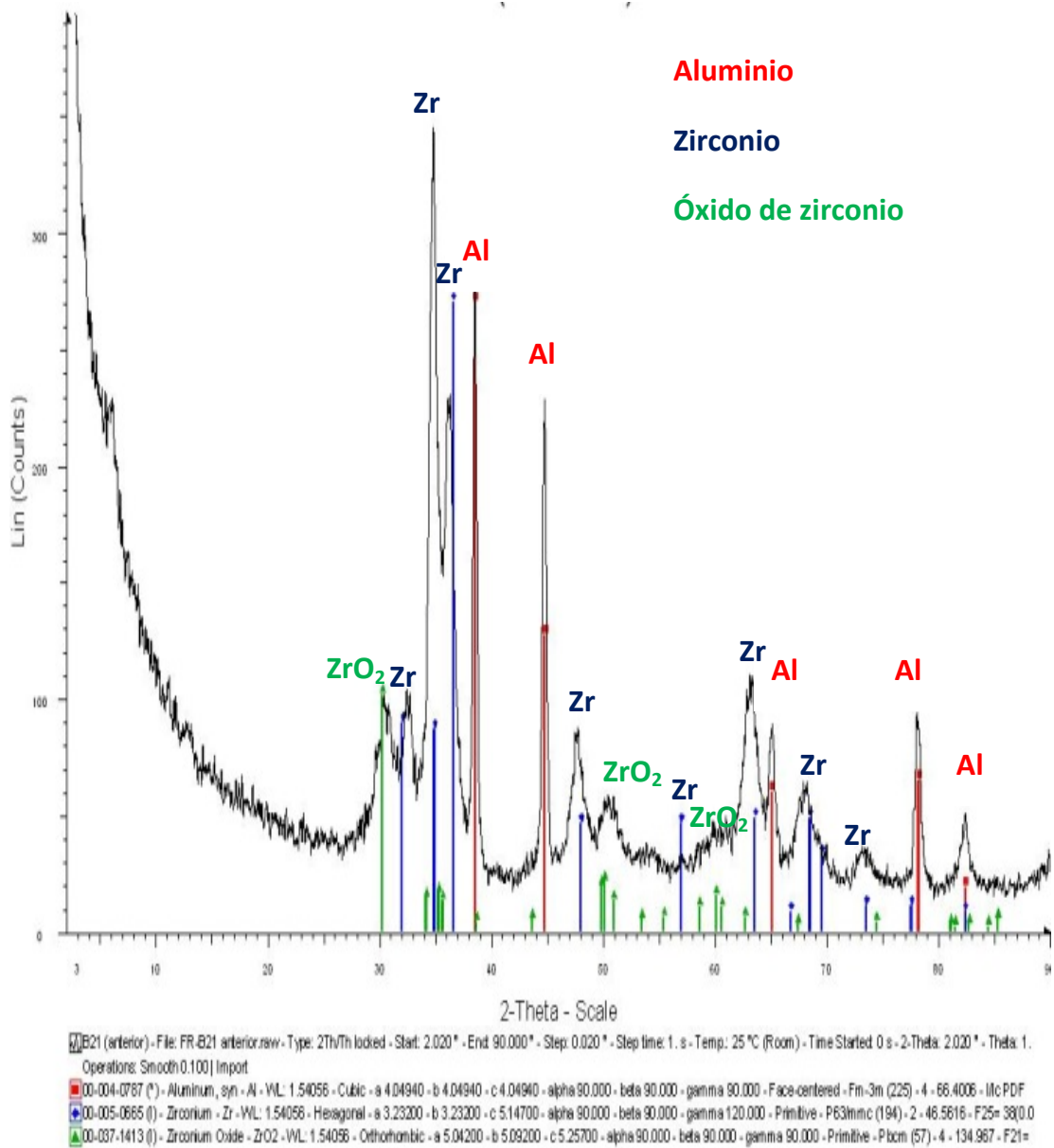
Los resultados para esta dosis no son muy diferentes a la primera ya que las señales se hicieron cada vez más intensas a mayor tiempo de exposición. Para el último tiempo de exposición (**Fig. 3.13**) el difractograma estuvo muy bien definido en todas las fases identificadas más una nueva que fue el óxido de zirconio. Nuevamente, el hecho que esta fase haya aparecido solamente al menor y al mayor tiempo, indica que su distribución no fue homogénea en todo el recubrimiento y que varía en función de la muestra empleada.

➤ Probetas a 90w



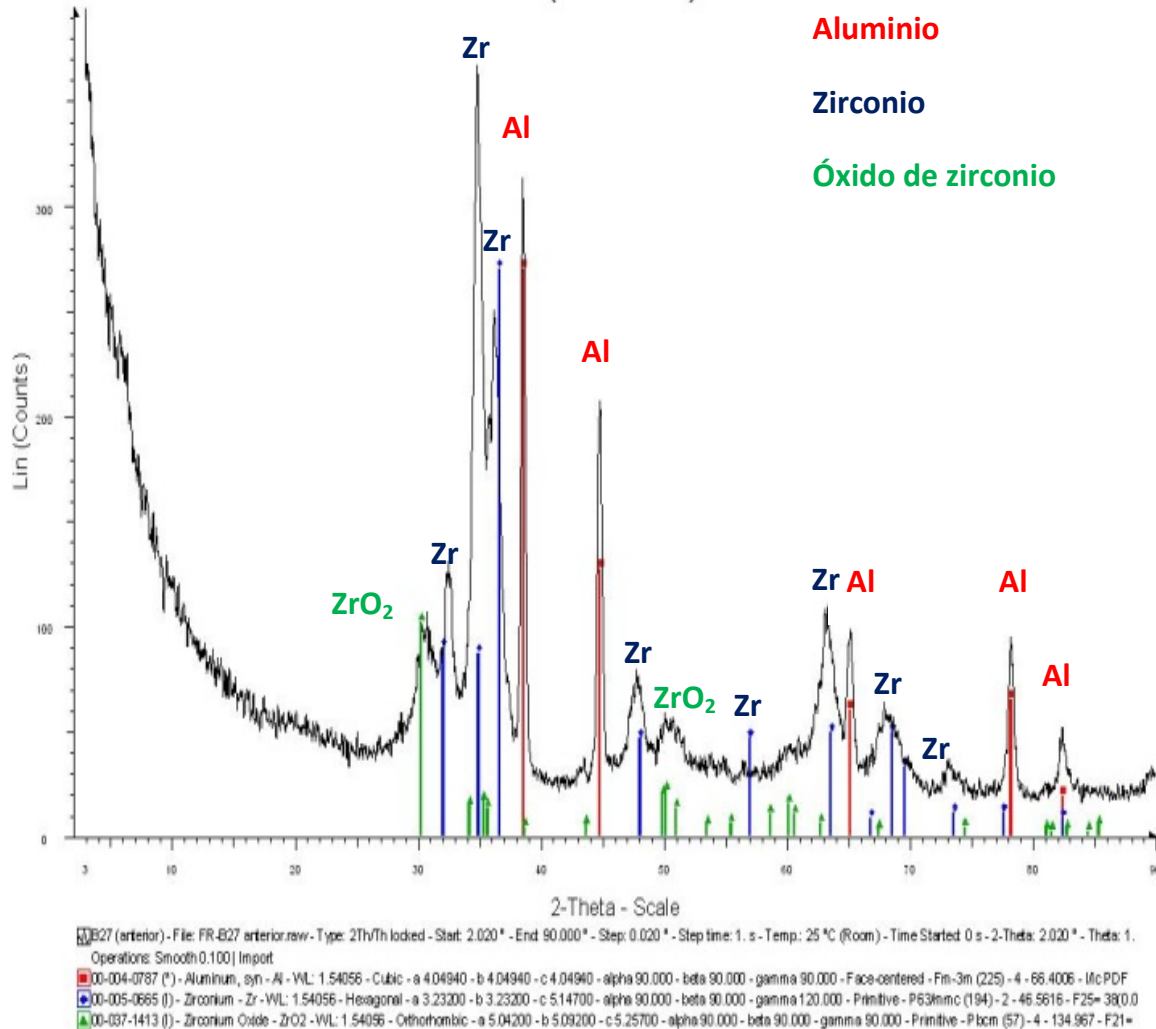
**Figura 3.14.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 90w y un tiempo de  $t=3'37''$ .

En la figura anterior se observa la presencia de tres fases, aluminio, zirconio y óxido de zirconio, aunque tiene el mismo tiempo que los espectros anteriores a diferentes potencias, se observa una alta cantidad de zirconio.



**Figura 3.15.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 90w y un tiempo de  $t=7'32''$ .

En el espectro anterior (3.15), se tiene presente tres fases, aluminio, zirconio y óxido de zirconio, a diferencia de los demás espectros, aparece en mayor cantidad en comparación con el aluminio.



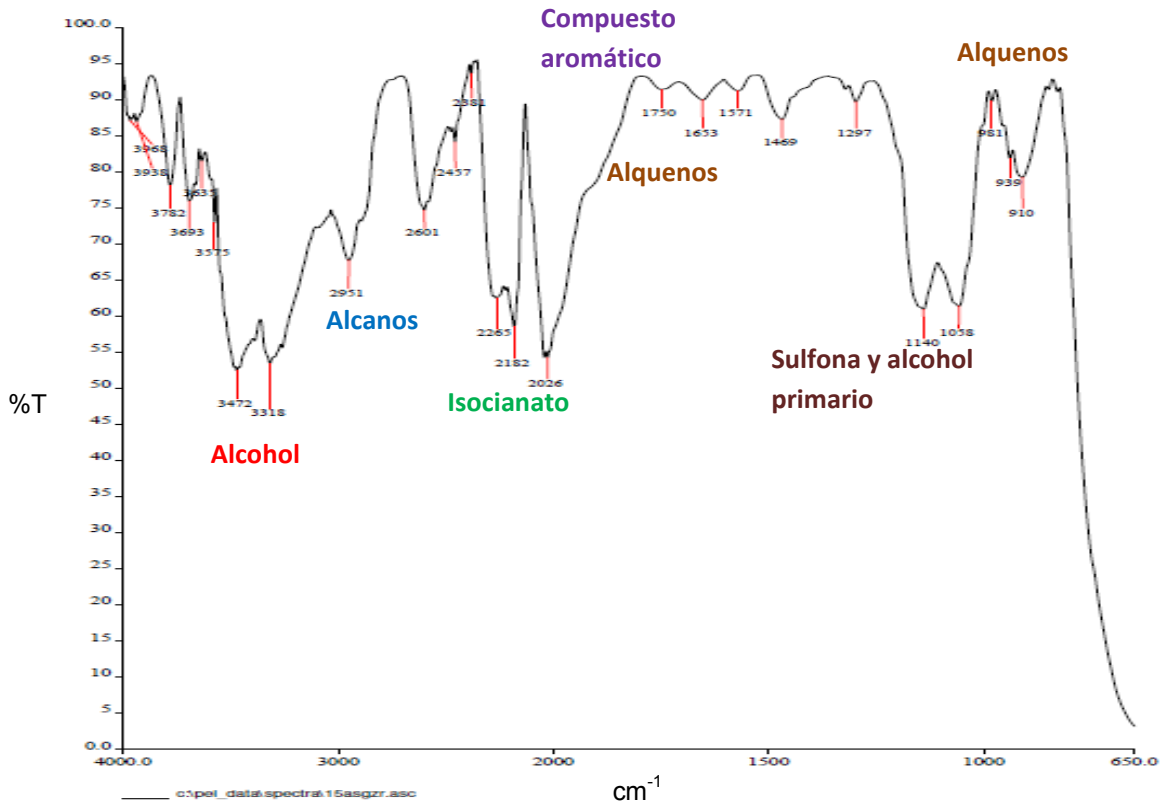
**Figura 3.16.** Espectros de Rayos-X para una probeta a 90w y un tiempo de  $t=11'27''$ .

Finalmente se tuvo que para la última y mayor dosis, los diferentes tiempos mostraron que las fases se amorfizaron, es decir, la estructura no fue ya tan cristalina como en las dos primeras dosis; este comportamiento se reflejó en la mayor cantidad de ruido que apareció en todos los espectros. Las fases siguieron siendo las mismas que las anteriores, pero modificadas. Se verá en las pruebas electroquímicas si esta modificación fue positiva o no para el recubrimiento desde

el punto de vista de protección a la corrosión. Sin embargo, es necesario indicar que la amorfización del recubrimiento pudo inducir rigidez y con ello agrietamiento.

### 3.5. Infrarrojo (IR)

➤ Probetas a 30w – 1era dosis



**Figura 3.17.** Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=3'37''$ .

De la **figura 3.17** a la **fig. 3.19** se muestran los resultados de espectroscopía infrarrojo para la primera dosis a sus tres diferentes tiempos de exposición. A continuación se resumen los picos característicos de grupos funcionales más relevantes.

- a) **4000-3000 [cm<sup>-1</sup>]** presenta vibraciones en los enlaces O-H lo cual indica que tenemos la presencia de un alcohol.
- b) **3000-2500 [cm<sup>-1</sup>]** se tiene la presencia de alcanos
- c) **2400-2000 [cm<sup>-1</sup>]** aquí se percibe isocianato.
- d) **2000-1650 [cm<sup>-1</sup>]** compuesto aromático.



- e) 1670-1600[cm<sup>-1</sup>] alquenos.
- f) 1400-1000[cm<sup>-1</sup>] sulfona y alcohol primario.
- g) 1000-650 [cm<sup>-1</sup>] alqueno.

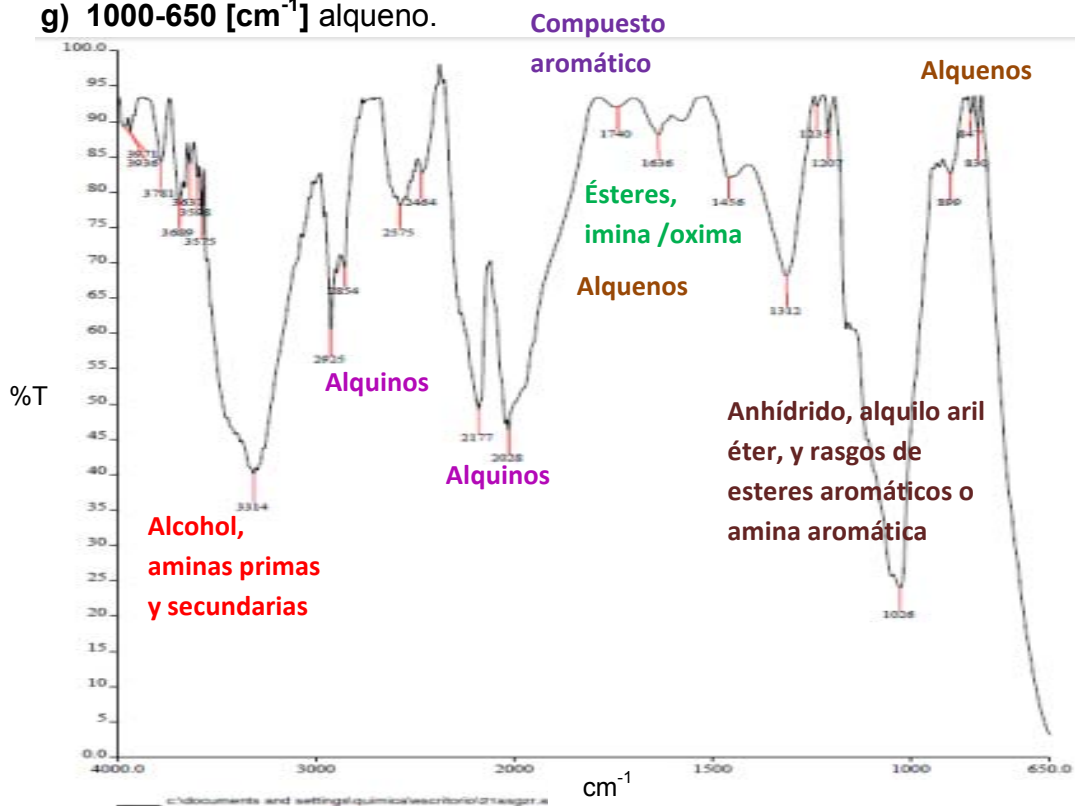


Figura 3.18. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=7'32''$ .

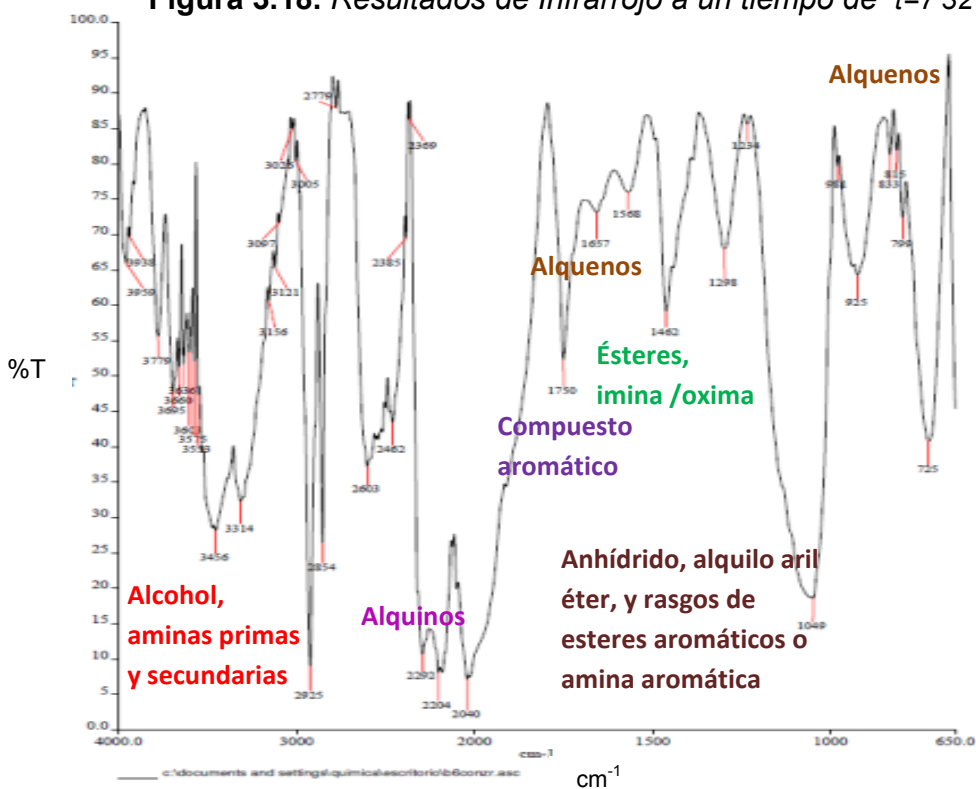


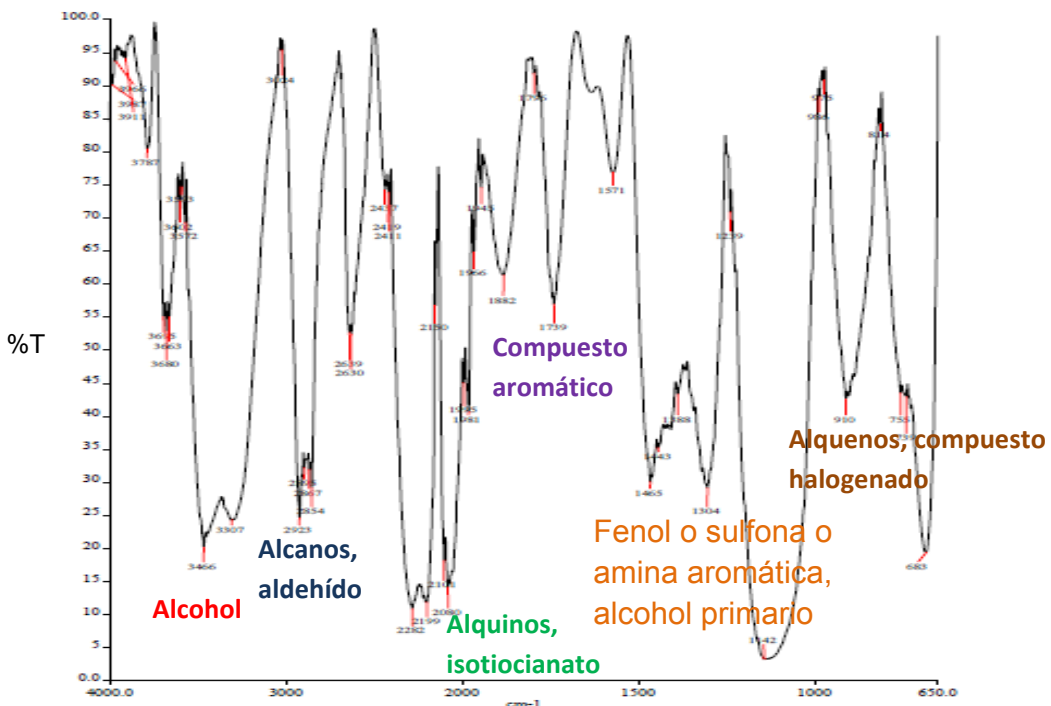
Figura 3.19. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=11'27''$ .

En la **figura 3.18** y **3.19** se tiene que en los compuestos a estos tiempos de exposición fueron los siguientes:

- a) **4000-3000 [cm<sup>-1</sup>]** tenemos la presencia de aminas primarias y secundarias, alcoholes.
- b) **3000-2500 [cm<sup>-1</sup>]** alquinos.
- c) **2400-2000 [cm<sup>-1</sup>]** alquinos
- d) **2000-1650 [cm<sup>-1</sup>]** compuestos aromáticos
- e) **1870-1540 [cm<sup>-1</sup>]** ésteres, imina / oxima.
- f) **1670-1600 [cm<sup>-1</sup>]** alquenos.
- g) **1400-1000 [cm<sup>-1</sup>]** anhídrido, alquilo aril éter, y rasgos de ésteres aromáticos o amina aromática
- h) **1000-650 [cm<sup>-1</sup>]** alquenos

Como se aprecia en los resultados anteriores, la presencia de los diversos grupos funcionales se hicieron más complejos y robustos a medida que se incrementó el tiempo de exposición, lo que indica que el recubrimiento estructuralmente se está modificando, es decir, la combinación del zirconio con todos los elementos que contiene el recubrimiento sol-gel como silicio, óxido de zirconio, OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>, CO, principalmente, están dando como resultado diversos compuestos.

➤ **Probetas a 60w**



**Figura 3.20.** Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=3'37'$ .

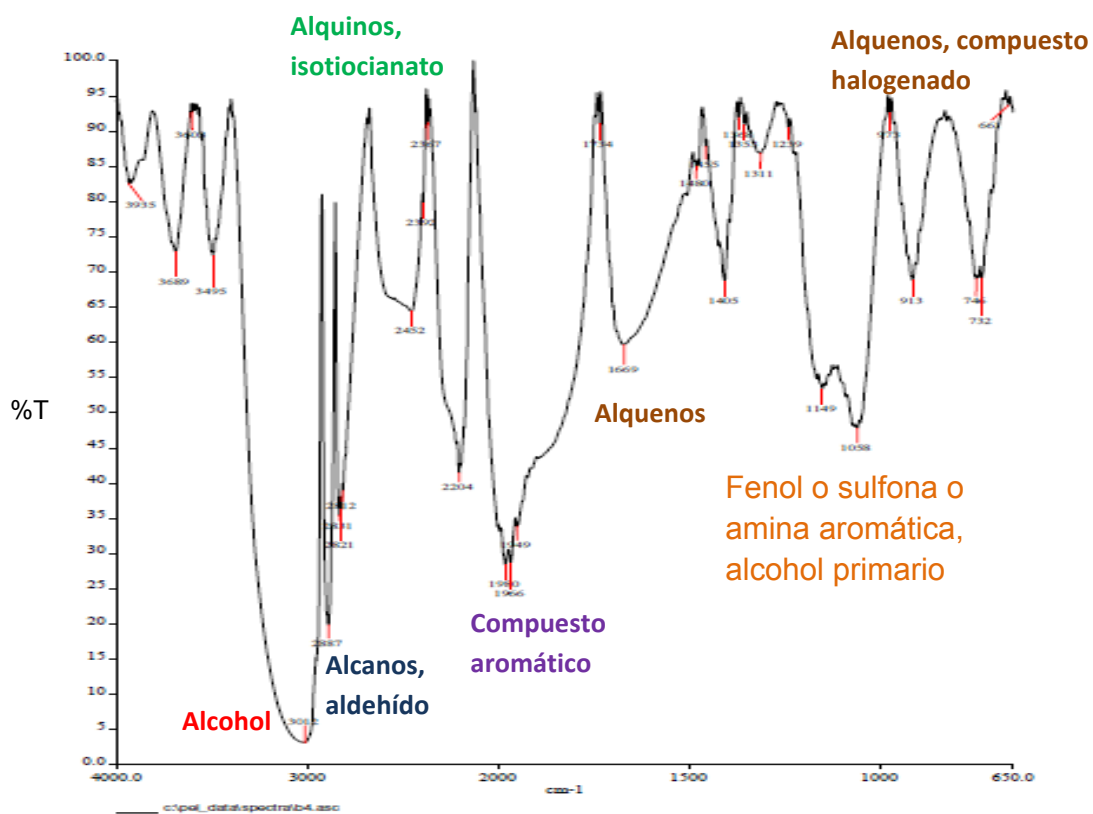


Figura 3.21. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=7'32''$ .

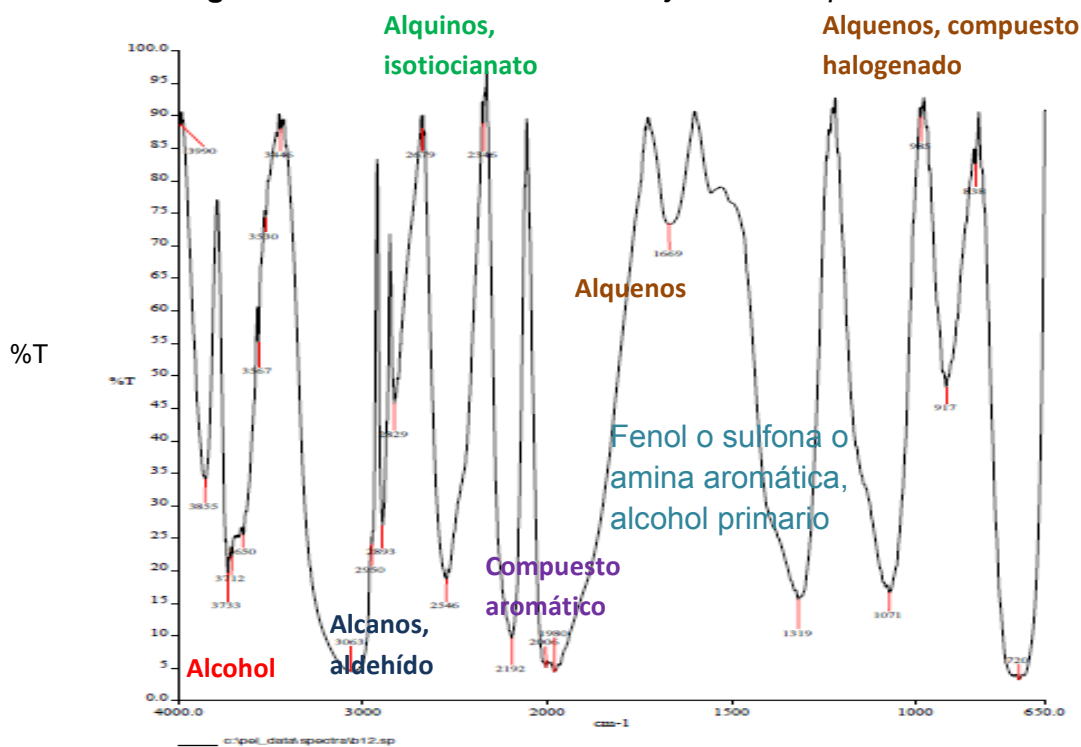


Figura 3.22. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=11'27''$ .

A continuación se resumen las bandas características más relevantes de los grupos funcionales identificados para esta dosis.

- a) 4000-3000 [cm<sup>-1</sup>] alcohol.
- b) 3000-2500 [cm<sup>-1</sup>] alcanos, aldehído
- c) 2400-2000 [cm<sup>-1</sup>] alquinos, isotiocianato.
- d) 2000-1650 [cm<sup>-1</sup>] compuesto aromático.
- e) 1670-1600 [cm<sup>-1</sup>] alquenos.
- f) 1400-1000 [cm<sup>-1</sup>] fenol o sulfona o amina aromática, alcohol primario
- g) 1000-650 [cm<sup>-1</sup>] alquenos, compuesto halogenado.

Los resultados obtenidos para esta dosis muestran un aspecto muy interesante. A medida que transcurrió el tiempo de deposición a esta dosis, se apreció más claramente la formación de grupos funcionales que abarcaron mayor longitud de onda lo que indicó que los grupos aislados mostrados en la dosis anterior, han sido absorbidos por las cadenas moleculares más grandes, para dar como resultado compuestos de mayor complejidad.

A continuación se muestran los espectros para la última dosis.

➤ Probetas a 90w

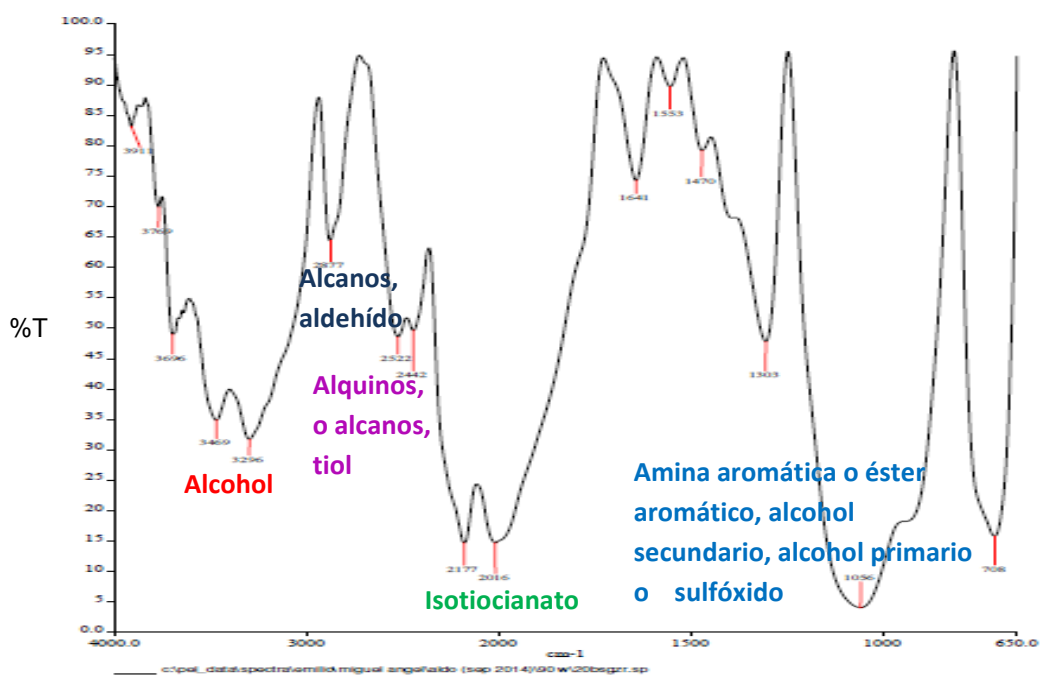


Figura 3.23. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=3'37''$ .

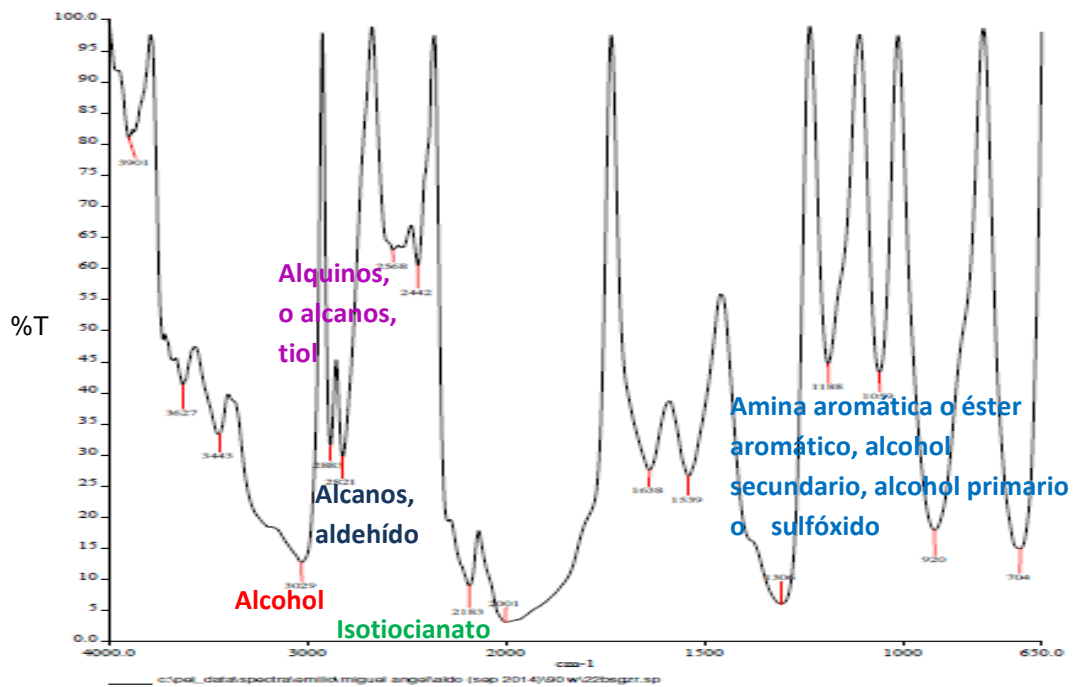


Figura 3.24. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=7'32''$ .

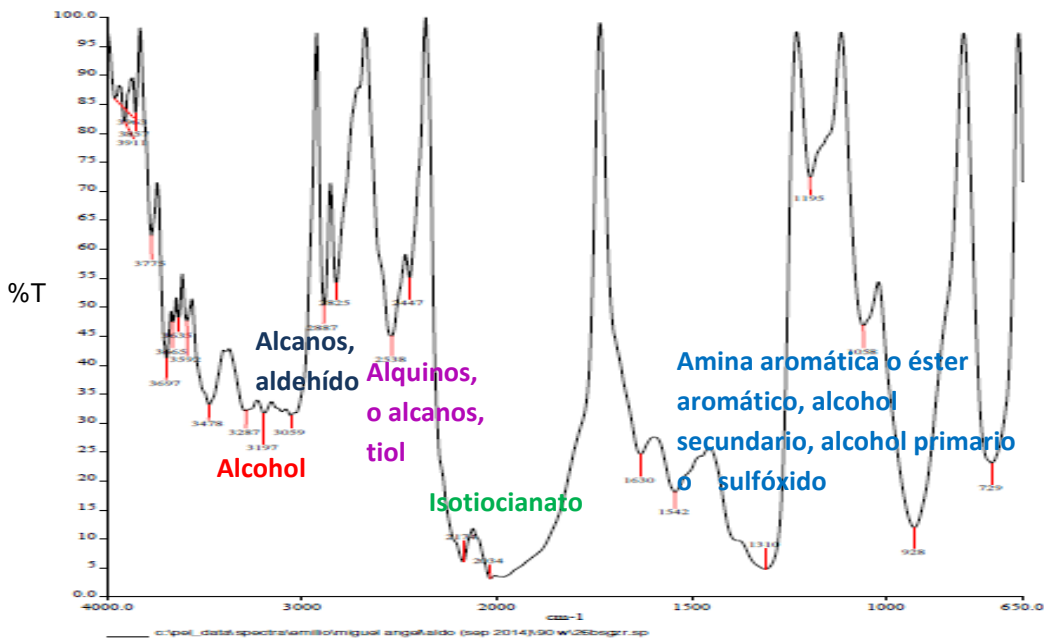


Figura 3.25. Resultados de Infrarrojo a un tiempo de  $t=11'27''$ .

A continuación se hace el resumen de los principales compuestos identificados:

- a) **4000-3000 [cm<sup>-1</sup>]** alcohol.
- b) **3000-2500 [cm<sup>-1</sup>]**alcano,aldehído
- c) **3000-2500 [cm<sup>-1</sup>]**alquinos, o alcanos, tiol.
- d) **2400-2000 [cm<sup>-1</sup>]** isotiocianato.
- e) **1400-1000 [cm<sup>-1</sup>]** amina aromática o éster aromático, alcohol secundario, alcohol primario o sulfóxido.

Como se puede apreciar en los resultados anteriores, esta última dosis modificó por completo la estructura del recubrimiento sobre todo para los dos últimos tiempos de exposición. La morfología del espectro junto con las bandas características indicó la presencia de una estructura completamente diferente a las anteriores. Se siguen presentando los compuestos anteriormente identificados, pero con la adición de otros nuevos.

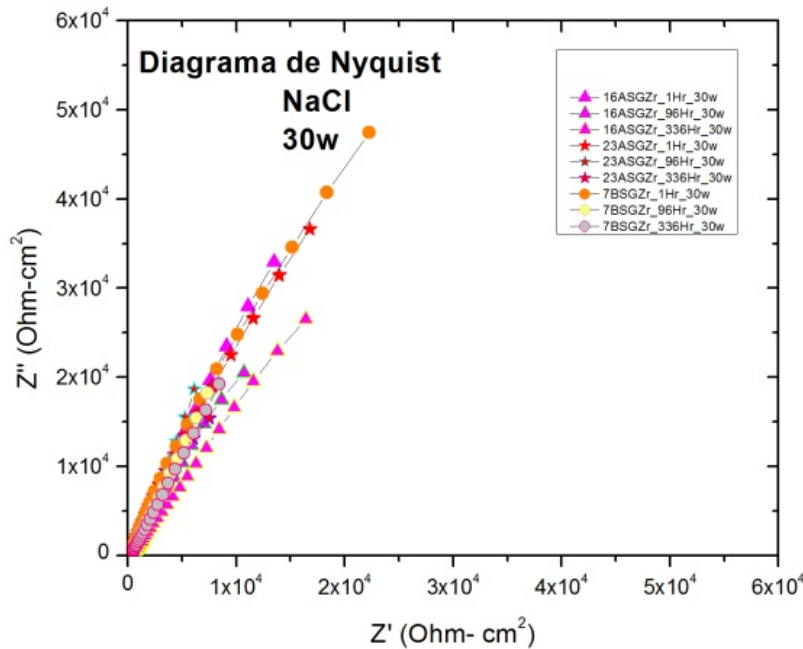
Con todos los resultados de Infrarrojo se resume que no sólo en cada tiempo de exposición sino que en cada dosis (cada vez mayor), se modificó la estructura del recubrimiento sol-gel, haciéndola más compleja para la mayor dosis con mayor tiempo de tratamiento, por lo que habrá que evaluar el efecto positivo de estos cambios en las propiedades electroquímicas del recubrimiento. Lo que resulta un hecho importante, es que estos cambios superficiales pudieron ser los responsables del incremento de la hidrofobicidad del recubrimiento mostrados en los resultados del ángulo de contacto (Fig. 3.5 a Fig. 3.7).

### **3.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica.**

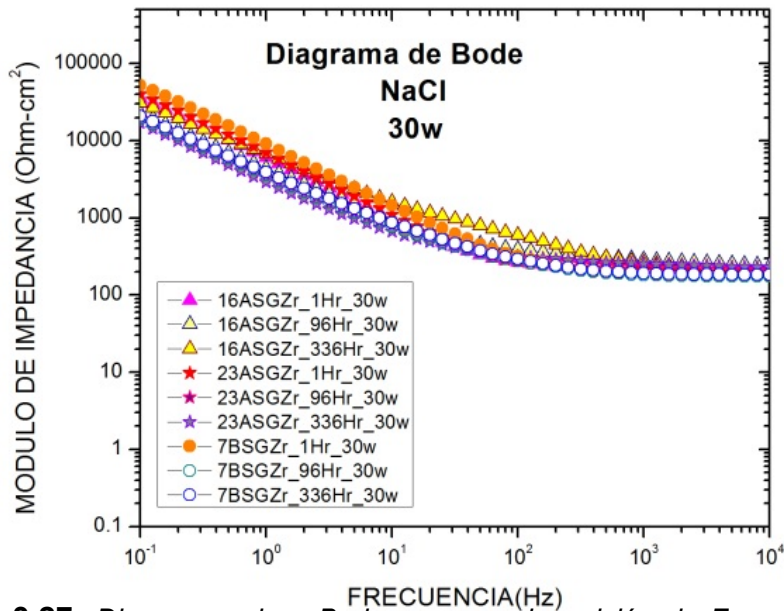
Las pruebas de EIS se realizaron con la finalidad de evaluar el grado de protección del recubrimiento y los resultados obtenidos fueron graficados en dos formas representativas, que son el diagrama de Bode (frecuencia-módulo de impedancia) y el diagrama de Nyquist ( $Z'$ -  $Z''$ ). En las **figuras 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30 y 3.31** se muestran dichos diagramas para un medio NaCl mientras que en las **figuras 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36 y 3.37** el medio es NaOH.

### 3.6.1 EIS en NaCl 0.1 M

➤ Probetas a 30w



**Figura 3.26.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 30w de las probetas 16ASGZr( $t=3'37''$ ); 23ASGZr( $t=7'32''$ ); 7BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.



**Figura 3.27.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 30w de las probetas 16ASGZr( $t=3'37''$ ); 23ASGZr( $t=7'32''$ ); 7BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.

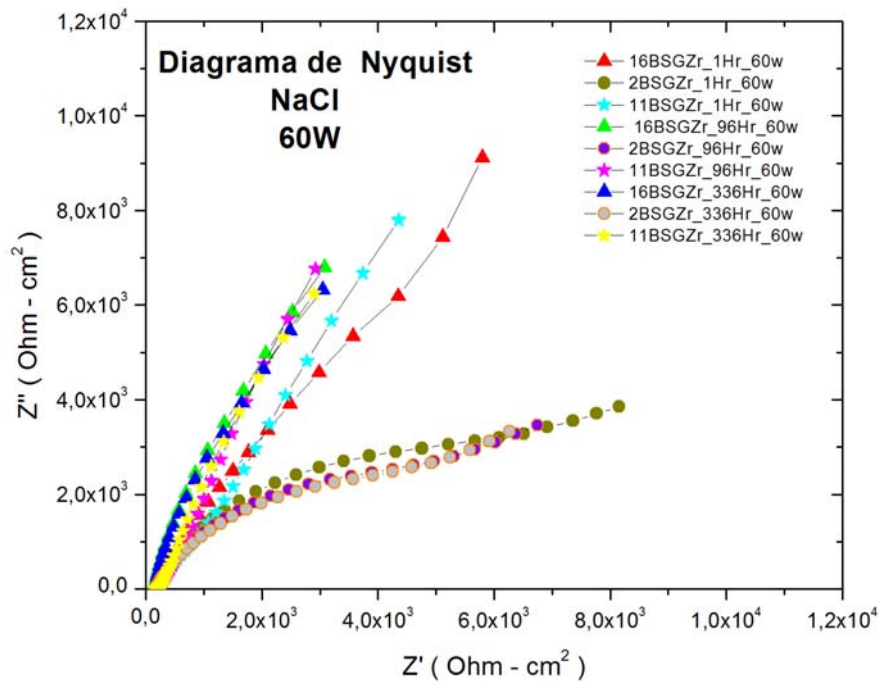
Debido a que se generaron muchos resultados de EIS se analizarán en conjunto, es decir, se juntaron los diferentes resultados de cada dosis a sus diferentes tiempos de deposición. Se identificarán los resultados más sobresalientes para cada caso.

Para las probetas de 30 W – 1era dosis, con sus tres tiempos de deposición se apreció que la variación electroquímica no fue tan grande independientemente de las condiciones de deposición. A altas frecuencias todos los recubrimientos inician alrededor de 200 – 300 ohm-cm<sup>2</sup> para acabar en bajas frecuencias en torno a 11,000 a 17,000 ohm-cm<sup>2</sup>. Las impedancias más altas corresponden al tiempo de 1 h. Se puede resumir que esta dosis presentó un sistema estable en función del tiempo en medio salino.

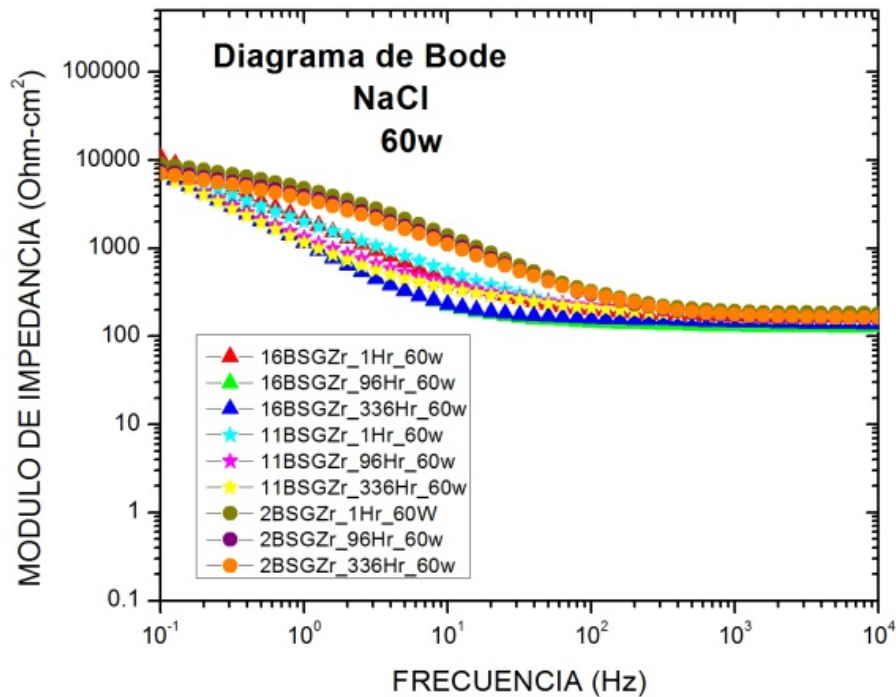
➤ Probetas a 60w

Respecto a los resultados de esta condición se aprecia que los valores de resistencia iniciales y finales, altas y bajas frecuencias, respectivamente fueron muy estables con un margen de variación muy pequeño, lo que se traduce en un sistema electroquímico muy similar. En frecuencias intermedias se observó una variación importante en los diferentes recubrimientos obtenidos, lo que indica o está asociado, a que en la intercara metal (aluminio) – recubrimiento (sol-gel) sufrió un distinto grado de ataque seguramente atribuido a las diversas condiciones depositadas para cada caso. Los sistemas que presentaron más variaciones fueron para las muestras de mayor tiempo de deposición de la primera y segunda dosis.



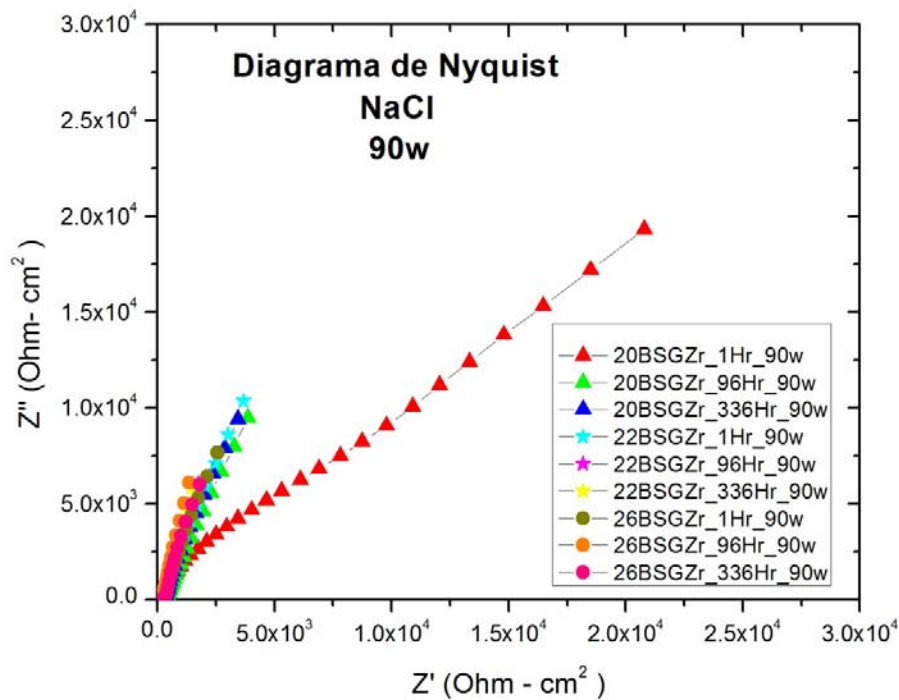


**Figura 3.28.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 60w de las probetas 16BSGZr ( $t=3'37''$ ); 2BSGZr ( $t=7'32''$ ); 11BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.

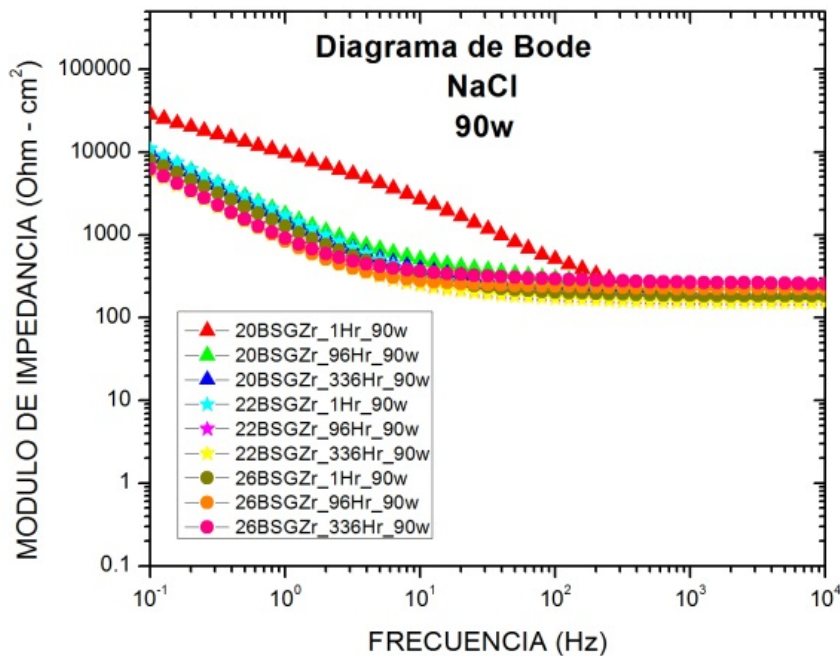


**Figura 3.29.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 60w de las probetas 16BSGZr ( $t=3'37''$ ); 2BSGZr ( $t=7'32''$ ); 11BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h

➤ Probetas a 90w



**Figura 3.30.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 90w de las probetas 20BSGZr ( $t=3'37''$ ); 22BSGZr ( $t=7'32''$ ); 26BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.



**Figura 3.31.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 90w de las probetas 20BSGZr ( $t=3'37''$ ); 22BSGZr ( $t=7'32''$ ); 26BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaCl durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h

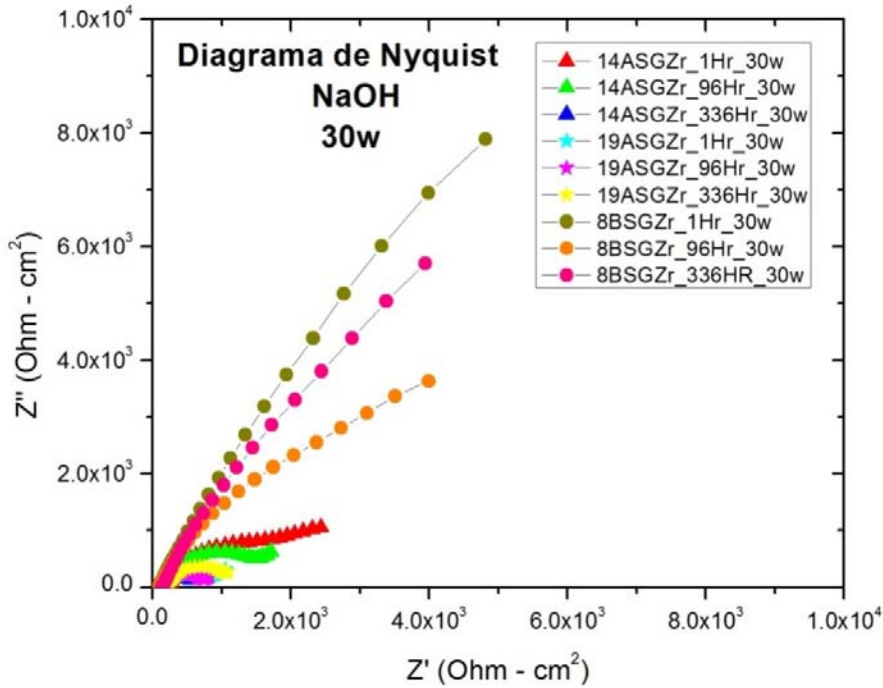
Analizando el caso anterior (deposición a 90 W), se observó que para esta dosis, los resultados fueron todavía más estables que los dos casos anteriores ya que prácticamente todos los resultados sin importar el tiempo de deposición se comportaron muy similar durante las 336 horas de ensayo en NaCl. Desde el punto de vista electroquímico esta dosis fue la que aportó mayor estabilidad al sistema. Sin embargo, analizando todos los resultados de las tres dosis, se observó que la condición de mayor resistencia en todo el rango de frecuencia en función del tiempo fue la **primera dosis** ya que como se comentó anteriormente, los valores a bajas frecuencias sobrepasaron los valores de 10,000 ohm-cm<sup>2</sup> que en las demás dosis apenas alcanzan. Los valores de resistencia de recubrimiento en todas las dosis para todos los casos fueron muy parecidas, prácticamente no hubo diferencia.

### **3.6.2 EIS en NaOH 0.1 M**

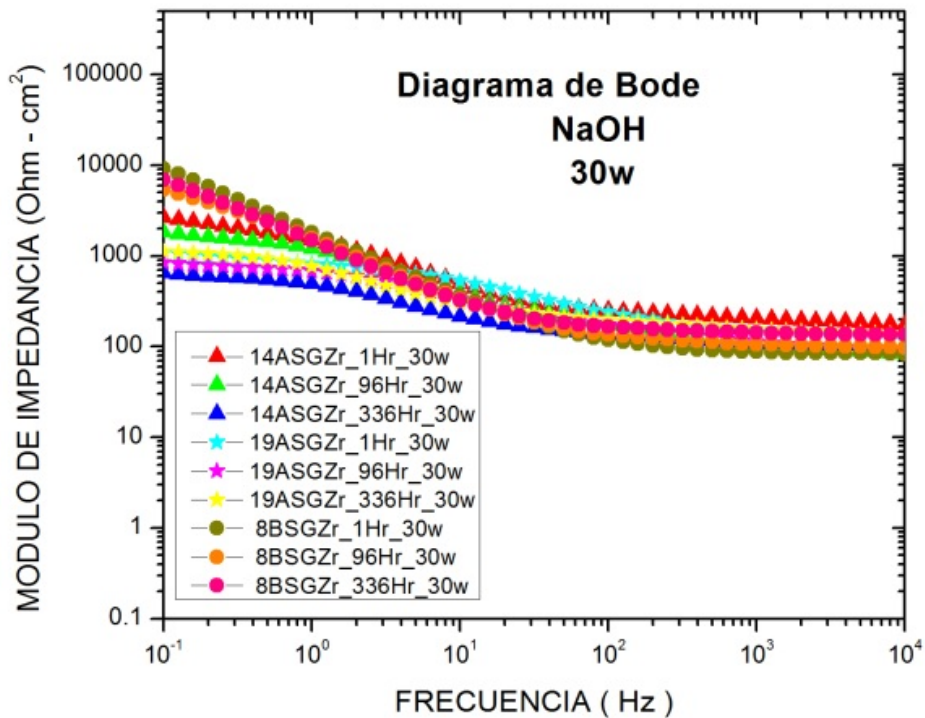
#### ➤ Probetas a 30w

Los resultados correspondientes al medio de NaOH 0.1 M, demostraron que para la primera dosis, los valores de resistencia tanto a baja como a alta frecuencia fueron muy variable a lo largo del tiempo de ensayo así como en los distintos tiempos de deposición, lo que se traduce en un sistema muy inestable desde el punto de vista electroquímico.

El hecho de que este sistema en NaOH haya mostrado menores propiedades de protección, indica que el recubrimiento reaccionó ante este medio degradándose más rápidamente, por lo que no es recomendable en este medio.

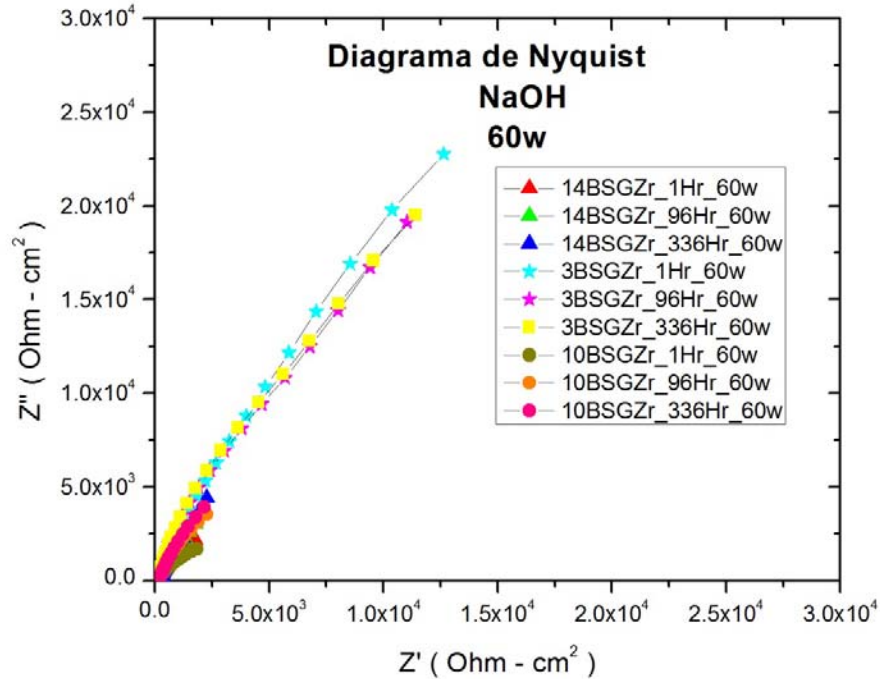


**Figura 3.32.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 30w de las probetas 14ASGZr ( $t=3'37''$ ); 19ASGZr ( $t=7'32''$ ); 8BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.

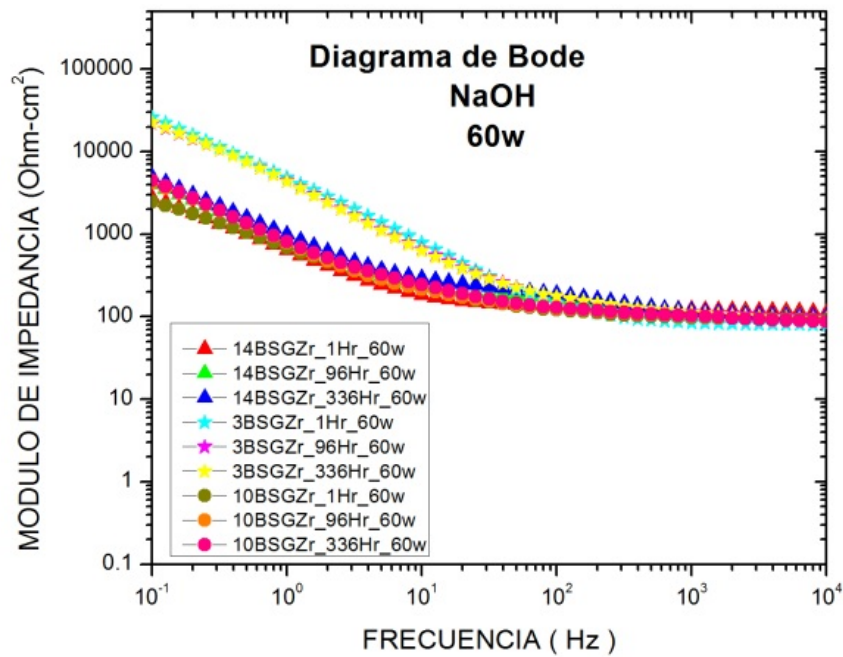


**Figura 3.33.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 30w de las probetas 14ASGZr ( $t=3'37''$ ); 19ASGZr ( $t=7'32''$ ); 8BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.

➤ Probetas a 60 W



**Figura 3.34.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 60w de las probetas 14BSGZr ( $t=3'37''$ ); 3BSGZr( $t=7'32''$ ); 10BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.



**Figura 3.35.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 60w de las probetas 14BSGZr ( $t=3'37''$ ); 3BSGZr ( $t=7'32''$ ); 10BSGZr( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.

Para el caso de los resultados obtenidos para las probetas con 60 W en NaOH, se apreció que para esta dosis, la tendencia mostrada para el caso anterior también se mantuvo en ésta. Las resistencias de los diferentes recubrimientos fueron menores para el caso de NaCl con variaciones sobre todo a bajas frecuencias. El efecto positivo de esta dosis fue, que la resistencia de recubrimiento (altas frecuencias) se mantuvo muy estable en el orden de 100 ohm-cm<sup>2</sup>. Sin embargo, nuevamente comparando estos resultados con el medio de NaCl, los valores estuvieron por debajo.

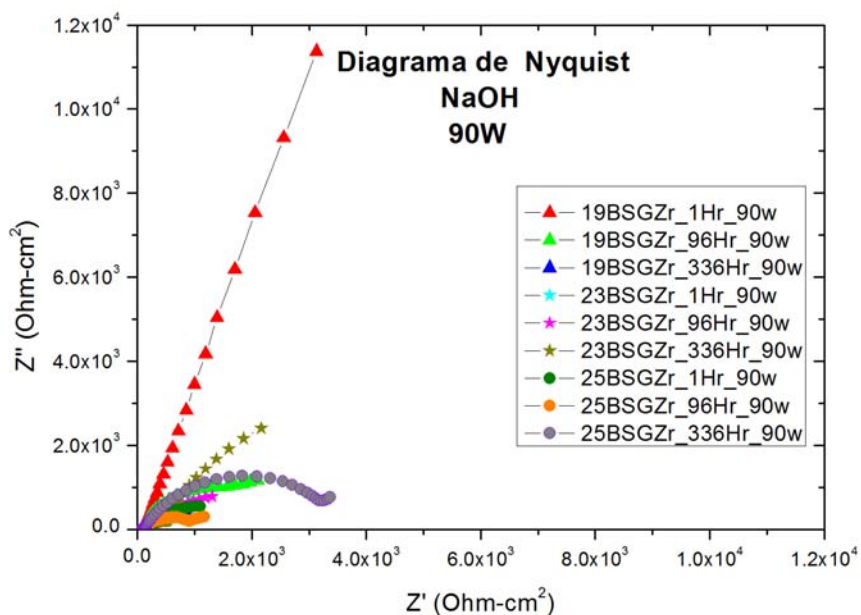
➤ Probetas a 90w

Finalmente para el último caso la tendencia y el comportamiento mostrado para las dos dosis anteriores, se siguió presentando en esta tercera dosis, por lo que se obtuvieron resultados muy similares.

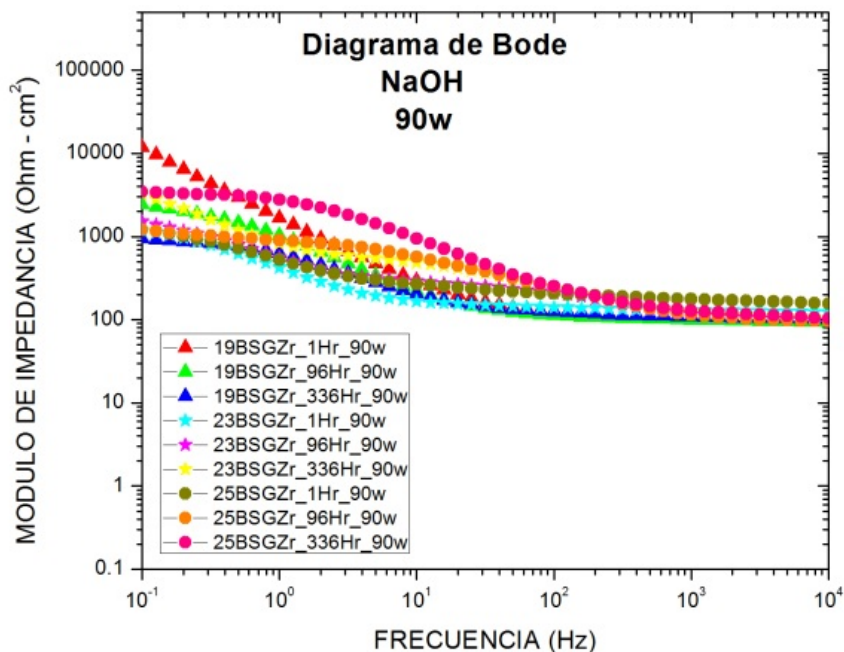
A manera de resumen se tiene que:

En estos diagramas se puede observar que en Nyquist el comportamiento fue resistivo en cada una de las muestras. Es visible que las muestras que fueron inmersas en NaCl presentaron una mayor protección que las que estuvieron expuestas en NaOH, por lo que queda claramente evidenciado que el NaOH es más agresivo en este tipo de recubrimientos.

La dosis que mostró los valores de resistencia más elevados fue la primera dosis en NaCl.



**Figura 3.37.** Diagramas de Nyquist con una deposición de Zr a 90w de las probetas 19BSGZr ( $t=3'37''$ ); 23BSGZr ( $t=7'32''$ ); 25BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1 h, b) 96 h, c) 336 h.



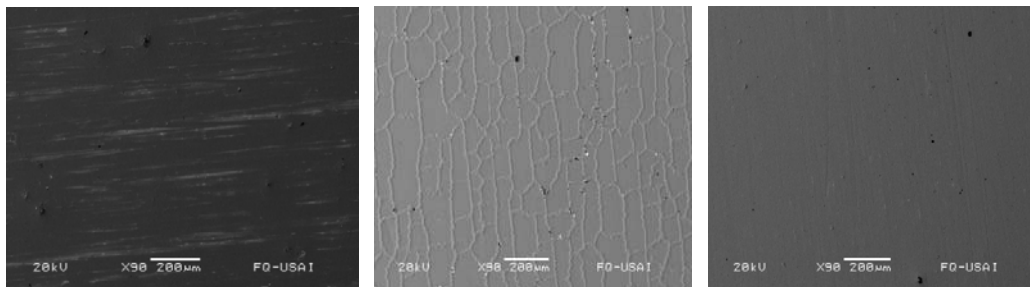
**Figura 3.36.** Diagramas de Bode con una deposición de Zr a 90w de las probetas 19BSGZr ( $t=3'37''$ ); 23BSGZr ( $t=7'32''$ ); 25BSGZr ( $t=11'27''$ ); inmersas en NaOH durante a) 1h, b) 96 h, c) 336 h.

### 3.7. SEM

A continuación se muestran los resultados obtenidos del SEM en los que se muestran mapeos químicos de los elementos de zirconio (Zr), silicio (Si) y aluminio (Al) en distintas muestras.

En las **figuras 3.38** y **3.39** se pudo observar que cuando se implanto zirconio a una potencia de 30w por un tiempo de 7'32" la capa de sol-gel se infló formando líneas sobre la superficie y además esta capa pareció estar fracturada pues se alcanzó a distinguir las fracturas, cuando el zirconio fue depositado durante 3'37" se distinguió una capa homogénea de color más oscuro y se observaron algunas protuberancias como si al depositar el zirconio en algunos lugares se hubiera acumulado más material de manera puntual. Cuando se depositó durante 11'27" se observó una capa muy homogénea de hecho se perciben las líneas de mecanizado además de ser muy visibles los poros sobre la superficie ya no hay protuberancias sino al contrario se ven orificios en la superficie de la probeta.

➤ Probetas a 30w

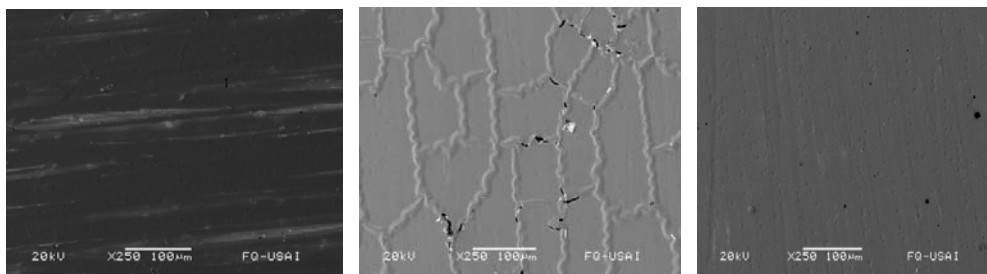


a)

b)

c)

**Figura 3.38.** Probetas a tiempos de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ;  $t=11'27''$ . X90



a)

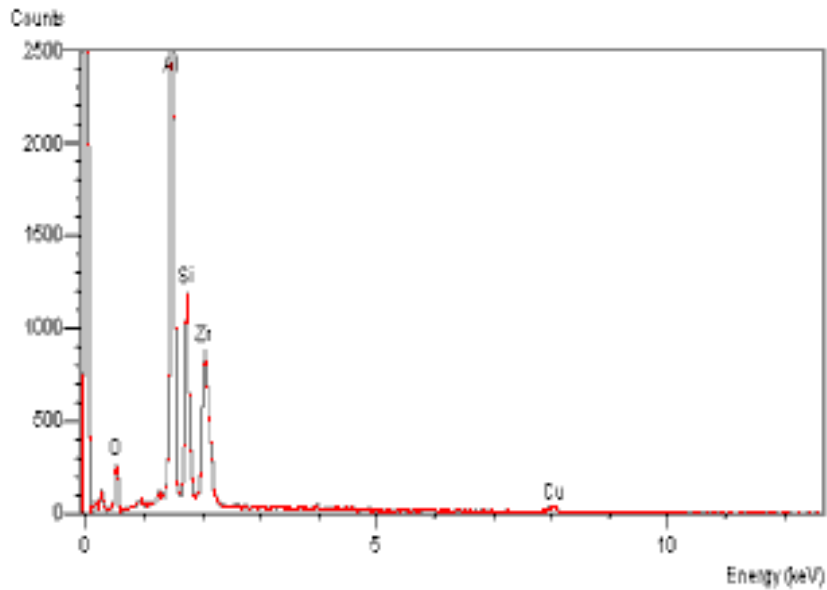
b)

c)

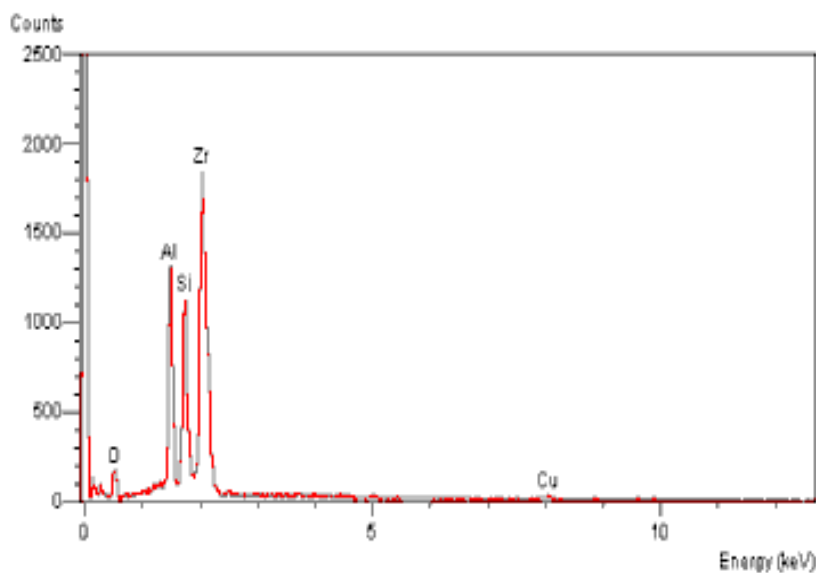
**Figura 3.39.** Probetas a tiempos de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ;  $t=11'27''$ . X250



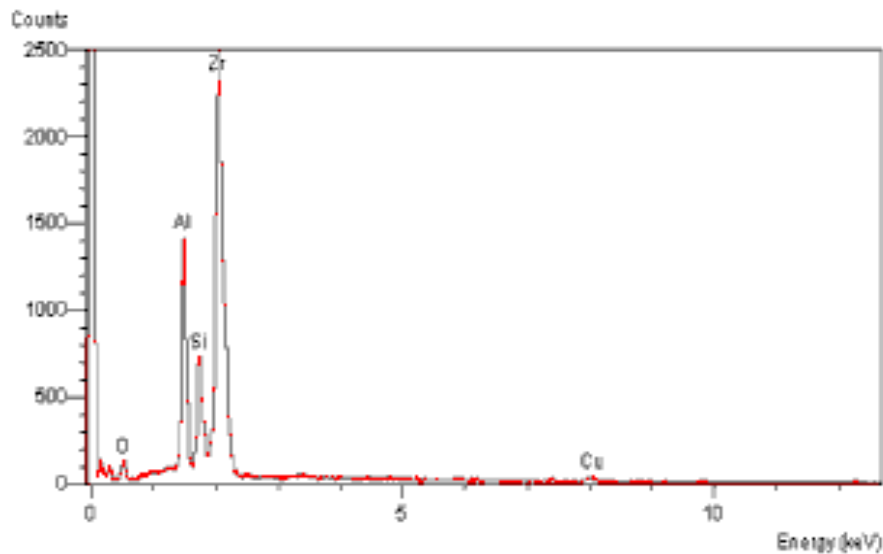
Al observar las gráficas que aparecen en las **figuras 3.40, 3.41 y 3.42** se apreció fácilmente que aparecieron los siguientes elementos aluminio (Al), silicio (Si), Zirconio (Zr) y cobre (Cu) lo cual era de esperar ya que el material base es una aleación de aluminio-cobre y el recubrimiento tiene silicio y zirconio, además se observó el aumento gradual que tiene el zirconio para cada tiempo.



**Figura 3.40.** *Probeta a un tiempo de 3'37''*



**Figura 3.41.** *Probeta a un tiempo de t=7'32''*



**Figura 3.42.** a un tiempo de  $t=11'27''$ .

Como se aprecia en las **figuras 3.43, 3.44 y 3.45** se muestran los mapeos de las probetas para identificar los elementos presentes en cada una de ellas, así como presentar cuantitativamente el porcentaje de los elementos evaluados (**Fig. 3.46**) Con base en los resultados se puede decir que efectivamente la presencia de zirconio va aumentando conforme se va aumentando el tiempo de deposición, también aparece aluminio aunque se sabe que el material base es una aleación de aluminio-cobre en esta ocasión el cobre no aparece ya que no hay cantidades considerables de este elemento, sin embargo, aparece en el mapeo para posibles comparaciones con las diferentes deposiciones de zirconio.

Estos resultados son consistentes con la tendencia que se mostró con los resultados de Rayos-X y con los de Espectroscopía Infrarrojo. A medida que se depositó más Zirconio, el recubrimiento se fue modificando dejando libre acceso al óxido de aluminio y al aluminio mismo, por eso se logró detectar más fácilmente al oxígeno y al aluminio.

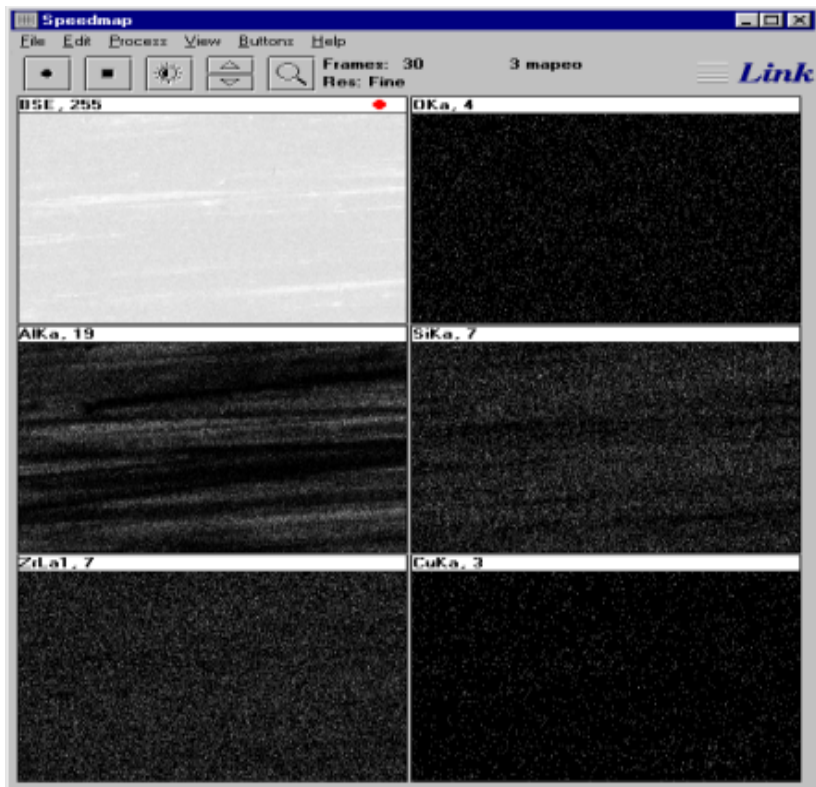


Figura 3.43. Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=3'37''$

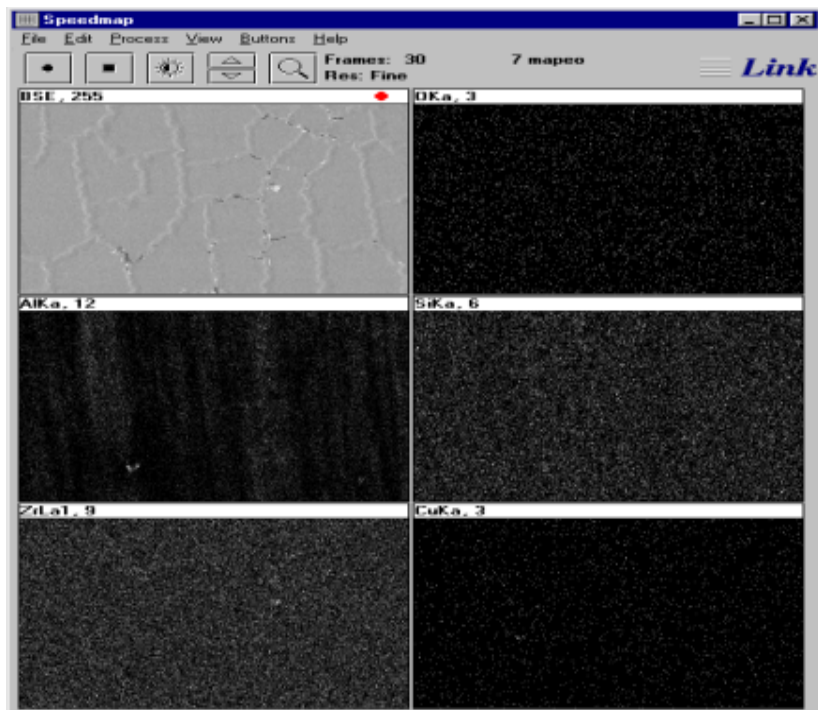
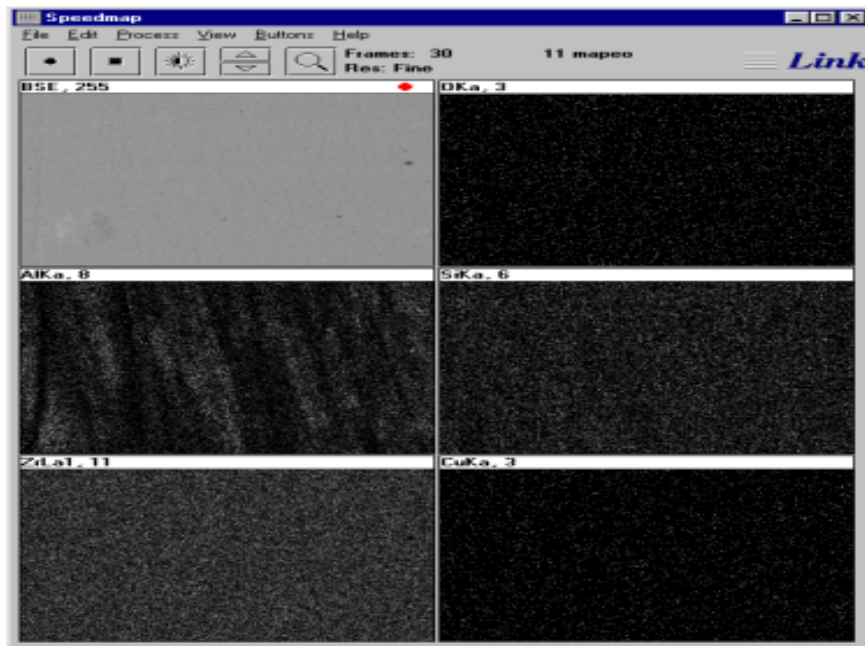


Figura 3.44. Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=7'32''$ .



**Figura 3.45.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=11'27''$ .

<u>Elmt</u>	<u>Spect.</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>	<u>Elmt</u>	<u>Spect.</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>	<u>Elmt</u>	<u>Spect.</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>			
Type	%	%		Type	%	%		Type	%	%				
O	K	ED	16.86	32.39	O	K	ED	13.83	35.42	O	K	ED	9.04	27.46
Al	K	ED	35.07	39.96	Al	K	ED	12.66	19.23	Al	K	ED	12.71	22.89
Si	K	ED	15.10	16.53	Si	K	ED	12.22	17.82	Si	K	ED	6.66	11.52
Zr	L	ED	32.97	11.11	Zr	L	ED	61.29	27.53	Zr	L	ED	71.58	38.12
Total			100.00	100.00	Total			100.00	100.00	Total			100.00	100.00

a)

b)

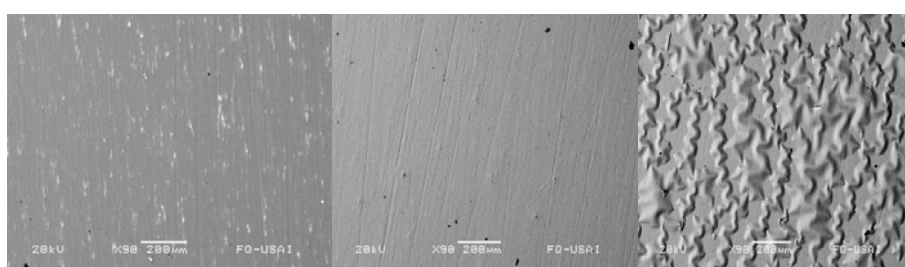
c)

**Figura 3.46.** Composición porcentual de las Probetas a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ .

➤ Probetas a 60w

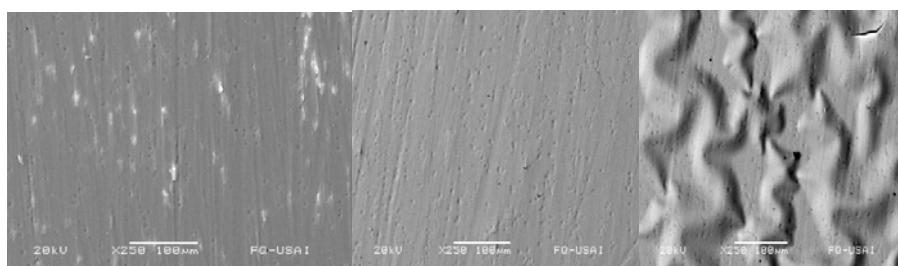
De las imágenes obtenidas en el SEM (**figuras 3.47 y 3.48**) se observó una capa un poco parecida a la que se tiene en la **Figura 3.38a** donde se tuvo una capa homogénea de recubrimiento con algunos excesos de material en ciertos puntos; sin embargo, en la probeta al tiempo de  $3'37''$  se distinguieron algunos poros sobre el material pero éstos parecen estar cubiertos con una fina capa transparente y también se alcanzaron a distinguir algunas líneas de mecanizado, caso contrario

en la probeta siguiente en dónde las líneas de mecanizado son muy notorias, sin embargo los poros también parecen estar recubiertos por una capa delgada y transparente; los puntos negros que se observaron en la **figura 3.47b)** no son poros, son protuberancias que parecen pequeñas esferas de color negro impactadas sobre la superficie e incrustadas en ella de hecho en la esquina superior izquierda de esta figura se observan los puntos negros más grandes. Lo que pasó en esta situación fue que se tuvo el mismo fenómeno, una depresión del recubrimiento; la parte que se sumió afectó la zona circundante y es por eso que se ve un poco más grande. En la probeta última pasó lo mismo, las esferas ya no se vieron esparcidas en la superficie, sin embargo en la **figura 3.47c)** en la esquina superior izquierda se observó una esfera incrustada sobre la superficie, además de que a la superficie del recubrimiento se le generaron líneas en zig-zag infladas además de existir sobre ellas fracturas del recubrimiento.



a) b) c)

**Figura 3.47.** Probetas a un tiempo de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ . x90

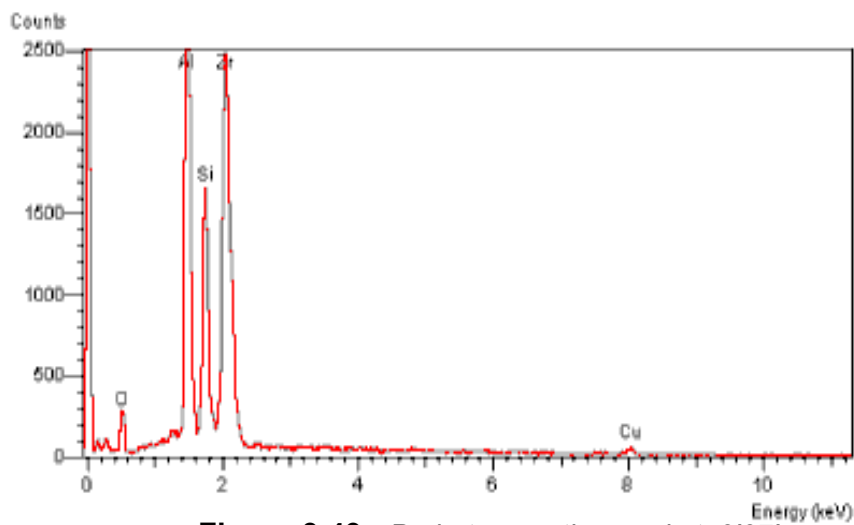


a) b) c)

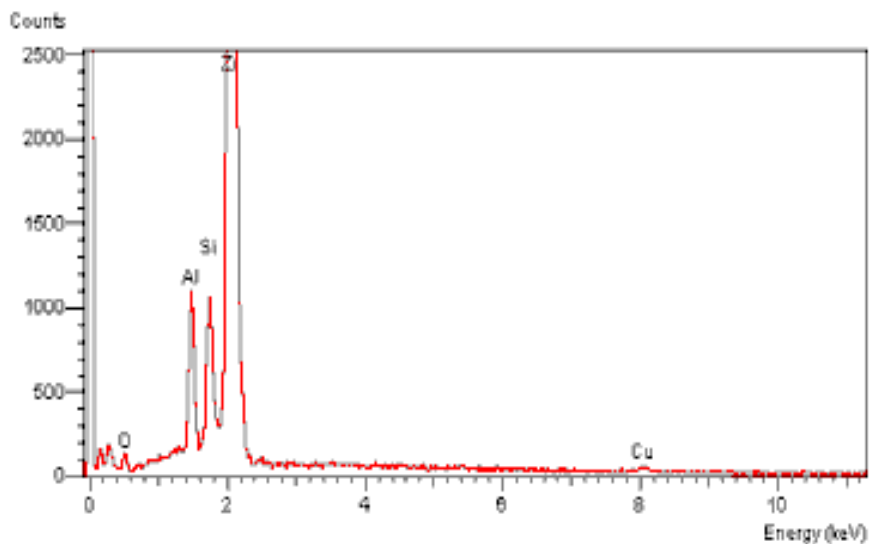
**Figura 3.48.** Probetas a un tiempo de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ . x250

En las gráficas que aparecen en las **figuras 3.49, 3.50 y 3.51** se observó que al aumentar la potencia de deposición y seguir los mismos tiempos, la presencia de

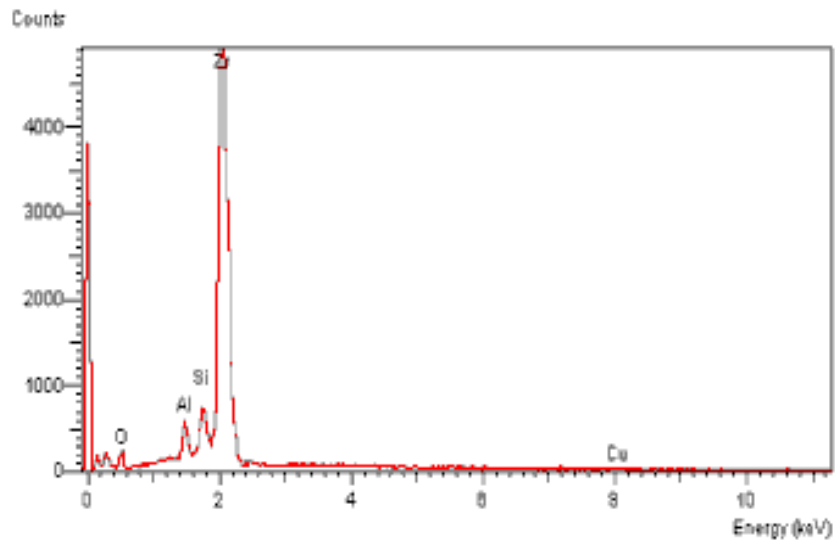
zirconio es muy alta incluso en un tiempo muy corto como es el de 3'37". Si se comparan las **figuras 3.40** y **3.41** se vio claramente que el simple hecho de aumentar la potencia hace que haya un aumento de zirconio, incluso se observa que con una deposición a 30w de 3'37" la cantidad de zirconio es menor que la cantidad de silicio mientras que en la **figura 3.49** la cantidad de zirconio es mucho más grande que la de silicio.



**Figura 3.49.** *Probeta a un tiempo de  $t=3'37''$*

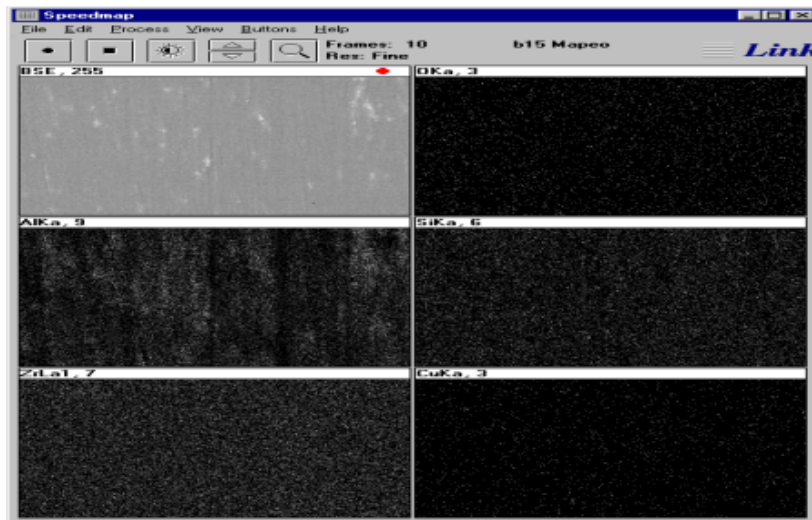


**Figura 3.50.** *Probeta a un tiempo de  $t=7'32''$*

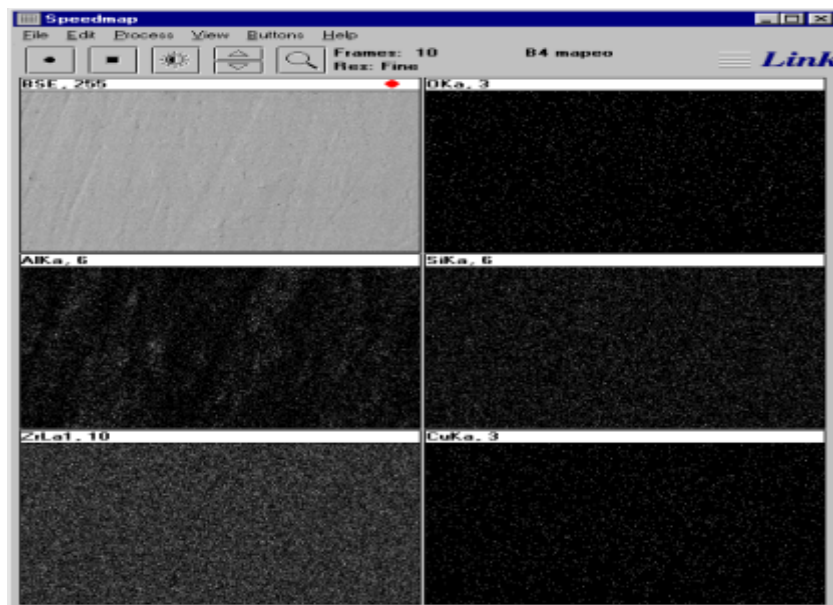


**Figura 3.51.** *Probeta a un tiempo de  $t=11'27''$ .*

En el mapeo que se hace en estas probetas, hay pequeños valores de cobre (Cu); esto es importante porque si se compara con el mapeo anterior donde no aparecía cobre hace pensar que no existe una capa homogénea y que la capa protectora tiene partes descubiertas que podrían originar corrosión al dejar al metal desnudo en ciertas áreas y probablemente dándose una corrosión por debajo de la capa protectora. El cobre proviene de la composición de la aleación de aluminio.

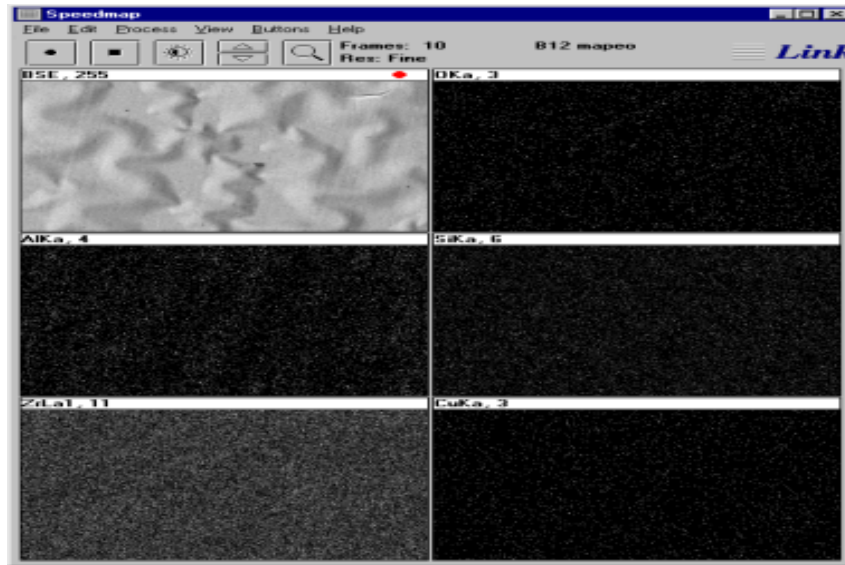


**Figura 3.52.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=3'37''$



**Figura 3.53.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=7'32''$ .





**Figura 3.54.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=11'27''$ .

<u>Elmt</u>	<u>Spect</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>	<u>Elmt</u>	<u>Spect</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>	<u>Elmt</u>	<u>Spect</u>	<u>Element</u>	<u>Atomic</u>
Type		%	%	Type		%	%	Type		%	%
O K	ED	13.01	30.64	O K	ED	6.16	22.78	O K	ED	8.98	33.56
Al K	ED	22.88	31.93	Al K	ED	5.78	12.68	Al K	ED	2.05	4.55
Si K	ED	11.40	15.29	Si K	ED	4.88	10.28	Si K	ED	2.34	4.98
Cu K	ED	2.10	1.24	Cu K	ED	1.14	1.06	Cu K	ED	0.51*	0.48*
Zr L	ED	50.61	20.90	Zr L	ED	82.04	53.20	Zr L	ED	86.12	56.44
Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00

a)

b)

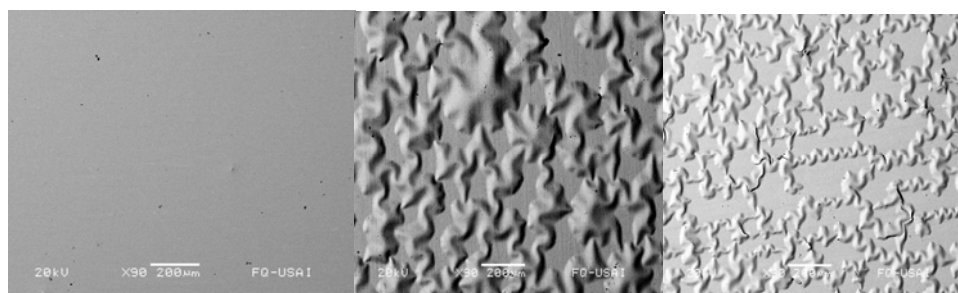
c)

**Figura 3.55.** Tablas de composición porcentual de las probetas a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ .

➤ Probetas a 90w

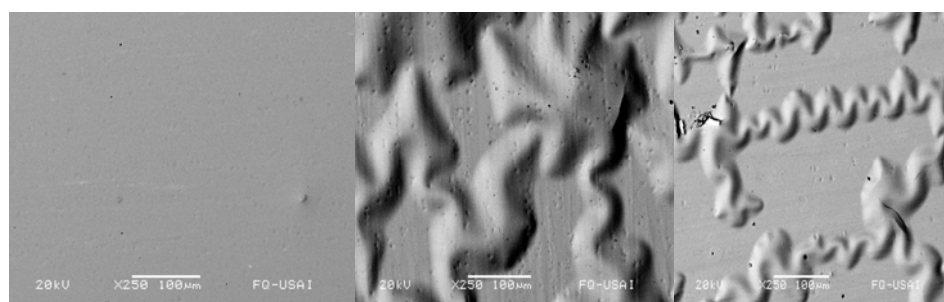
Por último en estas imágenes se observó y se corroboró lo visto en las prueba de EIS ya que si se observa con especial atención la probeta correspondiente a un tiempo de deposición de  $3'37''$ , aparentemente se obtuvo una capa uniforme aunque con menor número de defectos; se formaron algunas pequeñas protuberancias, con poros, pero parece haber estado bien recubierto ya que no se alcanzan a ver las líneas de mecanizado así como tampoco se ven burbujas del material ni fracturas. Caso contrario se obtuvo con las siguientes dos probetas en

las que se presentaron fracturas en el recubrimiento además de que las líneas infladas representan un importante defecto superficial. Si se comparan estas imágenes en conjunto con las de EIS, **figura 3.30**, se observa que la probeta que tuvo un tiempo de deposición de 3'37" obtuvo una mayor resistencia a la corrosión que las probetas que tuvieron un tiempo de 7'32" y 11'27".



a) b) c)

**Figura 3.56.** Probetas a un tiempo de a)  $t=3'37''$ , b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ . x90



a) b) c)

**Figura 3.57.** Probetas a un tiempo de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$ . x250

Con estas gráficas en conjunto con el mapeo químico, se observó que la cantidad de zirconio fue muy grande en las tres probetas y que el cobre solo se distinguió en la probeta que tuvo un tiempo de deposición de 3'37", lo que refuerza lo analizado con anterioridad, que la deposición no fue homogénea y con ello creó distintas distribución de defectos.

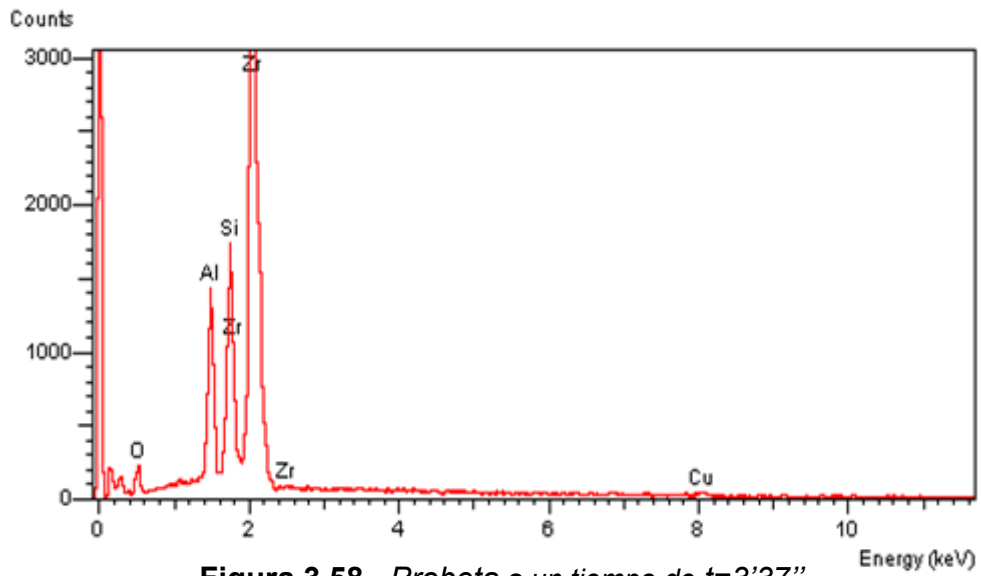


Figura 3.58. Probeta a un tiempo de  $t=3'37''$ .

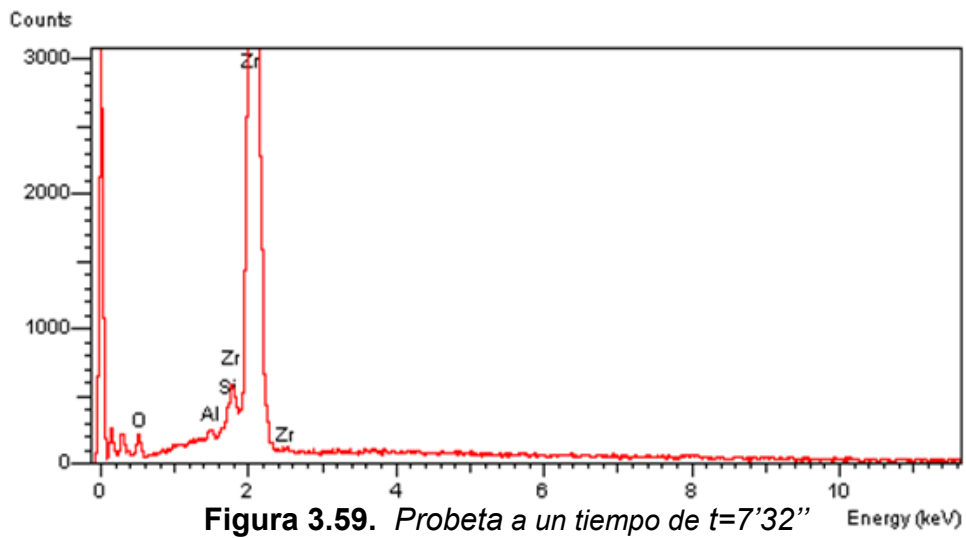


Figura 3.59. Probeta a un tiempo de  $t=7'32''$ .

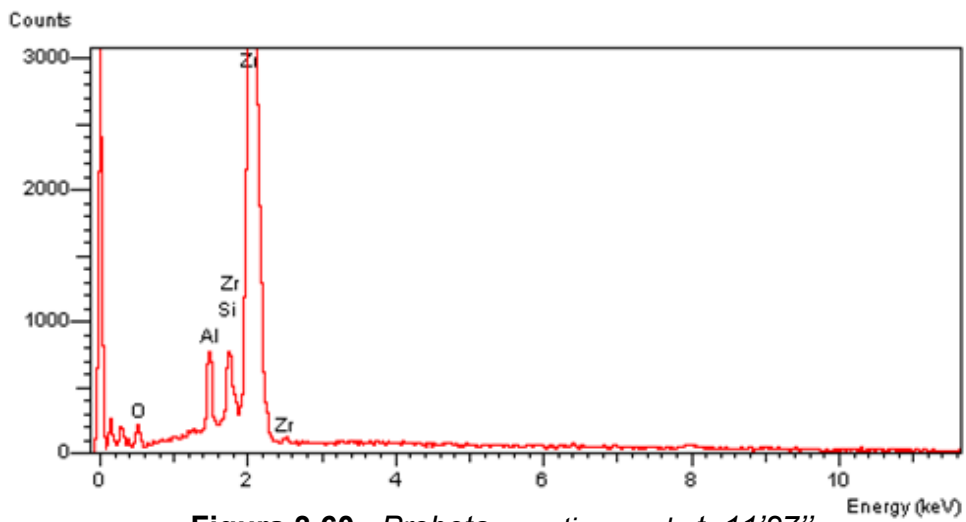
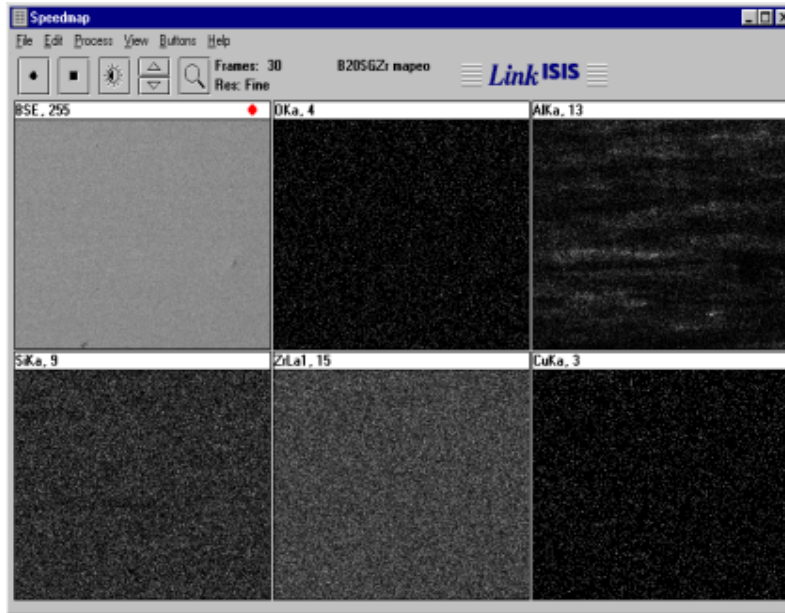
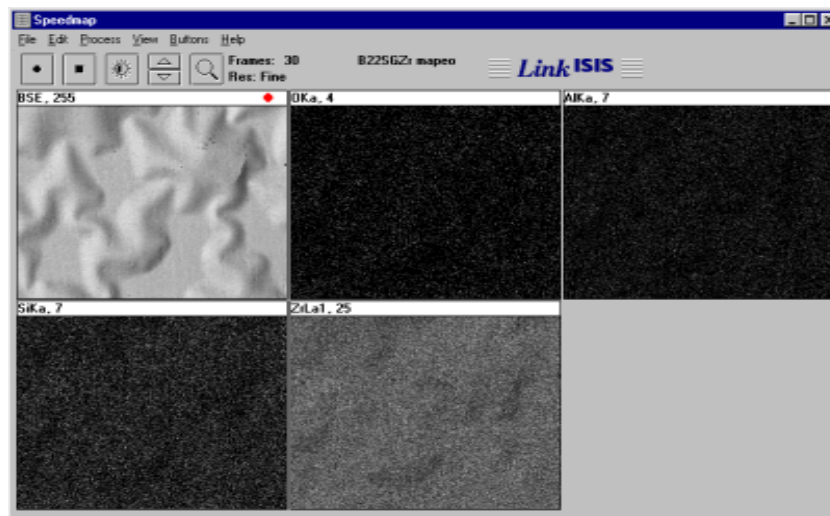


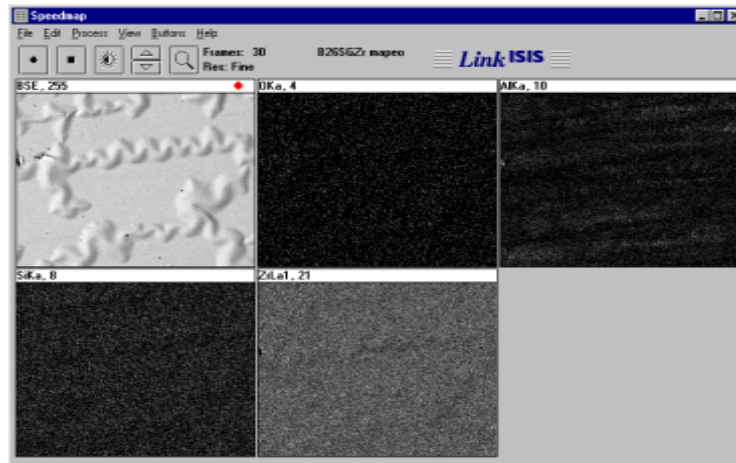
Figura 3.60. Probeta a un tiempo de  $t=11'27''$ .



**Figura 3.61.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=3'37''$



**Figura 3.62.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=7'32''$



a) b) c)

**Figura 3.63.** Mapeo de la probeta a un tiempo de  $t=11'27''$

Elmt	Spect.	Element	Atomic	Elmt	Spect.	Element	Atomic	Elmt	Spect.	Element	Atomic
Type	%	%		Type	%	%		Type	%	%	
O	K	ED	30.63	O	K	ED	32.87	O	K	ED	31.93
Al	K	ED	14.42	Al	K	ED	0.05*	Al	K	ED	6.45
Si	K	ED	17.39	Si	K	ED	2.16	Si	K	ED	5.54
Cu	K	ED	1.01	Zr	L	ED	64.92	Zr	L	ED	56.09
Zr	L	ED	36.54	Total		100.00		Total		100.00	
Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00

a) b) c)

**Figura 3.64.** Probetas a un tiempo de a)  $t=3'37''$ ; b)  $t=7'32''$ ; c)  $t=11'27''$

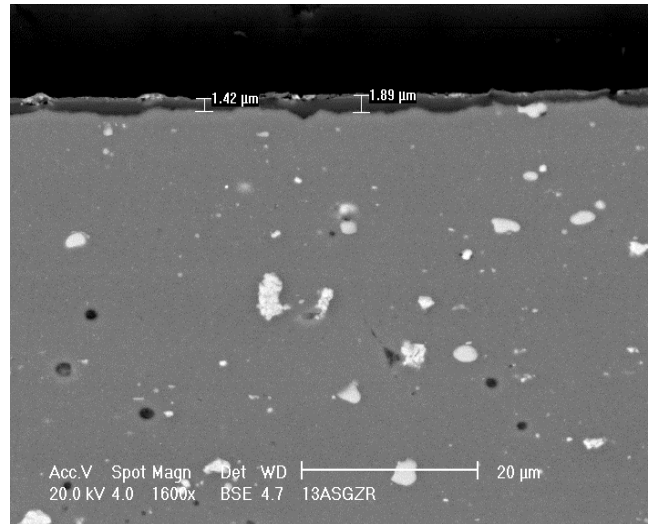
### 3.7.1 Medición de espesores con SEM

En esta prueba se puede constatar y reafirmar los espesores obtenidos con anterioridad. Los espesores de la capa sol-gel con implantación de Zr obtenidos están dentro del rango entre 2.09 a 2.98  $\mu\text{m}$ . También se observó una ruptura de la capa protectora sobre su superficie y también dejando descubierto al sustrato (**Figuras 3.65, 3.67 y 3.71**) sin importar el tiempo de deposición o la potencia a la cual fue depositado el zirconio.

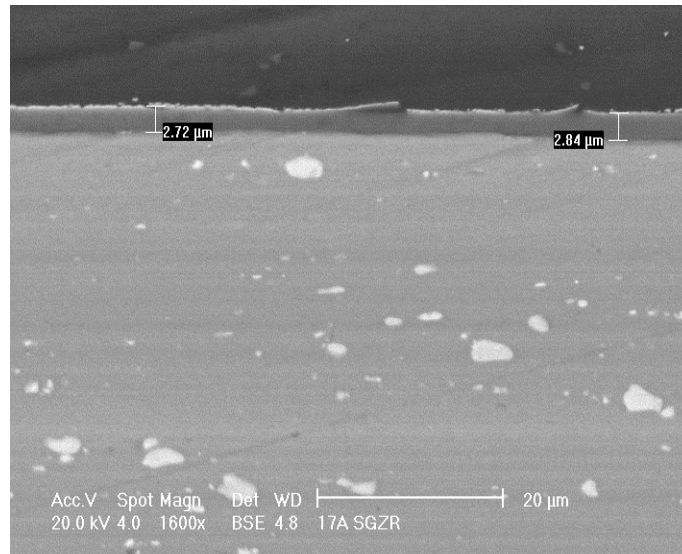
En el análisis químico se observó que apareció aluminio y zirconio en probetas que tuvieron una deposición a 30w, cuya fractura del recubrimiento sólo fue superficial. Con el análisis químico de las probetas con una deposición a 60 y 90

watts se observó la presencia de aluminio, zirconio y silicio que es parte de la composición química del recubrimiento sol-gel. En la probeta a 90 w, se observó también Mg lo cual fue normal ya que el endurecimiento de esta aleación contiene Mg y Si.

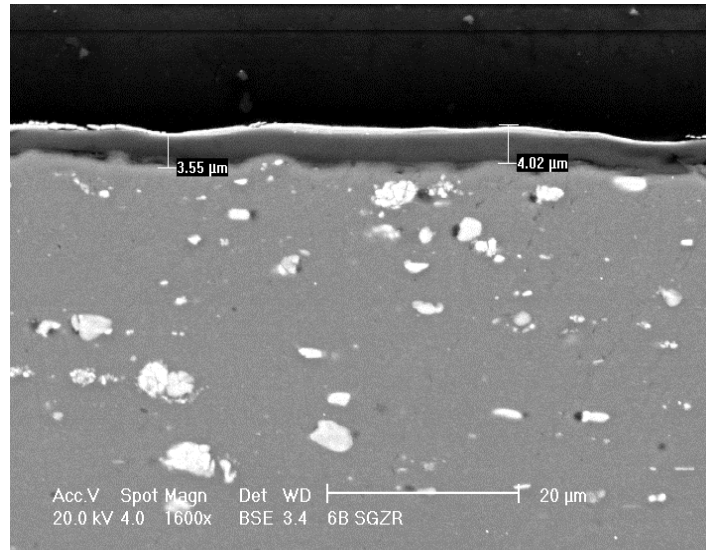
➤ Probetas a 30w



**Figura 3.65.** Probeta a un tiempo de  $t=3'37''$  con un espesor de  $1.65 \mu\text{m}$



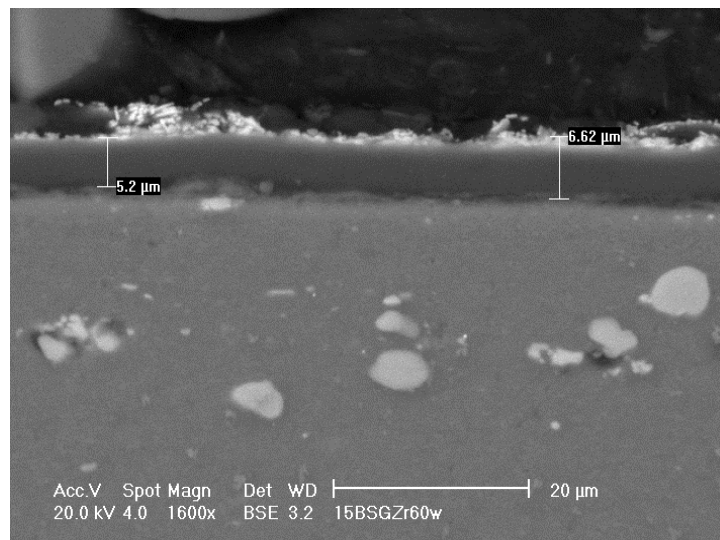
**Figura 3.66.** Probeta a un tiempo de  $t=7'32''$  con un espesor de  $2.78 \mu\text{m}$



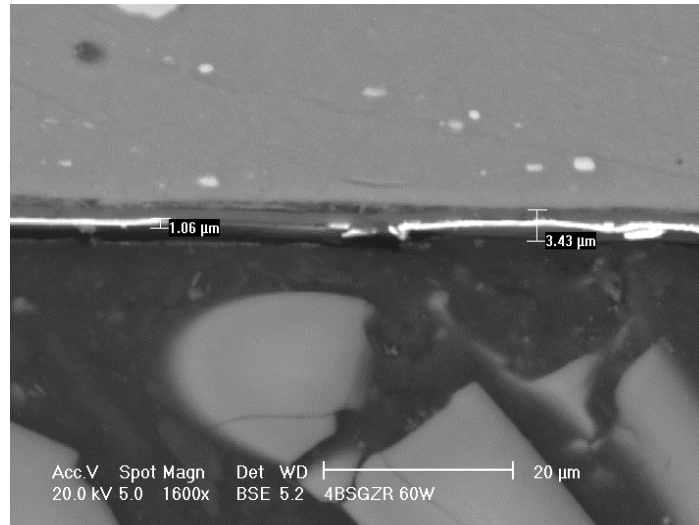
**Figura 3.67.** *Probeta a un tiempo de  $t=11'27''$  con; espesor de  $3.78 \mu\text{m}$*

➤ **Probetas a 60w**

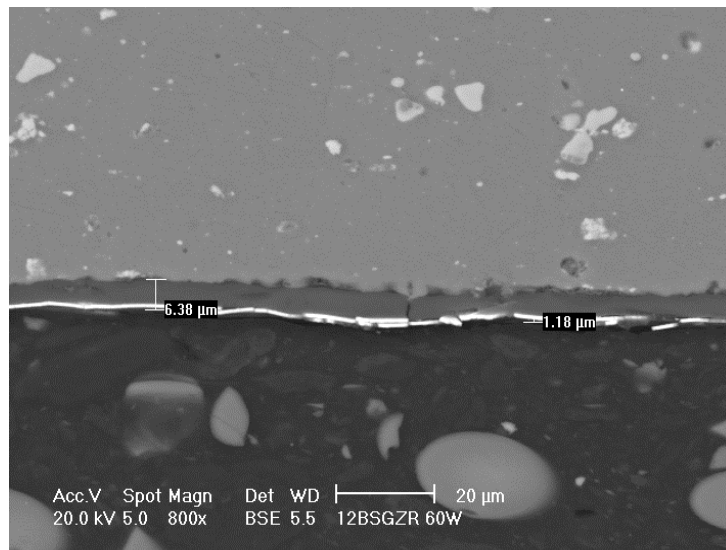
En lo que respecta a las probetas a 60w, en estas imágenes se pudo observar (**figura 3.70**) en medio de la capa de recubrimiento una línea fina brillante la cual se asumió que fue zirconio ya que por las propiedades tanto del microscopio como del material (Zr) este se vio más brillante. En otros casos (**figura 3.71**) la capa de zirconio se vio por encima del recubrimiento. Sigue existiendo fractura de la capa protectora (**figura 3.71**) en este caso la fractura atravesó la capa protectora hasta llegar al sustrato.



**Figura 3.69.** *Probeta a un tiempo de  $t=3'37''$  con un espesor de  $5.91 \mu\text{m}$*



**Figura 3.70.** *Probeta a un tiempo de  $t=7'32''$  con un espesor de  $2.25 \mu\text{m}$*

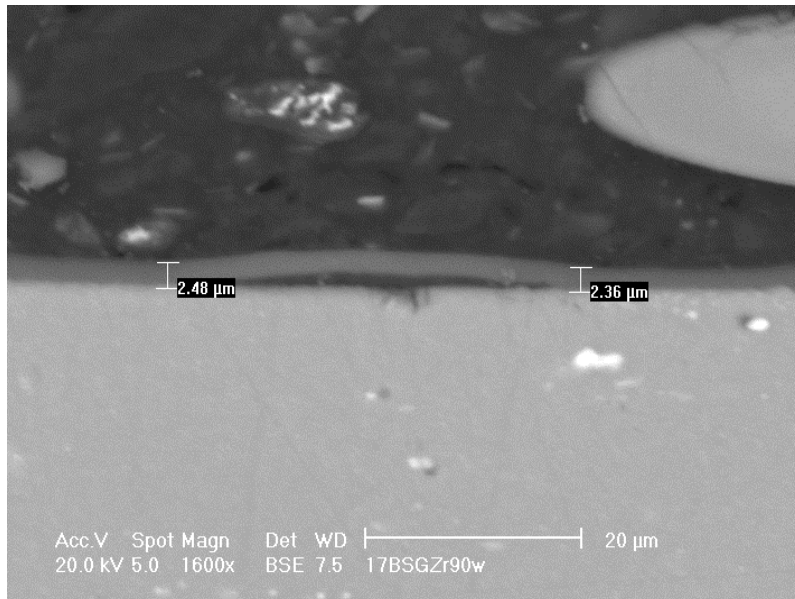


**Figura 3.71.** *Probeta a un tiempo de  $t=11'27''$  con un espesor de  $6.38 \mu\text{m}$*

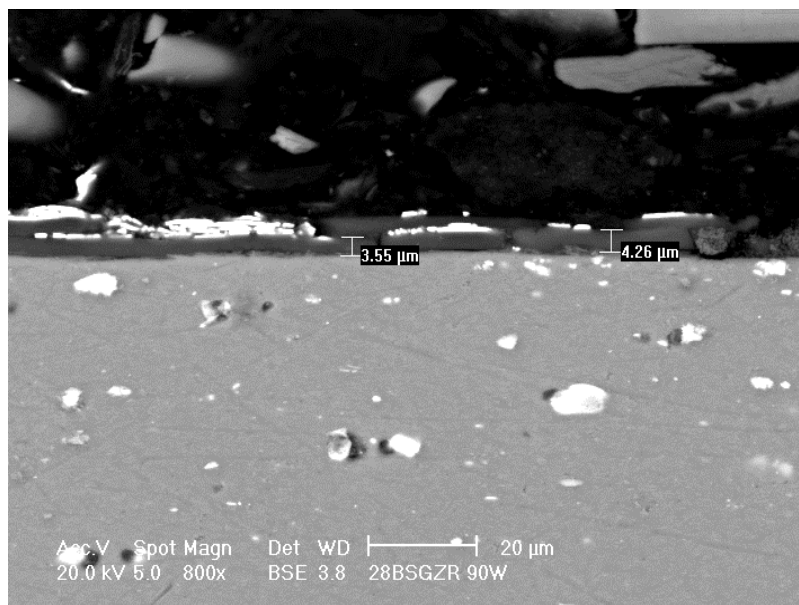


➤ Probetas a 90w

Finalmente cuando se observaron las imágenes obtenidas para las probetas cuya deposición de Zirconio fue a 90w, la capa protectora se desprendió en ocasiones del sustrato (**figura 3.73**). También se apreciaron fracturas del recubrimiento más severas, la capa ya no fue continua y en ocasiones se vio muy delgada y en otra muy gruesa (**figura 3.74**).



**Figura 3.73.** Probeta a un tiempo de  $t=3'37''$  con un espesor de  $2.42 \mu\text{m}$



**Figura 3.74.** Probeta a un tiempo de  $t=11'27''$  con un espesor de  $3.9 \mu\text{m}$

## CAPÍTULO IV – CONCLUSIONES

1. En términos generales la implantación de zirconio mediante la técnica de sputtering sobre la película de sol-gel a diferentes potencias fracturó la capa protectora por lo que se vio disminuida la protección de la corrosión del aluminio. Las probetas a 30 W fueron las que tuvieron una deposición más homogénea, lo que se reflejó en una mayor protección en comparación con las deposiciones a 60 y 90 watts. En especial la probeta a 30 W con un tiempo de deposición de 3'37" mostró la mejor protección a la corrosión en medio salino (NaCl) con un espesor de 2.09  $\mu\text{m}$ . Esta protección fue constante conforme transcurrió el tiempo de ensayo.
2. De manera general se puede concluir que las deposiciones a pesar de los diferentes defectos desarrollados en las superficies lograron una repelencia al agua con altos valores de ángulo de contacto. La capa de Zr depositada generó una película más amorfa, lo que originó en dosis y tiempos altos, un sistema más frágil que dio como consecuencia fracturas superficiales. Estas fracturas y defectos como consecuencia generaron un mal recubrimiento porque se observó una baja resistencia a la corrosión.
3. La implantación iónica de Zr fue positiva en la resistencia a la corrosión a 30 W en medio salino en cambio en medio básico (NaOH) la degradación del recubrimiento fue rápida, por lo que este tipo de recubrimientos no son resistentes en este medio.
4. A partir de los ensayos de Rayos – X y Espectroscopía de Infrarrojo, se observó que a medida que se incrementó la potencia y el tiempo de deposición de Zr, la presencia de compuestos formados en la superficie fue cambiando dando lugar a grupos orgánicos más complejos, lo que generó propiedades superficiales diferentes.

5. Con base en todos los resultados obtenidos y haciendo referencia a la hipótesis inicial, se concluye que ésta no se cumplió debido a que la amorfización de los recubrimientos, no tuvo un efecto positivo ya que en vez de disminuir los defectos los aumentó, generando con ello una rigidez superficial que originó más defectos. Aunque los objetivos si se cumplieron ya que hubo una mejora en la resistencia a la corrosión. Inicialmente se contempló que la deposición del Zr iría rellenando los defectos superficiales del recubrimiento sol-gel; sin embargo, esta deposición no rellenó o saturó los defectos originales sino que modificó la estructura del recubrimiento a tal grado que la deformó.

## **Trabajo a futuro**

Este proyecto tenía como objetivo principal la caracterización químico-superficial, mecánica y electroquímica de un recubrimiento sol-gel híbrido, consiguiendo esto con el depósito vía sputtering de los dos elementos más importantes de este tipo de recubrimientos zirconio y silicio para así evaluar las condiciones más favorables en las que se incremente la resistencia a la corrosión a largos tiempos de inmersión, por lo cual sería necesario complementar y dar seguimiento a este trabajo con un recubrimiento sol-gel híbrido depositando ahora vía sputtering silicio.

## Bibliografía

[1] Dionisio Posadas, división electroquímica instituto de investigaciones fisicoquímicas teóricas y aplicadas, “introducción a la electroquímica”, secretaria general de la organización de los Estados Unidos Americanos programa regional de desarrollo científico y tecnológico, Washington, D.C. 1980

[2] Segundo Barroso Herrero, José Ramón Gil Bercero, Ana María Camacho López, “Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones”, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid 2008.

[3] John Mc Murry, Corell University, “Química Orgánica” 7ª edición, edit. Cengage Learning, 2008

[4] “Química Orgánica” 5ª edición, Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, New York University Versión en español de Rosa Zugazagoitia Herranz Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Xochimilco, México y Peter Fiedler Universidad Técnica Federico Santa María Valparaíso, Chile con la colaboración de Cristina Rock Universidad Nacional Autónoma de México , Edit. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., 1990.

[5] Gerardo Vázquez Nin, Olga Echeverría, “Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias Biológicas, Facultad de ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Fondo de Cultura Económica, México Primera edición, 2000.

[6] [depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/cuandomojaycuandoNo\\_1827.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/cuandomojaycuandoNo_1827.pdf)