





**Síntesis y Caracterización  
de Recubrimientos Sol-Gel  
aplicados en  
aleaciones AA2024-T3**

PRIMERA EDICIÓN

CORREGIDA POR

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

JURADO

Presidente: Dr. Arturo Barba Pingarrón

Vocal: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

Secretario: Dra. Magdalena Trujillo Barragán

Suplente 1: Ing. Raúl Gilberto Valdez Navarro

Suplente 2: Ing. Juan Armando Ortiz Valera

DISEÑO Y FORMACIÓN

Daniela Castillo Bravo

castillobravo.daniela@gmail.com

printed in México | impreso en México



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MEXICO



# Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Sol-Gel aplicados en aleaciones AA2024-T3

## Tesis

para obtener el grado de  
INGENIERO MECÁNICO

Presenta:  
Alfredo Eduardo Anaya Pérez

# Agradecimientos

**UN SINCERO** agradecimiento para el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con reconocimiento especial a Adriana Tejeda por su apoyo para la caracterización con Rayos-x.

A la Dirección General de Asunto del Personal Académico (DGAPA) al proyecto IA100311 “Protección Metálica mediante Recubrimientos Nanotecnológicos obtenidos Mediante Técnicas Sol-Gel” por el apoyo brindado por medio de una beca para realizar la tesis de licenciatura.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), con reconocimiento especial a Iván Puente por su apoyo para la caracterización con SEM.

A la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM), con reconocimiento especial al Ing. Juan Armando Ortiz Valera por su apoyo a la caracterización por EIS.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, con reconocimiento especial al Dr. Emilio Bucio Carrillo, por su apoyo para la caracterización por DSC y FTIR.

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM por la enseñanza, actitudes y aptitudes para enfrentar y solucionar problemas; donde tuve la fortuna de conocer al Dr. Miguel

Ángel Hernández Gallegos, con quien estaré siempre agradecido por su apoyo antes, durante y después de este proyecto de tesis, por su apoyo personal y profesional hacia mi persona y lo más importante, su paciencia y perseverancia.

A mis compañeros, amigos y colegas, que han estado presentes siempre en mi vida, mis amigos de prepa, el *Giovas* que siempre sabe la faceta justa para cada momento; a Salvador por su valiosa amistad, siempre presente en el momento justo y más importante, a Amaranto, Padilla, Peru, *Doble*, Pancho, Moni, Lalo, *Carnal*, a todos, pues sin ellos las cosas nunca serían iguales ni tan divertidas como lo son siempre.

A Diana, por su motivación durante gran parte de mi carrera; Veros, *Sandrubija*, Elsy, *Elbiux*, Caro por siempre estar al pendiente de mí, por sus eternas sonrisas y carcajadas compartidas, por siempre darme ánimos y valorarme.

A *Mardillita*, Dany y Veros por todo igualmente, además de su confianza y apoyo para este trabajo de tesis.

A *Gabita* por su amistad, apoyo y enseñanzas durante toda mi carrera.

A Paola, Franco, por las risas y a Ale por sus risotas y gritotes, gracias.

# Resumen

**LA ALEACIÓN 2024-T3** es muy valiosa por sus propiedades mecánicas, ya que presenta buena resistencia, además de ser liviana por su baja densidad; ideal para la industria aeronáutica y automotriz. Sin embargo, por los intermetálicos que presenta, es muy susceptible a la corrosión, principalmente a la localizada, por lo tanto es un peligro, pues las fallas estructurales por este tipo de corrosión en estos sectores son algo que no puede permitirse, pues las pérdidas serían demasiado costosas en todos los ámbitos.

Es por ello que es necesaria la búsqueda de una solución a tal fenómeno: ése es el fin de esta investigación; se buscará sintetizar, caracterizar y desarrollar una mejora de un recubrimiento Sol-Gel que sea capaz de retardar éste proceso.

Para buscar mejorar el recubrimiento Sol-Gel, se hizo un dopaje con zirconia, obtenida del precursor TPOZ, se analizó la distinta estructura de ésta para así distinguir cuál sea el efecto, benéfico o perjudicial para el recubrimiento, en todos los casos posibles.

Se hicieron distintas caracterizaciones, que, en conjunto dan amplia información sobre la mejora del recubrimiento, y por lo individual ayudan a que la información de cada técnica pueda complementarse y corroborarse.

Se obtuvieron resultados muy favorables, entre las que cabe resaltar: la disminución de porosidad del recubrimiento y su buena resistencia inicial, en comparación con un recubrimiento sin el tratamiento planteado en este trabajo.



# Objetivos

## Objetivo General

El mejoramiento de las propiedades protectoras contra la corrosión, de recubrimientos híbridos dopados obtenidos por la ruta nanotecnológica Sol-Gel depositados en aleaciones de aluminio AA2024-T3.

## Objetivos Particulares

Para lograr una mejora en la síntesis de los recubrimientos es necesario tomar en cuenta los siguientes factores.

1. Reproducibilidad y caracterización de recubrimientos híbridos realizados en otras investigaciones con la finalidad de establecer los alcances y limitaciones de este tipo de formulación.
2. Incorporación de nano-partículas de óxido de zirconio en estado sólido a partir del precursor de Tetra-n-propóxido de Zirconio a los recubrimientos híbridos.
3. Incorporación de nano-partículas de zirconio modificado con Itrio.

## Hipótesis

Se espera que la incorporación de partículas de zirconio y de zirconio modificadas durante la síntesis de recubrimientos híbridos mediante la ruta de Sol-Gel, genere partículas estables de óxido de zirconio en la red organometálica que elimine defectos estructurales y maximice la capacidad protectora de los recubrimientos.

# Índice

Agradecimientos	IV
Resumen	VI
Objetivos	VII
Objetivo General	VII
Objetivos Particulares	VII
Hipótesis	VII
I. Marco teórico	11
I.I. Corrosión	11
I.II. Importancia de la Corrosión	12
I.III. Proceso Sol-Gel	13
I.IV. Aluminio <i>AA2024 T3</i>	16
I.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	17
I.VI. Presentación de datos – EIS	20
I.VI.I. Gráfico de Nyquist	20
I.VI.II. Gráficos de Bode	21
I.VI.III. Análisis de Resultados	22
I.VI.IV. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión	22
I.VI.V. Análisis Gráfico	23
I.VII. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	23
I.VII.I. DSC de flujo de calor	24
I.VIII. Espectroscopia Infrarroja	26
I.VIII.I. Interpretación de espectros	29
I.IX. Difracción de rayos X	30
I.IX.I. Método del polvo policristalino	33
I.X. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33

II. Procedimiento Experimental	36
II.I. Preparación del Sol-Gel Híbrido	36
II.I.I. Síntesis del SOL 1	36
II.I.II. Síntesis del SOL 2	37
II.I.III. Síntesis del Sol-Gel Híbrido	37
II.II. Preparación de Placas AA2024-T3	38
II.III. Deposición del Sol-Gel	39
II.IV. Celda Electroquímica	40
II.V. Caracterización Electroquímica	41
II.VI. Caracterización Estructural, técnicas y equipos utilizados	42
II.VI.I. Espectroscopia de Infrarrojos	42
II.VI.II. Difracción de rayos X	42
II.VI.III. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	43
II.VI.IV. Microscopia Electrónica de Barrido	43
II.VI.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	44
III. Resultados	45
III.I. Difracción de rayos X: Difractómetro de polvos	45
III.II. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).	51
III.III. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
III.IV. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
III.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	70
III.VI. (EIS) – Cálculo de poros	78
IV. Conclusiones	79
Bibliografía	80
Anexo I	82



# I. Marco teórico

## I.1. Corrosión

Los metales se encuentran en la naturaleza, en general, formando compuestos (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc.) con otros elementos. Sólo los metales llamados «nobles» aparecen naturalmente en estado puro; para usar los restantes, en su forma elemental, es necesario someterlos a un proceso de reducción, lo que requiere invertir una cierta cantidad de energía (incrementar su energía de Gibbs). Así pues, el metal tenderá a perder este suplemento de energía para recobrar su estado termodinámicamente más estable. El proceso de «oxidación» por el cual el metal vuelve a su estado natural, se conoce como *corrosión* y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas.

La corrosión de los metales no nobles es un hecho cotidiano y de tal manera asumida por el ser humano, que pasa desapercibido o es aceptado como algo tan irremediable como nuestro propio proceso de envejecimiento, ya que es también una oxidación paulatina.<sup>1</sup>

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.).

El término corrosión suele referirse normalmente al ataque de los metales, aunque otros materiales no metálicos, como las cerámicos y los polímeros, también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término *degradación*.

La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de material. Esta circunstan-

<sup>1</sup> (Corrosión y protección metálicas, Volumen 1, 1991)

cia hace aconsejable, cuando no necesario, adoptar ciertas medidas de protección para prevenir sus efectos sobre el material, así como realizar ensayos para obtener información acerca de la evolución de su estado. En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en que hay una transferencia de electrones de una especie a otra.

## I.II. Importancia de la Corrosión

En términos económicos, se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto (P.I.B.) de un país industrializado se gasta, directa e indirectamente, en prevenir y corregir problemas relacionados con la corrosión metálica. Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden dividirse en pérdidas *directas* y pérdidas *indirectas*. Entre las primeras pueden destacarse:

- Costos de mantenimiento.
- Costos de reposición (material, transporte y mano de obra).
- Costos por averías imprevistas.
- Costos directos por daños accidentales.

Por otro lado, el alcance de las pérdidas indirectas por causa de la corrosión es más difícil de evaluar, sin embargo, algunas de las circunstancias más frecuentes que pueden acarrear este tipo de pérdidas son:

- Interrupciones en la producción.
- Pérdidas de producto.
- Pérdidas de rendimiento.
- Contaminación de los productos.
- Sobrediseño de piezas.
- Costos indirectos por daños accidentales.

Cuando el factor primordial a considerar es la seguridad, los daños que puede ocasionar la corrosión sobrepasan a cualquier predicción.<sup>2</sup>

La corrosión de un material ha formado parte del lenguaje cotidiano y aunque muchas veces se ha empleado como sinónimo de oxidación, lo que se llega a entender como pérdida material. Este término está mal empleado porque la oxidación corresponde únicamente a la pérdida de material y el proceso de corrosión involucra también ganancia o formación de alguna otra especie presente en el sistema. Por lo tanto, en un proceso de corrosión se encuentran presentes reacciones de ganancia y pérdida de material, o bien las reacciones de reducción y de oxidación del sistema electroquímico, tal y como se muestran en las ecuaciones I.1 (reacción de oxidación) y I.2 (reacción de reducción).

<sup>2</sup> (Félix Cesáreo Gómez de León, 2004)



Es a partir de estas ecuaciones de ganancia y pérdida de energía, que está basada toda la teoría electroquímica.

Los elementos necesarios para que un proceso de corrosión evolucione son:

- Un cátodo (-): Sucede la reacción de reducción; consume  $e^-$
- Un ánodo (+): Sucede la reacción de oxidación; produce  $e^-$
- Un conductor eléctrico: Transporte de  $e^-$
- Un conductor iónico: Transporte de iones.
- Diferencia de potencial ( $\Delta E$ ): Diferencia en potencial electroquímico.

Estos 5 elementos electroquímicos hacen la llamada *celda electroquímica de corrosión*, tal y como se ilustra en la Figura I.1

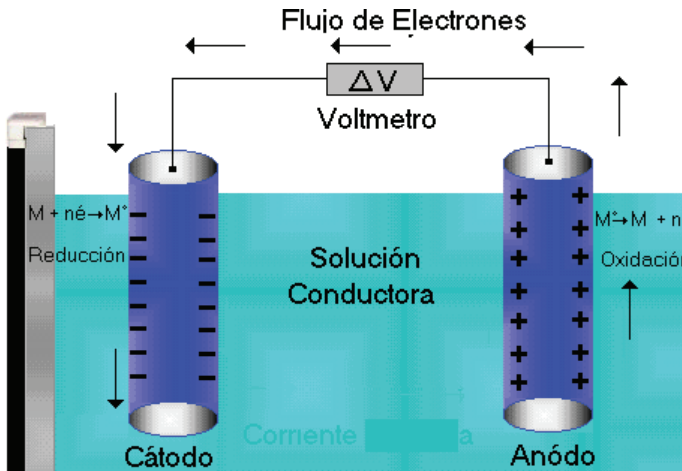


Figura I.1. Celda Electroquímica

### I.III. Proceso Sol-Gel

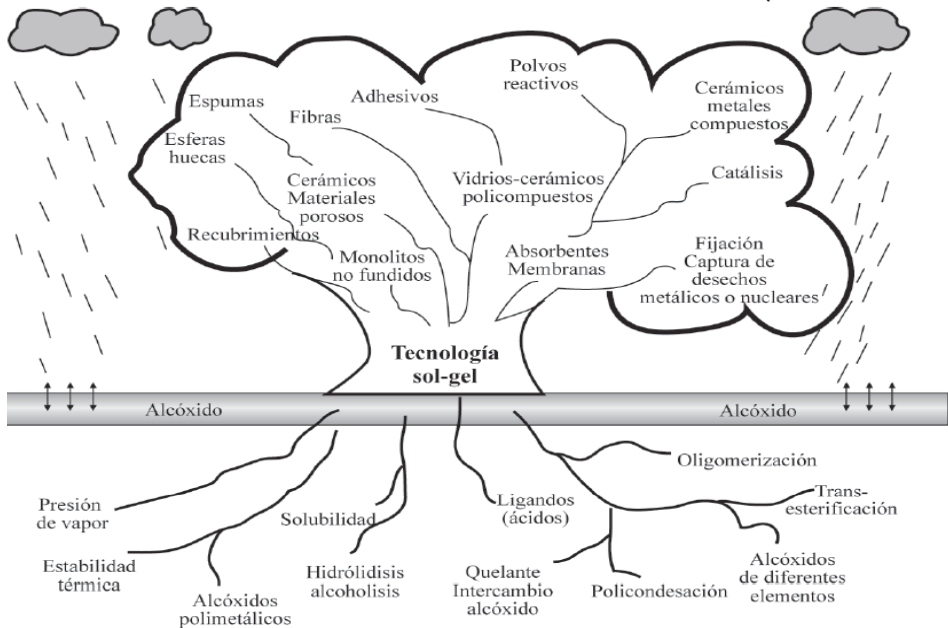
El método Sol-Gel se desarrolló desde hace más de 40 años, como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución, donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida.<sup>3</sup> Inicialmente el proceso Sol-Gel producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura; esto representa su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso Sol-Gel se clasifica dentro de los llamados pro-

cedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico.<sup>4</sup>

Este proceso consiste, básicamente, en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, que (puede o no ser usado), dependiendo básicamente del tipo de material y su aplicación final, como se muestra en la figura I.2.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, que puede ser catalizada por medio de un ácido o una base; es aquí donde se obtienen soles: una suspensión de aspecto similar a una disolución, donde se contienen partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (Si OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si), al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen en gran medida de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación.

**Figura I.2.**  
Sol-Gel  
y sus aplicaciones





El tiempo entre la formación del gel, durante el secado, es un parámetro importante conocido como envejecimiento. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel, y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Otro parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel, induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel: Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico; mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada.

La ventaja que puede obtenerse del proceso Sol-Gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y su derivación en una estructura física determinada. Este control de síntesis nos lleva a establecer, de entrada, la estructura de poro y espesor de pared de poro; por lo que podemos predeterminar las aplicaciones a las que someterá el producto final son, por ejemplo: preparación de películas delgadas y recubrimientos o polvos nanocrystalinos; compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta calidad, entre otras.

El control del mecanismo y cinética de las reacciones químicas producidas que permite el diseño de estructuras y fases que acompañan el desarrollo de este proceso bien definido, puede monitorearse por diferentes técnicas físicas experimentales.<sup>5</sup> Para el caso de la producción de vidrios, el proceso es evidentemente atractivo, ya que se requieren altas temperaturas de fusión. La operación del sintetizado debe ser llevada a cabo a temperaturas más bajas, en comparación a las requeridas para la fundición de componentes de vidrios formados prácticamente en la cercanía de la temperatura de transición vítrea. Otra característica importante del proceso es la homogeneidad final, directamente obtenida en solución sobre una escala molecular.

En la ruta del Sol-Gel, el gel húmedo puede, en principio, ser preparado en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza que depende sólo de los

“ingredientes” iniciales. De las ventajas más importantes es que los precursores, como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fáciles de purificar, contienen alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos y buen control para la modificación química del precursor.<sup>6</sup>

Sin embargo, el proceso Sol-Gel también presenta ciertas desventajas, por ejemplo, a pesar de que su proceso es a bajas temperaturas, el costo del proceso es alto, ya que los precursores son caros. Por otro lado, aún no hay mucha relación entre los desarrollos tecnológicos y el proceso Sol-Gel.<sup>7</sup> Además de una limitada escala de producción. El tiempo de consumo es largo y requiere particularmente cuidado y control del secado. Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales Sol-Gel, explotar todas sus ventajas y aprovechar sus propiedades al máximo en diferentes aplicaciones.<sup>8</sup>

## I.IV. Aluminio AA2024 T3

En general se trata de un material de buena maquinabilidad con un buen acabado superficial y alta resistencia mecánica.

Otras nomenclaturas conocidas para este tipo de aleaciones AA2024-T3 son:

UNS A92024;  
 ISO AlCu4Mg1;  
 NF A-U4G1 (Francia);  
 DIN AlCuMg2;  
 AA2024-T3, ASME SB211;  
 CSA CG42 (Canadá).

Usos: accesorios de aeronaves, engranajes y ejes, pernos, piezas de reloj, partes de computadoras, acoplamientos, piezas de fusibles, cuerpo de válvulas hidráulicas, partes de misiles, pistones, piezas de rectificadores, engranajes helicoidales y elementos de sujeción, equipos veterinarios y ortopédicos, estructuras. La composición nominal de este tipo de material se reporta en la tabla I.1 y sus propiedades se reportan en la tabla I.2.

Tabla 1.1. Composición nominal de aleaciones de aluminio bajo designación AA2024-T3<sup>9</sup>

Componente	%Peso	Componente	%Peso	Componente	%Peso
Al	90.7-94.7	Mg	1.2-1.8	Si	Max 0.5
Cr	Max 0.1	Mn	0.3-0.9	Ti	Max 0.15
Cu	2.8 - 4.9	Otros, Individual	Max 0.05	Zn	Max 0.25
Fe	Max 0.5	Otros, Total	0.15		

6 (Uhlmann & Boulton, 1997)

7 (Wright & Nico, 2001)

8 (Wright & Nico, 2001)

9 (Inc.)

Tabla 1.2. Propiedades de aleaciones de aluminio bajo designación AA2024-T3<sup>10</sup>

Densidad	2.78 g/cc	AA; Típico
Dureza, Brinell	120	AA; Típico; 500 g carga; 10 mm indentador
Dureza, Knoop	150	Convertido de Valor de Dureza Brinell
Dureza, Rockwell A	46.8	Convertido de Valor de Dureza Brinell
Dureza, Rockwell B	75	Convertido de Valor de Dureza Brinell
Dureza, Vickers	137	Convertido de Valor de Dureza Brinell
Resistencia Última de tensión	483 MPa	AA; Típico
Resistencia a Cedencia en Tensión	345 MPa	AA; Típico
Elongación	18 %	AA; Típico; 1/16 in. (1.6 mm) Espesor
Modulo de Elasticidad	73.1 GPa	AA; Típico; Promedio de tensión y compresión. El módulo de Compresión es 2% más grande que el módulo de tensión.
Razón de Poisson	0.33	
Resistencia a la Fatiga	138 MPa	AA; 500,000,000 Ciclos
Maquinabilidad	70 %	0-100 Escala de Aleaciones de Aluminio
Módulo de rigidez a corte	28 GPa	
Resistencia (última) a corte	283 MPa	AA; Típico
Resistividad Eléctrica	5.82e-006 ohm-cm	AA; Típico a 68°F
Conductividad Térmica	121 W/m-K	AA; Típico a 77°F

**T3:** Denomina a materiales que han sido endurecidos por tratamiento térmico, trabajados en frío y envejecidos a  $T_{amb}$  hasta alcanzar una condición estable.

**La designación AA** hace referencia a la Aluminum Association, Inc.

## I.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de la corrosión; el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determina la respuesta correspondiente.

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 impedancias”.

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”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

$$E = IR \quad (I.3)$$

En donde E se expresa en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna, la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad (I.4)$$

En la ecuación [I.4] Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

La impedancia de un sistema, a cada frecuencia, está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS, permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

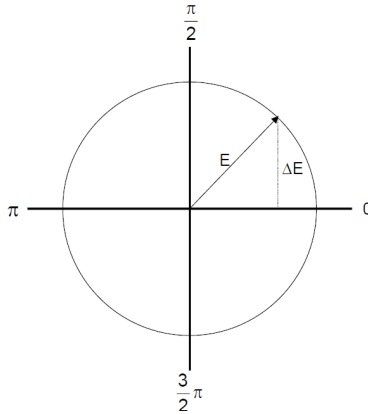
En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”. Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$E = \Delta E \sin \omega t \quad (I.5)$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia  $f$  de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad (I.6)$$

Donde,  $\Delta E$  puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar.

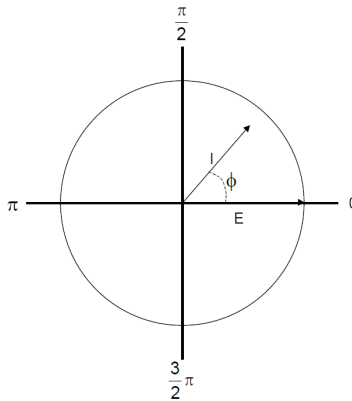


**Figura I.3.** Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación (I.5)

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia ( $\omega$ ) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I = \Delta I \text{sen}(\omega t + \emptyset) \quad (I.7)$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo. Esta situación se ilustra en la Figura I.4.



**Figura I.4** Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase  $\emptyset$ .

La respuesta a un potencial  $E$ , de un circuito simple con una resistencia pura  $R$ , puede ser descrita por la ley de Ohm [I.3]. Esto, en términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase  $\theta = 0$ .

## I.VI. Presentación de datos – EIS

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\theta$ ).
- Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estas dos formas de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\theta$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (I.8)$$

$$\tan \theta = (Z'' / Z') \quad (I.9)$$

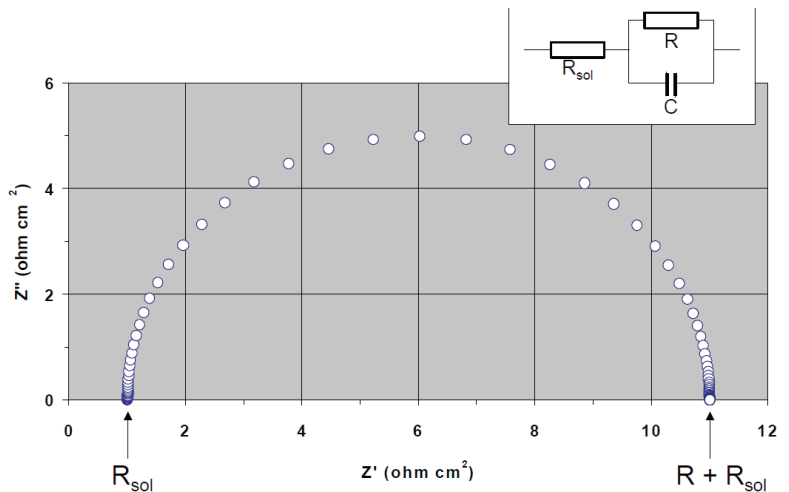
$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (I.10)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad (I.11)$$

### I.VI.I. Gráfico de Nyquist

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  (Figura I.5).

**Figura I.5.** Componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R$ )–capacitancia ( $C$ ), que considera la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), a diferentes frecuencias ( $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$ ,  $R = 10 \text{ ohm}$ ,  $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$ ,  $f \text{ máxima} = 10E5 \text{ Hz}$ ,  $f \text{ mínima} = 10E-2 \text{ Hz}$ )

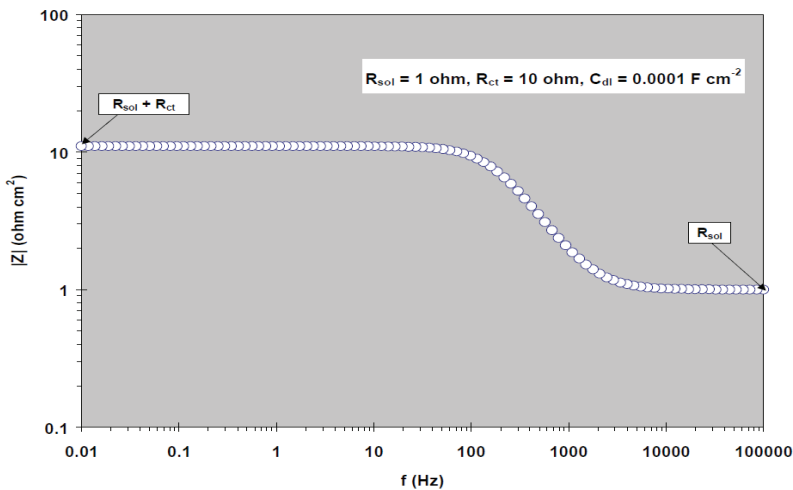


## I.VI.II. Gráficos de Bode

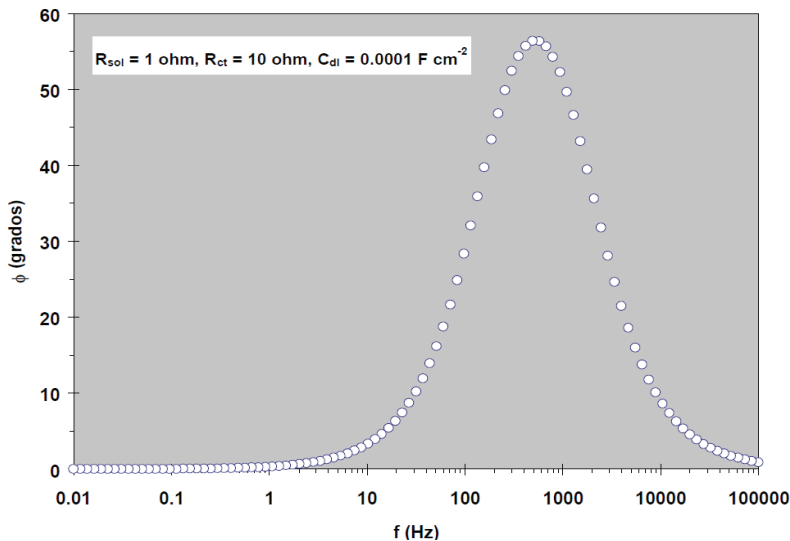
Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes valores de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- b) Ángulo de fase ( $\theta$ ) 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. Las Figuras I.6 y I.7 corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la Figura I.5.



**Figura I.6.**  
Gráfico de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{\text{ct}}$ ,  $C_{\text{dl}}$  y  $R_{\text{sol}}$  (Figura I.5)



**Figura I.7.**  
Gráfico de Bode de ángulo de fase ( $\theta$ ) vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{\text{ct}}$ ,  $C_{\text{dl}}$  y  $R_{\text{sol}}$  (Figuras I.5 e I.6)

### I.VI.III. Análisis de Resultados

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- a) Gráfico.
- b) Ajuste de datos obtenidos, a respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

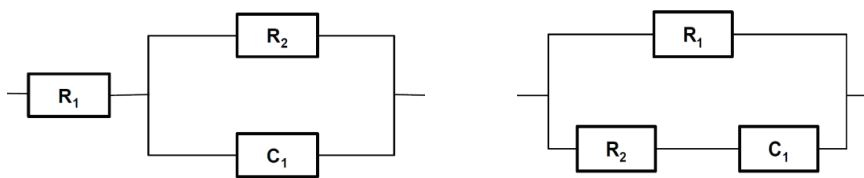
Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ) de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario.

### I.VI.IV. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito, no obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: que los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia, ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Como ejemplo de esto, los circuitos equivalentes de la Figura I.8 generan el mismo espectro de impedancia pero representados de diferente manera, representan la transferencia de carga de un metal desnudo.



**Figura I.8.** Circuito equivalente que representa transferencia de carga de metal desnudo



### I.VI.V. Análisis Gráfico

La exposición que describe los componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia (mostrada en la Figura I.5) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia, permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado. A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ . La suma de la “resistencia a la polarización” ( $R_p$ ) y  $R_{sol}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa)  $C_{dl}$ , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . Este tipo de análisis se muestra en la Figura I.9. <sup>11</sup>

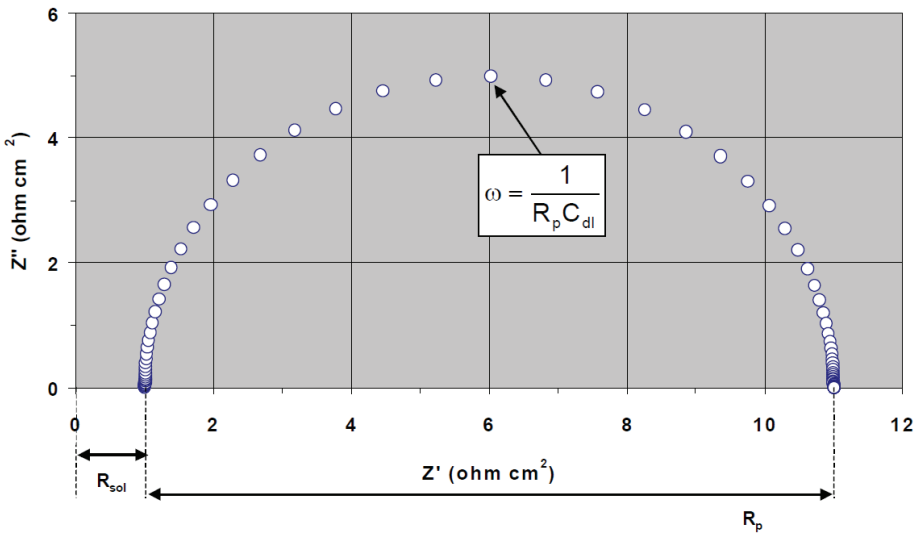
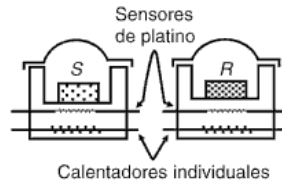


Figura I.9. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.  $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$ ,  $R_p = 10 \text{ ohm}$ ,  $C_{dl} = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$

### I.VII. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial (*DSC, de Differential Scanning Calorimetry*) se ha convertido en la técnica de análisis térmico más usada. Con dicha técnica se miden las diferencias de la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia, en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con el objeto de mantenerlas a la misma temperatura, como se ilustra en la Figura I.10.

**Figura I.10.** Esquema del funcionamiento de un sistema DSC

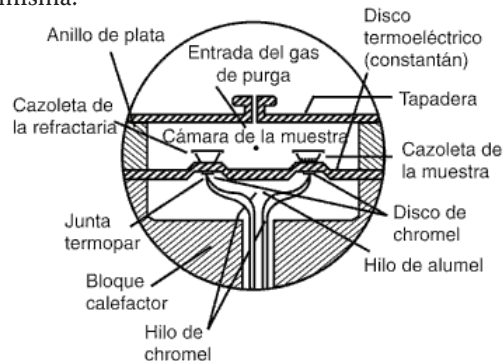


Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición. Puesto que la DSC puede medir directamente tanto la temperatura y la entalpía de una transición o el calor de una reacción, con frecuencia se sustituye por el análisis térmico diferencial como un medio para determinar estas cantidades, a excepción de ciertas aplicaciones a altas temperaturas.

Se utilizan dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría de barrido diferencial. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia son calculados por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras ellas aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la primera se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación en ambos casos es notablemente diferente.

### I.VII.I. DSC de flujo de calor

La figura I.11 muestra un esquema de una celda DSC de flujo de calor que puede conseguirse comercialmente. El calor fluye tanto en la muestra como en el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de *constantán* calentado eléctricamente. Sobre plataformas elevadas formadas por un disco de constantán se colocan unas cazoletas pequeñas de aluminio para la muestra y la referencia. El calor se transfiere, a través de los discos, hacia la muestra y la referencia, vía las dos cazoletas. La relación entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia, se sigue mediante unos termopares de superficie de *chromel/constantán*; formados por la unión entre la plataforma de constantán y el disco de chromel unido a la parte inferior de la misma.



**Fig. I.11.** Esquema de una celda DSC de flujo de calor

La relación entre la cantidad de calor en las dos cazoletas es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se estima mediante la unión de chromel/*alumel* colocada bajo el disco de la muestra. La sensibilidad calorimétrica constante se establece mediante un programa de cómputo que mantiene lineal el coeficiente de calibración de la celda. Los tamaños de muestra varían entre 0.1 y 100 mg.

El cambio de entalpía,  $\Delta H$  de la muestra es igual a la diferencia entre el flujo de calor hacia o desde la muestra,  $Q_s$ , y el flujo de calor hacia o desde el material de referencia,  $Q_r$  ( $\Delta H$  indica que el flujo de calor es el cambio de entalpía):

$$\Delta H = Q_s - Q_r \quad (I.12)$$

De acuerdo con la analogía térmica de la ley de Ohm,

$$Q = \frac{T_2 - T_1}{R_{th}} \quad (I.13)$$

El flujo de calor es proporcional a la fuerza impulsora (la diferencia entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ ) e inversamente proporcional a la resistencia térmica  $R_{th}$ . Combinando las dos ecuaciones anteriores, aplicadas a nuestro caso, se obtiene:

$$\Delta H = Q_s - Q_r = \frac{T_c - T_s}{R_{th}} - \frac{T_c - T_r}{R_{th}} \quad (I.14)$$

Donde  $T_c$  es una temperatura constante, externa a la muestra y a la referencia;  $T_s$  es la temperatura de la muestra y  $T_r$  es la temperatura de referencia. El sistema está diseñado de tal manera que los valores de  $T_c$  y los de  $R_{th}$  son idénticos. Por lo tanto, la ecuación se reduce a:

$$\Delta H = - \frac{T_s - T_r}{R_{th}} \quad (I.15)$$

La señal medida es la tensión del termopar o termopila, que es proporcional a la diferencia de temperatura ( $T_s - T_r$ ). La integración del área bajo la curva DSC proporciona una medida directa de  $\Delta H$  para las transiciones térmicamente inducidas de acuerdo con la ecuación:

$$A = k' m \Delta H \quad (I.16)$$

Donde  $A$  es el área,  $k'$  es la constante del instrumento (la cual es independiente de la temperatura),  $m$  es la masa y  $H$  la entalpía de la reacción o transición. Para que las determinaciones sean precisas se requiere una ampliación del termograma, con el fin de que la medición del área sea exacta y se convierta en una exposición con base en el tiempo, en vez de un termograma basado en la temperatura.

**Alumel** es una aleación formada principalmente de un 94% Níquel, 3% Manganeso, 2% Aluminio y 1% Silicio aprox.

**Chromel** es una aleación formada principalmente de un 90% níquel y un 10% cromo aproximadamente.

**Constantán** es una aleación formada principalmente de un 60% cobre y 40% níquel aproximadamente.

## I.VIII. Espectroscopia Infrarroja

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de *excitación*, por ejemplo, excitación electrónica, excitación rotacional, excitación que induzca cambios del spin nuclear, excitación de deformación de enlace, etc.; incluso puede producirse ionización si la energía disponible es del orden del potencial de ionización de la molécula y consigue expulsar un electrón. Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético puesto que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía (Figura I.12).

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética y pasa de un estado de baja energía a otro de energía mayor, la frecuencia de la radiación absorbida viene dada por la relación:

$$E = h\nu \quad (I.17)$$

En la que  $E$  es la energía absorbida,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación electromagnética, y  $h$  es la constante de Planck  $= 6.624 \times 10^{-27}$  erg s. Como se conoce la relación entre la frecuencia, ( $\nu$ ), y la longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación, la energía se puede expresar también en función de esta última:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (I.18)$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I.19)$$

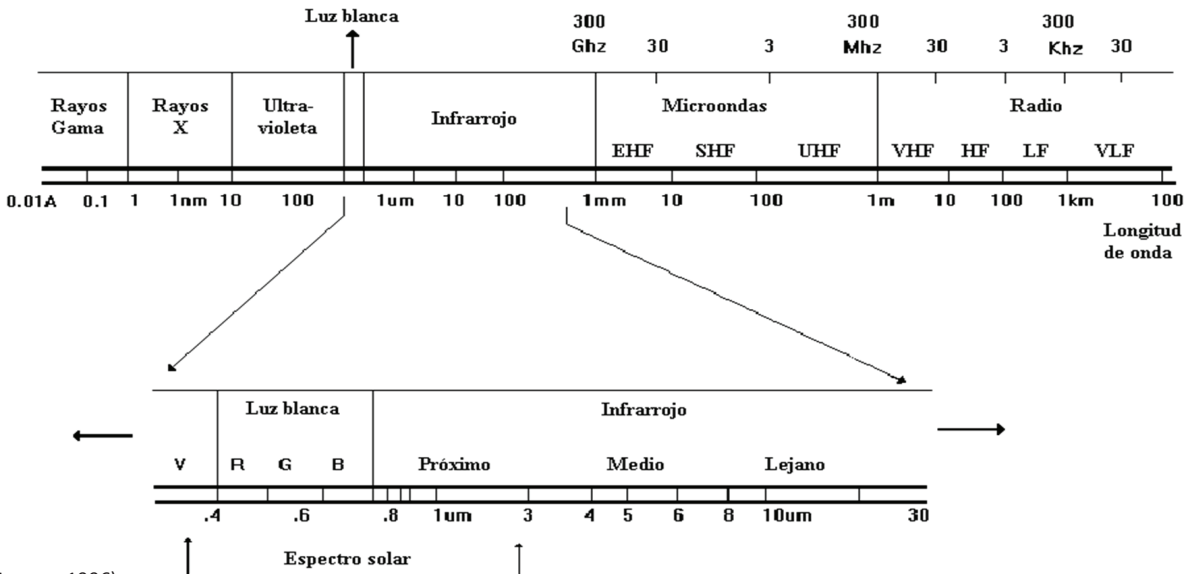


Figura I.12. Espectro electromagnético<sup>12</sup>

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda y  $c$  la velocidad de la luz =  $2.998 \times 10^{10}$  cm/s. El número de onda,  $n$ , se define como el recíproco de la longitud de onda en centímetros y se utiliza generalmente para señalar posiciones en el espectro en lugar de la longitud de onda, puesto que sus valores numéricos son de manejo más cómodo,  $n$  se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ .

$$n = 1 / \lambda \quad (I.20)$$

La subdivisión de la región infrarroja del espectro electromagnético en tres zonas, infrarrojo próximo, infrarrojo medio, e infrarrojo lejano, se ha basado arbitrariamente en el diseño y costo de los aparatos. La región de interés en caracterización de materiales comprende la región entre  $2.5$  y  $16 \mu\text{m}$  ( $4000$  a  $625 \text{ cm}^{-1}$  si se expresa en número de ondas) porque es la que emplea el químico orgánico en estudios de tipo estructural.

La figura I.13 representa un diagrama esquemático de un espectrofotómetro. El rayo de referencia tiene la misma intensidad que el incidente, lo que nos permite conocer la intensidad de la radiación que entra en el tubo de muestra. La diferencia entre la intensidad del rayo de referencia y la del rayo transmitido mide la cantidad de radiación absorbida. La frecuencia de la radiación varía automáticamente y continuamente por medio del *monocromador*. Las intensidades relativas de los rayos de referencia y transmitido se comparan en el *fotómetro* y en el registro aparece el porcentaje de transmisión en función del número de onda.

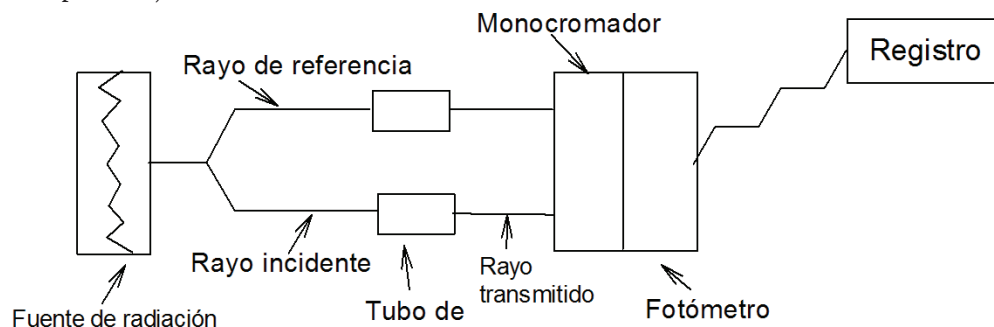


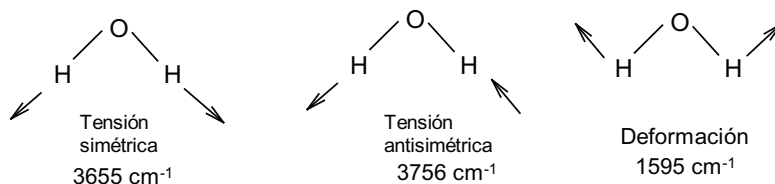
Figura I.13. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro sencillo

Para obtener espectros infrarrojos pueden emplearse líquidos puros (líquidos homogéneos, sin disolvente), gases, sólidos o disoluciones, en cuyo caso se puede colocar un tubo de compensación con el *disolvente* en el haz de referencia (Fig. I.13), para que en el registro aparezca únicamente el espectro del soluto.

La energía que absorbe la molécula al pasar a un estado excitado de mayor contenido energético, se desprende en forma de calor cuando vuelve al estado normal, originando un aumento de la temperatura en el tubo de muestra.

Cada tipo de átomo tiene una masa determinada y cada clase de enlace posee una fuerza propia, que, en primera aproximación, es independiente de la naturaleza de los demás átomos unidos a los que forman el enlace (exceptuando los sistemas conjugados y otros casos especiales). Por todo ello, las distintas combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Por ejemplo, cuando se deforma el sistema O—C—O del dióxido de carbono absorbe energía a  $667\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la deformación del sistema H—O—H origina absorción a  $1\,595\text{ cm}^{-1}$ .

Los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda. Consideremos, por ejemplo, la molécula de agua. Los dos hidrógenos no vibran independientemente, sino con movimientos acoplados como los de dos péndulos que oscilaran sobre la misma varilla. Este acoplamiento produce un movimiento simétrico en el que los dos hidrógenos se acercan o separan del oxígeno al mismo tiempo, y un movimiento antisimétrico en el que un hidrogeno se acerca al oxígeno mientras que el otro se separa. Para producir un cambio en estos movimientos se requiere una absorción de energía diferente y cada cambio produce absorción en la región infrarroja a frecuencias diferentes y características, como se observa en la figura I.14.



**Figura I.14.** Vibraciones de la molécula del agua

*Tabla I.3. Absorción característica de grupos funcionales*

Grupo	Clase de compuesto	Región ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad
C - H	Alcano	2965-2850	fuerte
	Alqueno	3095-3010 (tensión)	media
	Alquinos	3300 (tensión)	fuerte
	Aromático	3050-3150 (tensión)	fuerte
	Aldehidos	2900-2820	debil
C - C	Alcano	2775-2700	debil
	Alqueno	700-1200 (sin utilidad)	debil
	Alquinos	1680 -1620	variable
		2260-2100	variable

C = O	Cetonas	1725-1705	fuerte
	Aldehidos	1740-1720	fuerte
	Acidos carboxilicos	1725-1700	fuerte
	Esteres	1750-1730	fuerte
	Amidas	1700-1630	fuerte
	Anhidridos	1850-1800	fuerte
C - O	Alcoholes,esteres, ac. carboxilicos. eteres	300-1000	fuerte
-O-H	Alcoholes	3400-3200	fuerte y ancha
	Ac. carboxilicos	3300-2500	fuerte y ancha
-N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias	3500	variable y ancha
C ≡ N	Nitrilos	2260-2240	media
C - X	Fluoruros	1400-1000	fuerte
	Cloruros	800-600	fuerte
	Bromuros	600-500	fuerte
	Yoduros	500	fuerte

### I.VIII.I. Interpretación de espectros

Aunque no hay reglas establecidas para la interpretación de un espectro infrarrojo, sí existen algunas líneas generales que han demostrado su utilidad.

1. **Comience por el lado izquierdo del espectro y haga un examen preliminar de la región entre 1 000 y unos 1 500  $\text{cm}^{-1}$ .** Pase por alto, de momento, la interpretación detallada de la región próxima a 3 000  $\text{cm}^{-1}$  propia de las tensiones C—H, pero inténtese asignar las bandas restantes. Las típicas vibraciones de tensión de los grupos funcionales más importantes, OH, NH, C = O y C = C, aparecen en esta región. Recuerde que observar la ausencia de absorción en los intervalos asignados es de gran importancia para reducir el número de clases de compuestos que hay que seguir teniendo en cuenta.

2. Siempre que sea posible, deberían confirmarse o elaborarse más las asignaciones de bandas hechas en el examen previo, tras observar otras partes del espectro.

3. **Examine la región de tensión C-H, justo por encima de 3 000  $\text{cm}^{-1}$  buscando indicios de hidrógeno enlazado a carbono insaturado.** Si se encuentran, trate de establecer el tipo de insaturación mediante lo que indiquen otras partes o zonas del espectro.

4. Examine el espectro desde 1 500 hasta 600  $\text{cm}^{-1}$  buscando otros grupos funcionales, tales como éteres y halógenos. Esto es muy importante si en la etapa 1 no quedó revelada la existencia de alguno de los grupos funcionales más evidentes.<sup>13</sup>

## I.IX. Difracción de rayos X

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión “scattering” de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

En función del tipo de fuente de partículas empleada se puede hablar de difracción de rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones. De éstas, la difracción de rayos X es, sin duda, la técnica de aplicación más general y la más ampliamente utilizada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas, etc.

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X.

Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de *tubo de rayos X*. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la figura I.15.

Los elementos básicos de este tipo de tubos (Figura I.15) son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo; y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

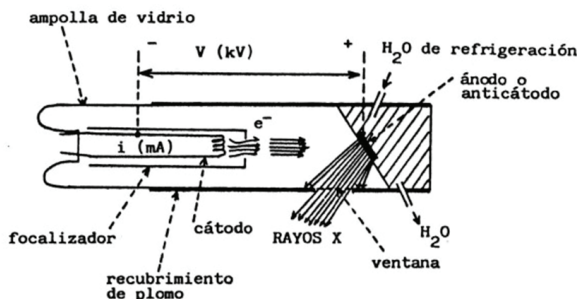


Figura I.15. Elementos básicos de un tubo de rayos X de cátodo incandescente<sup>14</sup>

El calentamiento del cátodo, normalmente una espiral de wolframio, se logra haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad  $i$  (10 – 60 mA). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios kV (10 – 60 kV), los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, un choque con él y la emisión de rayos X en todas las direcciones.

14 (ALBELLA, CINTAS, & MIRANDA, 1993)



La mayor parte de la energía cinética de los electrones ( $E_c = e \cdot V = 1/2 m \cdot v^2$ ,  $V$  = diferencia de potencial;  $e$  = carga del electrón;  $m$  = masa del electrón y  $v$  = velocidad del electrón), se invierte en la producción de calor en el ánodo, y sólo una pequeña porción de la misma (menos del 1%) se invierte en la producción de rayos X.

El considerable calor que se produce en el ánodo sería suficiente para fundirlo en un corto espacio de tiempo. Esto hace que sea necesario refrigerarlo (suele hacerse mediante una circulación forzada de agua), y además restringe mucho el tipo de materiales que se pueden utilizar como ánodo (deberá tener un punto de fusión elevado y conducir bien el calor).

Debido al grave peligro que representa la radiación X, la ampolla de vidrio se encuentra recubierta por una envoltura de plomo que absorbe la radiación producida en la mayoría de las direcciones, saliendo ésta del exterior del tubo a través de una o más ventanas, realizadas con un material muy transparente a la radiación (normalmente berilio).

El filamento que hace de cátodo suele estar rodeado de una pantalla metálica llamada focalizador, abierta sólo en la dirección de salida de los electrones hacia el ánodo y mantenida a potencial negativo con objeto de repeler los electrones que van en otras direcciones y dirigirlos hacia el ánodo.

El espectro de rayos X emitido por estos tubos (Figura I.16) está constituido por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral (espectro continuo, no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen máximos de intensidad correspondientes a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

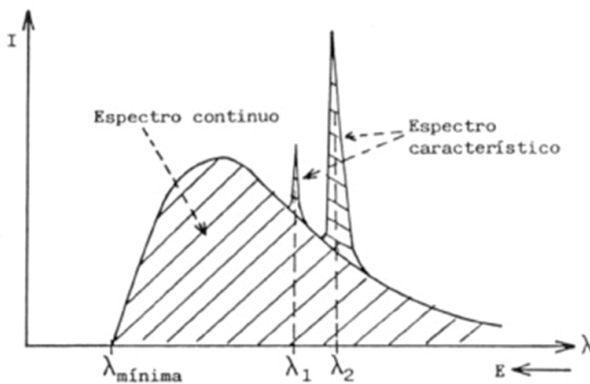
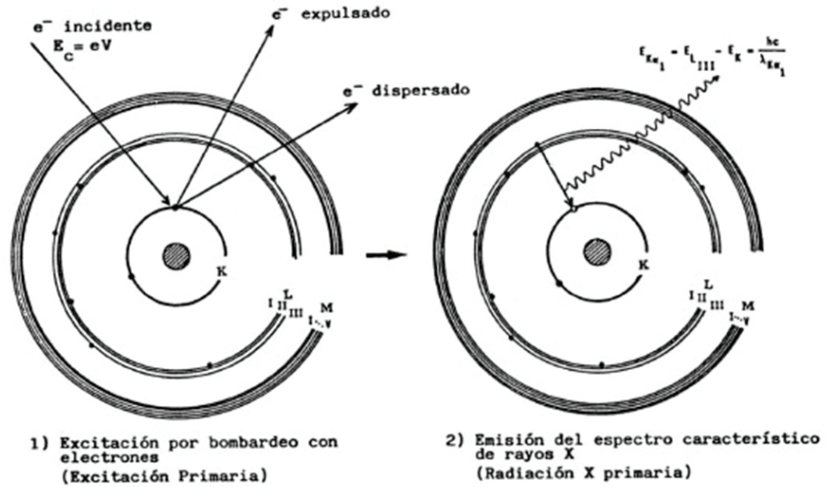


Figura I.16.- Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X

La posición de la longitud de onda mínima sólo depende de la diferencia de potencial aplicada al tubo, mientras que su intensidad total sólo depende de la diferencia de potencial y de la intensidad de corriente aplicada.

El proceso de producción del espectro característico, puede esquematizarse del modo siguiente (Figura I.17):

**Excitación:** el choque de un electrón incidente (procedente del cátodo) con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), produce la expulsión de dicho electrón y deja el átomo en estado excitado.



**Figura I.17.** Producción del espectro característico de rayos X

**Emisión:** este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se produce el salto electrónico en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X.

A esta excitación producida por el bombardeo de partículas se la denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se la llama radiación X primaria. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos característicos para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será única y característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

### I.IX.I. Método del polvo policristalino

Es el método más general y sus aplicaciones son muy variadas; puede citarse por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitos, determinación de coeficientes de dilatación térmica, estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura, etc.

Este método también es utilizado para aplicaciones de tipo más específicamente cristalográficas, como pueden ser la asignación de índices a las reflexiones y la determinación de los parámetros de celda, que en algunos casos sencillos conducen a la resolución de la estructura cristalina.

Los rayos X de una sola longitud de onda chocan con una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino. Esta muestra debe estar integrada por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros –de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación–, la muestra se sitúa sobre una plataforma giratoria. Se detecta la radiación difractada por la ionización que ella produce en la cámara. Cuando se coloca la muestra a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el detector –ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga la condición de Bragg– para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar la muestra, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados a un ángulo  $\Theta$  que satisface la ecuación y una señal fuerte aparece en el detector. A medida que se va rotando la muestra, esta señal desaparece, pero a otro ángulo  $\Theta'$  puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga la ecuación de Bragg.

Sin embargo, sólo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes.<sup>15</sup>

### I.X. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Generalmente, la composición de la superficie de un sólido difiere, significativamente, de la del interior del mismo. En ciertas áreas de la ciencia y la ingeniería, la composición de una capa de la superficie de un sólido que tiene, de unos pocos angstroms, a unas cuantas decenas de angstroms de grosor es mucho más importante que la composición en el seno del material. Los campos en que las propiedades de la superficie son de especial importancia incluyen la catálisis heterogénea, la tecnología de películas delgadas de semiconductor, los estudios de corrosión y de adhesión, la actividad de superficies de metales, las características de dureza y

los estudios sobre el comportamiento y las funciones de membranas biológicas.

Los haces de electrones se adaptan perfectamente a tales estudios ya que en muchas ocasiones, los electrones sólo pueden penetrar, o escapar, de las capas más externas del sólido. Por ejemplo, un haz de electrones de 1keV penetrará normalmente sólo en los 25 Å externos de un sólido; por el contrario, un fotón de 1 keV puede penetrar hasta una profundidad de 1 µm o más.

La figura I.18 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones.

Obsérvese que se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones común pero que el microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector de rayos X.

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones; un esquema del tipo más común se muestra en la Figura I.18 y consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1 mm y está doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro  $d_0$ .

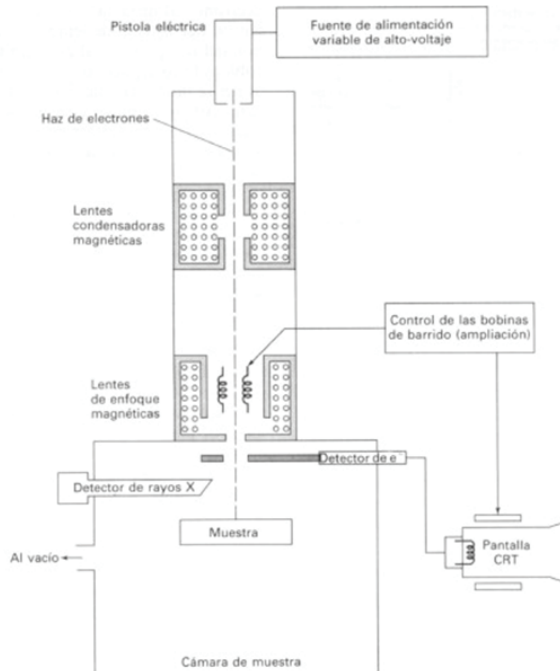


Figura 1.18. Esquema del SEM

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, que se muestra en la figura I.18 sirven para reducir la imagen en la zona de paso ( $d_0 = 10 - 50 \mu\text{m}$ ) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensador –que puede constar de una o más lentes– es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

En contraste con otras formas de microscopía, en la de barrido de electrones no existe una imagen verdadera de la muestra. Toda la información sobre la muestra se obtiene directamente del mapa de superficie de la muestra. El aumento ( $M$ ) alcanzado en la imagen de SEM viene dado por:

$$M = W/w$$

Donde  $W$  es la anchura de la pantalla CRT y  $w$  es la anchura de una única línea de barrido de la muestra. Ya que  $W$  es constante, el aumento crece si disminuye  $w$ .

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

El microanálisis de rayos X proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de la superficie.<sup>16</sup>

# II. Procedimiento Experimental

A **CONTINUACIÓN** se describirán las diferentes etapas de realización de los procedimientos experimentales de este proyecto de tesis.

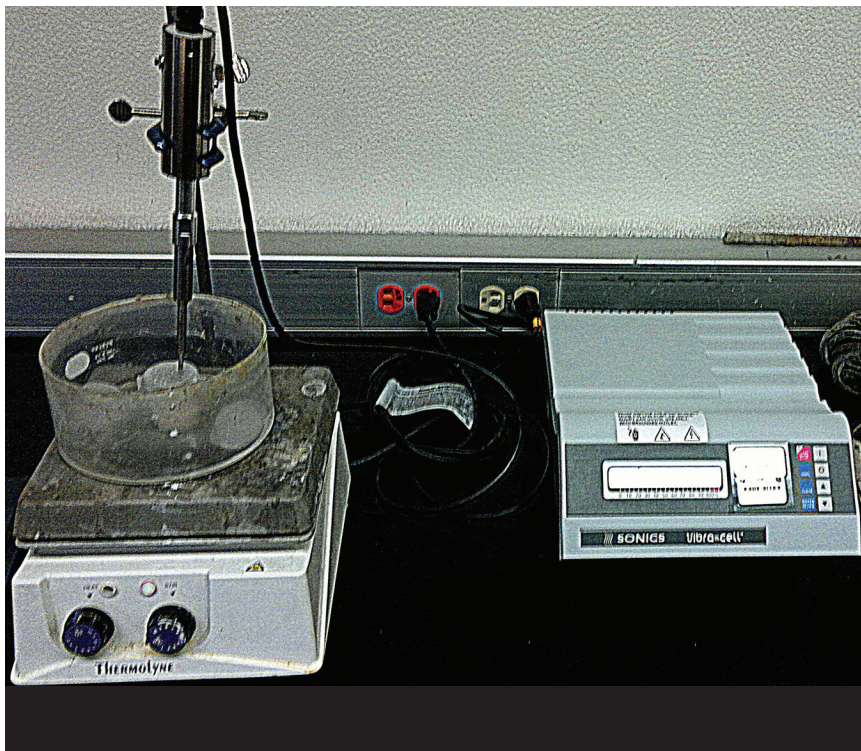
## II.1. Preparación del Sol-Gel Híbrido

El Sol-Gel híbrido utilizado en este proyecto de investigación, se obtuvo a partir de dos precursores diferentes, uno de naturaleza orgánica [a partir de GPTMS (3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane)] y otro de naturaleza inorgánica [a partir de TPOZ (propóxido de Zirconio IV)] proveniente de Sigma-Aldrich, Co.

El Sol-Gel híbrido se obtuvo tras la mezcla de dos soles distintos previamente hidrolizados. El primero de ellos deriva del alcóxido de zirconio TPOZ, mientras que el segundo del alcóxido de silicio GPTMS. El Sol que parte del TPOZ, será resultado del proceso de hidrólisis y condensación del alcóxido TPOZ.

### II.1.1. Síntesis del SOL 1

El Sol 1 se preparó a partir de acetoacetato de etilo como agente acomplejante más disolución de Tetra-n-propóxido de zirconio con agitación mecánica y ultrasónica por 20 minutos. Posteriormente, se agregó agua acidificada con  $\text{HNO}_3$  de pH 0.5 durante 90 minutos más. Durante la preparación de este Sol 1 se incorporó, desde un principio, el agente dopante seleccionado, se originó con ello una matriz experimental, mostrada en la tabla 2.1. Cabe recalcar que durante la agitación mecánica y ultrasónica se evitó que la temperatura de la disolución llegara a valores cercanos a  $50^\circ\text{C}$ , y así evitar la evaporación prematura de solventes, para lo cual, se introdujo el vaso de precipitados en un baño con hielo tal y como se muestra en la Fig. 2.1



*Fig. 2.1. Dispositivo experimental en la síntesis del recubrimiento Sol-Gel.*

### II.1.II. Síntesis del SOL 2

Para obtener el Sol 2 a partir de GPTMS, se mezcló este último con alcohol 2-propanol. La disolución se agitó magnéticamente durante 60 minutos a temperatura ambiente, añadiendo el catalizador (agua acidificada con  $\text{HNO}_3$  hasta un pH cercano a 0.5) al comienzo de la agitación. Durante la preparación de este Sol 2, se preparó simultáneamente el Sol 1.

### II.1.III. Síntesis del Sol-Gel Híbrido

Una vez pre-hidrolizados los dos soles se mezclaron lentamente entre sí para obtener el Sol-Gel híbrido. Para ello se añadió gota a gota mediante una pipeta de plástico; El sol generado a partir del TPOZ (Sol 1) se vertió sobre el generado del GPTMS (Sol 2). La mezcla se agitó mecánica y ultrasónicamente dejando envejecer a temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 3 a 5 días (Fig. 2.1). La Fig. 2.2 muestra las apariencias finales de varios sistemas Sol-Gel dopados con zirconio.

Tabla 2.1 Matriz experimental de distintos recubrimientos Sol-Gel dopados

NNomenclatura	Observaciones y métodos de obtención de Zirconia para dopar en Sol-Gel híbrido
Zr0	Sol-Gel híbrido sin dopar.
Zr5	Sol-Gel híbrido dopado con 5% en peso de Zirconia. Condición de todos los Sol-Gel
Calcinado	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumento gradual de temperatura a 400°C durante 4 h.
Calcinado II	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumento gradual de temperatura a 500°C durante 4 h.
Sigma	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida a partir de Zr-Itrio de Sigma Aldrich.
Vacio	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, en vacío aumentar gradualmente temperatura a 200°C durante 3h, posteriormente, calentamiento a 400°C sin vacío durante 2 h.
Vacio 2	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, en vacío aumentar gradualmente temperatura a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min.
Vacio 960	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida calcinando a 960°C durante 4 h los polvos de la muestra de vacío 2.
Vacio 1120	Dopado con 5% en peso de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumentar temperatura gradualmente a 950°C durante dos horas, mantener 1 h a 950 °C y aumentar temperatura a 1120°C y mantener 1 h.

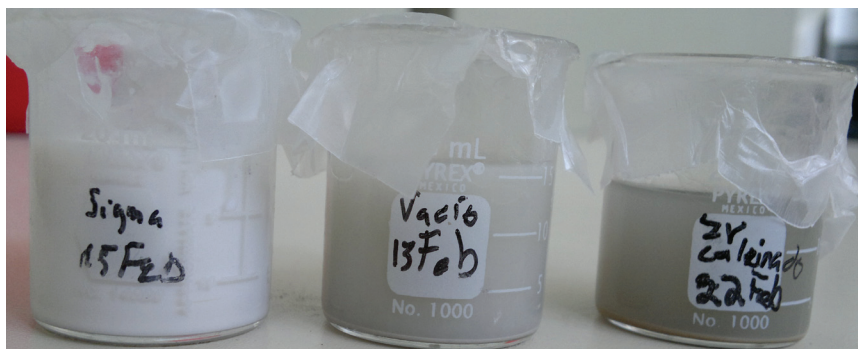


Fig. 2.2. Apariencia final del recubrimiento híbrido Sol-Gel dopado con 5 % en peso de Zirconia, Sigma (Zr-Itrio), Vacío y Calcinado en orden de izquierda a derecha

## II.II. Preparación de Placas AA2024-T3

Las placas de Aluminio 2024 T3 antes de ser recubiertas fueron:

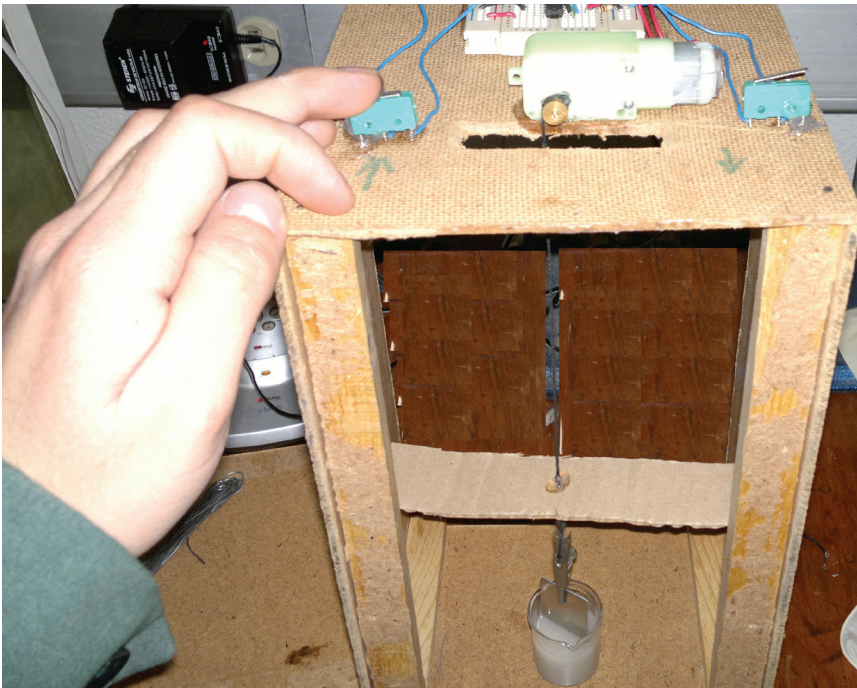
- Lijadas con grano 220 en presencia de flujo de agua (ambas caras de la probeta).
- Desengrasadas básicamente con agua y jabón.
- Limpiadas con agitación ultrasónica en una mezcla acetona y agua destilada (50/50) por 10 minutos.
- Secadas con aire caliente.



La composición química de este tipo de material se reporta en la tabla I.1

### II.III. Deposición del Sol-Gel

El método elegido para depositar las películas de recubrimiento sobre el sustrato es el de inmersión (Dip-Coating). Consiste en la inmersión y extracción a velocidad controlada de los sustratos de aluminio en la disolución de Sol-Gel. Tanto la velocidad de inmersión y extracción, como el período de tiempo de inmersión de la muestra en el Sol-Gel estuvieron controlados. En este caso la velocidad empleada fue 10cm/min con un tiempo de inmersión 90 segundos (Figura 2.3).



*Fig. 2.3. Dispositivo experimental de la técnica de deposición de recubrimiento Sol-Gel por inmersión "Dip-Coating"*

Una vez depositada la película de Sol-Gel sobre la placa de aluminio, se dejó aproximadamente 15 minutos de secado al aire libre para permitir una primera evaporación del disolvente del recubrimiento, posteriormente, se curaron en un horno eléctrico a 110°C durante 90 minutos (a esa temperatura es el límite máximo en que la aleación AA2024-T3 no sufre cambios microestructurales, y con ese tiempo la matriz reticula completamente) (Fig. 2.4).



Fig. 2.4. Secado de placas depositadas, a 110°C durante 90 min

## II.IV. Celda Electroquímica

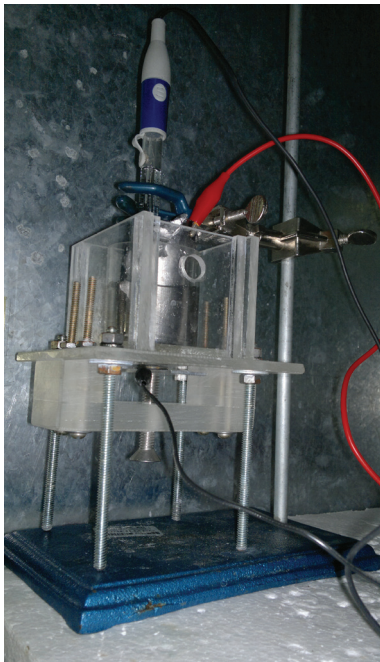


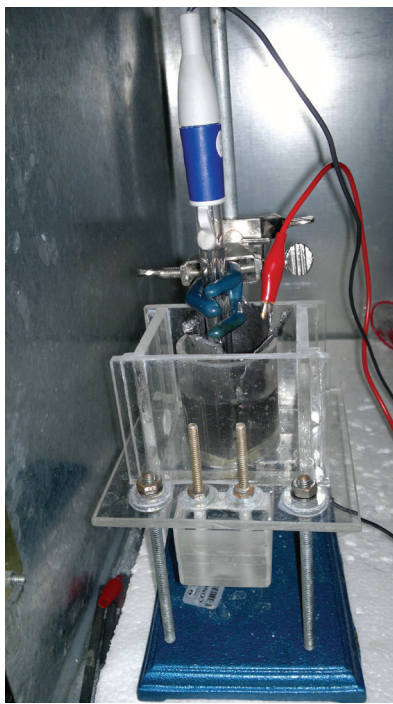
Fig. 2.5. Celda electroquímica para ensayos de impedancia electroquímica

En la parte inferior de la celda (Fig. 2.5) se encuentra la placa de aluminio –el electrodo de trabajo– el electrodo de referencia (calomel saturado) se encuentra de forma perpendicular al electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar es una membrana de grafito que rodea la parte circular de la celda, donde se encuentra el electrolito de la celda que fue NaCl 0.1 M.

## II.V. Caracterización Electroquímica

La evaluación electroquímica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica utilizando un potenciostato / galvanostato marca ACM Instruments modelo GILL AC. Los datos para realizar estas mediciones mediante el software ACM son: Frecuencia de Barrido de 10 kHz a 10 mHz, 10 puntos por década, una amplitud sinusoidal rms de 10 mV a potencial de circuito abierto (OCP). La disolución empleada fue cloruro de sodio (NaCl) 0.1 M a temperatura ambiente.

Las conexiones eléctricas fueron: la placa de aluminio como el electrodo de trabajo (WE), Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia y un membrana de grafito como electrodo auxiliar (CE) (Fig. 2.6).



**Figura 2.6.** Celda Electroquímica empleada para las evaluaciones del recubrimiento híbrido Sol-Gel

## II.VI. Caracterización Estructural, técnicas y equipos utilizados

### II.VI.I. Espectroscopia de Infrarrojos

El equipo utilizado (Fig. 2.7) para realizar las mediciones de Espectroscopia de Infrarrojos fue un espectrómetro Perkin-Elmer Paragon 500 FTIR-ATR en un intervalo de longitud de onda de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , (parámetros usados para la caracterización de materiales, pues permite realizar estudios de tipo estructural) equipado con un vidrio de SeZn con un Vac Round de 16 y Barrido también de 16.

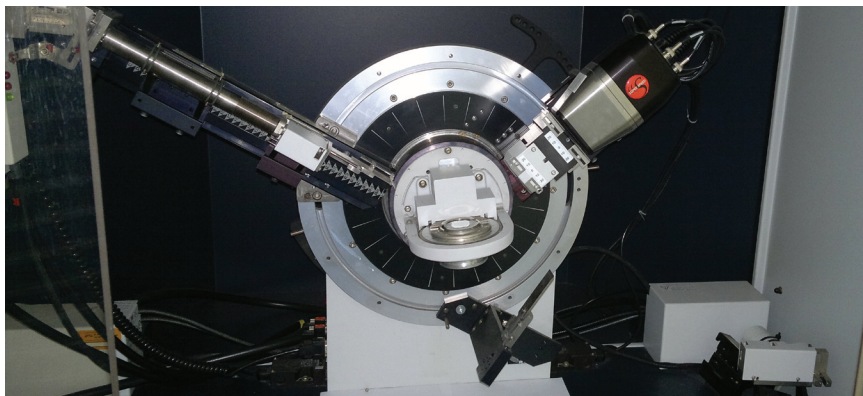


*Figura 2.7. Equipo de Infrarrojos del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM*

### II.VI.II. Difracción de rayos X

El equipo utilizado (Fig. 2.8) fue un Difractómetro por método de polvos Brucker D8 Advance con los siguientes parámetros estandarizados:

- $\text{CuK}_\alpha = 1.5406\text{ \AA}$
- Intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\Theta$ .
- Tamaño de paso  $0.025^\circ$ .
- Tiempo de paso  $0.6\text{ s}$
- Voltaje de operación  $30\text{ kV}$  a  $40\text{ mA}$ .



**Figura 2.8.** Equipo de Difracción de Rayos-X del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

### II.VI.III. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El equipo utilizado (Fig. 2.9) fue un DSC 2010 de TA Instruments TA Instruments Model 2010 (Instruments, New Castle, DE, USA) con atmósfera de nitrógeno a un flujo de 80 ml/min, calibrado con Indio en un intervalo de temperatura de 20° hasta 350°C (parámetros límite del equipo) con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 2.9.** Equipo de calorimetría diferencial de barrido del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

### II.VI.IV. Microscopia Electrónica de Barrido

El equipo utilizado (Fig. 2.10) fue un DSC JEOL JSM-5900LV con un sistema acoplado de energía por dispersión de rayos X (EDAX) con un voltaje de acelera-

ción de 20 keV con ángulos de incidencia de 45°, vista de imágenes con *electrones secundarios*. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada, llegando a obtener un límite de detección de 1  $\mu\text{m}$ .

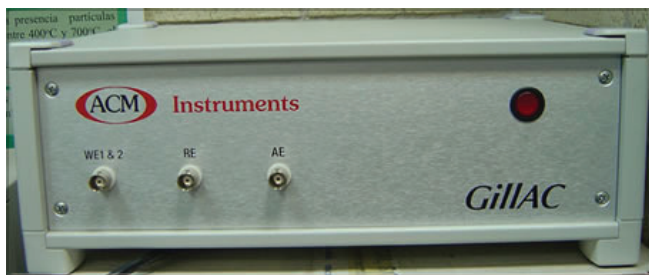


**Figura 2.10.** Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM

#### II.VI.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

El equipo utilizado (Fig. 2.11) fue un potenciostato / galvanostato GILLAC de ACM Instruments, con los siguientes parámetros:

- Frecuencia de Barrido de 10 kHz a 10 mHz (rango característico para conocer propiedades resistivas y capacitivas del material)
- 10 puntos por década
- Amplitud sinusoidal rms de 10 mV (para mantener el bajo campo de la técnica) y mantener así la linealidad de la técnica) a potencial de circuito abierto (OCP)



**Figura 2.11.** Equipo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM), Facultad de Ingeniería, UNAM

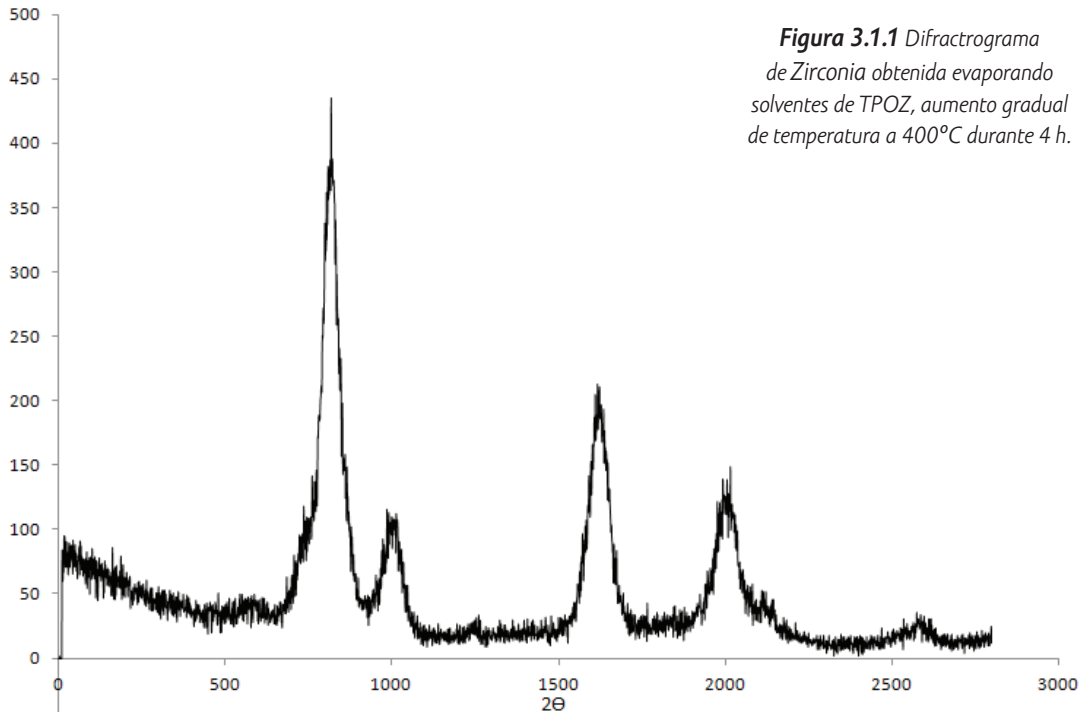
# III. Resultados

## III.1. Difracción de rayos X: Difractómetro de polvos

Con esta técnica se pretende identificar la estructura obtenida de la zirconia, para saber los beneficios o desventajas que presenten las estructuras cristalinas obtenidas.

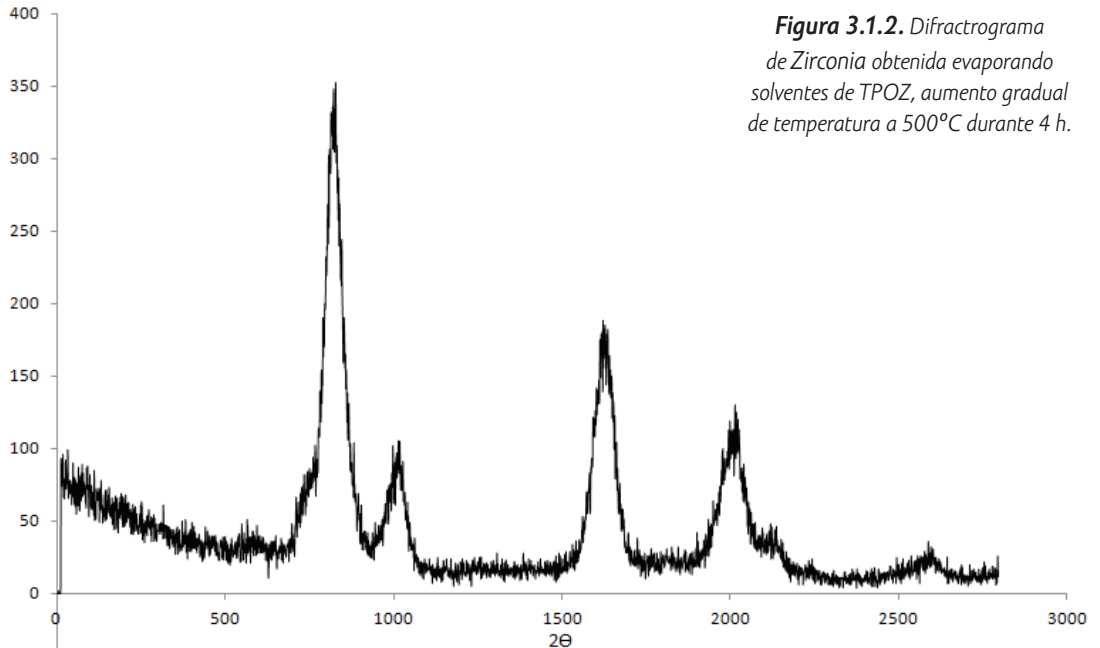
A continuación, se presentan los resultados que se realizaron con la técnica de difracción de rayos X con muestras secas (polvos) producto de la calcinación del tetra-propóxido de zirconio (TPOZ) a 400°C durante 4 horas de tratamiento (Fig. 3.1.1), a 500°C durante 4 horas (Fig. 3.1.2), a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguido a 400°C durante 2 horas sin vacío (Fig. 3.1.3), a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min (Fig. 3.1.4), calcinando a 960°C durante 4 h los polvos de la muestra Vacío 2 (Fig. 3.1.5), a 950°C durante 2 horas, seguido de 1 h a 950 °C y posteriormente a 1120°C durante 1 h (Fig. 3.1.6).

## Calcinado



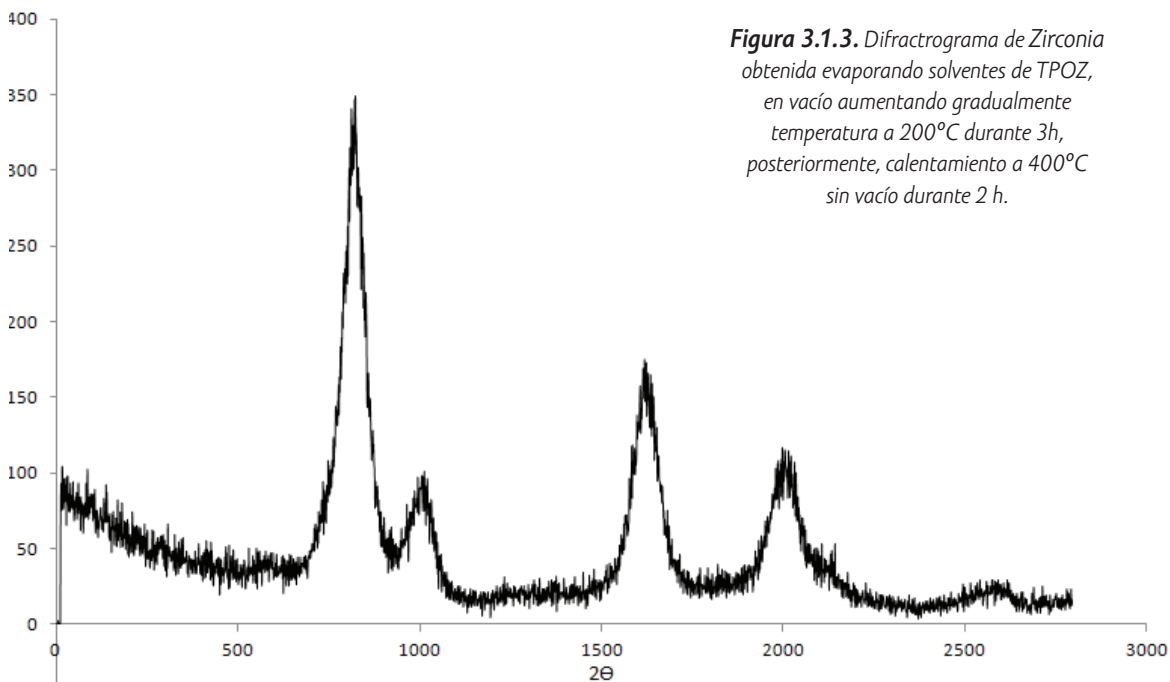
[46] III. Resultados

## Calcinado II



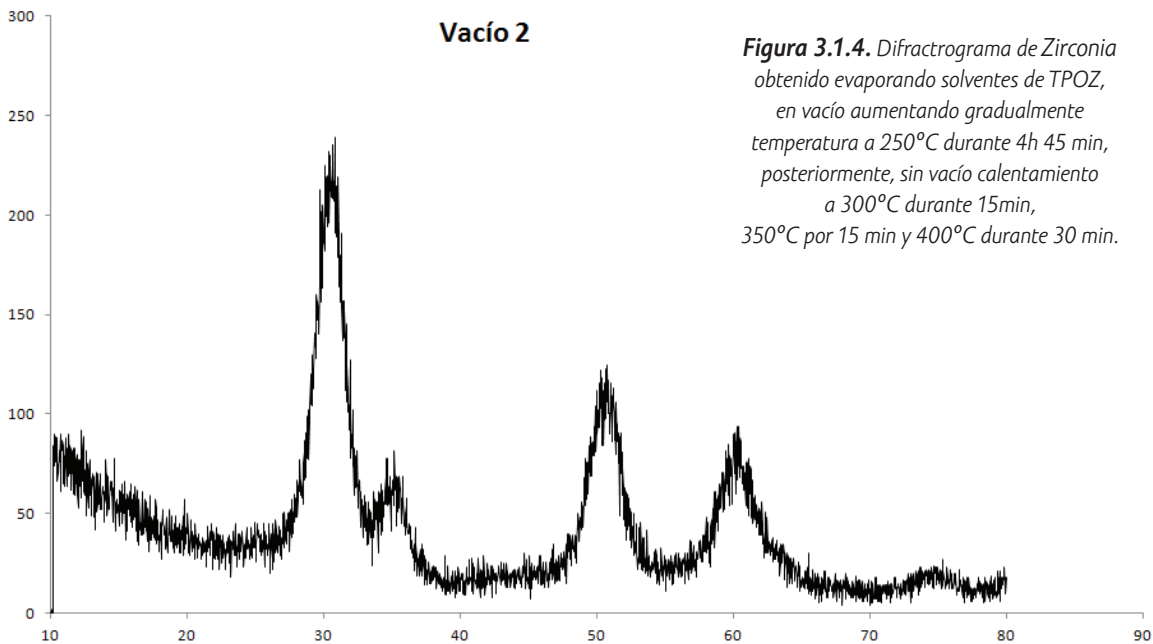


## Vacío



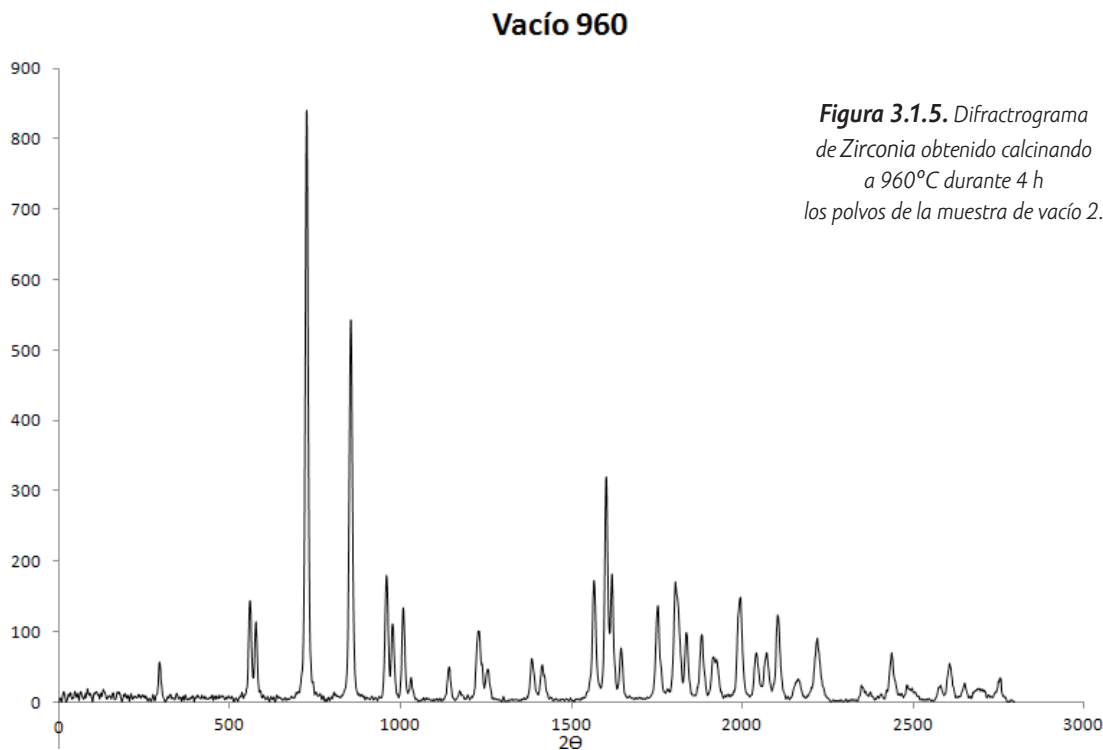
**Figura 3.1.3.** Difractograma de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, en vacío aumentando gradualmente temperatura a 200°C durante 3h, posteriormente, calentamiento a 400°C sin vacío durante 2 h.

## Vacío 2

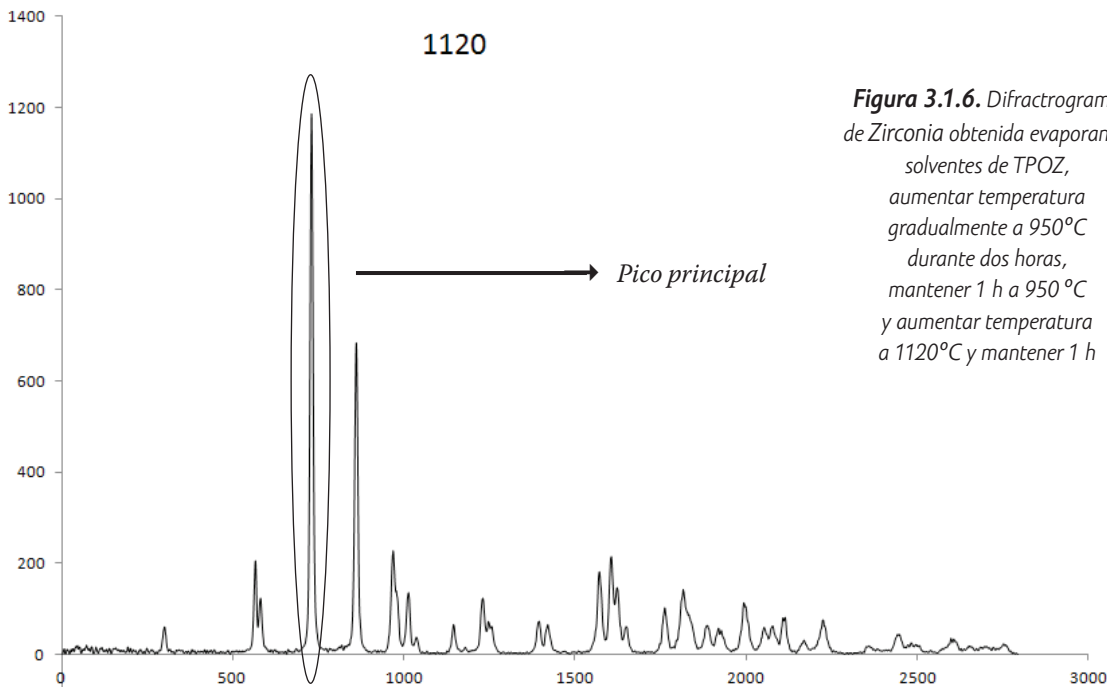


**Figura 3.1.4.** Difractograma de Zirconia obtenido evaporando solventes de TPOZ, en vacío aumentando gradualmente temperatura a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min.

Las figuras 3.1.1 a la 3.1.4 presentan los mismos picos en todos los difractogramas. Las pequeñas variaciones encontradas, (longitud de los picos) están asociadas al tamaño de partícula de cada condición. Con estos resultados se demuestra que los diferentes tratamientos térmicos empleados en secar la muestra de TPOZ no cambian ni modifican la estructura cristalina, por lo que el resultado es el mismo. Es decir, que cualquier ruta térmica a  $400^{\circ}$  ó  $500^{\circ}\text{C}$  genera el mismo producto. Buscando en la literatura el tipo de estructura resultante, se encuentra que el patrón de estos difractogramas corresponde al de la zirconia cúbica como única fase cristalina mayoritaria de acuerdo a la identificación realizada por la ficha técnica JCPDS 30-1468. Seguramente debido a la baja temperatura de secado, el material resultante correspondería a cristales grandes ( $\mu\text{m}$ ) por no lograrse la completa deshidratación del compuesto que se logra a temperaturas mayores de  $900^{\circ}\text{C}$  en la que también se promueve el cambio alotrópico característico de los compuestos de zirconia.<sup>17</sup>



**Figura 3.1.5.** Difractograma de Zirconia obtenido calcinando a  $960^{\circ}\text{C}$  durante 4 h los polvos de la muestra de vacío 2.



**Figura 3.1.6.** Difractograma de Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumentar temperatura gradualmente a 950°C durante dos horas, mantener 1 h a 950°C y aumentar temperatura a 1120°C y mantener 1 h

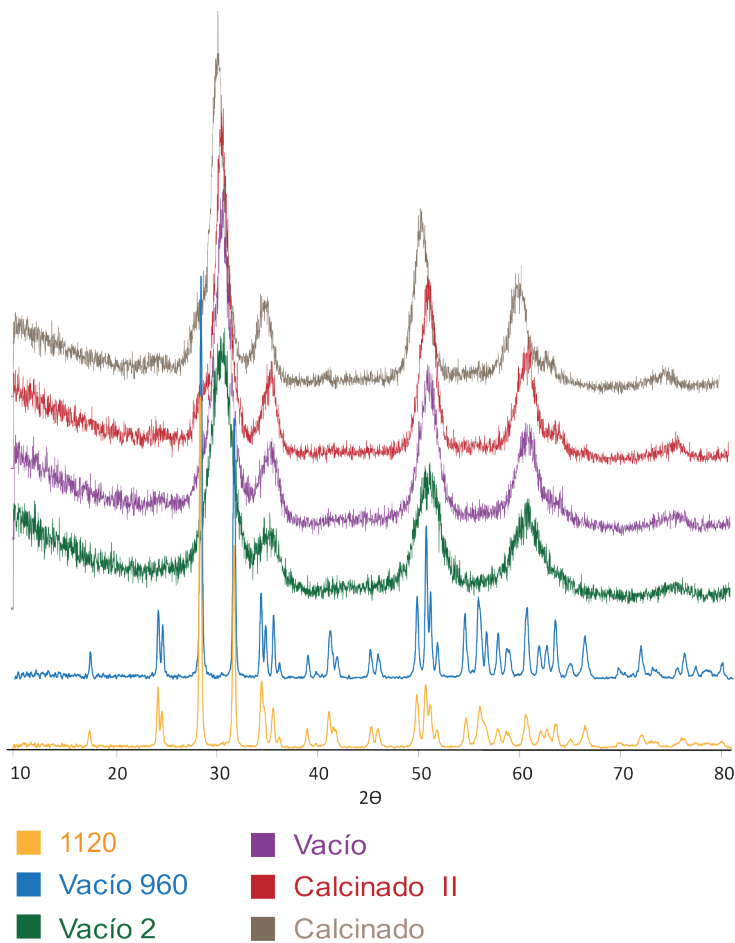
En las Figuras 3.1.5 y 3.1.6 se presentan los resultados del TPOZ calcinado a temperaturas superiores de 900°C. Los resultados obtenidos difieren de lo presentado con anterioridad, como se aprecia mejor en la comparativa presentada por las Figura 3.1.7 y 3.1.8. Tal y como se acaba de describir con anterioridad, la zirconia sufrió un cambio importante en su estructura cristalina formando la fase monoclinica llamada badeleyita, de acuerdo al patrón característico de la norma ASTM 37-1484. En estas temperaturas (>900°C) se aprecia claramente que el ancho de los picos del difractograma es mucho más pequeño que los obtenidos por las figuras 3.1.1 a 3.1.4. Como se ha comentado, el ancho de los picos está asociado al grado de cristalinidad de la estructura resultante. El tamaño de partícula promedio puede determinarse mediante la ecuación de Scherrer como se muestra a continuación:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \Theta} \quad (III.1)$$

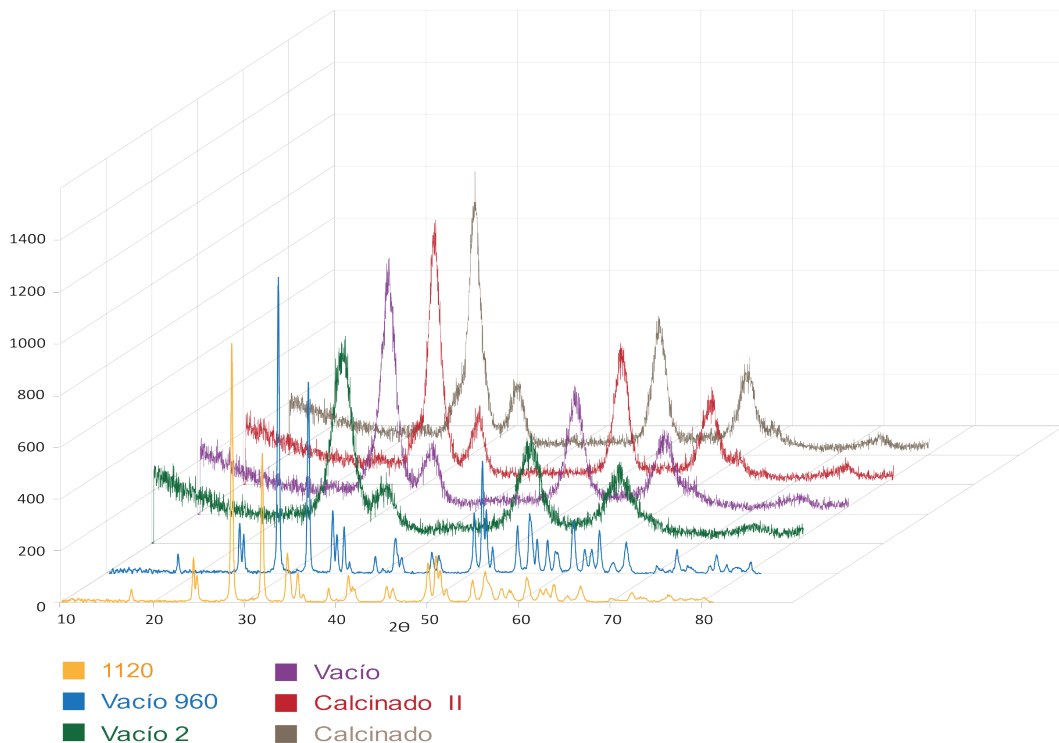
Donde  $D_{hkl}$  es la distancia interplanar del perfil (h k l),  $\lambda$  es la onda de longitud incidente de los rayos-X (Cu K $\alpha$ , 1.5406 Å),  $\beta_{hkl}$  es el ancho total del pico principal (fwhm) del plano (h k l) y  $\Theta$  es el ángulo de Bragg. La distancia interplanar de la partícula promedio es aproximadamente de 0.7142 Å, lo que corresponde a un tamaño de partícula extremadamente pequeño. Con este tamaño de partícula se esperaría que la distribución obtenida dentro del recubrimiento Sol-Gel fuera to-

talmente homogénea, esperando que el efecto protector frente a los fenómenos de corrosión fuera mejor por generar un efecto barrera (bloqueo) a las especies agresivas (Cl) del medio.

Cabe mencionar que un difractograma presenta muchos picos secundarios respecto al principal los cuales forman parte de la identificación de la estructura cristalina.



**Figura 3.1.7** Comparación de difractogramas de Zirconia de las figuras 3.1 a 3.6.

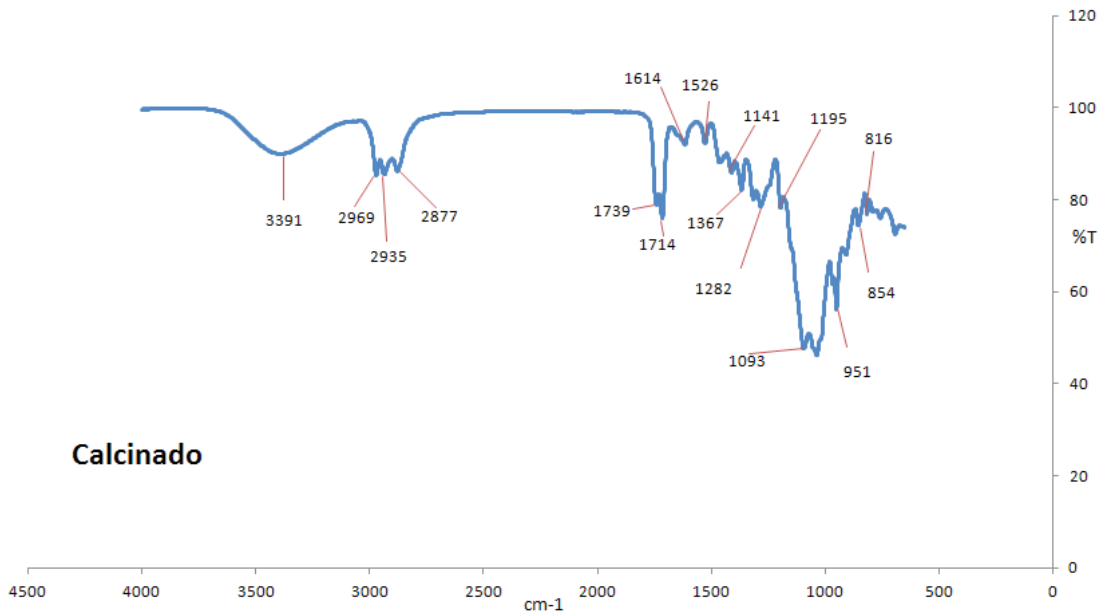


**Figura 3.1.8** Comparación de difractogramas de Zirconia de las figuras 3.1 a 3.6 en perspectiva.

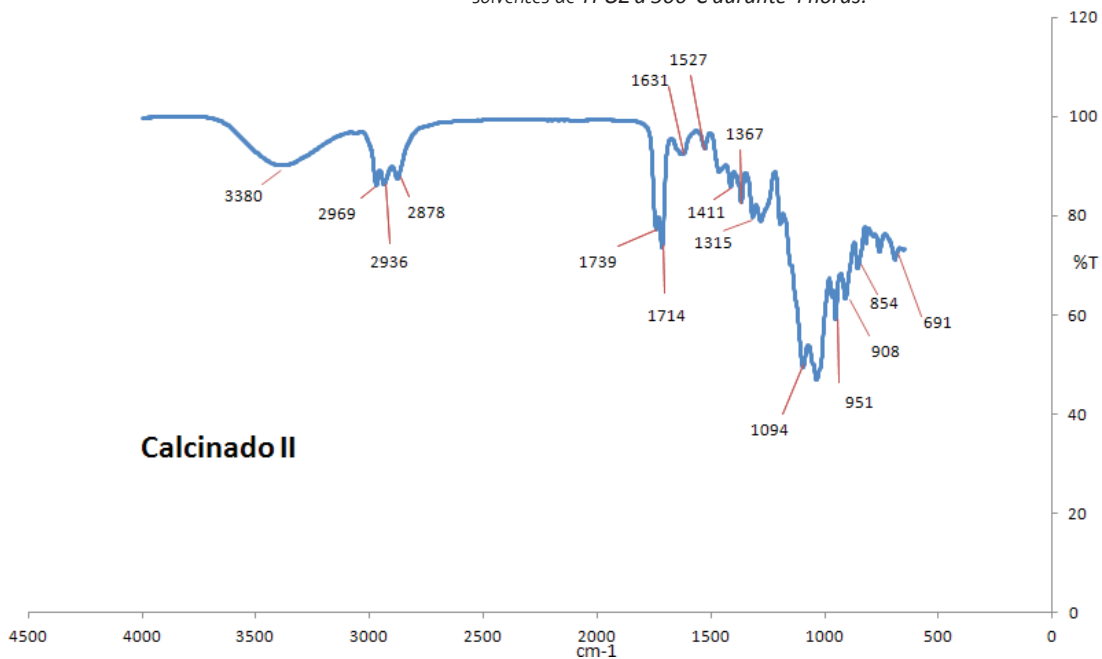
### III.II. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

A continuación se presentan los resultados de espectroscopía infrarroja FTIR- IR de los diferentes productos Sol-Gel dopados con TPOZ, para comprobar la magnitud en el cambio de la estructura de los diferentes grupos formados en el cristalito.

Resultados del Sol-Gel secado a temperatura ambiente y a distintos dopajes con muestras secas (polvos) producto de la calcinación del tetra-propóxido de zirconio (TPOZ) a 400°C durante 4 horas de tratamiento (Fig. 3.2.1), a 500°C durante 4 horas (Fig. 3.2.2), a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguido a 400°C durante 2 horas sin vacío (Fig. 3.2.3), a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min (Fig. 3.2.4), calcinando a 960°C durante 4 h los polvos de la muestra Vacío 2 (Fig. 3.2.5), a 950°C durante 2 horas, seguido de 1 h a 950 °C y posteriormente a 1120°C durante 1 h (Fig. 3.2.6) y dopado con Zr-Itrio proporcionado por Sigma Aldrich (Fig. 3.2.7).

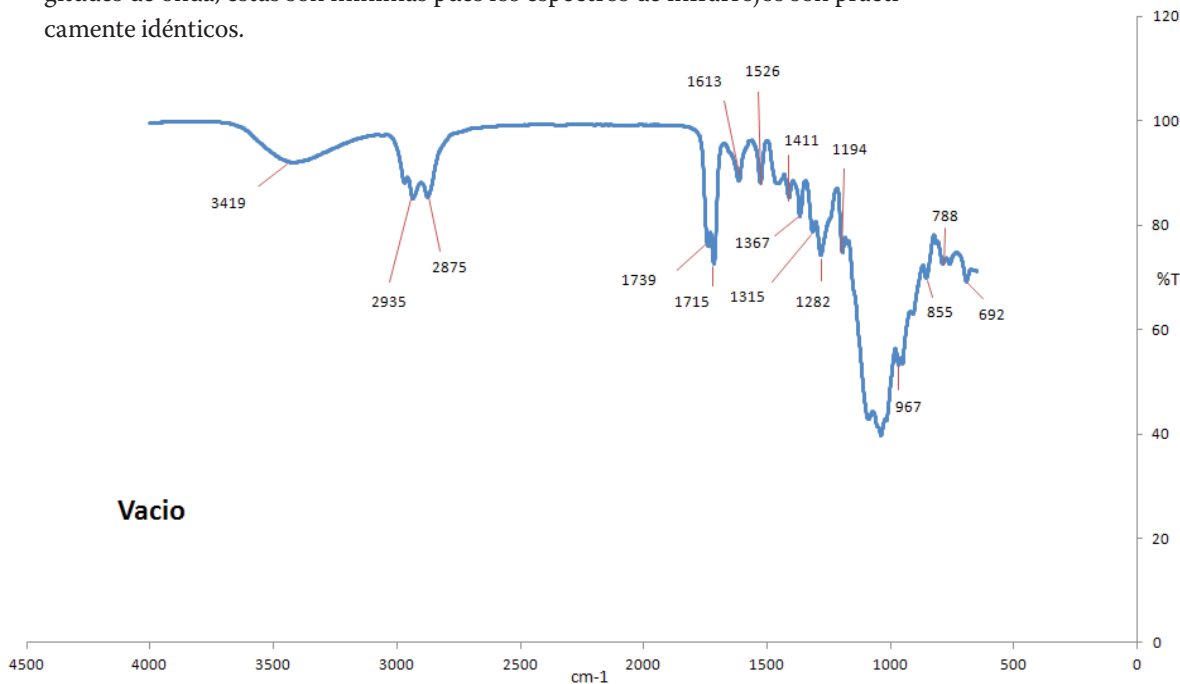


*Figura 3.2.2. Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 500°C durante 4 horas.*



*Figura 3.2.1. Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 400°C durante 4 horas.*

Los espectros de cada Sol-Gel presentan pequeñas variaciones en algunas longitudes de onda, éstas son mínimas pues los espectros de infrarrojos son prácticamente idénticos.



**Figura 3.2.3.** Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguido a 400°C durante 2 horas sin vacío.

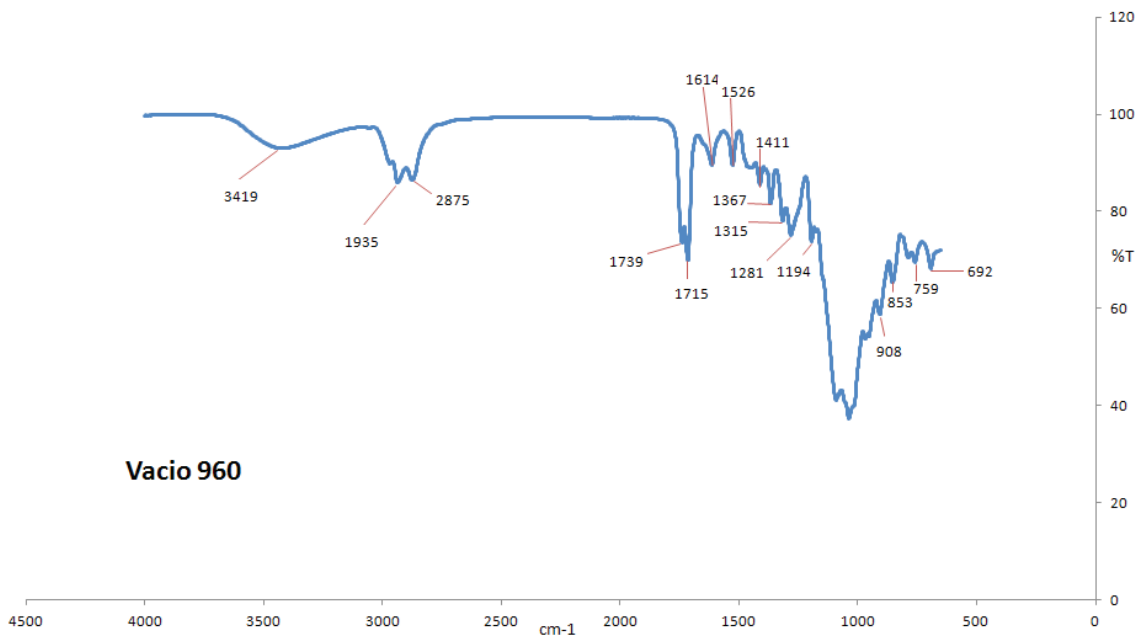
Las longitudes de onda de 3419 a 3380 son asignadas a la tensión de grupos OH, los cuales se deben principalmente a la presencia de agua adsorbida, agua estructural o bien alcoholes residuales.

Las longitudes de onda de 2969 a 2875 son asignadas a los grupos CH, atribuidos generalmente a los disolventes residuales.<sup>18</sup>

Las longitudes de onda de 1739 a 1714 son asignadas a la flexión de grupos OH y las longitudes de 1612 a 1631 a la deformación OH del agua.<sup>19</sup>



**Figura 3.2.4.** Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPO a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min.

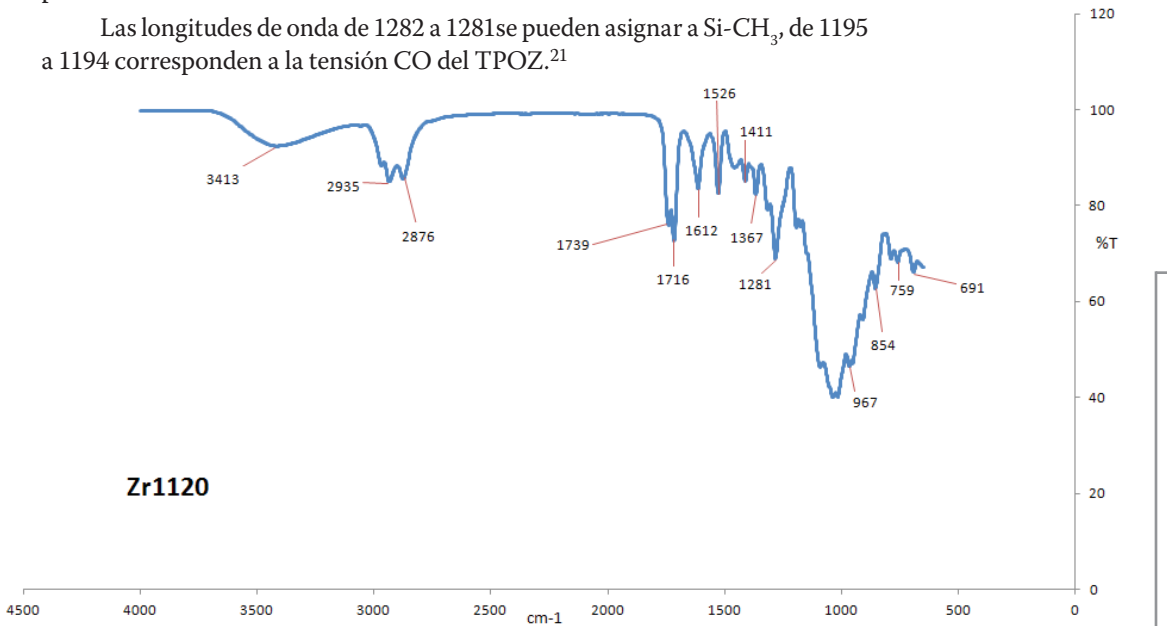


**Figura 3.2.5.** Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida calcinando a 960°C durante 4 horas los polvos de la muestra Vacío 2.

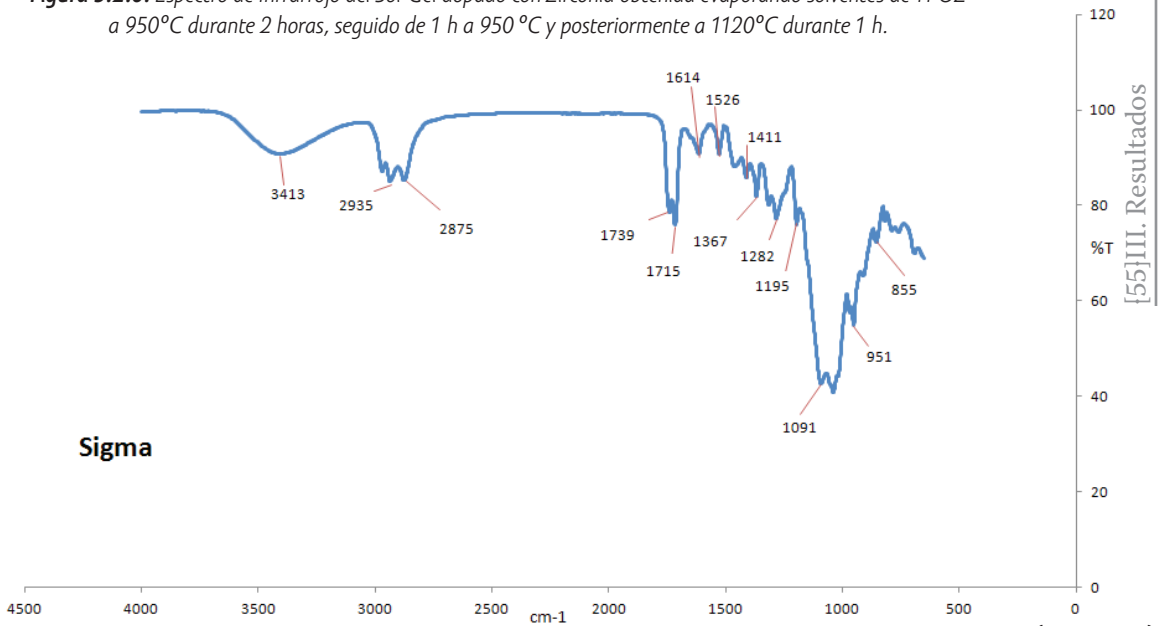


Las longitudes de onda de 1526 a 1411 se pueden asignar a señales de vibración de estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos acetato, respectivamente.<sup>20</sup>

Las longitudes de onda de 1282 a 1281se pueden asignar a Si-CH<sub>3</sub>, de 1195 a 1194 corresponden a la tensión CO del TPOZ.<sup>21</sup>



**Figura 3.2.6.** Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 950°C durante 2 horas, seguido de 1 h a 950 °C y posteriormente a 1120°C durante 1 h.



**Figura 3.2.7.** Espectro de Infrarrojo del Sol-Gel dopado con Zr-Itria proporcionado por Sigma Aldrich.

20 (Covelo, 2011)

21 (A. Fernandez, 1993)

Las longitudes de onda de 1091 a 1094 corresponden a una tensión asimétrica Si-O-Si y de 759 a 788 una tensión simétrica Si-O-Si y de 691 a 692 se asigna a Si-O<sup>22</sup>.

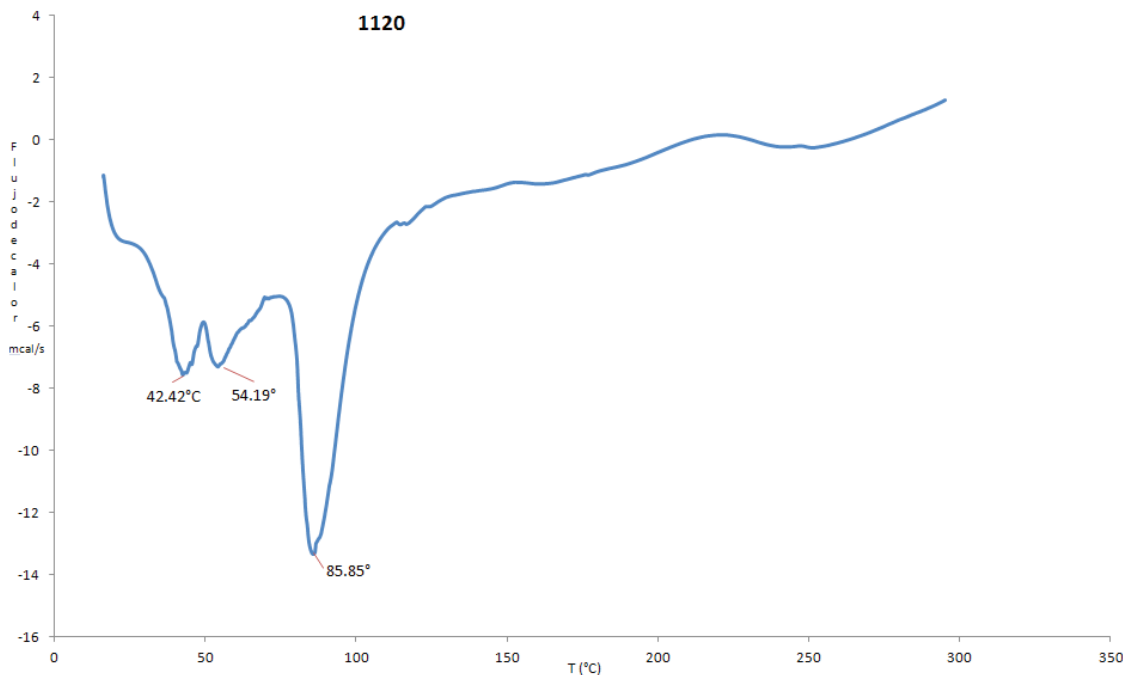
Las longitudes de onda de 1091 a 1094 y de 854 a 855 se pueden asignar a Si-O-Zr, lo que indica que la red siloxano está enlazada a grupos oxopoliméricos de Zirconio.

Con base en los resultados anteriores se puede resumir que los grupos orgánicos-inorgánicos de la estructura de los distintos recubrimientos Sol-Gel no se modifican con el tipo de TPOZ incorporado en la matriz, es decir, no afecta el tipo de secado-calcinado del TPOZ incorporado en el recubrimiento y por lo tanto no se altera la estructura química de la red polimérica. Este tipo de resultados ayudan a establecer que el tipo de reticulación en cada caso fue la misma, con lo que el efecto protector frente a la corrosión no dependerá directamente de los recubrimientos Sol-Gel (puesto que en todos los casos será la misma) sino del tamaño de partícula incorporado como ya se verá en la sección de difracción de rayos-X. De esta manera se podrán comparar directamente los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia en todos los casos.

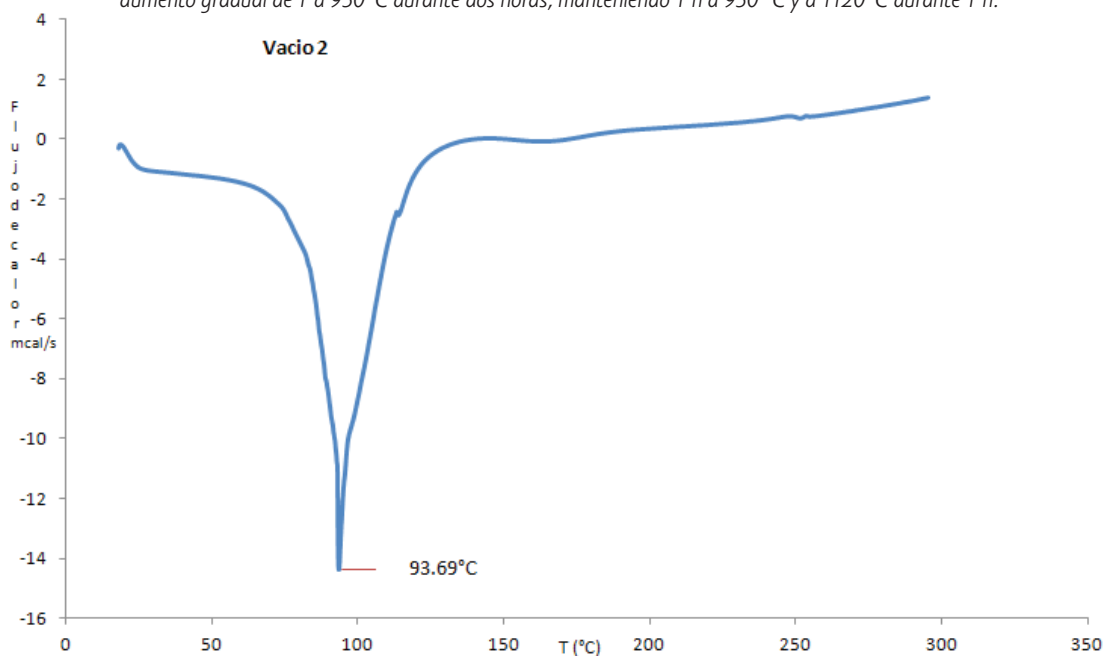
### III.III. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de calorimetría diferencial de barrido llamado comúnmente DSC por sus siglas en inglés. El objetivo de realizar estas determinaciones complementaría lo obtenido por la técnica de espectroscopia infrarroja, pero desde el punto de vista térmico.

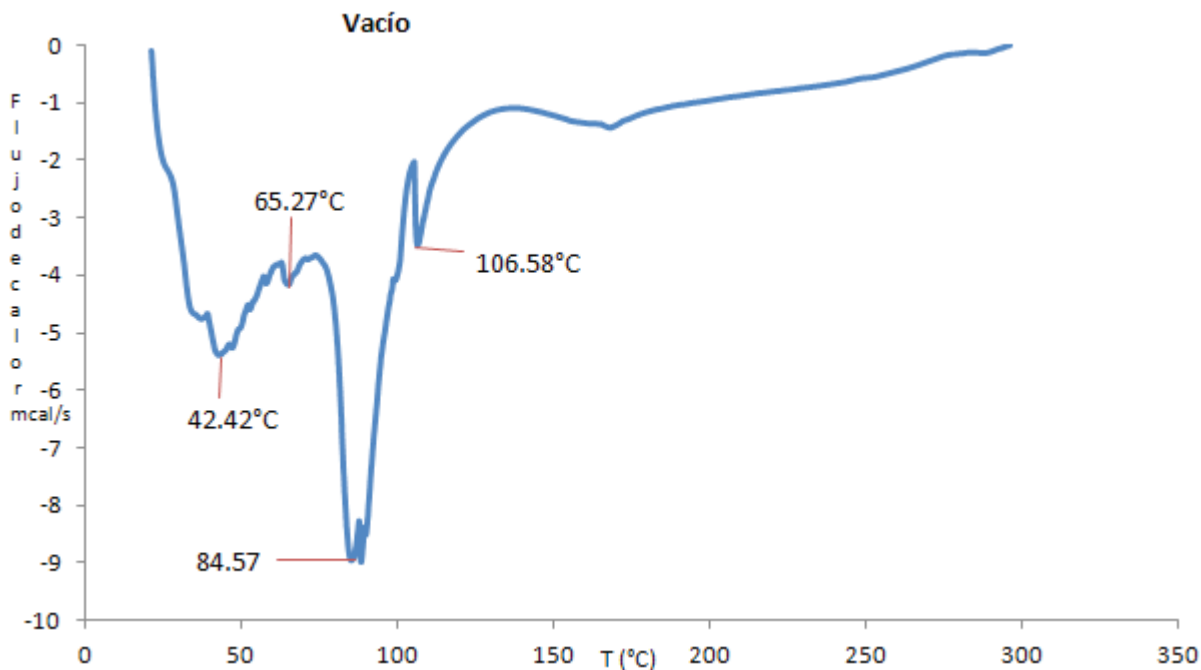
En IR se obtuvo que no hay modificación estructural en los recubrimientos Sol-Gel, por lo que el efecto dopante de las partículas de TPOZ en sus diferentes condiciones de secado-calcinado no modifica la reticulación. Sin embargo, no necesariamente el comportamiento térmico debe guardar la misma correlación que en IR, ya que el tamaño de los cristallitos incorporados en el Sol-Gel modifica la absorción o liberación de calor, por aumentar o disminuir el área superficial de la estructura cristalina.



**Figura 3.3.1.** Curva DSC del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumento gradual de T a 950°C durante dos horas, manteniendo 1 h a 950°C y a 1120°C durante 1 h.

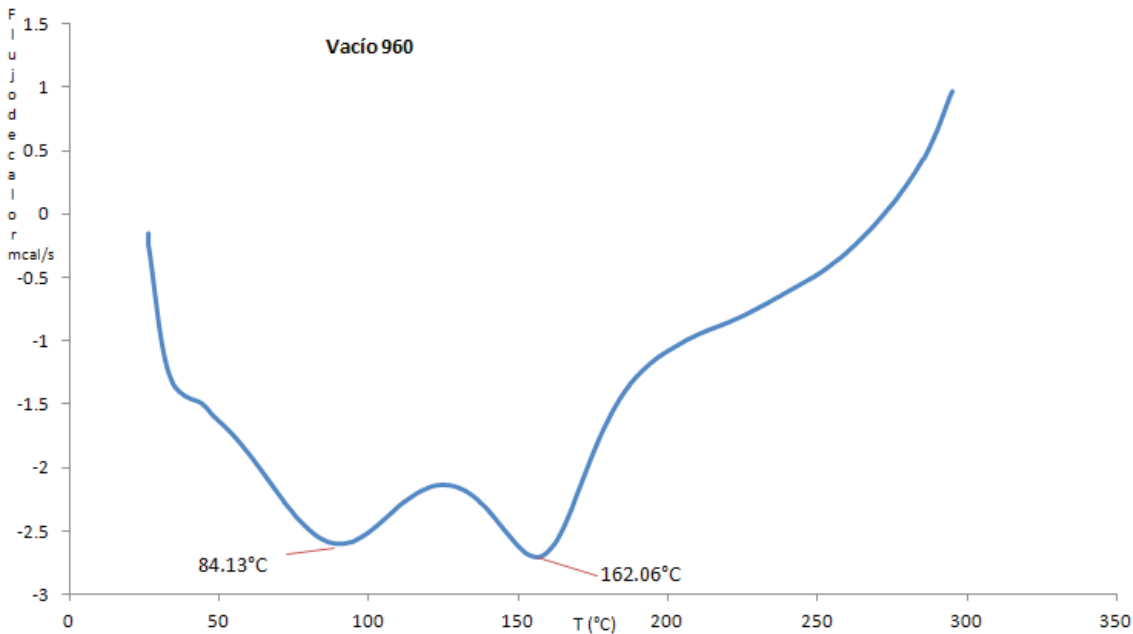


**Figura 3.3.2.** Curva DSC del Sol-Gel con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min.

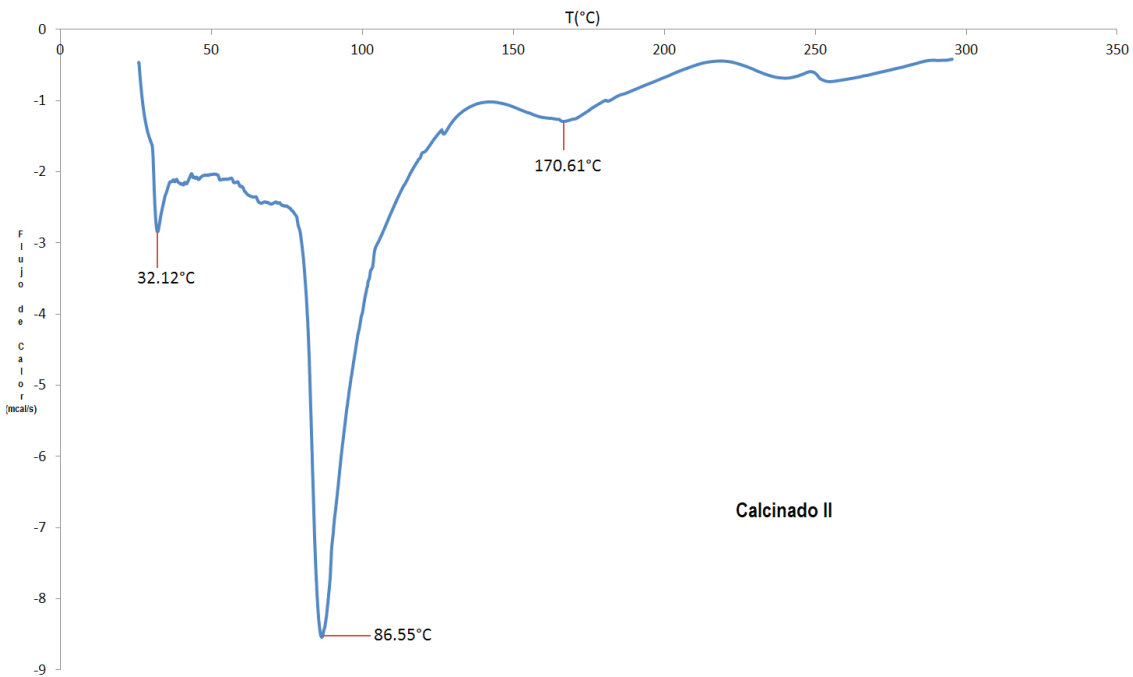


**Figura 3.3.3.** Curva DSC del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguido a 400°C durante 2 horas sin vacío.

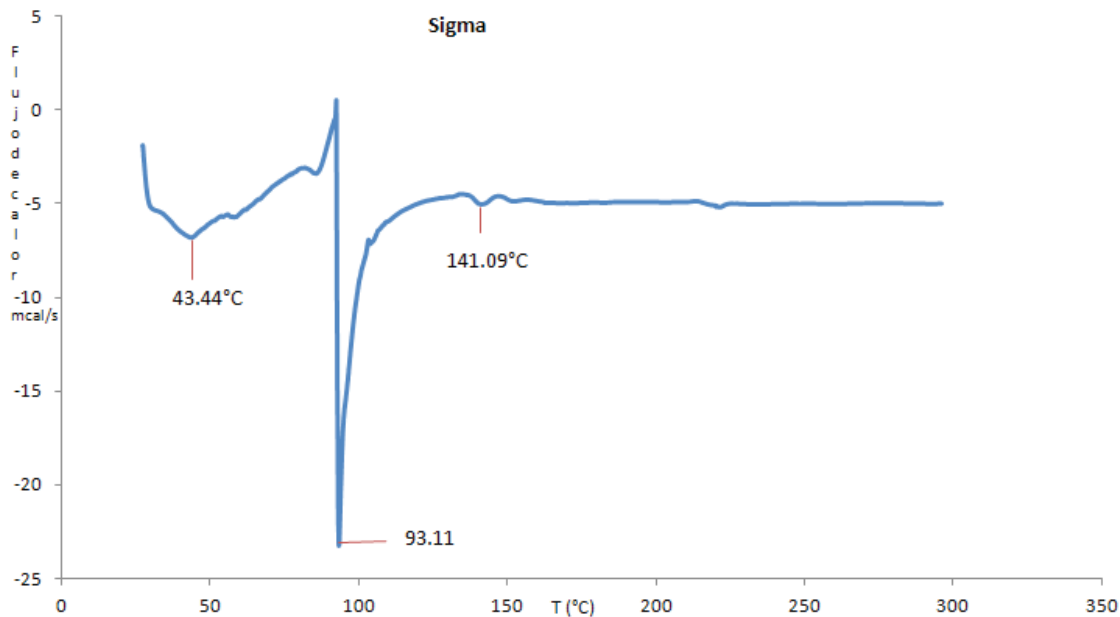
Como se puede apreciar de la Fig. 3.3.1 a la Fig. 3.3.6 se identifican diferentes picos endotérmicos aproximadamente hasta 100°C. La aparición de estos picos comúnmente se asocia a la evaporación del agua y compuestos volátiles del Sol-Gel. El hecho de que los sistemas como el de la Fig. 3.3.2 y la Fig. 3.3.4 presenten la atenuación de estos picos se debe a las condiciones de secado del TPOZ. En ambos casos se realizó el proceso de secado en vacío, lo que favoreció a que el compuesto de zirconia obtenido no se oxidara como probablemente ocurrió en los demás casos. Un compuesto oxidado presenta más procesos térmicos porque la descomposición parcial y paulatina de los radicales del óxido se desarrolla a diferentes temperaturas, en cambio una estructura ausente de tantos cambios fisicoquímicos suele desarrollar procesos puntuales, como los presentados en los casos anteriores. Estos resultados, comparados con los obtenidos por IR y por R-X presentan consistencia entre sí, ya que la Fig. 3.3.4 al presentar un área bajo la curva mucho mayor que todos los casos anteriores, indica un reacomodo atómico importante que permite almacenar más energía térmica, atribuido a los cristalitas dentro del recubrimiento más que al Sol-Gel mismo. Por lo anterior, el tamaño de la estructura cristalina identificado en R-X repercute directamente en el comportamiento térmico de los recubrimientos dopados.



**Figura 3.3.4.** Curva DSC del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida calcinando a 960°C durante 4 horas los polvos de la muestra Vacío 2.



**Figura 3.3.5.** Curva DSC del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 500°C durante 4 horas



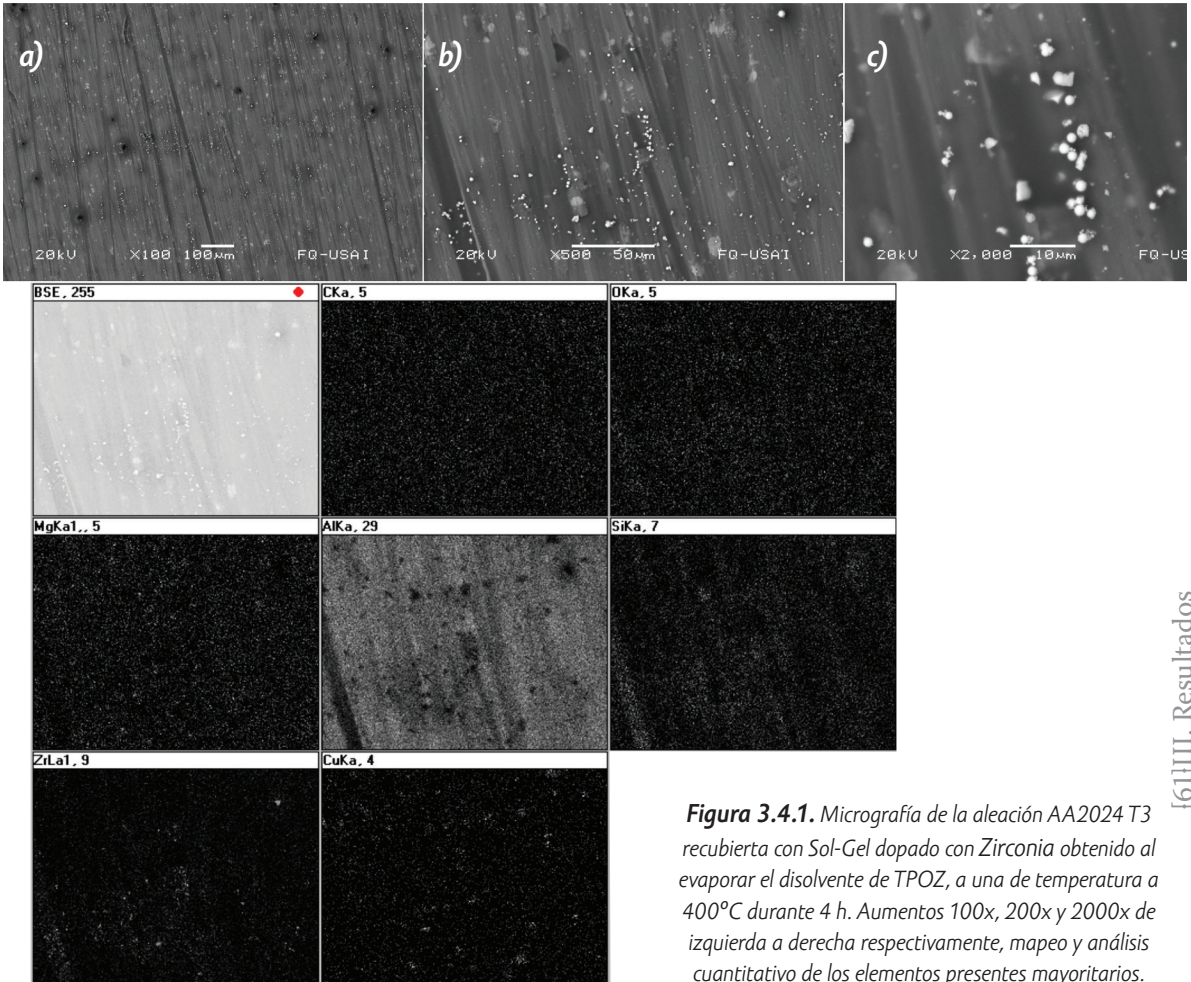
**Figura 3.3.6.** Curva DSC del Sol-Gel dopado con Zr-Itrio proporcionado por Sigma Aldrich.

Los picos endotérmicos presentados a temperaturas mayores de 100°C suelen comúnmente estar asociados a descomposición y/o recristalización de las cadenas o grupos orgánicos de la matriz polimérica. Los grupos más característicos son los epóxicos, provenientes del GLYMO del Sol-Gel híbrido. La Fig. 3.3.6 muestra la curva del DSC para un sistema de Zirconio–Itrio adquirido directamente de Sigma–Aldrich. Este producto se probó con la intención de comprobar si el efecto adicional del Itrio proporcionaba características térmicas diferentes a la del puro TPOZ calcinado. Como se observa en esta figura, se presentan dos picos endotérmicos antes de 100 °C y uno adicional aproximadamente alrededor de 141 °C; lo que representa que el compuesto formado por el Itrio es estable a las temperaturas de reticulación de este tipo de recubrimientos (110°C). Con estos resultados (Fig. 3.3.6) se podría pensar que precisamente la temperatura de reticulación del Sol-Gel dopado con este compuesto, podría favorecerse (disminución) debido a la alta energía de absorción que presenta alrededor de los 100°C.

Con base en los resultados obtenidos, se concluye que la historia térmica de secado-calcinado del TPOZ incorporado en la matriz del Sol-Gel híbrido TPOZ-GLYMO afecta directamente el desempeño térmico de los recubrimientos, con lo que al tener partículas más pequeñas se favorece un sistema más estable a la temperatura, ya que el recubrimiento dopado no presenta transformaciones de fase a bajas temperaturas. Por lo anterior, es más favorable un proceso de calcinación del TPOZ en vacío para lograr una reticulación más estable.

### III.IV. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se hicieron estudios mediante microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios de la capa de Sol-Gel sobre el aluminio AA2024-T3 en sus distintas formulaciones, con el objetivo de caracterizar superficialmente el recubrimiento sobre la aleación de aluminio. En la Fig. 3.4.1 se presentan resultados del TPOZ secado a 400°C.

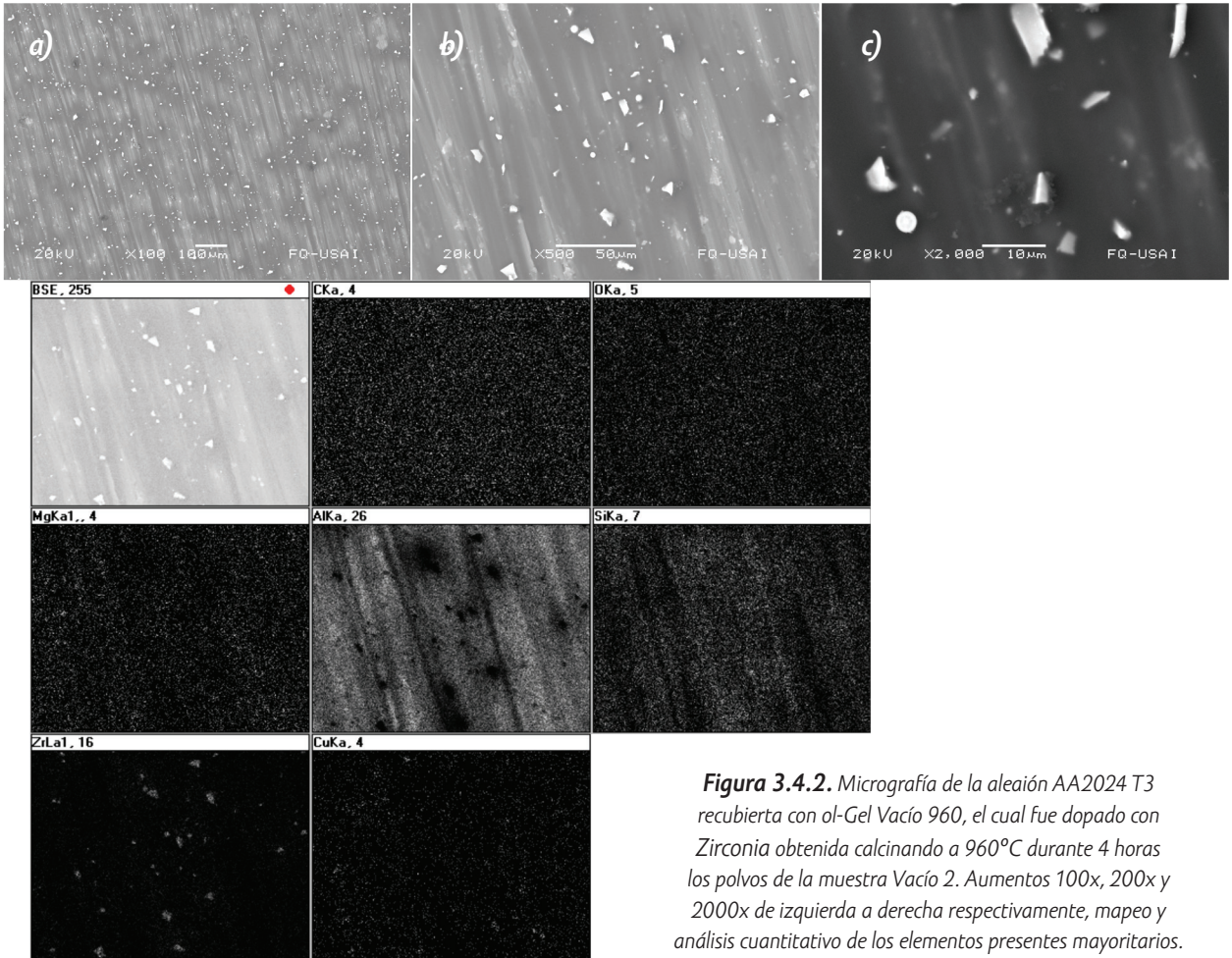


**Figura 3.4.1.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel dopado con Zirconia obtenido al evaporar el disolvente de TPOZ, a una de temperatura a 400°C durante 4 h. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente, mapeo y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios.

Puede verse que la distribución del zirconio en el Sol-Gel es muy homogénea en toda la superficie del recubrimiento. A 2000x (Fig. 3.4.1 c) se observan cristales de Zirconia de tamaño considerable, como se esperaba desde los resultados de los difractogramas. Estos cristales no forman aglomerados como en el caso de las arcillas (hidrotalcita) publicadas en trabajos previos.<sup>23</sup> El mapeo químico ayuda

a identificar la distribución del Zr, Cu (intermetálicos de la aleación), Mg, O y Si –principalmente– provenientes del Sol-Gel como de la aleación base.

Por otro lado, la Fig. 3.4.2 muestra los resultados obtenidos del recubrimiento Sol-Gel dopado con zirconio calcinado a 960°C.



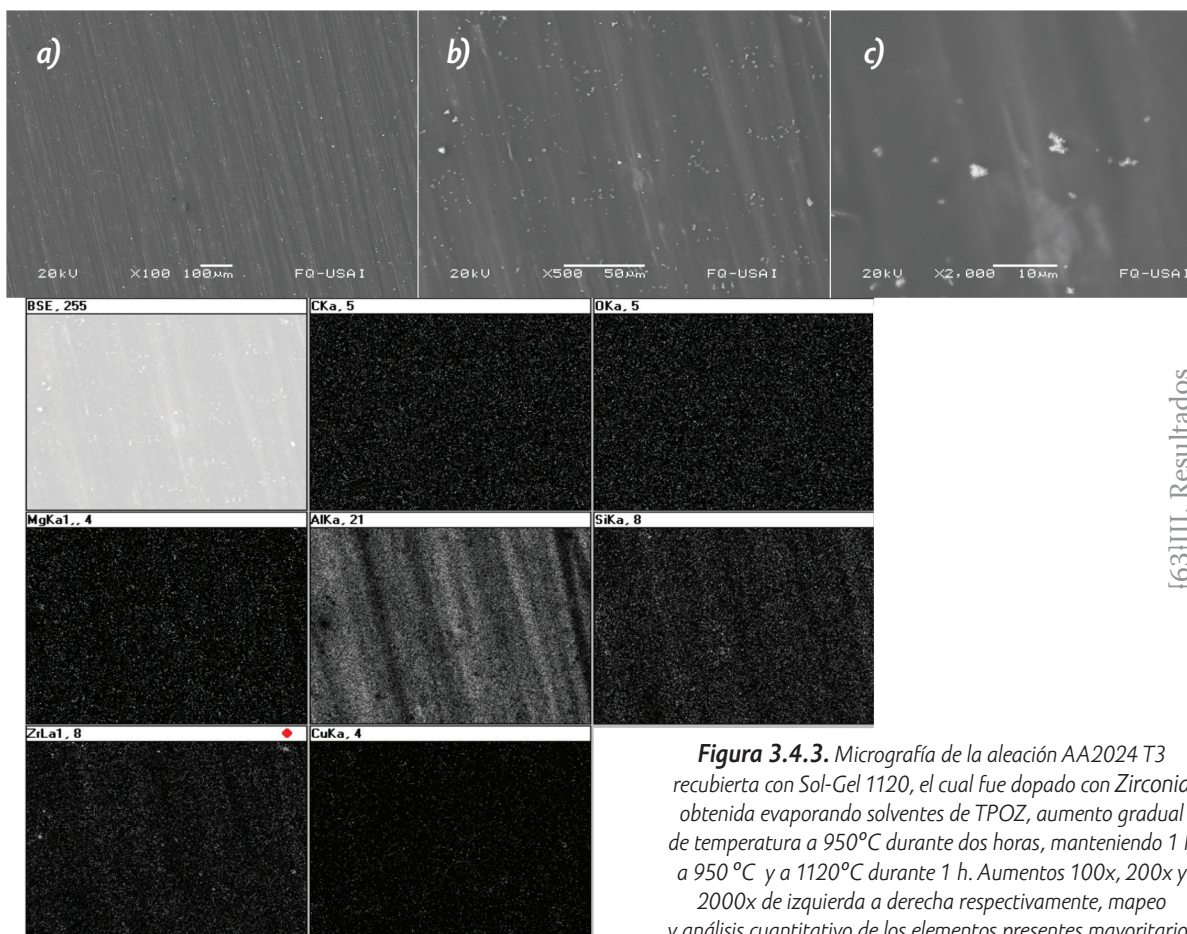
**Figura 3.4.2.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel Vacío 960, el cual fue dopado con Zirconio obtenida calcinando a 960°C durante 4 horas los polvos de la muestra Vacío 2. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente, mapeo y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios.

En estos resultados se observa más claramente la distribución homogénea de los cristales de zirconio dentro del Sol-Gel. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, se aprecian cristales de diferente tamaño desde una micra hasta 10µm, como se aprecia en la Fig. 3.4.2c. Esta diferencia en tamaños de la zirconia, deja entrever que la calcinación del TPOZ a esta temperatura (960°C) genera material en partículas de polvos finos (nm) hasta tamaños de varias micras de longitud, posiblemente debido al cambio estructural del compuesto, ya que se genera un polvo con



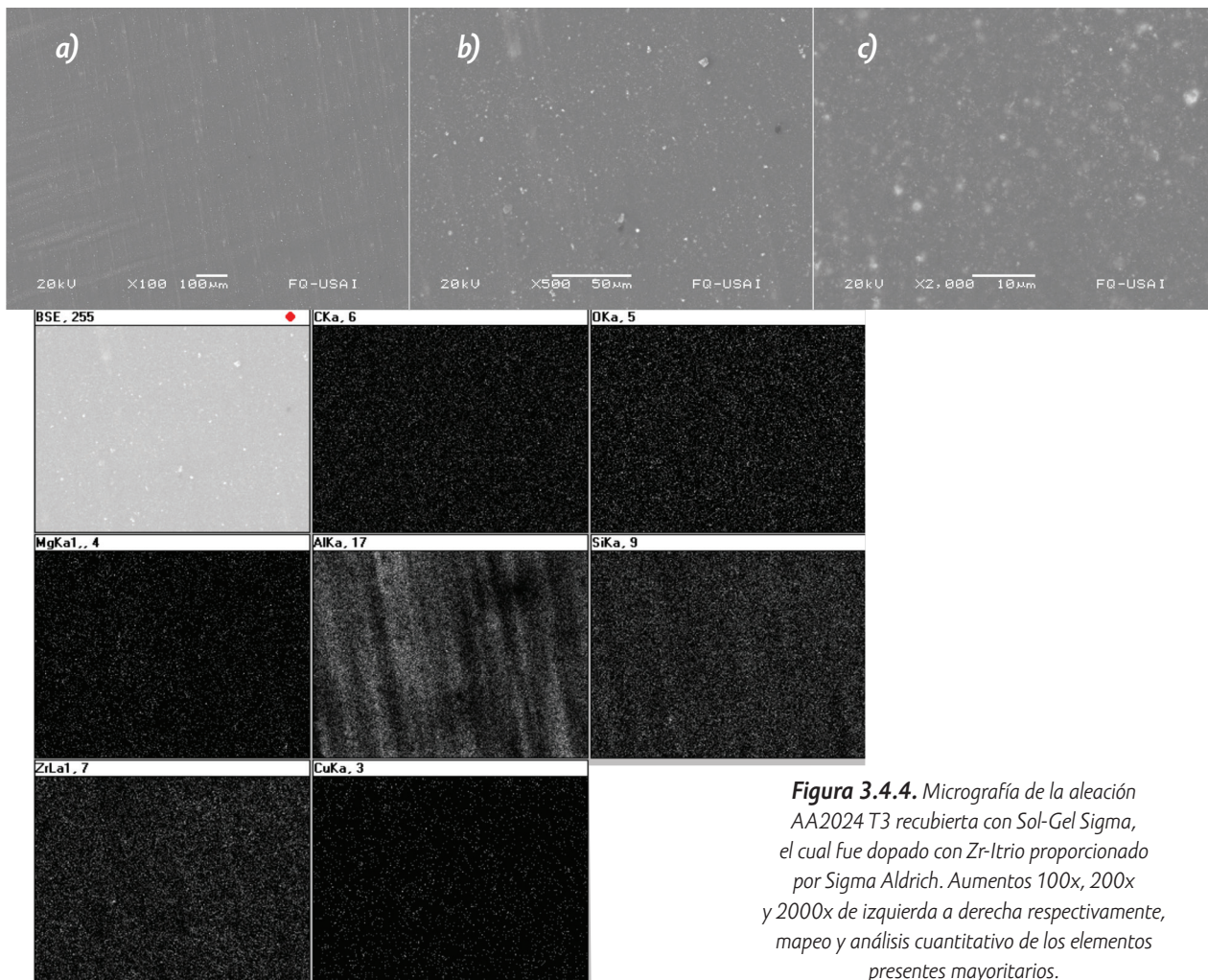
alto grado de fragilidad. Cabe recordar que la mezcla del TPOZ calcinado al Sol-Gel se realiza con el agitador ultrasónico lo que provoca un choque violento entre partículas que origina desprendimiento de material. Por ello se tienen diversos tamaños de partícula.

En la Fig. 3.4.3 se observa el mismo sistema pero con una calcinación del TPOZ hasta 1120°C. El efecto de desprendimiento de material en partículas más pequeñas (finas) se observa en estos resultados en cualquiera de las magnificaciones obtenidas. Se observa que la distribución es homogénea (mapeo químico) con algunos tamaños de partícula de no más de 2 o 3 micras de longitud. Estos resultados son consistentes con lo encontrado en los análisis realizados por difracción de rayos-X, en donde se analizó que el ancho de los picos del difractograma debería corresponder a tamaños de partícula muy pequeños, como lo muestran estos resultados.



**Figura 3.4.3.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel 1120, el cual fue dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ, aumento gradual de temperatura a 950°C durante dos horas, manteniendo 1 h a 950 °C y a 1120°C durante 1 h. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente, mapeo y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios

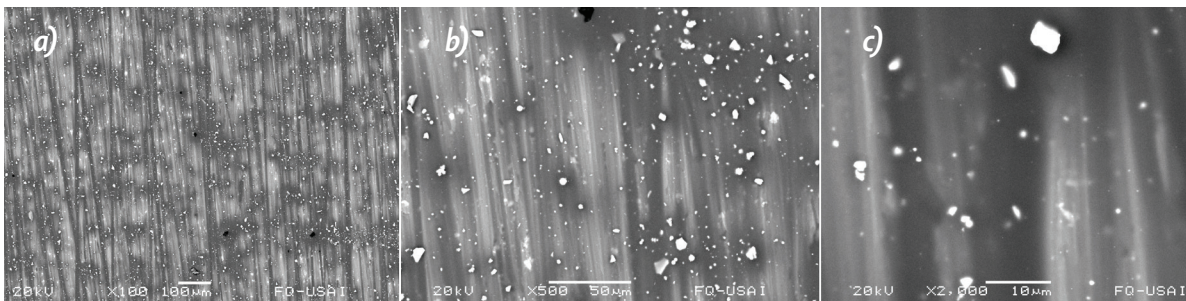
En el mapeo químico se aprecia que la distribución de la Zirconia es efectivamente total en toda la superficie del recubrimiento, con lo que se puede establecer una dispersión efectiva de la Zirconia. Se esperaría que esta condición reflejara una mayor protección de la corrosión por el efecto barrera que pueda proporcionar las partículas de Zirconia al recubrimiento.



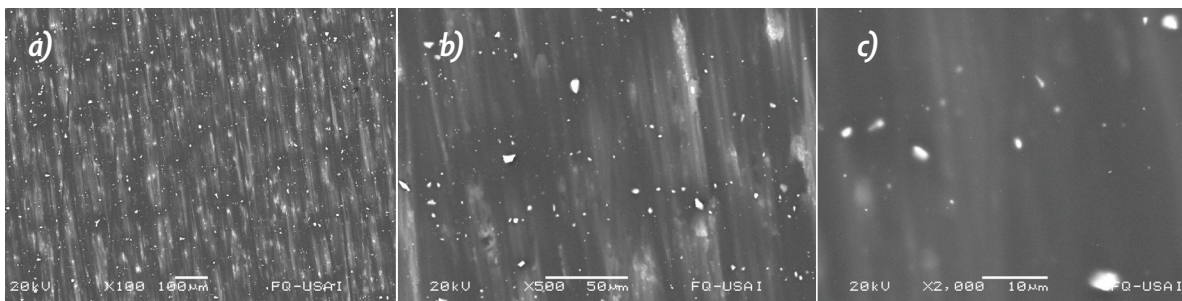
**Figura 3.4.4.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel Sigma, el cual fue dopado con Zr-Itorio proporcionado por Sigma Aldrich. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente, mapeo y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios.

Por otro lado, la Fig. 3.4.4 muestra el efecto resultante de haber incorporado Zr-Itorio al recubrimiento Sol-Gel, no como polvo calcinado, sino como precursor durante la síntesis del recubrimiento híbrido. En vez de adicionar la cantidad correspondiente de TPOZ, se añadió su equivalente con Zr-Yt. El resultado, tal y como se analizó con difracción de Rayos-X, no es tan bueno como el que se esperaba,

ya que los aglomerados formados, que se aprecian claramente en la Fig. 3.5.4c, son mucho más grandes que los formados en los casos anteriores. Adicionalmente, se aprecia que existe una distribución heterogénea de estos aglomerados sin contar con el diferente tamaño de partícula observado, con lo que seguramente repercutirá en las propiedades protectoras en NaCl.



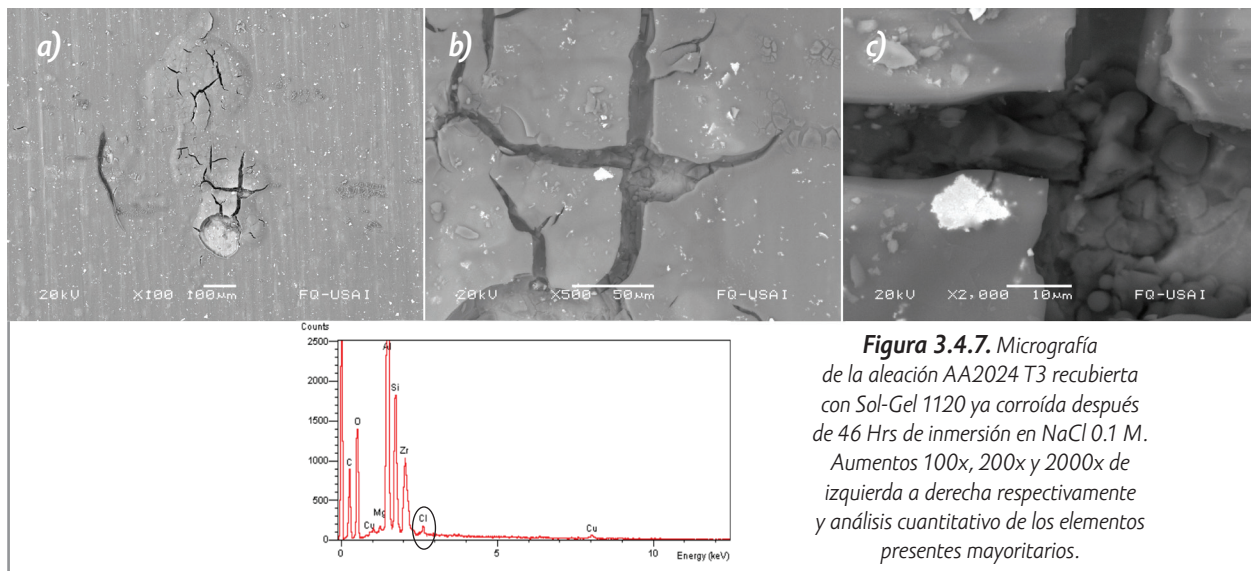
**Figura 3.4.5.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel Vacío, el cual fue dopado con Zr obtenida evaporando solventes de TPOZ, a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguido a 400°C durante 2 horas sin vacío. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente.



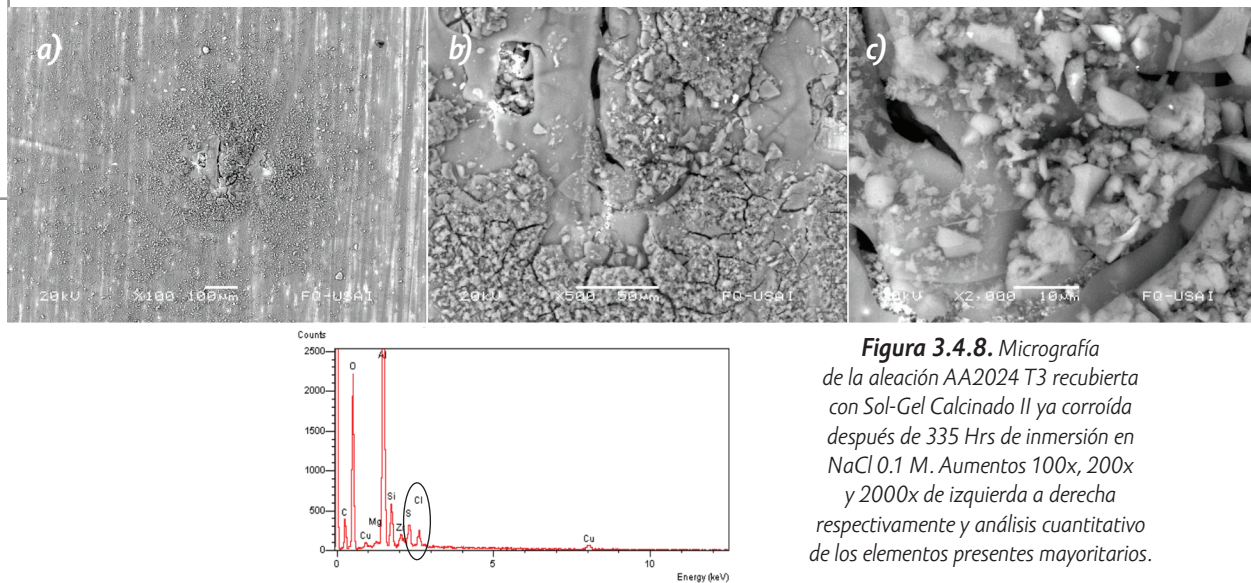
**Figura 3.4.6.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel Vacío 2, el cual fue dopado con Zr obtenida evaporando solventes de TPOZ, a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400°C durante 30 min. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente.

En las micrografías de las figuras 3.4.5 y 3.4.6 se refleja un estado completamente diferente a lo mostrado con anterioridad. En estos casos se observa la presencia de grandes cristales de zirconio distribuidos heterogéneamente en toda la superficie del Sol-Gel. Además, también se aprecia el efecto muy marcado de las líneas de lijado del sustrato, lo que genera que haya una mayor deposición del zirconio en los valles (surcos) del metal. Estas condiciones reflejan claramente que para obtener un tamaño de partícula controlado, el secado-calcinado del TPOZ no se ve favorecido a 400°C independientemente de la ruta térmica realizada.

En los siguientes resultados se muestran los productos de corrosión formados después de realizar los ensayos electroquímicos con espectroscopía de impedancia electroquímica en NaCl 0.1 M. El objetivo de esta observación al SEM, fue observar la morfología de los óxidos desarrollada en los defectos de los recubrimientos. Todas las observaciones anteriores no mostraron defectos visibles en los recubrimientos; sin embargo, con ello no se podría asegurar que todos ellos no tuviesen pequeños poros, el defecto más común desarrollado en recubrimientos.



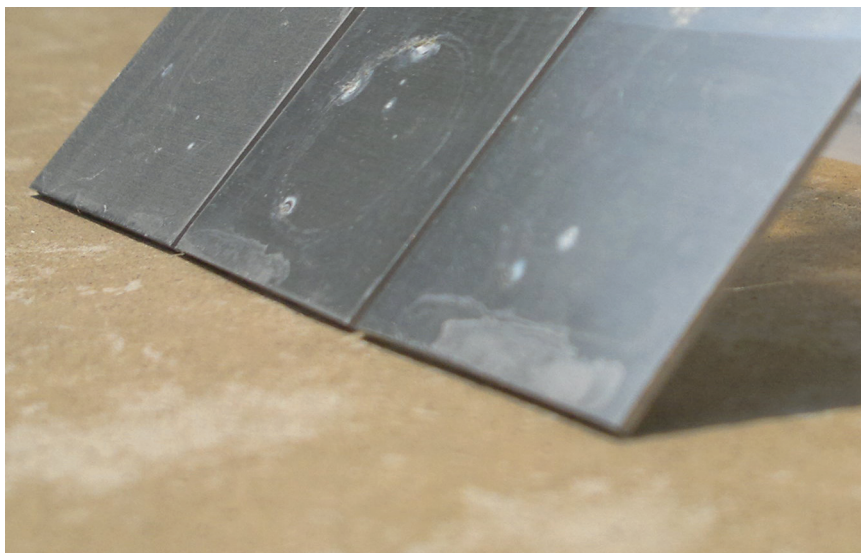
**Figura 3.4.7.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel 1120 ya corroída después de 46 Hrs de inmersión en NaCl 0.1 M. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios.



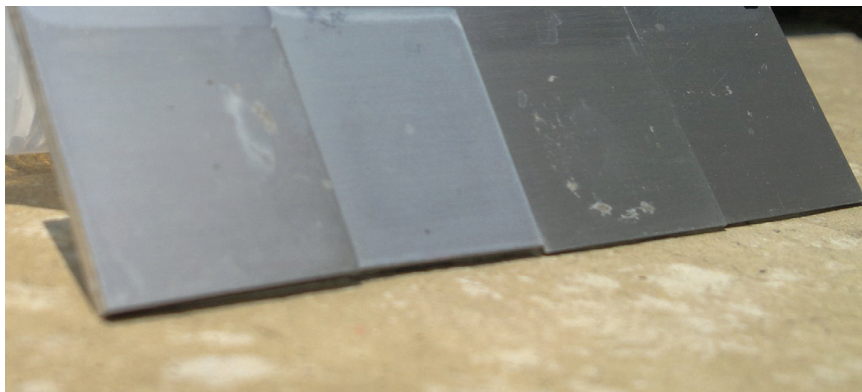
**Figura 3.4.8.** Micrografía de la aleación AA2024 T3 recubierta con Sol-Gel Calcinado II ya corroída después de 335 Hrs de inmersión en NaCl 0.1 M. Aumentos 100x, 200x y 2000x de izquierda a derecha respectivamente y análisis cuantitativo de los elementos presentes mayoritarios.

Las figuras 3.4.7 y 3.4.8 muestran el deterioro del recubrimiento. Los cloruros ya son perceptibles en el conteo de elementos presentes como se identifican por el análisis del EDAX (diagrama pequeño), los cuales pasan a través de los poros del recubrimiento y propician una picadura, lo que genera productos de corrosión. Como es esperado, éstos provienen directamente del aluminio por lo que se esperaría que fueran óxido de aluminio con cloruros. Cualquier óxido al ser voluminoso provoca un mayor deterioro del recubrimiento provocando agrietamiento y finalmente falla. En la figura 3.4.8 puede verse que en el conteo aparece el azufre, seguramente por contaminación externa al sistema. La morfología de los productos de corrosión indica un mayor deterioro en el segundo caso que en el primero, no sólo por la cantidad sino por la distribución y tamaño de los óxidos presentes. El primer caso muestra menor cantidad de óxidos localizados en una zona muy específica del recubrimiento y no en toda una región extendida como se aprecia en la Fig. 3.4.8, con lo que se comprueba que el efecto del tamaño de partícula modifica el proceso de corrosión siendo menos protectora un tamaño de varias micras de longitud.

A continuación, se muestra la apariencia general de algunas muestras recubiertas al término del ensayo electroquímico. En la Fig. 3.4.9 se observa que el deterioro macroscópico de las placas fue menor comparado con las obtenidas por la Fig. 3.4.10 que corresponden a condiciones de secado del TPOZ a temperaturas menores de 400°C.



**Figura 3.4.9.** Aspecto general de las probetas (mejores resultados en EIS) al final del ensayo (335 horas), Vacío, 1120 y Calcinado II respectivamente de izquierda a derecha.



**Figura 3.4.10.** Aspecto general de las probetas (peores resultados en EIS) al final del ensayo, Vació 960 (456 horas), Sigma (169 horas), Calcinado (171 horas), Vació 2 (122 horas) respectivamente de izquierda a derecha.



**Figura 3.4.11.** Aspecto general de las probetas al final del ensayo, ensayo Vació (335 horas), 1120 (335 horas), Calcinado II (335 horas), Vació 960 (456 horas), Sigma (169 horas), Calcinado (171 horas) y Vació 2 (122 horas) respectivamente de izquierda a derecha.

Este tipo de resultado es importante porque se puede comparar el desempeño global de todas las condiciones utilizadas en este trabajo de investigación. Algunas muestras (Fig. 3.4.11 b y Fig. 3.4.11 f) presentan un deterioro prematuro producto de la excesiva fuerza utilizada al momento de cerrar la celda, por ello se marca una especie de circunferencia en la superficie del recubrimiento.

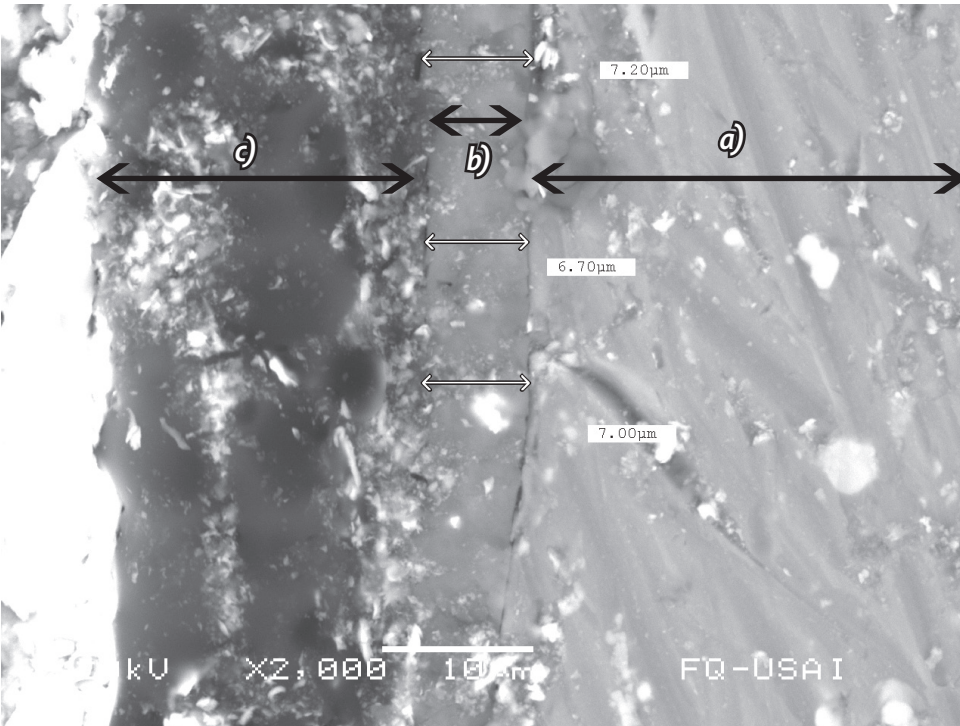
Finalmente, se presenta la determinación del espesor de los recubrimientos obtenidos en este trabajo. El hecho de preparar una muestra metalográfica, encapsulada en baquelita (Figura 3.4.12), para ser observada bajo el SEM resulta no sólo laboriosa sino complicada por el corte transversal que debe realizarse a la muestra. Después de muchos intentos realizados, se logró obtener una muestra exitosa que permitió hacer una determinación del espesor.



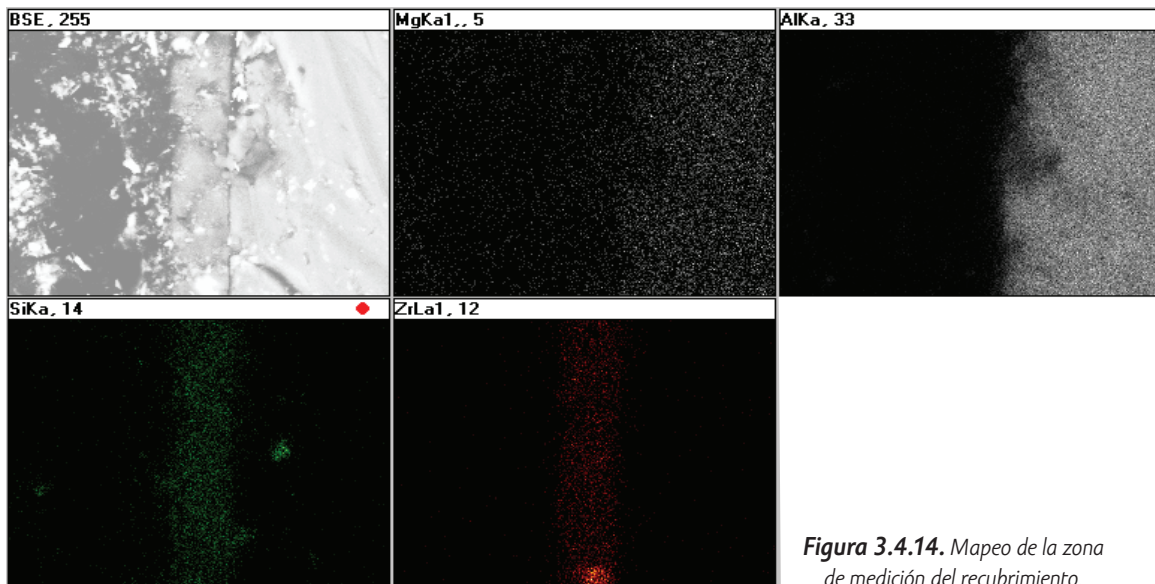
**Figura 3.4.12.** Muestra encapsulada en baquelita de AA2024-T3 recubierto con Sol-Gel dopado.

La Fig. 3.4.13 muestra la micrografía obtenida por SEM del recubrimiento Sol-Gel sin dopar. En ésta se aprecia y se diferencian las distintas zonas que son:

- a) el sustrato metálico
- b) el espesor del recubrimiento
- c) la baquelita



**Figura 3.4.13.** Medición del espesor del recubrimiento híbrido Sol-Gel.



**Figura 3.4.14.** Mapeo de la zona de medición del recubrimiento.

Los espesores medidos del recubrimiento variaron desde  $6.7 \mu\text{m}$  a  $7.2 \mu\text{m}$ , lo cual está dentro lo reportado en la literatura en casos similares a éste. Para diferenciar bien la zona del Sol-Gel, se realizó en conjunto un mapeo químico para revelar los elementos característicos del recubrimiento –como son el silicio y el zirconio– permitiendo con ello medir precisamente la capa del recubrimiento.

### III.V. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

A continuación se muestran los resultados de impedancia de todos los sistemas descritos con anterioridad así como sus comparaciones para demostrar o no el efecto protector frente a la corrosión.

La Fig. 3.5.1 muestra los resultados del sistema  $\text{ZrO}_2$ , que quiere decir, recubrimiento Sol-Gel sin dopar. Como en los diagramas anteriores, se observa la aparición de dos constantes de tiempo, una a alta ( $\approx 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  a  $10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) y otra a baja frecuencia ( $10^3$  a  $0.3 \text{ Hz}$ ). La primera está asociada a las propiedades dieléctricas del Sol-Gel mientras que la segunda a los procesos de transferencia de carga de la capa de óxido del aluminio. El comportamiento a 1 hora de inmersión, revela resistencias finales del orden de  $\approx 4 \times 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  (Fig. 3.5.1 B-Bode), misma que a 269 horas se mantienen. Aunque hay una mínima variante en la morfología del diagrama de EIS –sobre todo en Bode a altas frecuencias a 269 h– debido al proceso de degradación del recubrimiento, en sí los resultados son los mismos.



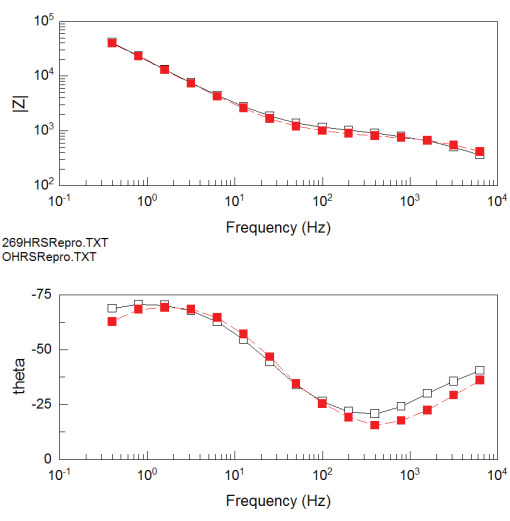
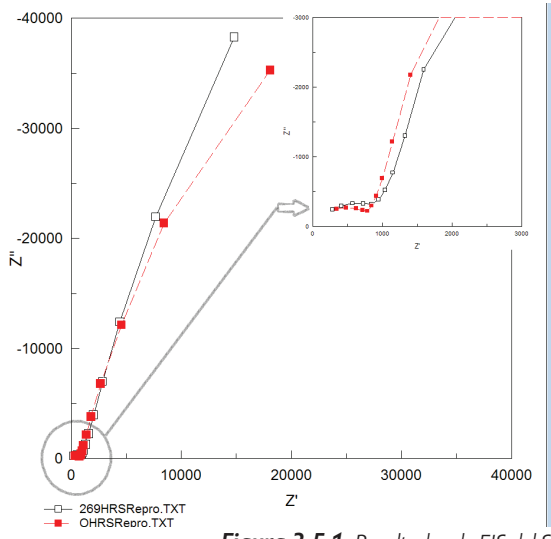


Figura 3.5.1. Resultados de EIS del Sol-Gel – ZrO

Para establecer si hubo aumento o no en las propiedades protectoras de los recubrimientos dopados con polvo de TPOZ calcinado, es prescindible mostrar los resultados de EIS para los casos de recubrimiento sin dopar junto con los de metal desnudo. Con ello, se podrá comprobar si efectivamente este tipo de formulación se ve beneficiada con la incorporación de diferentes compuestos cristalinos.

Como se aprecia en la Fig. 3.5.2 se puede apreciar claramente el efecto positivo del recubrimiento Sol-Gel ya que los valores de impedancia finales son mucho mayores respecto al metal desnudo a 269 horas de inmersión en NaCl 0.1 M.

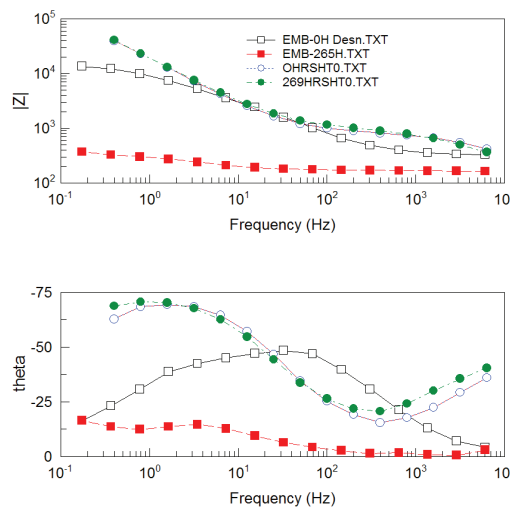
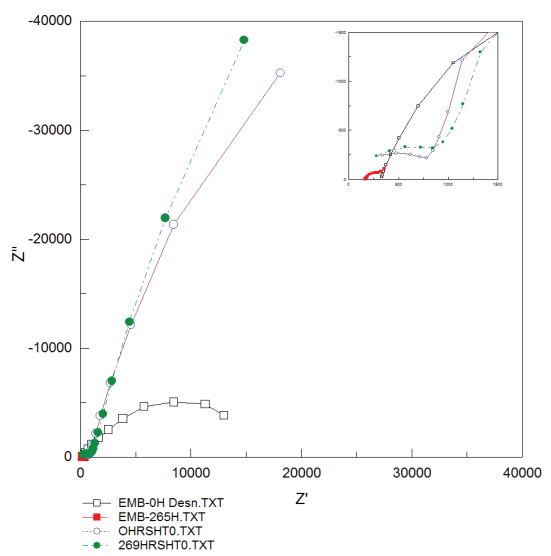
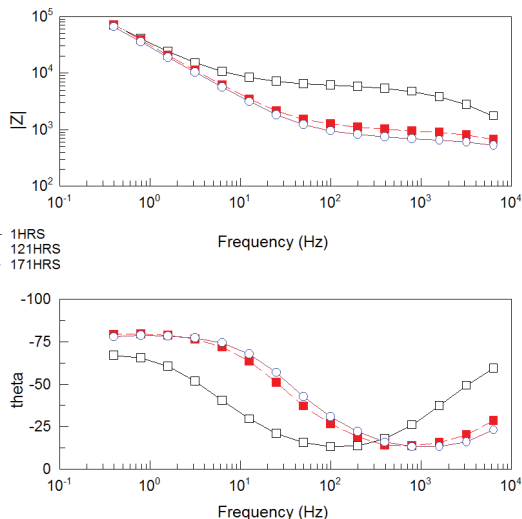
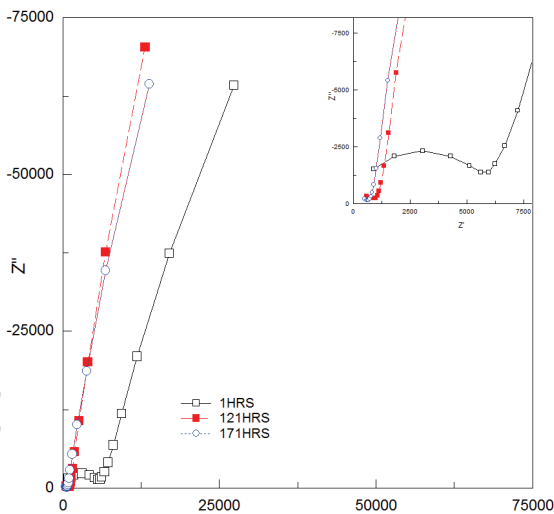
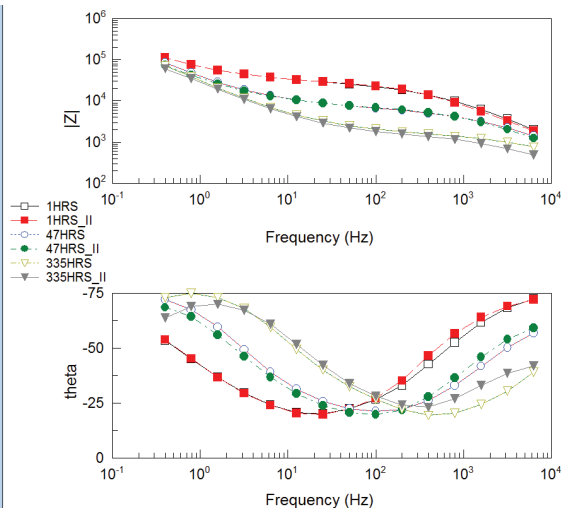
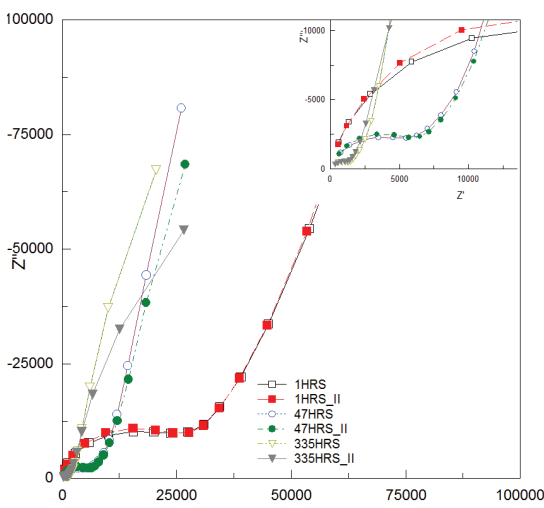


Figura 3.5.2. Resultados de EIS del Sol-Gel ZrO (sin dopar) y metal desnudo a 95 horas de inmersión en NaCl 0.1M.



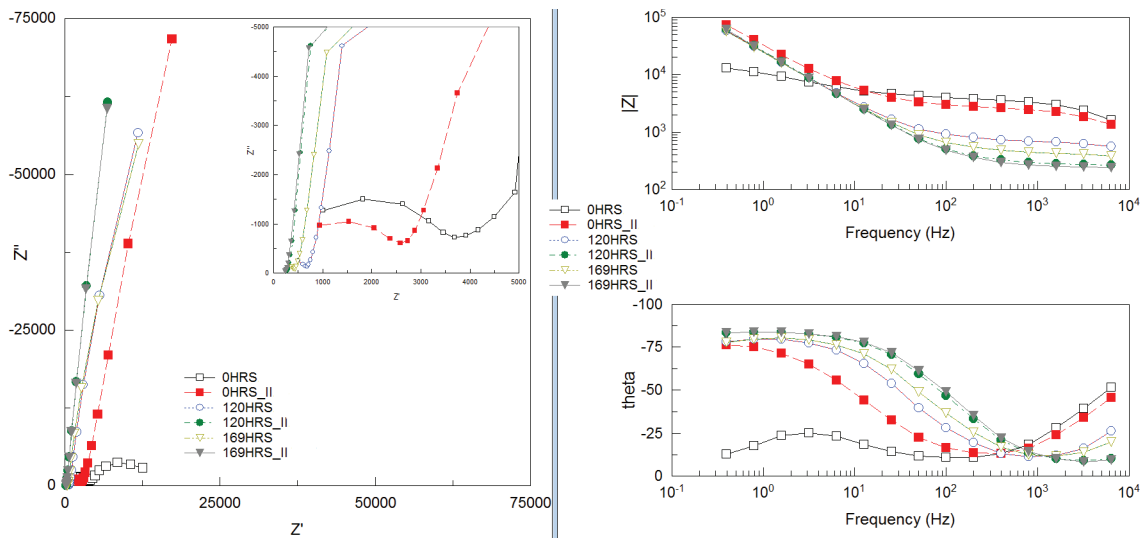
**Figura 3.5.3.** Resultados de EIS del Sol-Gel dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 400°C durante 4 horas

La Fig. 3.5.3 presenta los resultados obtenidos para el recubrimiento Sol-Gel dopado con Zirconia a 400°C. La resistencia total del sistema es un poco mayor a la encontrada por Zr0 (Fig. 3.5.1) y la resistencia del Sol-Gel es mayor ( $\approx 5 \times 10^3$  ohm-cm<sup>2</sup>) que en Zr0; lo que implica que el recubrimiento mejora sus propiedades protectoras, pero a mayor tiempo de inmersión el recubrimiento se deteriora y disminuye su resistencia, aunque la impedancia total sigue siendo alta y se mantiene.



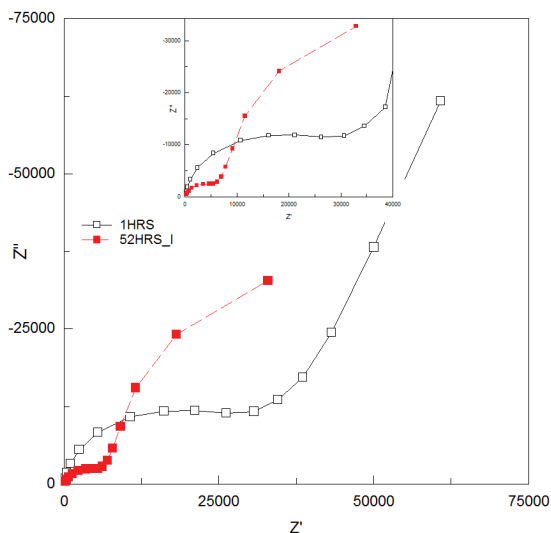
**Figura 3.5.4.** Resultados de EIS del Sol-Gel, dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 500°C durante 4 horas (calcinado II)

Sin embargo, los resultados de la Fig. 3.5.4 son mejores en comparación a los de la figura 3.5.3 y notablemente mejores a los de la figura 3.5.1. En el análisis de SEM se ve que el tamaño de partícula es mayor para la figura 3.5.4, lo cual pudo haber influido en el mejor comportamiento del recubrimiento. Las resistencias totales del sistema y la correspondiente al Sol-Gel son superiores a  $ZrO$ .



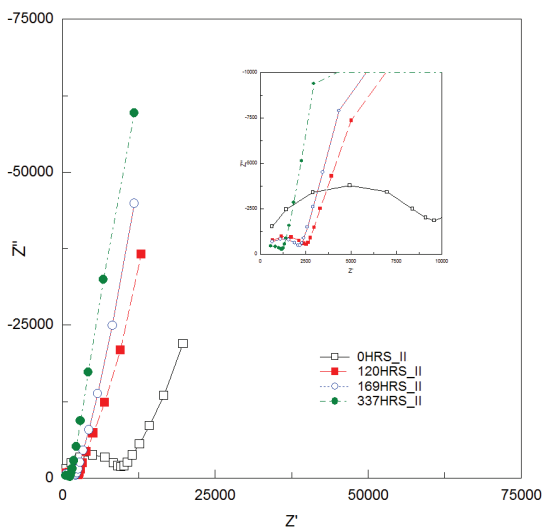
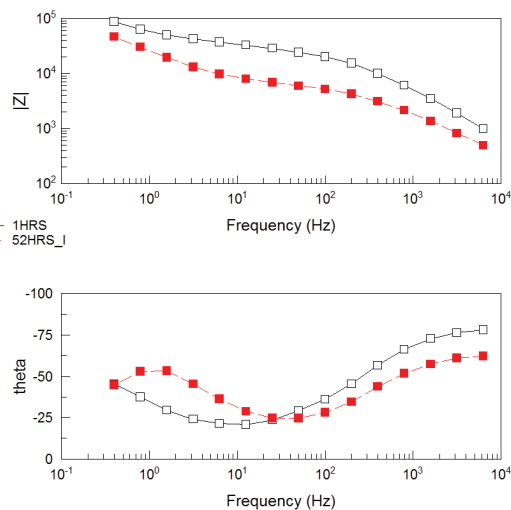
**Figura 3.5.5.** Resultados de EIS del Sol-Gel Sigma, dopado con Zr-Ittria proporcionado por Sigma Aldrich.

La Fig. 3.5.5 muestra los resultados obtenidos por el sistema de Zr-Y en el que se puede observar una resistencia mayor del recubrimiento inicial en comparación a la figura 3.5.1, sin embargo no es tan buena respecto de las anteriores. Como es esperado, a mayores tiempos de inmersión el recubrimiento ofrece una resistencia mucho menor ( $\approx 10^2$  ohm-cm<sup>2</sup>) aunque las impedancias totales no son tan diferentes de los casos anteriores. En términos de protección este sistema Zr-Y no funcionó como se esperaba, y muestra consistencia con la caracterización de las técnicas presentadas anteriormente. En la Fig. 3.5.5 a se hizo un acercamiento (zoom) de la figura principal con el objetivo de evidenciar que a mayores tiempos de inmersión; el sistema cambió iónicamente su condición, ya que el aluminio al oxidarse libera iones al entorno con lo que se presenta un cambio de pH. Este proceso beneficia la conductividad iónica; con lo que las resistencias del electrolito a mayores tiempos de exposición, son menores, como se aprecia en el recuadro magnificado de la Fig. 3.5.5.

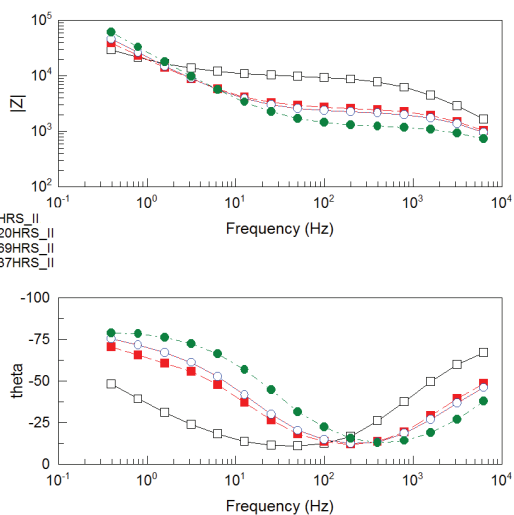


**Figura 3.5.6.** Resultados de EIS del Sol-Gel Vaco, dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguida a 400°C durante 2 horas sin vacío.

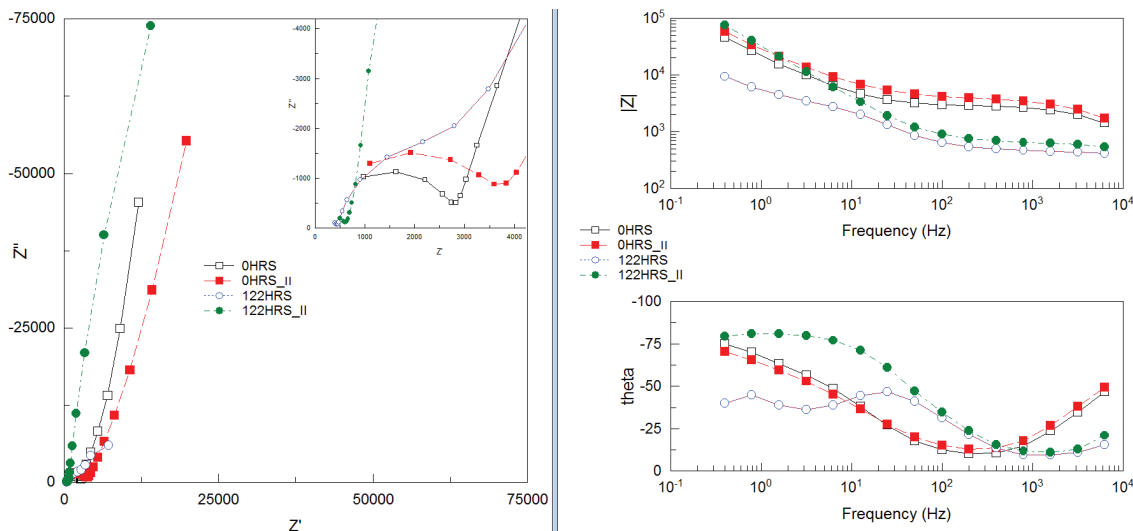
La Fig. 3.5.6 presenta los resultados del sistema de TPOZ secado-calcinado en vacío. Estos resultados son notablemente mejores que los presentados por  $ZrO_2$ , y que los sistemas anteriores, pues la resistencia inicial del recubrimiento es más alta o similar, pero el recubrimiento mantiene una mejor resistencia a mayor tiempo de inmersión que los demás sistemas. Con lo que se comprueba que el efecto de secar-calcinar el TPOZ en una atmósfera de aire y vacío afecta y cambia las propiedades de la zirconia resultante.



**Figura 3.5.7.** Resultados de EIS del Sol-Gel Vaco depositado después de 4 días de envejecimiento, dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 200 °C durante 3 horas en atmósfera de vacío seguida a 400°C durante 2 horas sin vacío.

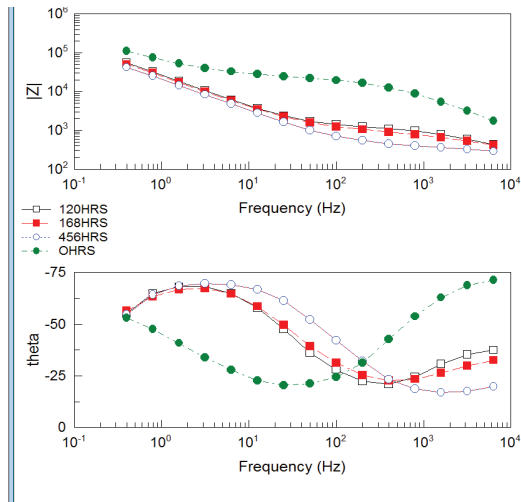
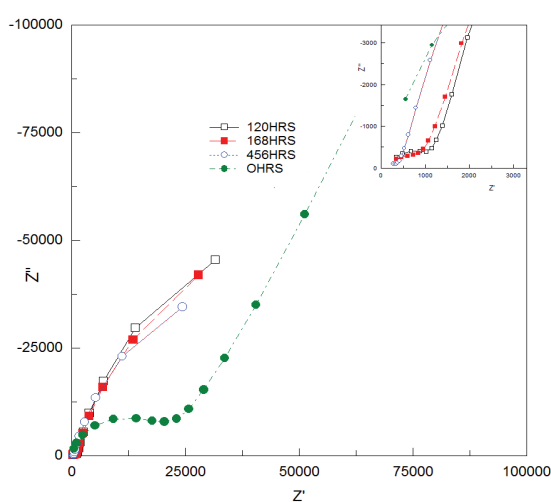


Los resultados de la Fig. 3.5.7 muestran el efecto de haber depositado el Sol-Gel 4 días después de haberse sintetizado. Se realizó esta prueba para verificar si había algún efecto considerable en las propiedades protectoras del recubrimiento; sin embargo, en estos resultados no se aprecia ninguna mejora respecto a los resultados de la Fig. 3.5.6 al momento de inmersión, pero si a largos tiempos de ensayo. Los resultados a 169 y 337 horas muestran resistencias del Sol-Gel (módulo de impedancia a bajas frecuencias) mayores a las presentadas por Zr0 a 269 horas de inmersión (Fig. 3.5.2), lo que demuestra que haber esperado un envejecimiento de 4 días promueve que la gelificación del Sol-Gel sea mayor (más viscosidad) que probablemente indujo la formación de una mejor red, sin menos defectos –como poros– por ello, el comportamiento del Sol-Gel es muy similar a 120, 169 y 337 horas de ensayo. En otras palabras, el daño superficial del recubrimiento es paulatino aunque la impedancia total del sistema (altas frecuencias) no refleja precisamente un sistema altamente protector.



**Figura 3.5.8.** Resultados de EIS del Sol-Gel Vacío 2, dopado con Zirconia obtenida evaporando solventes de TPOZ a 250°C durante 4h 45 min, posteriormente, sin vacío calentamiento a 300°C durante 15min, 350°C por 15 min y 400° C, durante 30 min.

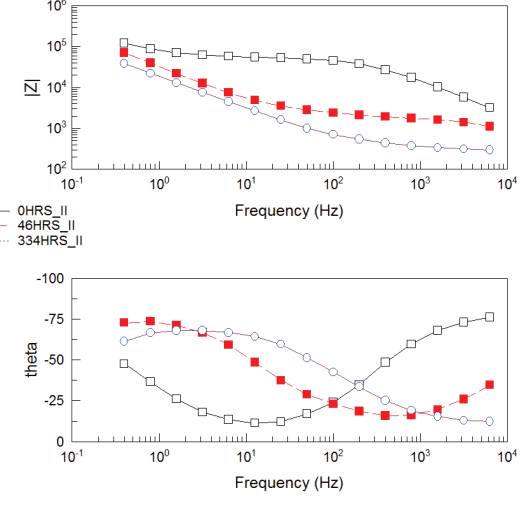
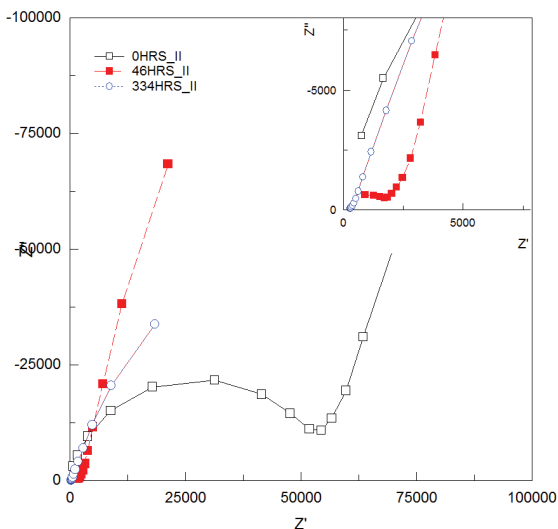
Los resultados de la Fig. 3.5.8 reflejan situaciones muy similares al caso de la Fig. 3.5.5 Zr-Y. La única diferencia es la ruta de secado-calcinado empleada. Tal y como se analizó en la sección de rayos-X y DSC, el efecto de la ruta térmica en el TPOZ no modifica las propiedades ni físicas ni electroquímicas del producto obtenido. Sin embargo, sí lo hace el hecho de tener una atmósfera con aire o al vacío como previamente se ha discutido.



**Figura 3.5.9.** Resultados de EIS del Sol-Gel Vacío 960, dopado con Zirconia obtenida calcinando a 960°C durante 4 horas los polvos de la muestra Vacío 2.

La Fig. 3.5.9 muestra el efecto de la ruta de calcinado a 960°C. En ésta puede observarse una resistencia de recubrimiento inicial muy alta en comparación con Zr0 y similar a otras figuras; sin embargo, a largos periodos de inmersión las resistencias tanto total como del recubrimiento llega a valores muy cercanos a los de Zr0.

La morfología de los espectros de EIS es similar en todos los casos, por lo que en el análisis primario de las constantes de tiempo es válido para todos los casos mostrados en esta sección. En ningún sistema se tiene evidencias que identifiquen la presencia de una tercera constante de tiempo (bajas frecuencias).



**Figura 3.5.10.** Resultados de EIS del Sol-Gel 1120, dopado con Zirconia obtenida calcinando a 960°C durante 4 horas los polvos de la muestra Vacío 2.

La Fig. 3.5.10 muestra los resultados obtenidos a 1120°C, que presentan una resistencia inicial del recubrimiento muy alta –la mejor de todos los sistemas– pero a mayores tiempos de inmersión es similar a los anteriores, aunque se mantiene alta la resistencia del recubrimiento, ésta muestra resulta ser una de las mejores obtenidas en cuanto a propiedades protectoras.

La Fig. 3.5.11 muestra que precisamente a 960°C y a 1120°C se obtienen los mejores sistemas en cuanto a protección a la corrosión. Esta conclusión se basa tanto en las resistencias obtenidas por el Sol-Gel (altas frecuencias) como por la impedancia total del sistema (bajas frecuencias).

Por lo tanto: la zirconia obtenida a estas temperaturas a partir del TPOZ genera beneficios positivos cuando se incorpora a los recubrimientos Sol-Gel.

La zirconia demostró ser más eficiente en su capacidad de protección. Los mecanismos por los cuales ésta retarda o bloquea las especies agresivas en disolución será motivo para mayores investigaciones en el futuro.

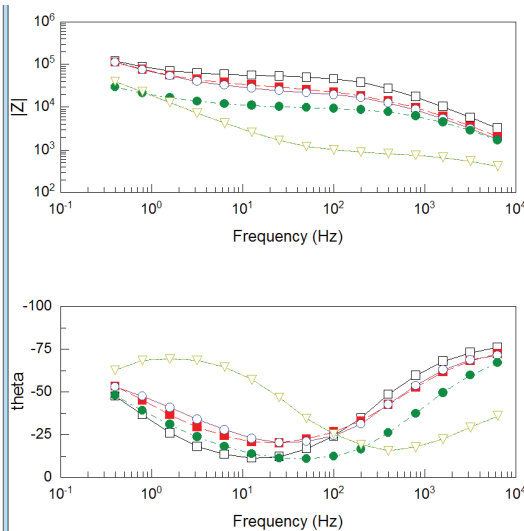
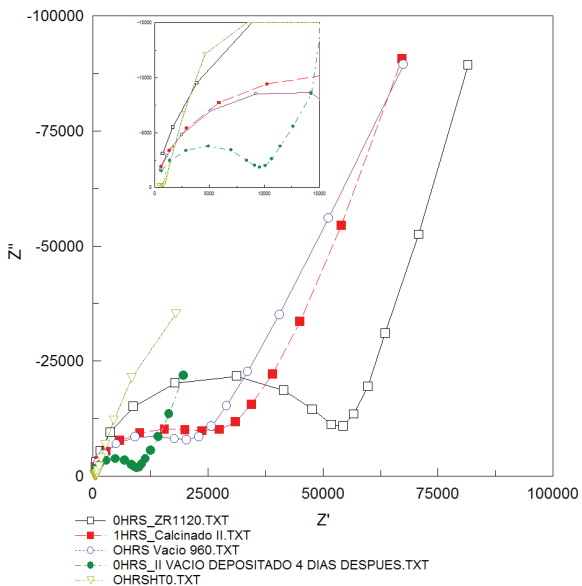


Figura 3.5.11. Comparación de los resultados de EIS de mayor resistencia total.

### III.VI. (EIS) – Cálculo de poros

La porosidad fue estimada teniendo en cuenta la relación entre la resistividad del electrolito y la resistividad del recubrimiento.

$$P (\%) = \rho_{electr} / \rho_{Sol-Gel} = \rho_{electr} / (R_{Sol-Gel} / espesor)^{24} \quad (III.2)$$

Resistividad del electrolito NaCl 0.1 a 20°C = 111 ohm-cm.

Resistividad del Sol-Gel = Resistencia Sol-Gel / espesor.

Resistencia Sol-Gel (diagrama de Bode) : Metal Desnudo = 3 ohm-cm<sup>2</sup>.

$$ZR0 = 10 \text{ ohm-cm}^2.$$

$$ZR5 = 21 \text{ ohm-cm}^2.$$

Por lo tanto, la resistividad del Sol-Gel (espesor 7 micrometros = 7 E-4 cm)es:

Metal Desnudo = 3 ohm-cm<sup>2</sup> / 7 E -04 cm = 4285.71 ohm-cm.

$$ZR0 = 10 \text{ ohm-cm}^2 / 7 \text{ E} -04 \text{ cm} = 14285.71 \text{ ohm-cm.}$$

$$ZR5 = 21 \text{ ohm-cm}^2 / 7 \text{ E} -04 \text{ cm} = 30000 \text{ ohm-cm.}$$

Ahora, sustituyendo en la ecuación (III.2):

$$\% \text{ Porosidad Metal Desnudo} = 111 \text{ ohm-cm} / 4285.71 \text{ ohm-cm} \times 100 = 2.59 \%$$

$$\% \text{ Porosidad ZR0} = 111 \text{ ohm-cm} / 14285.71 \text{ ohm-cm} \times 100 = 0.77 \%$$

$$\% \text{ Porosidad ZR5} = 111 \text{ ohm-cm} / 30000 \text{ ohm-cm} \times 100 = 0.37 \%$$



# IV. Conclusiones

**CON LA TÉCNICA** de impedancia se evidenció que sí se logró una mejora notable del sistema original Sol-Gel híbrido, al incorporar diversos componentes basados en el zirconio. Se obtuvo una resistencia de recubrimiento inicial muy alta, lo que ayudó a la protección contra la corrosión del recubrimiento principalmente a largos periodos de inmersión. Esta respuesta se mantuvo más constante y estable.

Igualmente con esta técnica se pudo constatar que la porosidad del recubrimiento se ve reducida, lo que puede referir que la zirconia utilizada para dopar el Sol-Gel se depositó en los poros, eliminándolos.

Con IR se evidenció que el secado del TPOZ afecta al tamaño de partícula de zirconia obtenida, pero que su incorporación a la matriz del Sol-Gel no modifica ninguna estructura química de éste, por lo que el efecto de mejor protección a la corrosión está directamente ligado al tamaño de partícula de zirconia con el cual se dopa.

Con estos resultados se demuestra que un tamaño de partícula fino en conjunto con una dispersión homogénea, ayuda a retardar la acción corrosiva de los cloruros para obtener una barrera más efectiva ante los efectos corrosivos de éstos. Se evidenció que una distribución heterogénea de zirconia provocó mayor corrosión, al presentar óxidos localizados y extendidos, que dañaron el recubrimiento y no presentaron retardo en la transferencia de carga.

Se hizo también notoria la importancia que tiene la preparación del metal base para la mejor deposición y desempeño del recubrimiento, así como la atmósfera de secado del TPOZ, que influye notoriamente en los efectos protectores de éste.

Aunque las propiedades protectoras de los recubrimientos Sol-Gel híbridos se mejoraron, aún queda trabajo por hacer para explicar el proceso que conlleva a que la zirconia proporcione mejores resultados. Esta investigación es perfectible y se seguirá en la misma línea para lograr un recubrimiento con desempeño óptimo que pueda mantenerse estable a largo plazo.

# Bibliografía

A. Fernandez, J. R. (1993).

Análisis por FTIR de los primeros momentos de la hidrólisis del TPOZ.

*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 363-368.

A.C. López, J. A. (s.f.).

Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> obtenidos por Sol-Gel.

*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* .

ALBELLA, J., CINTAS, A., & MIRANDA, T. y. (1993).

*Introducción a la ciencia de materiales*. C.S.I.C.

Allinger, N. L. (1979).

*Química orgánica* (2 ed.).

Reverte.

Bauccio, M. (1993). *ASM Metals Reference Book*. SM International.

*Corrosión y protección metálicas, Volumen 1*. (1991).

España: Consejo Superior de Investigaciones.

Covelo, A. (2011). Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Sol-Gel como pretratamiento de aleaciones de aluminio. .

De León Santillán, A. (2008).

*Diseño y caracterización de nuevos materiales híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada*.

Instituto Tecnológico de Zacatecas: Tesis de Licenciatura.

Dimitirev, Y., Ivanova, Y., & Jordanova, R. (2008).

*History of Sol-Gel Science and Technology (review)*. Sofia, Bulgaria.:

Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.

Félix Cesáreo Gómez de León, F. C. (2004).

*Manual básico de corrosión para ingenieros*.

EDITUM.

Gall, H. E. (1985).

*Metals Handbook*. OH: American Society for Metals.

Inc., A. A. (s.f.). <http://asm.matweb.com>.

Obtenido de <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3>

J.M Hernández Enríquez, L. G. (2009).

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO<sub>2</sub> con fase monoclinica.  
*Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 1-9.

Jensen, J. R. (1996).

*Introductory Digital Image Processing: A Remote Sensing Perspective*.  
New Jersey: Prentice Hall.

José L. Narváez-Semanate, J. J.-Z.-P. (2007).

Obtención de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dopado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando rutas químicas.  
*Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 124-134.

Juan Mendoza Flores, R. D.

*ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN CORROSIÓN, NOTAS*.  
IMP, FQ UNAM.

L.C., K. (1988).

*Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specialty Shapes*.  
New Jersey, USA: Noyes Publications.

Mauricio Wilches Zúñiga, L. F.

*Bioingeniería Tomo VI*. Universidad de Antioquia.

*Metals Handbook, Vol.2*. (1990).

ASM International.

R.D. Armstrong, D. W. (1993).

*Electrochim. Acta* 38.

Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., & Espinosa Acosta, G. (2010).

Estado del arte del proceso Sol-Gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, pp. 183-188.

Skoog, D. (2002). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill.

Uhlmann, D., & Boulton, G. T. (1997). *The Future of Sol- Gel Science Technology*.

*Journal of Sol- Gel Science and Technology*.

Wright, J. D., & Nico, S. y. (2001).

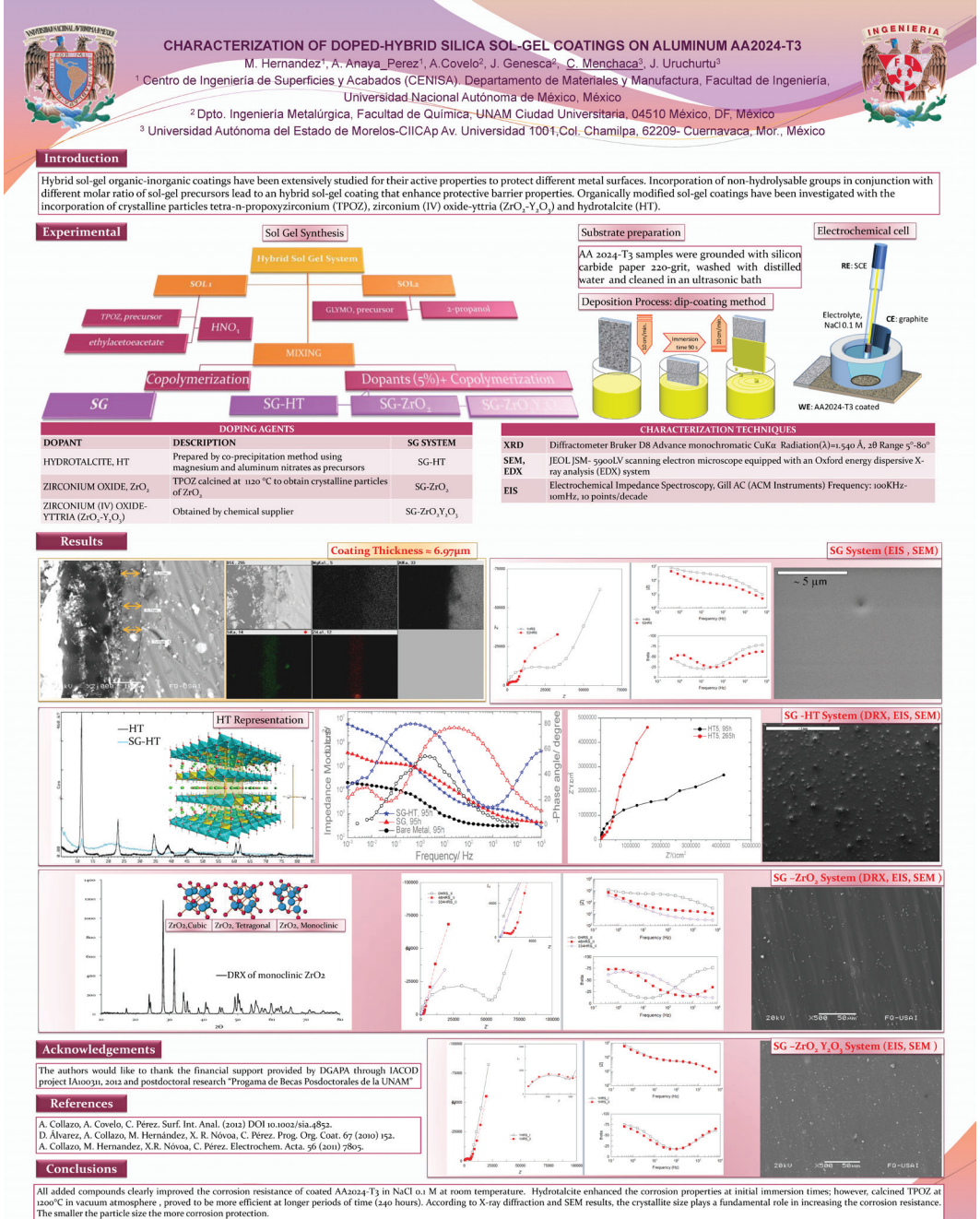
*Sol- Gel Materials Chemistry and Applications*. CRC Press.

Zamora, C. E. (2008).

*Tesis Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO<sub>2</sub>:8&Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica Sol-Gel*.

Instituto Politécnico Nacional.

A continuación se muestra el cartel presentado en el *XXI International Materials Research Congress* producto de las investigaciones de este trabajo de licenciatura. El congreso se celebró del 13 al 17 de agosto de 2012 en Cancún, México.





ESTA TESIS FUE FORMADA  
**CON LAS TIPOGRAFÍAS**  
WARNOCK 10/13.5 Y AMOR

SE TERMINÓ DE IMPRIMIR  
**EN SEPTIEMBRE DEL 2012**  
EN MÉXICO DISTRITO FEDERAL



