

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE SUSTRATOS METÁLICOS RECUBIERTOS CON PELÍCULAS DELGADAS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZIRCONIO

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

IVÁN EDUARDO VILLARREAL BOLAÑOS
juanivan2012@hotmail.com

DIRECTORA: ING. NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE, M.Sc.
nelly.rosas@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. MIGUEL FERNANDO ALDÁS CARRASCO, M.Sc.
miguel.aldas@epn.edu.ec

Quito, febrero 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Iván Eduardo Villarreal Bolaños, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Iván Eduardo Villarreal Bolaños

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Iván Eduardo Villarreal Bolaños, bajo nuestra supervisión.

Ing. Nelly María Rosas, M.Sc.
DIRECTORA DEL PROYECTO

Ing. Miguel Aldás, M.Sc.
CODIRECTOR DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto Semilla “Síntesis química de nanopartículas de óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de zirconio para mejorar propiedades específicas de sustratos textiles, vítreos y metálicos” (PIS 14-36), que se ejecutó en el Departamento de Materiales.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco ante todo a Dios y a mis padres por ese apoyo incondicional, ejemplo de lucha y superación ante las adversidades de la vida ya que sin su motivación este camino hubiese sido más difícil.

A mi tío José por ser parte de mi vida y compartir sus enseñanzas.

A mis hermanos: Doris, Nilo, Graciano, Emérita, Carlos, Merzon, Lidio, Marco, Alicia, por todos sus consejos y enseñanzas compartidas.

A los Ingenieros Nelly Rosas y Miguel Aldás por su paciencia brindada y orientación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Dr. Victor Hugo Guerrero y a la Ingeniera Salomé Galeas por su valiosa colaboración y aprecio.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), y en especial al Dr. Alexis Debut, responsable del Laboratorio de Microscopía, por su colaboración en los análisis.

Agradezco a todos mis amigos y amigas politécnicos que he conocido a lo largo de estos años de vida universitaria, especialmente aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con un granito de arena en la construcción de este tan anhelado sueño el de ser Ingeniero Químico. De cada uno de ustedes me llevo hermosos recuerdos y grandes enseñanzas, sus miradas asombradas, sus lágrimas, sus ideas brillantes, su gran imaginación y esas risas contagiosas que hicieron que cada día fuera diferente y ameno.

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado con mucho cariño para mis padres, Fredesulinda y Juan, quienes supieron guiarme en este camino de la vida y enseñarme con su ejemplo que nunca hay que rendirse por más grande que sea la adversidad.

“Hay dos formas de ver la vida: una es creer que no existen milagros, la otra es creer que todo es un milagro”

Albert Einstein

“Sólo hay una cosa que hace que un sueño sea imposible: el temor al fracaso”

Paulo Coelho

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	xiii
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Nanopartículas cerámicas	1
1.1.1 Generalidades del óxido de zirconio	4
1.1.1.1 Estructura del óxido de zirconio	5
1.1.1.2 Estabilización de la estructura del óxido de zirconio	7
1.1.1.3 Sistema ZrO ₂ -CaO	8
1.1.2 Método sol-gel	9
1.1.3 Caracterización de nanopartículas	12
1.2 Recubrimientos con películas delgadas	14
1.2.1 Dip-coating	16
1.2.2 Spin-coating	18
1.2.3 Ensayos de adhesión	20
1.3 Protección anticorrosiva mediante recubrimientos cerámicos	21
1.3.1 Corrosión del acero y aluminio	22
1.3.2 Ensayos acelerados de corrosión	25
1.3.2.1 Ensayo de niebla salina	25
1.3.2.2 Técnicas de monitoreo de corrosión	26
2. PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio a partir de ZrOCl ₂ ·8H ₂ O por el método de sol-gel	31
2.2 Caracterización mediante técnicas instrumentales las nanopartículas sintetizadas de dióxido de zirconio	32
2.3 Determinación de las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación para recubrir los sustratos metálicos mediante ensayos de adherencia	34
2.3.1 Acondicionamiento de la superficie de los sustratos	34
2.3.2 Depósito y densificación del recubrimiento sobre los sustratos metálicos	35
2.3.3 Caracterización del recubrimiento	36
2.4 Evaluación del efecto anticorrosivo de los sustratos metálicos que presentan las condiciones más adecuadas de adhesión	37

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ por el método de sol-gel	39
3.2 Caracterización mediante técnicas instrumentales las nanopartículas sintetizadas de dióxido de zirconio	42
3.2.1 Determinación de la estructura de las nanopartículas	42
3.2.2 Determinación del tamaño de las nanopartículas	44
3.2.3 Determinación de la morfología de las nanopartículas	48
3.3 Determinación de las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación para recubrir los sustratos metálicos mediante ensayos de adherencia	50
3.3.1 Determinación de la temperatura de densificación del recubrimiento sobre sustratos metálicos	50
3.3.2 Determinación del tiempo de densificación del recubrimiento sobre sustratos metálicos	52
3.3.3 Cantidad de sol-gel aplicado sobre los sustratos	55
3.3.4 Evaluación de la adhesión del recubrimiento en los sustratos	57
3.3.4.1 Recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304	57
3.3.4.1.1 Técnica de dip-coating	58
3.3.4.1.2 Técnica de spin-coating	60
3.3.4.2 Recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial	62
3.3.4.2.1 Técnica de dip-coating	63
3.3.4.2.2 Técnica de spin-coating	65
3.4 Evaluación del efecto anticorrosivo de los sustratos metálicos que presentan las condiciones más adecuadas de adhesión	67
3.4.1 Recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304	68
3.4.2 Recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial	78
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	89
4.1 Conclusiones	89
4.2 Recomendaciones	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXOS	99

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Técnicas más utilizadas en la obtención de películas delgadas	15
Tabla 1.2.	Propiedades conferidas a los sustratos por recubrimientos	16
Tabla 2.1.	Especificaciones de la norma ASTM B117-11	38
Tabla 3.1.	Cantidades de reactivos y condiciones de operación para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio	39
Tabla 3.2.	Datos de los ángulos 2θ bibliográficos y de las muestras sintetizadas de óxido de zirconio	43
Tabla 3.3.	Diámetro efectivo de partícula de las muestras M_1 y M_2	47
Tabla 3.4.	Espesor del recubrimiento sobre los sustratos metálicos	57
Tabla 3.5.	Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero depositado por el método de dip-coating	59
Tabla 3.6.	Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero depositado por el método de spin-coating	62
Tabla 3.7.	Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por el método dip-coating	64
Tabla 3.8.	Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por el método de spin-coating	66

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Representación de los enfoques descendente y ascendente para la obtención de nanopartículas	3
Figura 1.2.	Métodos del enfoque ascendente para la obtención de nanopartículas	4
Figura 1.3.	Estructuras del ZrO_2 : a) monoclinica, b) cúbica, c) tetragonal	6
Figura 1.4.	Sistema de fases ZrO_2 -CaO	9
Figura 1.5.	Proceso sol-gel	10
Figura 1.6.	Proceso dip-coating	17
Figura 1.7.	Proceso de deposición por spin-coating	17
Figura 1.8.	Proceso de adhesión utilizando cinta adhesiva	21
Figura 1.9.	Tipos de corrosión del acero y aluminio: a) intergranular, b) por picaduras, c) por rendijas, d) filiforme	24
Figura 1.10.	Cámara de niebla salina	25
Figura 2.1.	Procedimiento de la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio y obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos con su caracterización respectiva	29
Figura 2.2.	Ubicación de los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial en el interior de la cámara salina	38
Figura 3.1.	Solución: a) con un exceso de glicina b) con la cantidad adecuada de glicina	40
Figura 3.2.	Sol-gel calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C	41
Figura 3.3.	Difractograma del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C	42
Figura 3.4.	Distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 utilizando como dispersante agua	45
Figura 3.5.	Distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 utilizando como dispersante metanol	45
Figura 3.6.	Distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 utilizando como dispersante etanol	46

Figura 3.7.	Micrografías (MEB) del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C	48
Figura 3.8.	Micrografías (MET) del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C	49
Figura 3.9.	Densificación del recubrimiento sobre sustratos de acero 304 y aluminio comercial a 400, 450, 500, 550 y 600 °C durante 5 min	51
Figura 3.10.	Tratamiento térmico aplicado a sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento	52
Figura 3.11.	Recubrimiento densificado a una tasa de calentamiento de 10 °C/min	54
Figura 3.12.	Análisis termogravimétrico y su derivada del sol-gel sobre el sustrato	54
Figura 3.13.	Sustratos de aluminio y acero recubiertos por dip-coating con exceso de sol-gel	56
Figura 3.14.	Depósito del sol-gel sobre sustratos a través del spin coater	56
Figura 3.15.	Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por dip-coating	59
Figura 3.16.	Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	60
Figura 3.17.	Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por spin-coating	61
Figura 3.18.	Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	62
Figura 3.19.	Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por dip-coating	63
Figura 3.20.	Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial	64
Figura 3.21.	Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por spin-coating	65

Figura 3.22.	Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial	66
Figura 3.23.	Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por dip-coating antes del ensayo en la cámara salina	68
Figura 3.24.	Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por spin-coating antes del ensayo en la cámara salina	69
Figura 3.25.	Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por dip-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina	71
Figura 3.26.	Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por spin-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina	72
Figura 3.27.	Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina	73
Figura 3.28.	Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina	74
Figura 3.29.	Blancos de los sustratos de acero inoxidable 304 antes del ensayo en la cámara salina	75
Figura 3.30.	Blancos acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina	76
Figura 3.31.	Micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina	77
Figura 3.32.	Micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento y sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina	77
Figura 3.33.	Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por dip-coating antes del ensayo en la cámara salina	79
Figura 3.34.	Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por spin-coating antes del ensayo en la cámara salina	80

Figura 3.35.	Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por dip-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina	81
Figura 3.36.	Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por spin-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina	82
Figura 3.37.	Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina	83
Figura 3.38.	Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina	84
Figura 3.39.	Blancos de los sustratos de aluminio comercial antes del ensayo en la cámara salina	85
Figura 3.40.	Blancos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina	86
Figura 3.41.	Micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina	87
Figura 3.42.	Micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial con recubrimiento y sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina	87
Figura AIII.1.	Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en agua	102
Figura AIII.2.	Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en metanol	103
Figura AIII.3.	Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en etanol	104
Figura AIV.1.	Espesor del recubrimiento de ZrO ₂ nanoparticulado depositado por dip-coating sobre acero inoxidable 304	105
Figura AIV.2.	Espesor del recubrimiento de ZrO ₂ nanoparticulado depositado por spin-coating sobre acero inoxidable 304	105
Figura AIV.3.	Espesor del recubrimiento de ZrO ₂ nanoparticulado depositado por dip-coating sobre aluminio comercial	106
Figura AIV.4.	Espesor del recubrimiento de ZrO ₂ nanoparticulado depositado por spin-coating sobre aluminio comercial	106

Figura AVI.1.	Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por dip-coating	108
Figura AVI.2.	Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por spin-coating	109
Figura AVI.3.	Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por dip-coating	110
Figura AVI.4.	Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por spin-coating	111
Figura AVII.1.	Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	112
Figura AVII.2.	Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	112
Figura AVII.3.	Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	113
Figura AVII.4.	Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304	113
Figura AVII.5.	Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial	113
Figura AVII.6.	Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial	114
Figura AVII.7.	Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial	114
Figura AVII.8.	Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial	114
Figura AVIII.1.	Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 67 h	115

Figura AVIII.2.	Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 67 h	116
Figura AVIII.3.	Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 167 h	117
Figura AVIII.4.	Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 167 h	118
Figura AVIII.5.	Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 286 h	119
Figura AVIII.6.	Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 286 h	120
Figura AVIII.7.	Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 381 h	121
Figura AVIII.8.	Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 381 h	122

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Cálculo de la cantidad de dopante	100
ANEXO II Difractograma de rayos X del óxido de zirconio dopado con 15 % de óxido de calcio	101
ANEXO III Curvas de correlación de las muestras tratadas a 550 y 600 °C dispersadas en agua, metanol y etanol	102
ANEXO IV Espesor de recubrimientos	105
ANEXO V Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión	107
ANEXO VI Réplicas de los recubrimientos	108
ANEXO VII Gráficos del diagrama de pareto y de superficie de respuesta de la adhesión	112
ANEXO VIII Monitoreo de la corrosión en sustratos de acero y aluminio bajo simulación de atmosfera salina	115

RESUMEN

En este proyecto se obtuvieron películas delgadas de nanopartículas de óxido de zirconio sobre sustratos metálicos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial, mediante dos técnicas de deposición dip-coating y spin-coating con el fin de evaluar sus propiedades anticorrosivas.

La síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio se realizó mediante el método sol-gel y se utilizó como precursor oxiclورو de zirconio octahidratado y acetato de calcio monohidratado como estabilizador del óxido, en una relación molar precursor/estabilizante de 0,84/0,16. Además, se utilizó etilenglicol como disolvente polimerizable, glicina para regular el pH a 4 y agua destilada como agente hidrolizante. La solución tuvo un tiempo de envejecimiento de 24 h para luego evaporar el agua a 80 ± 10 °C.

El sol-gel obtenido después del proceso de secado fue calcinado a una velocidad de 5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta las temperaturas de 550 y 600 °C, con un tiempo de calcinación de 30 min, respectivamente. Al finalizar este proceso, se consiguió un polvo fino y de color blanco, cuya estructura se determinó mediante difracción de rayos X, la morfología fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido y el tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz. Con esta caracterización se comprobó la obtención de nanopartículas de óxido de zirconio en fase cúbica con un diámetro efectivo de partícula entre 5,2 y 7,2 nm.

Para densificar el sol-gel obtenido en la síntesis sobre los sustratos metálicos, se consideró un diseño experimental 2^2 cuyas variables experimentales fueron la temperatura y tiempo de calcinación. Se consideraron temperaturas de 550 y 600 °C y tiempos de 5 y 10 min. El recubrimiento fue caracterizado con ensayos de adhesión según la norma ASTM D3359-09. Este ensayo reveló que las condiciones más adecuadas de adhesión para los sustratos de acero fueron 550 °C durante 10 min y para los de aluminio 600 °C por 5 min. Estas condiciones fueron las mismas para los dos métodos de deposición: dip-coating y spin-coating.

Los sustratos con el recubrimiento densificado a las condiciones más adecuadas fueron evaluados en cuanto a su resistencia a la corrosión en atmósfera salina simulada según la norma ASTM B177-11. Esta evaluación indicó que los recubrimientos presentan una barrera física y química contra la corrosión al comparar con sustratos sin recubrimiento. El recubrimiento depositado sobre los sustratos metálicos mediante dip-coating presenta mayor resistencia a la corrosión que el depositado por spin-coating. En los sustratos de aluminio el efecto anticorrosivo del recubrimiento mostró mejores resultados de protección que en los sustratos de acero.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las grandes construcciones, herramientas, maquinaria y dispositivos que aportan beneficios para la industria y la sociedad; son en general productos de metales y aleaciones. Las aleaciones que contienen hierro, en particular el acero, siguen siendo ampliamente utilizados en una gran variedad de aplicaciones industriales. Sin embargo, estos materiales son muy sensibles a los problemas de corrosión debido a su composición estructural.

El aluminio es otro metal que es usado en grandes cantidades en diferentes tipos de construcciones, especialmente las de tipo comercial que suelen tener ciertas impurezas respecto a las de aluminio puro; dichas impurezas hacen que el aluminio tienda a ser atacado localmente en medios que contienen cloruros (Cl^-), ya que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aireación diferencial (Nagasaki, 2012, p. 3; Nouri et al, 2011, p. 5110).

De acuerdo con esto, se ha visto la necesidad de buscar nuevos materiales que mejoren la protección anticorrosiva de los sustratos metálicos. Una solución a este problemática, es la fabricación de recubrimientos a partir de nanopartículas de óxidos cerámicos (Cubillos et al, 2012, p.117). La importancia de emplear estructuras a escala nanométrica radica en la posibilidad de controlar propiedades fundamentales de los materiales, permitiendo así obtener nuevos materiales que proporcionan estructuras con una resistencia sin precedentes y compactos (Sánchez et al, 2005, pp. 20-21).

Las películas delgadas a partir de nanopartículas de óxidos cerámicos son empleadas para modificar la superficie de los materiales. Particularmente, el óxido de zirconio presenta propiedades singulares como elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, resistencia al rayado, alta resistencia eléctrica y térmica (Mendoza y García, 2007, p. 100; Pineda et al, 2008, p. 2; Riquezes et al, 2012, p. 352).

El método sol-gel tiene ciertas ventajas respecto a otros métodos de síntesis, tales como facilidad de obtener materiales con alta pureza, temperaturas bajas de síntesis, etc. (Carbajal et al, 2011, p.121; Castro, 2003, pp. 22-23). De igual manera, los métodos empleados para realizar el recubrimiento sobre los sustratos metálicos, tanto el “dip-coating” como “spin-coating”; son métodos que no requieren de equipos sofisticados y permiten conseguir la reproducibilidad de los resultados experimentales alcanzados, así como, su versatilidad para realizar recubrimientos a nivel industrial (Espitia et al. 2005, p. 311; Ferrari y Moreno, 1998, p. 369; Hernández, 2009, pp. 12-13; Martín, 2000, p. 15;).

De ahí el propósito de obtener un nuevo material, en donde los sustratos de acero y aluminio son recubiertos con nanopartículas de óxido de zirconio. En el Ecuador son pocos los trabajos realizados en esta línea de investigación; por esta razón el interés de aportar con este proyecto de titulación a la investigación en este campo, y que posteriormente se puedan generar más temas investigativos en esta área para contribuir al desarrollo industrial del país.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 NANOPARTÍCULAS CERÁMICAS

Desde la antigüedad se empezaron a elaborar artículos con base en materiales cerámicos usando materias primas existentes en la naturaleza. Las primeras tribus encontraron que las arcillas tenían propiedades plásticas cuando se les agregaba agua y que podían ser moldeadas en forma de utensilios. Muchas de las materias primas usadas en la antigüedad son aún utilizadas en la actualidad y forman parte central de la industria cerámica; éstas son las llamadas cerámicas tradicionales. Algunos de estos materiales tienen la capacidad para resistir altas temperaturas y al ataque químico. Estas características se deben a los fuertes enlaces que mantienen los átomos constituyentes de las estructuras cerámicas unidos firmemente en condiciones de equilibrio (Ayala, 2008, p. 9; Guerrero et al, 2011, p. 26).

Durante los años cincuenta se realizaron estudios conjuntos entre científicos e ingenieros para mejorar los procedimientos de procesamiento de los cerámicos tradicionales con el objetivo de conseguir nuevos materiales con propiedades únicas. Estos nuevos materiales son llamados también cerámicos modernos. Éstos tienen una composición y estructura altamente controlada y han sido ingenierados para satisfacer las necesidades de aplicación que también demandan los cerámicos tradicionales (Ayala, 2008, p. 9; Guerrero et al, 2011, pp. 17-20; Pabisch et al, 2011, p. 91).

Los materiales cerámicos de acuerdo a la tecnología utilizada en su procesamiento, pueden adoptar diferentes formas, ya sean polvos finos, monolíticos, fibras, entre otros. Además, éstos pueden ser monocristalinos o policristalinos, dependiendo de las transformaciones que experimentan durante su procesamiento a temperaturas altas, asimismo, pueden adquirir excelentes propiedades mecánicas, térmicas y/o eléctricas, las cuales dependen de los aspectos termodinámicos de enlace y adhesión (Castro,

2003, p. 23; Yañez, 2008, p. 14). El control del tamaño y distribución de partícula son requerimientos para alcanzar las propiedades óptimas para la aplicación deseada, debido a que cada aplicación tiene requerimientos específicos. Las nanopartículas actualmente se derivan de una amplia variedad de materiales, las más comunes son las nanopartículas provenientes de óxidos cerámicos. Se define como nanopartícula cuando al menos en una de sus dimensiones es inferior a 100 nm, según las definiciones más ampliamente aceptadas (Guerrero et al, 2011, p. 41, 58). Las nanopartículas de metales y nanopulvos de óxidos metálicos cerámicos tienden a ser más o menos del mismo tamaño en las tres dimensiones; con dimensiones que van desde dos o tres nanómetros hasta unos pocos cientos de nanómetros (Holister et al, 2003, p. 11).

En la actualidad, hay una gran cantidad de aplicaciones con nanopartículas cerámicas como por ejemplo alambres superconductores, creando un material relativamente flexible, en el que los materiales cerámicos tradicionales son demasiado frágiles. Un área muy activa de investigación y desarrollo de nanopartículas es entorno a su uso para hacer recubrimientos nanocristalinos (Guerrero et al, 2011, pp. 155-156).

La transición de micropartículas a nanopartículas puede conducir a una serie de cambios en las propiedades físicas. Dos de los principales factores durante los efectos cuánticos son el aumento de la proporción de superficie a volumen y el tamaño de la partícula. El aumento de la relación área superficial a volumen es una progresión gradual a medida que la partícula se hace más pequeño; esto conduce a un creciente dominio del comportamiento de los átomos en la superficie de una partícula respecto a los que se encuentran en su interior. Lo cual afecta a las propiedades de la partícula en el aislamiento y a su interacción con otros materiales. Una superficie grande de las nanopartículas también se traduce en una gran cantidad de interacciones entre los materiales de nanocompuestos mezclados, lo que promueve propiedades especiales, tales como aumento de la fuerza y/o aumento de la resistencia química/calor. Además, el hecho de que las nanopartículas tengan dimensiones por debajo de la longitud de onda crítica de la luz, las hace transparentes; propiedad que las hace muy

útiles para aplicaciones en embalaje, cosméticos y recubrimientos (Guerrero et al, 2011, pp. 163-165; Holister et al, 2003, pp. 5-6).

La obtención de nanopartículas constituye uno de los mayores retos para los investigadores debido a la dificultad que tiene la síntesis de éstas con sus propiedades, forma y tamaño. Por lo que es necesario conocer un método reproducible que permita sintetizar nanopartículas con las propiedades requeridas. Existen múltiples métodos para la síntesis de nanopartículas, los cuales en general se pueden dividir en dos grandes grupos; según el enfoque descendente y el enfoque ascendente. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de los enfoques descendente y ascendente para la obtención de nanopartículas.

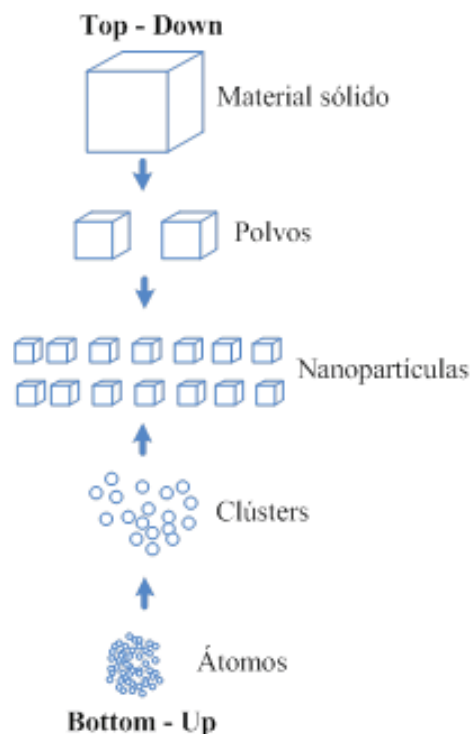


Figura 1.1. Representación de los enfoques descendente y ascendente para la obtención de nanopartículas
(Guerrero et al, 2011, p. 165)

El enfoque descendente parte de los materiales en tamaño macro para obtener nanopartículas mediante procesos termo-mecánicos como son pulido, molienda, corte, entre otros. Estos procedimientos no son eficientes ya que generan

residuos y existen pérdidas del material de partida (Sánchez et al, 2005, pp. 20-21). El enfoque ascendente permite obtener nanopartículas a través del auto-ensamblaje de átomos o moléculas mediante procesos de deposición física y química (Guerrero et al, 2011, pp. 165-167; Zanella, 2012, p. 70).

Las recientes investigaciones sobre síntesis de nanopartículas, se han realizado a través de métodos con base en el enfoque ascendente, los mismos que se pueden apreciar en la Figura 1.2.

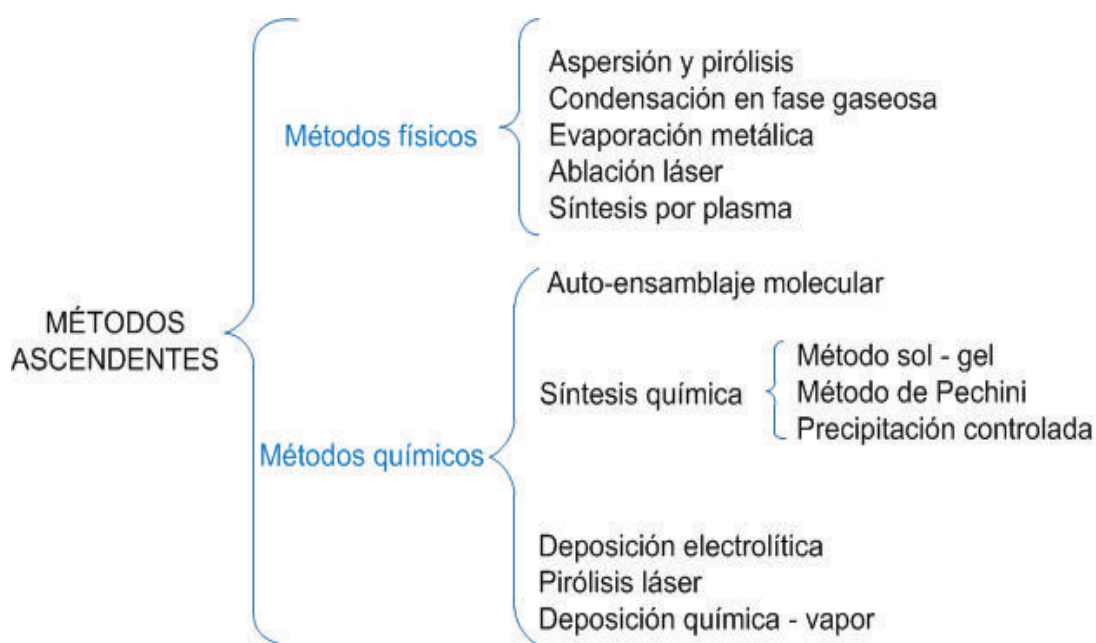


Figura 1.2. Métodos del enfoque ascendente para la obtención de nanopartículas (Guerrero et al, 2011, p. 167)

1.1.1 GENERALIDADES DEL ÓXIDO DE ZIRCONIO

El zirconio, como elemento se conoce desde hace siglos. Sin embargo, no fue reconocido sino hasta 1789. En ese año, el químico alemán Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) descubrió el elemento de una piedra traída a él desde la isla de Ceilán (Saridag et al, 2013, p. 40).

En la naturaleza el zirconio se encuentra en forma de silicato ($ZrSiO_4$) y como óxidos (ZrO , ZrO_2 y ZrO_3); pero de forma natural sólo se lo encuentra al dióxido de zirconio, el cual contiene contaminantes como titanio, sílice y óxidos de hierro y hafnio (Bruni, 2013, p. 2). El dióxido de zirconio, normalmente se lo menciona sólo como óxido de zirconio, ya que de los tres óxidos es el más utilizado. Su densidad es de $6,27 \text{ g/cm}^3$ (estructura cúbica) y su punto de fusión es alrededor de $2700 \text{ }^\circ\text{C}$. Es conocido por tener excelentes propiedades como: inercia química, resistencia mecánica, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y desgaste (Espita, 2005, p. 311; Riquezes, 2012, p. 352). El óxido de zirconio es insoluble en agua, en la mayoría de bases, sales, ácidos y en todos los solventes orgánicos, pero es soluble en sulfato de amonio o ácido sulfúrico concentrados, en ácido fluorhídrico, bórax fundido, así como en fusión con piro sulfato o sosa (Orozco, 2006, pp. 1-2).

El coeficiente de expansión térmica del óxido de zirconio está entre 12 y $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que es muy cercano a la de muchos metales y aleaciones de alta temperatura. La buena coincidencia térmica con metales y otras propiedades, hacen de éste un material adecuado para la producción de recubrimientos de protección contra la corrosión (Cubillos et al, 2012, p. 117; Espita et al, 2003, p. 191; Nouri, 2011, p. 5109; Pineda, 2008, p. 2).

1.1.1.1 Estructura del óxido de zirconio

El óxido de zirconio presenta una estructura cristalina de tres fases que varían con la temperatura: estructura monoclinica (m) a temperatura y presión ambientales, con el aumento de la temperatura el material se transforma a una estructura tetragonal (t), en aproximadamente $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego a una estructura cúbica (c) sobre los $2370 \text{ }^\circ\text{C}$; con la fusión a los $2716 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bruni, 2013, p. 2; Cubillos, 2012, p. 117; Orozco y Pérez, 2013, p. 1). La transformación de la estructura tetragonal a monoclinica es rápida con un aumento de volumen de 3 a 5%, este aumento de volumen promueve la formación de grietas en el material. Por ello, este comportamiento destruye las propiedades mecánicas de

los componentes fabricados durante el enfriamiento, por lo tanto el óxido de zirconio puro no es recomendable utilizarlo en aplicaciones mecánicas o estructurales. A continuación se describen cada una de las estructuras del óxido de zirconio (Benítez, 2005, pp. 1-4; Bruni, 2013, pp. 2-4; Orozco, 2006, p. 1-3):

Estructura monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$). Es la fase más estable a temperatura ambiente y presenta un arreglo de iones Zr^{+4} en coordinación con siete iones de oxígeno que conforman dos planos, uno de los cuales presenta una forma muy parecida a un tetraedro con un ángulo de $143,3^\circ$. La estructura de los iones oxígeno no es plana sino que hay una distorsión.

Estructura tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$). En esta estructura los iones Zr^{+4} están coordinados con ocho iones de oxígeno que presentan una distorsión en la estructura debido a que cuatro oxígenos están a una distancia de $2,455 \text{ \AA}$ y los otros cuatro a una distancia de $2,064 \text{ \AA}$ de los iones Zr^{+4} .

Estructura cúbica ($c\text{-ZrO}_2$). En esta fase cada ión Zr^{+4} está rodeado por ocho iones de oxígeno distribuidos simétricamente en forma de tetraedros iguales.

En la Figura 1.3 se muestran las estructuras monoclinica, cúbica y tetragonal del óxido de zirconio.

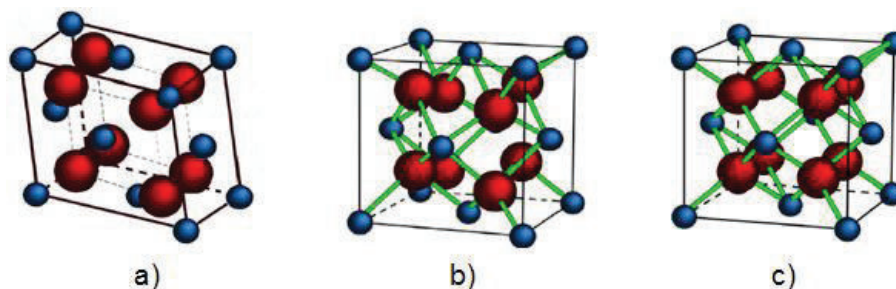


Figura 1.3. Estructuras del ZrO_2 : a) monoclinica, b) cúbica, c) tetragonal (Orozco, 2006, pp. 1-3)

1.1.1.2 Estabilización de la estructura del óxido de zirconio

El óxido de zirconio tiene limitaciones al momento de usarlo como material cerámico estructural avanzado, ya que tanto su estructura cúbica como tetragonal, se transforman a estructura monoclinica. La monoclinica es la más estable al momento de pasar de la temperatura de fabricación a temperatura ambiente. Como ya se mencionó anteriormente la transformación de las estructuras tetragonal y cúbica a la estructura monoclinica produce estructuras agrietadas y con mala adherencia en los sustratos (Bruni, 2013, p. 5; Guerrero, 2013, p. 1).

La estabilización de la fase cúbica o tetragonal proporciona la mejora de propiedades mecánicas y eléctricas a elevadas temperaturas. Por esta razón, en las aplicaciones ingenieriles se requiere de un grado de dopación total o parcial de estas estructuras cristalinas. El grado de estabilización depende de la cantidad del óxido dopante, de la temperatura de calcinación y del tamaño de partícula del óxido de zirconio. La zirconia parcialmente estabilizada tiene dos fases, una cúbica y otra tetragonal o sólo la fase tetragonal. La zirconia totalmente estabilizada es aquella que tiene únicamente la fase cúbica (Benítez, 2005, p. 4; Orozco, 2006, pp. 6-7).

Los óxidos dopantes más comunes son: el óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y óxido de cerio (CeO_2). Estos óxidos forman soluciones sólidas con el óxido de zirconio en donde ocurre la sustitución de los iones Zr^{+4} de la red por los iones metálicos Me^{+2} , Me^{+3} y Me^{+4} de similar radio iónico (Campo y Rodríguez, 2010, p. 225; Díaz, 2007, p. 17; Fabris, 2008, pp. 1-2). Los óxidos empleados para estabilizar a la zirconia son muy escasos; ya que los óxidos deben cumplir varios requisitos para que exista una buena disolución de estos en la matriz cerámica. Son tres las reglas básicas según Hume-Rothery, para que exista disolución de un metal en el otro (Orozco, 2006, p. 4). Estas reglas son:

Efecto de valencia. La probabilidad de que un metal de menor valencia se disuelva en otro de mayor valencia es mayor a condiciones similares.

Efecto electroquímico. Cuanto más electropositivo es uno de los elementos y más electronegativo es el otro, la posibilidad de formar un compuesto intermetálico es mayor.

Tamaño de átomo. A similares radios iónicos de ambas especies, aumenta la solubilidad del dopante en la matriz. A mayor diferencia de tamaño de radios, es más desfavorable la formación de una solución de ambos compuestos.

1.1.1.3 Sistema ZrO_2 -CaO

La estabilización del óxido de zirconio con óxido de calcio proporciona un compuesto ($ZrCaO_3$) más estable químicamente con buena resistencia a la corrosión. Al solubilizarse el óxido de calcio con la zirconia se forma una solución sólida en la fase cúbica, sea esta parcial o totalmente estabilizada dependiendo de la cantidad de óxido colocada y de la temperatura de calcinación. Al adicionar el óxido dopante se genera una disponibilidad de oxígeno en la estructura cristalina a fin de mantener la electroneutralidad. La densificación de la zirconia dopada se determina por la difusión de los oxígenos disponibles a la velocidad de difusión de los cationes Ca^{+2} . La ventaja de estabilizar con óxido de calcio respecto al uso de otros óxidos, es que proporciona estabilidad de la estructura a todas las temperaturas sin revertir la estructura a bajas temperaturas (Bruni, 2013, pp. 6-7).

El sistema binario ZrO_2 -CaO que se muestra en la Figura 1.4 fue publicado en 1977 por Stubican y Ray, donde el eje vertical muestra la temperatura de estabilización de cada una de las fases y el eje horizontal indica el porcentaje molar de CaO hasta el 50% de CaO en ZrO_2 , punto en el que se forma $ZrCaO_3$ como producto de la reacción (Benítez, 2005, p. 5; Bruni, 2013, p. 8).

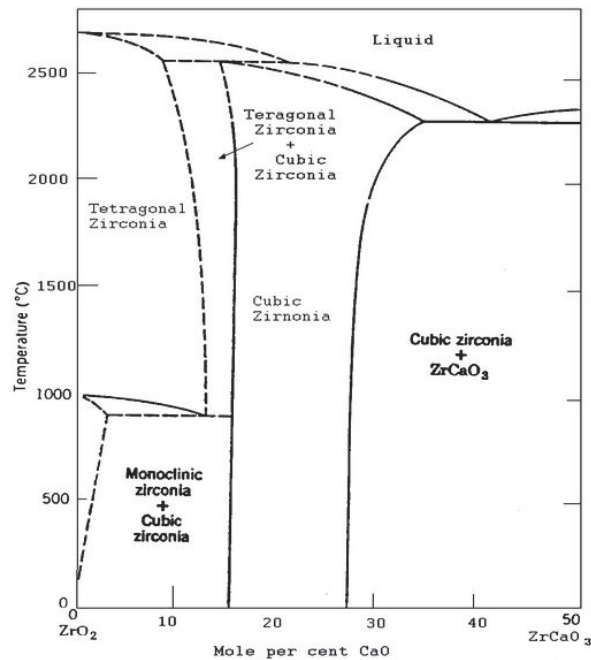


Figura 1.4. Sistema de fases ZrO₂-CaO
(Benítez, 2005, p. 5)

1.1.2 MÉTODO SOL-GEL

El proceso sol-gel puede definirse como la conversión de una solución de precursor en un sólido inorgánico a través de reacciones de polimerización inorgánicas inducidas por el agua. En general, el precursor o compuesto de partida es una sal inorgánica de metal (cloruro, nitrato, sulfato, etc.) o un compuesto orgánico de metal como un alcóxido. Los alcóxidos de metales son los precursores más utilizados, ya que reaccionan fácilmente con el agua (Nagasaki, 2012, p. 5). Algunos alcóxidos son ampliamente utilizados en la industria porque están disponibles por su bajo costo (Si, Ti, Al, Zr), mientras que otros son de difícil acceso y más costosos (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta). En general, el proceso de sol-gel se compone de las siguientes etapas (Niederberger, 2009, p. 7):

- Preparación de una solución homogénea, ya sea por disolución de precursores orgánicos de metal en un disolvente orgánico, que es miscible con agua, o por disolución de sales inorgánicas en el agua.

- Conversión de la solución homogénea en un sol mediante tratamiento con un reactivo adecuado; generalmente agua con ácido o base.
- Envejecimiento.
- Conformación.
- Tratamiento térmico/sinterización.

El primer paso de la reacción sol-gel es la formación de un polímero inorgánico por reacciones de hidrólisis y condensación, es decir, la transformación del precursor molecular en un sólido altamente reticulado (Ramírez, 2010, p. 183). La hidrólisis conduce al sol, a una dispersión de partículas coloidales en un líquido, y la condensación promueve la formación del gel; el cual forma una red inorgánica interconectada, rígida y porosa que encierra una fase líquida continua. Esta transformación se denomina la transición sol-gel. Una de las características muy atractivas del proceso sol-gel es la posibilidad de moldear el material en cualquier forma deseada tal como películas, fibras, y polvos manométricos, y posteriormente para convertirlo en un material cerámico mediante tratamiento térmico (Guerrero, 2011, p. 171; Yañez, 2008, p. 14). En la Figura 1.5 se muestra el proceso sol-gel y los diferentes materiales que se pueden obtener a través de él.

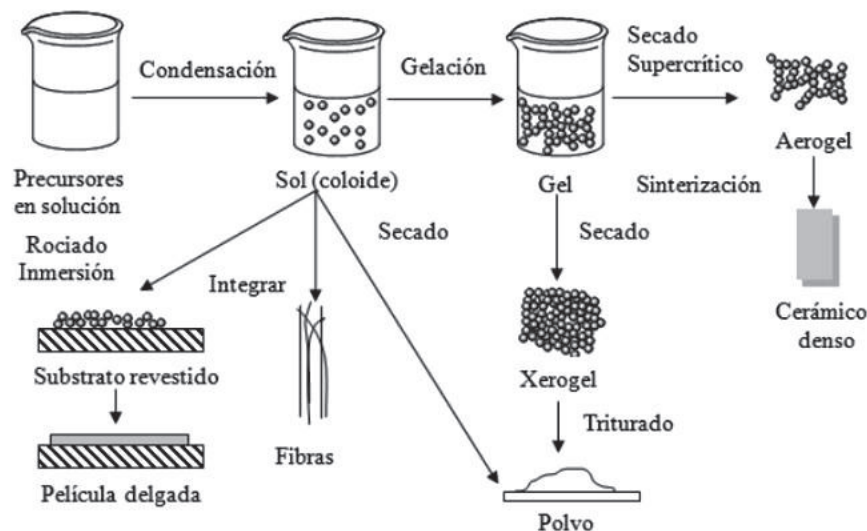
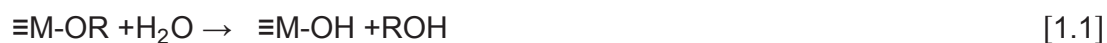


Figura 1.5. Proceso sol-gel
(Hernández, 2009, p. 13)

Cuando el precursor es una sal inorgánica, implica la formación de especies condensadas a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas a través del ajuste de pH, mediante el aumento de temperatura o cambiando el estado de oxidación. Este método tiene varias desventajas, entre las cuales se puede citar la química húmeda de iones de metales de transición pueden ser bastante complicado debido a la formación de un gran número de especies oligoméricas, dependiendo del estado de oxidación, el pH o la concentración. La cantidad de agua añadida en la etapa de hidrólisis y cómo se añade el agua, determinan si los alcóxidos son completamente hidrolizados o no y que se formen oligómeros, como especies intermedias.

Las reacciones simultáneas en el proceso sol-gel son: hidrólisis y condensación. Durante la hidrólisis, los grupos alcóxido (-OR) se sustituyen mediante el ataque nucleofílico del átomo de oxígeno de una molécula de agua, propiciando la liberación de alcohol y la formación de un hidróxido de metal. Las reacciones de condensación entre dos especies metálicas hidroxiladas conducen a los enlaces metal-oxígeno-metal (M-O-M) bajo liberación de agua, mientras que la reacción entre un hidróxido y un alcóxido conduce a los enlaces M-O-M bajo liberación de un alcohol. A continuación se muestran las principales reacciones del proceso sol-gel (Hernández, 2009, p. 14).



El principal problema de los métodos sol-gel con base en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares, es el control sobre las velocidades de reacción. Para la mayoría de precursores de óxidos metálicos de transición, estas reacciones son demasiado rápidas, ocasionando la pérdida del control morfológico y estructural sobre el óxido final.

Entre las principales ventajas del proceso sol-gel se pueden destacar la síntesis de partículas de tamaño nanométrico, producción de películas que se ajustan a

las diferentes formas y tamaños de los sustratos, homogeneidad y pureza del producto obtenido, facilidad de modificación de la composición, facilidad de la introducción de diversos grupos funciones de materiales, temperaturas de síntesis bajas, equipo de procesamiento sencillo y de bajo costo, control de dopaje, entre otras (Ayala, 2008, p. 14; Hernández, 2009, p. 12; Nouri, 2011a, p. 5109; Nouri, 2011b, p. 3809; Yañez, 2008, p. 17).

1.1.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Entre las técnicas más empleadas usualmente para la caracterización de nanopartículas, se hallan la microscopia electrónica de barrido (MEB), la microscopia electrónica de trasmisión (MET), la difracción de rayos X (DRX), la dispersión de luz dinámica (DLD) y la espectroscopia Mössbauer (EM) (Guerrero, 2011, p. 172). A continuación se hace una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas:

Difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se basa en la doble naturaleza de onda/partícula de los rayos X para obtener información sobre la estructura de los materiales cristalinos. El principal uso de esta técnica es la identificación y caracterización de compuestos basados en su patrón de difracción. El efecto dominante que se produce cuando un haz incidente de rayos X monocromáticos interactúa con un material objetivo es la dispersión de los rayos X de los átomos dentro del material objetivo. En los materiales con estructura regular (cristalina), los rayos X dispersados sufren una interferencia constructiva y destructiva. La difracción de rayos X por los cristales es descrita por la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$ (Hernández, 2009, p. 26; Yañez, 2008, p. 39).

Las direcciones de posibles difracciones dependen del tamaño y la forma de la partícula del material. Las intensidades de las ondas difractadas dependen del tipo y disposición de los átomos en la estructura cristalina. Sin embargo, la mayoría de los materiales no son cristales individuales, pero se componen de muchos cristalitas diminutos en todas las orientaciones posibles, a los que se les

conoce como agregado policristalino o en polvo. Cuando un polvo con cristalitos orientados al azar se coloca en un haz de rayos X, el haz verá todos los posibles planos interatómicos. Si se cambia sistemáticamente el ángulo experimental, se detectarán todos los posibles picos de difracción del polvo (Ayala, 2008, p. 64; Cabrera, 2007, p. 31).

Microscopía electrónica de barrido (MEB). El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones de alta energía enfocado para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas, a través de un barrido punto por punto. El diámetro aproximado de este haz de electrones está entre 1 y 100 mm y una tensión que se encuentra entre 10 y 40 keV. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información acerca de la muestra como morfología externa y composición química. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra, y se genera una imagen dimensional que muestra las variaciones espaciales en estas propiedades. Se tienen aumentos que van desde 20X hasta aproximadamente 100 000X y resolución espacial de 15 a 100 nm. (Guerrero et al., 2011, p. 175; Skoog et al., 2001, p. 592)

El microscopio electrónico de barrido se compone de dos componentes principales, la consola electrónica y la columna de electrones. La consola electrónica proporciona mandos de control y los interruptores que permiten ajustes del instrumento tales como corriente de filamento, voltaje de aceleración, el enfoque, ampliación, brillo y contraste, mientras que por la columna viajan los electrones que bombardearán a la muestra (Hafner, 2007, pp. 1-2).

Dispersión de luz dinámica (DLD). Es una técnica que permite determinar el tamaño de partículas extremadamente pequeñas y que se encuentran en el rango submicrométrico, dichas partículas se encuentran suspendidas o en emulsiones con movimiento browniano. La velocidad de difusión de este movimiento es inversamente proporcional a la dimensión d_p (diámetro hidrodinámico) de las partículas (Sartor, 2013, pp. 4-5).

$$D = \frac{KT}{6\pi R\mu} \quad [1.4]$$

Dónde K es la constante de Boltzmann, T la temperatura de trabajo, R es el radio hidrodinámico y μ la viscosidad del líquido.

La interferencia se produce entre la luz, la cual es dispersada por las diferentes partículas, esta interferencia puede ser constructiva o destructiva. Las partículas no están vinculadas a una ubicación en el líquido por lo tanto, se producen cambios de interferencia con el tiempo y esto conduce a la variación de la intensidad de la luz dispersada. La intensidad de la luz dispersada fluctúa con el tiempo, por lo tanto, depende de la velocidad de movimiento de las partículas y por consiguiente también del tamaño de partícula, que normalmente se analiza a través de autocorrelación; por consiguiente, la dispersión de luz dinámica también se la conoce como espectroscopia de correlación de fotones (Guerrero et al, 2011. pp. 187-188).

1.2 RECUBRIMIENTOS CON PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada se define como un material que tiene un espesor desde fracciones de un nanómetro (monocapa) a varios micrómetros de espesor. En general se considera como película cuando su espesor va desde 0,1 μm hasta unos 300,0 μm y no se incluyen los recubrimientos como barnices o pinturas, que normalmente son más gruesos (Martínez, 2005, p. 20).

Las películas delgadas y recubrimientos se aplican en la mayoría de materiales estructurales a fin de mejorar las propiedades superficiales, tales como resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, dureza, fricción o color requerido. Los temas de investigación relativos a la producción de recubrimientos son una de las directrices más importantes del desarrollo de la ingeniería de la superficie, asegurando la obtención de recubrimientos de altas propiedades de utilidad en el ámbito de aplicación de características mecánicas y resistencia al desgaste. Al

seleccionar el material de revestimiento, se tiene un obstáculo causado por el hecho de que numerosas propiedades que se esperan de un recubrimiento ideal son imposibles de obtener simultáneamente. Por ello, la aplicación de los recubrimientos nanoestructurados es visto como una forma para solucionar este problema (Carbajal et al, 2011, p. 121; Cubillos et al, 2012, p. 117).

Una de las aplicaciones más relevantes de los recubrimientos, es la capacidad de actuar como barrera anticorrosiva, evitando el contacto de la superficie con el ambiente corrosivo e incrementando la vida útil del material. Existen diferentes tipos de recubrimientos, según su naturaleza (Castro, 2003, p. 14): recubrimientos metálicos, recubrimientos poliméricos, recubrimientos cerámicos y vítreos.

Cada uno de los tipos de recubrimientos presenta propiedades diferentes, no obstante la mayoría de los recubrimientos se consiguen mediante las mismas técnicas de deposición. Existe una infinidad de técnicas para depositar un recubrimiento y pueden clasificarse como: técnicas químicas, electroquímicas, deposición química de vapor, proyección térmica, deposición física de vapor, etc. A continuación, en la Tabla 1.1 se indican las técnicas más utilizadas en la obtención de películas delgadas (Cabrera, 2007, p. 9; Martínez, 2005, p. 24).

Tabla 1.1. Técnicas más utilizadas en la obtención de películas delgadas

MÉTODOS FÍSICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones). • Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).
MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS	<ul style="list-style-type: none"> • «Sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético). • Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación). • Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización).
MÉTODOS QUÍMICOS EN FASE GASEOSA	<ul style="list-style-type: none"> • Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD). • Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»). • Implantación iónica.
MÉTODOS QUÍMICOS EN FASE LÍQUIDA	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética). • Epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy»). • Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización).

(Nieto et al, 2000, pp. 245-246)

A lo largo de investigaciones los científicos han encontrado materiales que pueden ser depositados como películas protectoras. Estos recubrimientos pueden ser depositados en estado líquido a través de los métodos de revestimiento más simples como: pulverización, inmersión, centrifugación y reducción; los cuales son métodos que no requieren de aparatos sofisticados. En la Tabla 1.2 se indican algunas de las propiedades proporcionadas por los recubrimientos a diferentes tipos de sustratos.

Tabla 1.2. Propiedades conferidas a los sustratos por recubrimientos

Sustrato	Propiedad del recubrimiento
Vidrio	Durabilidad química Resistencia a los álcalis Resistencia mecánica Control de la reflectividad Color Conducción eléctrica
Metal	Resistencia a la corrosión Resistencia a la oxidación Aislamiento
Plástico	Protección superficial Control de la reflectividad

(López, 2007, p. 60)

1.2.1 DIP-COATING

Esta técnica de recubrimiento por inmersión se puede describir como un proceso donde el sustrato a recubrir se sumerge en una solución y luego se retira con una velocidad constante bajo condiciones de temperatura controlada y a condiciones atmosféricas. De esta manera, una porción de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y la restante retorna nuevamente a la solución. Es importante tener en cuenta el control del tiempo de contacto entre la solución y el sustrato, especialmente en sustratos rugosos o porosos (Yañez, 2008, p. 21). El espesor del recubrimiento se define principalmente por la velocidad de retirada, por el contenido de sólidos y la viscosidad del líquido. En general este proceso

comprende las siguientes etapas (Castro, 2003, p. 31): inmersión del sustrato, extracción del sustrato a velocidad constante, drenaje del exceso de solución y consolidación de la película.

En la Figura 1.6 se aprecia un esquema de las etapas de depósito del recubrimiento por dip-coating sobre los sustratos.

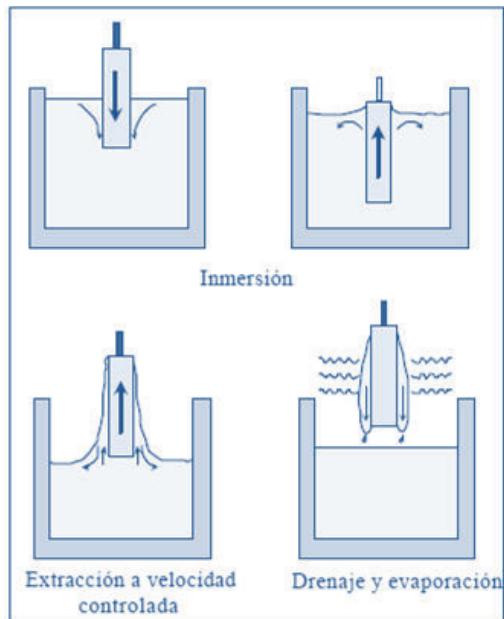


Figura 1.6. Proceso dip-coating
(Castro, 2003, p. 32)

Durante el proceso de recubrimiento se generan una combinación de fuerzas viscosas y gravitacionales debido al arrastre de una capa de solución sobre la superficie del sustrato. Estas fuerzas determinan el espesor de la película formada sobre la superficie del sustrato según la siguiente ecuación (Castro, 2003, p. 32; Yañez, 2008, pp. 22-23).

$$h = c_1 \frac{(\mu \cdot v)^{1/2}}{(\rho \cdot g)^{1/2}} \quad [1.5]$$

Dónde:

μ = viscosidad de la solución sol gel.

v = velocidad de extracción.

ρ = densidad de la solución sol-gel.

g = constante gravitacional.

c_1 = depende de que el sol gel se comporte o no como fluido Newtoniano.

Cuando el fluido es Newtoniano el espesor del revestimiento se puede calcular por la ecuación de Landau-Levich (Aegerter, M., 2004, p. 39):

$$h = 0.94 \frac{(\mu \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad [1.6]$$

Para una misma solución, el espesor de la película es directamente proporcional a la velocidad de extracción del proceso elevado a 2/3. La ventaja de esta técnica radica en que puede ser empleada para recubrir grandes áreas de sustratos simétricos o con geometrías complejas (López, 2007, p. 70; Pérez et al, 2002, p. 621).

1.2.2 SPIN-COATING

El recubrimiento por centrifugación, o spin-coating, es un proceso simple para depositar rápidamente revestimientos delgados sobre sustratos relativamente planos. Una cantidad en exceso de solución se aplica en el centro de la superficie del sustrato a recubrir de forma manual o de forma automática. El sustrato se hace girar a velocidad elevada con el fin de difundir el fluido por fuerza centrífuga tal como se muestra en la Figura 1.7. La rotación continúa mientras el fluido en exceso abandona los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película. El disolvente aplicado es generalmente volátil, y se evapora simultáneamente (López, 2007, p. 74).

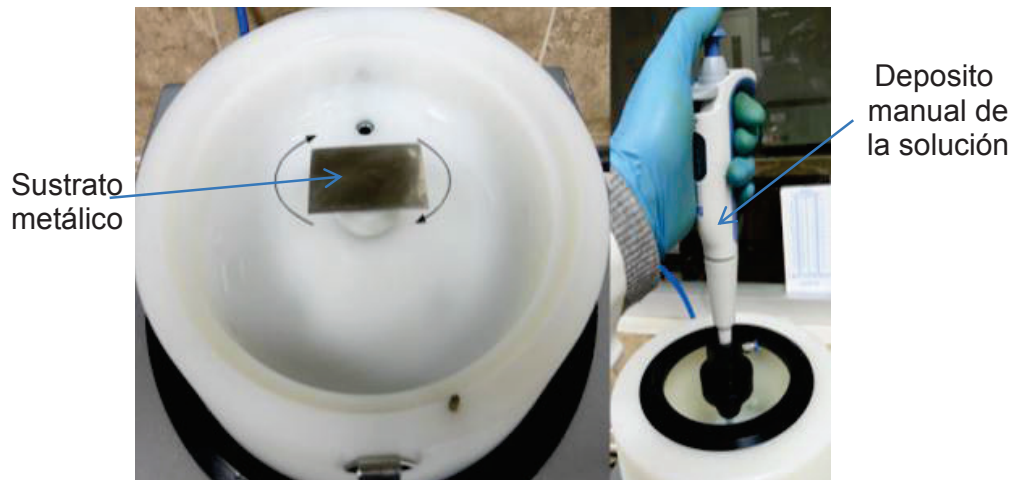


Figura 1.7. Proceso de deposición por spin-coating

Las etapas básicas de este proceso de recubrimiento son (Castro, 2003, p. 59; Nieto et al, 2000, pp. 255-256):

- Deposición del sol-gel en la superficie del sustrato.
- Centrifugación del sustrato a una velocidad de rotación deseada para que el sol-gel fluya radialmente hacia los bordes del sustrato.
- Drenaje del exceso de sol-gel por el borde del sustrato manteniendo la velocidad de rotación constante durante cierto tiempo.
- Evaporación del solvente.
- Densificación del recubrimiento a elevada temperatura.

El espesor de la película está influenciado prácticamente por la velocidad de centrifugado y el tiempo de aplicación de ésta, también influye la etapa de secado y densificación del recubrimiento. A mayor velocidad de centrifugación, y mayor tiempo de aplicación, menor será el espesor de recubrimiento obtenido. El espesor de los recubrimientos obtenidos por este método viene descrito por la siguiente ecuación (López, 2007, p. 75).

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\mu}\right)^2} \quad [1.7]$$

Dónde:

h_0 = espesor inicial.

t = tiempo de centrifugación.

ρ = densidad.

μ = viscosidad.

ω = velocidad angular.

Esta ecuación es válida únicamente para fluidos Newtonianos, que no presentan dependencia de la viscosidad con la tensión cizallante que genera el sol-gel durante la centrifugación. El inconveniente de esta técnica es que no se puede aplicar para recubrir grandes áreas, ni para sustratos de geometría asimétrica.

1.2.3 ENSAYOS DE ADHESIÓN

La adhesión de un recubrimiento puede ser medida por varias rutas, un método cualitativo muy común es la prueba de la cinta adhesiva, en la cual se utiliza la fuerza normal para separar el recubrimiento del sustrato.

El término adhesión se refiere a la interacción entre superficies continuas de cuerpos adyacentes (sustrato-película). De acuerdo con la ASTM, adhesión se define como la condición en la cual dos superficies están sujetas por fuerzas de anclaje mecánico, valencia o ambas. Uno de los enfoques principales de la adhesión de películas, es la durabilidad, calidad y estabilidad en el medio ambiente al que van estar expuestas (Ohring, 1992, p. 439).

El método de prueba ASTM D3359 está diseñado para evaluar la adhesión de películas en sustratos mediante la aplicación y la eliminación de la cinta sensible a la presión sobre cortes realizados en la película. Un cortador de trama cruzada con múltiples cuchillas preestablecidas se utiliza para asegurar que las incisiones sean lo suficientemente separadas y paralelas. Posteriormente, se aplica la cinta y se la retira, el área de corte es inspeccionada y evaluada de acuerdo con el porcentaje de recubrimiento adherido a la cinta como se puede ver en la Figura

1.8. Esta es una prueba cualitativa y de fácil medición de la adhesión en películas y recubrimientos, en ésta se pueden distinguir el desprendimiento total, desprendimiento parcial o la adhesión completa (ASTM3359, 2009, pp. 3-4).

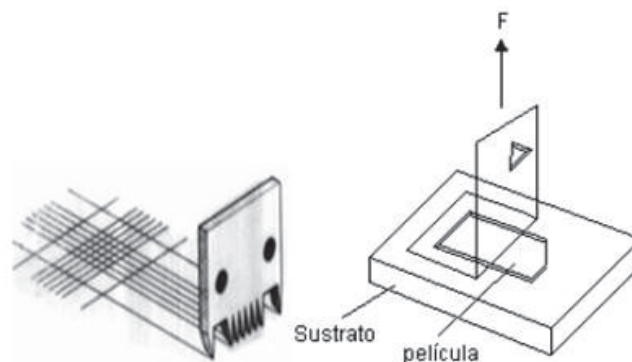


Figura 1.8. Prueba de adhesión utilizando cinta adhesiva
(Jaramillo et al, 2004, p. 2)

1.3 PROTECCIÓN ANTICORROSIVA MEDIANTE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

Los recubrimientos cerámicos proporcionan propiedades singulares, como baja actividad química, elevada resistencia al desgaste, resistencia al rayado, alta resistencia eléctrica y son capaces de mantener su integridad bajo temperaturas severamente elevadas. Estas propiedades los hacen aptos para actuar como recubrimientos, proporcionando una excelente resistencia a los procesos de corrosión (Castro, 2003, p. 18; Mendoza y García, 2007, p. 101).

Existe una gran variedad de materiales cerámicos que incluyen óxidos como: ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $3Al_2O_3:2SiO_2$; nitruros (BN , AlN , Si_3N_4), boruros (TiB_2 , YB_6), carburos (TiC , BC , SiC), y sus distintas combinaciones (Mendoza y García, 2007, p. 101; Yañez, 2012, p. 5). Los cerámicos se caracterizan por el marcado carácter covalente de sus enlaces. Sin embargo, éstos materiales no tienen exclusivamente enlaces covalentes, iónicos o metálicos puros, si no que poseen una combinación de todos ellos dependiendo de la posibilidad de transferencia electrónica entre átomos, de la electronegatividad y de la diferencia de energía

entre las capas electrónicas dentro de un mismo átomo. Las principales propiedades que determinan el comportamiento de un recubrimiento son la diferencia del coeficiente de expansión entre el recubrimiento y el sustrato, la tensión superficial entre ambos y el tipo de unión mecánica y/o química. Aunque se obtiene un mejor recubrimiento cuando los coeficientes de expansión son lo más parecidos posible (Castro, 2003, pp. 18-19).

1.3.1 CORROSIÓN DEL ACERO Y ALUMINIO

La corrosión se puede definir como la degradación de un metal o aleaciones de varios metales por reacciones electroquímicas o químicas, deteriorando sus propiedades y limitando el tiempo de vida útil del material para las diferentes aplicaciones.

En la actualidad, las grandes construcciones, herramientas, maquinaria y dispositivos que aportan beneficios para la industria y la sociedad, en general son productos de metales y aleaciones, muchos de estos materiales están expuestos a desgastes causados por la corrosión, la cual varía de acuerdo al medio expuesto y al tipo de metal empleado (Nagasaki, 2012, p. 1; Paredes, Prieto y Santos, 2011, p. 1). Los aceros inoxidable austeníticos son ampliamente utilizados en diversas industrias químicas, ya que permiten la protección contra la corrosión a través de la formación de una capa fina protectora de óxido de cromo en la superficie. Aunque la principal característica de estos materiales es la alta resistencia a la corrosión, se ven afectados cuando entran en contacto con los iones cloruro, generando así una corrosión localizada y pierden sus propiedades de pasividad (Mendoza y García, 2007, p. 101; Yañez, 2012, p. 1).

De similar manera, el aluminio es otro metal usado en grandes cantidades en los diferentes tipos de construcciones, especialmente el de tipo comercial que suele tener ciertas impurezas respecto al aluminio puro; ya que dichas impurezas hacen que el aluminio tienda a ser atacado localmente en medios que contienen

cloruros, ya que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aireación diferencial (Nagasaki, 2012, p. 3).

El efecto corrosivo en sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial producen una fuerte degradación de los materiales. La corrosión ocurre principalmente cuando se dan reacciones químicas entre la superficie del metal y el medio, promovidas por especies tales como Cl^- , O_2 , y H_2O , etc (Mendoza y García, 2007, p.101). Existen diferentes formas de clasificación de la corrosión, la más común está relacionada con la zona de ataque en la superficie del metal o de la aleación. A continuación, se presentan los tipos corrosión localizada más comunes en recubrimientos densificados a altas temperaturas.

Corrosión intergranular. Los aceros austeníticos cuando se calientan a temperaturas entre 400 y 750 °C son susceptibles a la corrosión intergranular, en este rango de temperatura el cromo tiende a combinarse con carbono para formar carburos de cromo. Los carburos precipitan parcialmente en los límites de grano y se agota el cromo de las áreas adyacentes, con esto se reduce la resistencia a la corrosión en las áreas de cromo agotado (Castro, 2003, p. 8; González, 2003, p. 80). Mientras que el aluminio no es muy sensible a este tipo de corrosión.

Corrosión por picaduras. Es un tipo de corrosión localizada en una superficie metálica confinada a un punto o área pequeña, en la cual aparecen hondonadas en forma de cráter, que perforan la superficie. Fuera del área de las picaduras no se tiene prácticamente ningún desgaste superficial. Sin embargo, este tipo de corrosión es difícil de detectar dado que el diámetro de las picaduras es muy pequeño y muchas veces se produce sobre superficies recubiertas. Cuando un metal recubierto sufre una perforación por ataque con iones cloruro, se vuelve más electronegativo y la relación de áreas catódica (recubrimiento) y anódica (metal desnudo) se eleva, disparando la velocidad de corrosión (Mattsson, 1996, p. 37).

Corrosión por rendijas o resquicios. Este tipo de corrosión localizada tiene lugar en intersticios en los que se acumulan medios atacantes. La acumulación del

medio atacante puede darse por la aparición de defectos en la superficie del metal, presencia de rendijas o acumulación de la disolución entre el sustrato y algún otro objeto que este sobre la superficie metálica. La corrosión se da por la diferencia de concentración de iones metálicos u oxígeno entre la rendija y la disolución estancada. Este tipo de corrosión es más intensa en medios que contienen cloruros (Castro, 2003, p. 8; Mattsson, 1996, p. 38).

Corrosión filiforme. Es un tipo de corrosión por rendijas, que ocurre preferentemente en los recubrimientos cuyo espesor es delgado. Por lo general, este tipo de corrosión se presenta por debajo del recubrimiento en forma de filamentos o hilos en donde la película protectora está expuesta a ambientes húmedos. La corrosión empieza, la mayor parte de veces, a partir de poros demasiado grandes o por fallos en el recubrimiento. El ataque corrosivo se da por procesos de aireación diferencial, entre el extremo de la cabeza del filamento (ánodo) y las zonas adyacentes (cátodo) (Castro, 2003, p. 9).

En la Figura 1.9 se muestran los tipos de corrosión intergranular, por picaduras, por rendijas y filiforme del acero y aluminio.

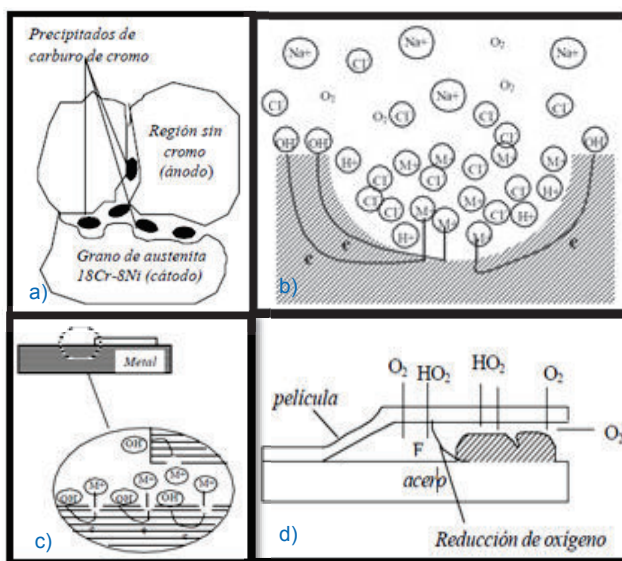


Figura 1.9. Tipos de corrosión del acero y aluminio: a) intergranular, b) por picaduras, c) por rendijas, d) filiforme
(Castro, 2003, pp. 7-9)

1.3.2 ENSAYOS ACELERADOS DE CORROSIÓN

Los ensayos acelerados de corrosión son pruebas realizadas en laboratorio que permitan simular ambientes corrosivos extremos de forma acelerada, con la finalidad de establecer evaluaciones que nos permitan predecir la resistencia de los materiales bajo dichas condiciones en periodos cortos de tiempo. Entre los ensayos de laboratorio más comunes está el ensayo de corrosión por niebla salina (ISSF, 2008, p. 5).

1.3.2.1 Ensayo de niebla salina

El ensayo de niebla salina es un método que permite evaluar la resistencia de un material o de un recubrimiento a la corrosión mediante la exposición prolongada a una solución salina o salada. Las pruebas de pulverización de sal se llevan a cabo en una cámara de niebla salina cerrada donde la muestra se somete a una niebla de cloruro de sodio, atmósfera que es extremadamente corrosiva, como se ilustra en la Figura 1.9. El tiempo de exposición se determina por el tipo de material, de revestimiento y el estándar. Después de la exposición, las muestras son examinadas para evaluar la presencia de óxidos y su resistencia a la corrosión (ASTMB117, 2011, pp. 1-3).



Figura 1.10. Cámara de niebla salina
(ISSF, 2008, p. 5)

Este tipo de ensayos se utilizan con mayor frecuencia para medir la resistencia a la corrosión de recubrimientos y pinturas. El ensayo de niebla salina se puede adaptar a diferentes niveles de corrosividad y así simular diferentes entornos. Las variaciones que se pueden incluir son: una solución al 5% de NaCl normalizado, conocido como NSS o de pulverización de sal neutra; ácido acético o prueba ASS, y ácido acético con cloruro de cobre o prueba CASS. La solución se elige de acuerdo con el recubrimiento específico que se está evaluando (Mattsson, 1996, p. 183).

Existe una serie de normas de ensayo de corrosión, generadas a partir de una gama de industrias que requieren el uso de métodos de ensayo de pulverización de sal. Estas incluyen: ASTM B 117, ASTM G 85, ASTM B 368, ASTM D1735, ISO 9227, MIL-STD-202G, MIL-STD-1312-01, MIL-STD- 810, ISO 4628-3, ISO 4042, NASM 1312- 1DIN 50021, ISO 9227, y ISO 10683 (Saidin, 2011, pp. 2-3).

La prueba de aerosol ASTM B117 se utiliza a menudo para evaluar la resistencia a la corrosión relativa de los materiales recubiertos y no recubiertos. Estos materiales son expuestos a un aerosol de sal o de niebla a una temperatura de 35 °C en la zona de exposición. Las muestras de ensayo se colocan en una cabina de pulverización de sal cerrada o cámara y se someten a un aerosol indirecto continuo de una solución de agua salada neutra (pH entre 6.5 -7.2). Este clima se mantiene durante toda la duración de la prueba. Las muestras o especímenes están colocadas entre 15-30° desde la vertical. El agua salina utilizada en esta prueba debe cumplir con la norma ASTM D1193 (ISSF, 2008, pp. 3-4).

1.3.2.2 Técnicas de monitoreo de corrosión

La medición de la corrosión emplea una variedad de técnicas para determinar cómo la corrosividad se incrementa en el medio corrosivo experimentando tasas de pérdida de metal. Existe una amplia variedad de técnicas de medición de la corrosión (Yang, 2008, p. 2). A continuación, se indican las técnicas más comunes que se utilizan en las industrias:

- Cupones de corrosión (mediciones de pérdida de peso).
- Galvánica (ZRA) / Potencial.
- Microbiano.
- Resistencia eléctrica.
- Penetración de hidrógeno.
- Resistencia de polarización lineal.
- Arena/erosión.

La técnica de la pérdida de peso es la más conocida y la más simple de todas las técnicas de monitoreo de la corrosión. (Prada, 2008, pp. 6-9).

2. PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se realizó la síntesis de las nanopartículas de óxido de zirconio a partir de oxiclورو de zirconio octahidratado por el método de sol-gel. En la segunda etapa se evaluó el efecto anticorrosivo en la cámara salina de los sustratos de acero inoxidable 304 y de aluminio comercial recubiertos a las condiciones más adecuadas de temperatura y tiempo de calcinación.

El proceso de síntesis comenzó con una fuerte agitación de la mezcla de oxiclورو de zirconio octahidratado, acetato de calcio monohidratado, agua destilada, glicina y etilenglicol; hasta conseguir una solución clara, libre de precipitado. La solución se dejó en un proceso de envejecimiento y posteriormente se evaporó el agua y parte del etilenglicol, hasta conseguir una solución viscosa de color café claro. El sol-gel obtenido se sometió a un proceso de calcinación a 550 y 600 °C durante 30 min, respectivamente. El producto obtenido fue un polvo fino y blanco, el cual se caracterizó mediante DRX, DLD, MEB y MET.

Para recubrir los sustratos metálicos se utilizó el sol-gel obtenido en el proceso de síntesis de las nanopartículas de óxido de zirconio, el cual fue depositado mediante las técnicas de dip-coating y spin-coating sobre los sustratos. Se seleccionaron mediante ensayos de adhesión las condiciones más adecuadas de temperatura y tiempo de densificación del recubrimiento. Posteriormente, en estos recubrimientos se evaluó la resistencia a la corrosión en la cámara salina.

En la Figura 2.1 se presenta un resumen general de la metodología realizada para la síntesis de nanopartículas, caracterización y aplicación de las mismas para recubrir los sustratos metálicos.

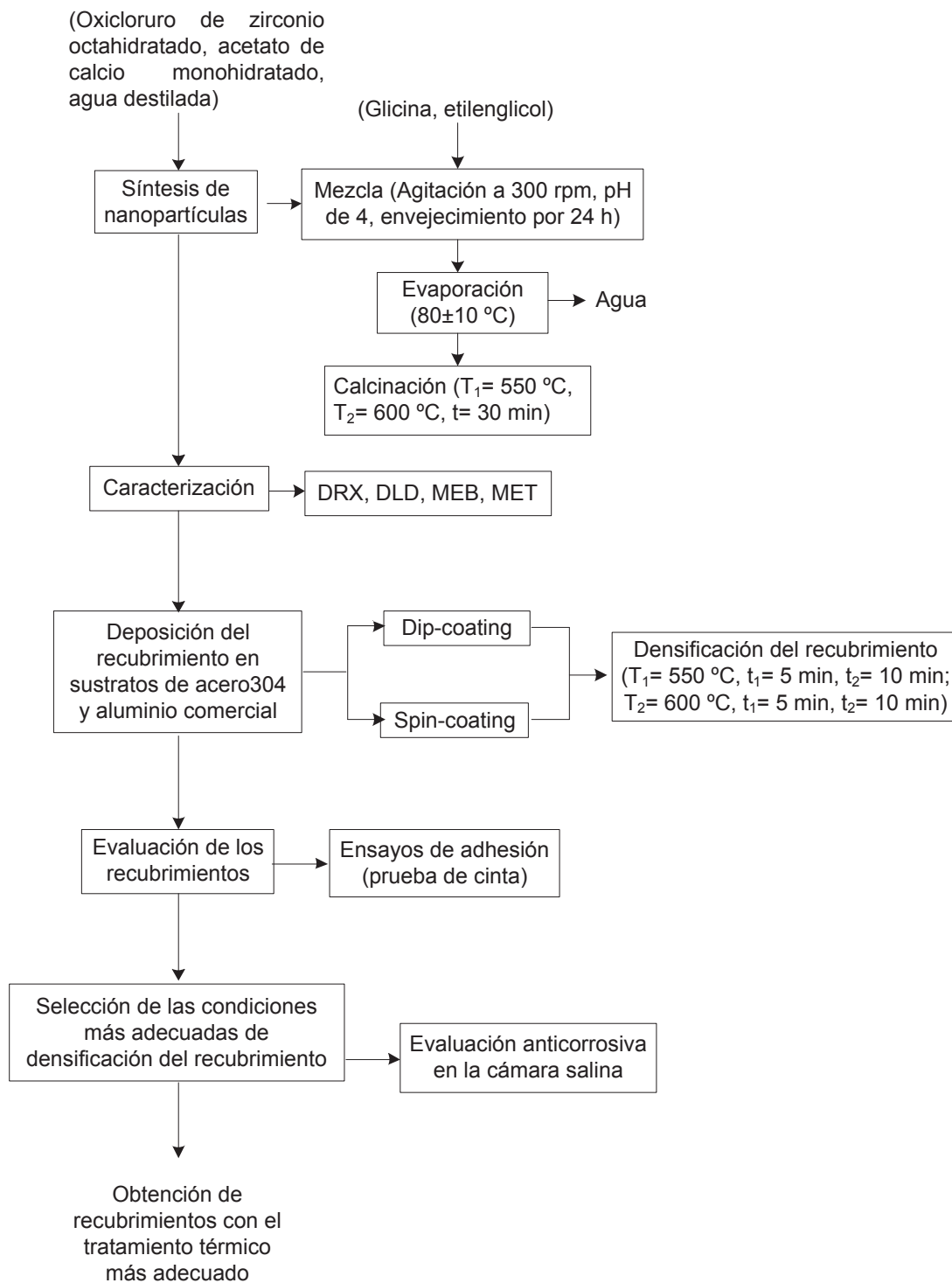


Figura 2.1. Procedimiento de la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio y obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos con su caracterización respectiva

Este proyecto de investigación tuvo como objetivo general evaluar las propiedades anticorrosivas de sustratos metálicos recubiertos con películas delgadas de nanopartículas de óxido de zirconio.

Como objetivos específicos de la investigación fueron los siguientes:

- Sintetizar nanopartículas de óxido de zirconio a partir de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ por el método de sol-gel.
- Caracterizar mediante técnicas instrumentales las nanopartículas sintetizadas de dióxido de zirconio.
- Determinar las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación para recubrir los sustratos metálicos mediante ensayos de adherencia.
- Evaluar el efecto anticorrosivo en los sustratos metálicos que presentan las condiciones más adecuadas de adhesión.

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio y la obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos con su caracterización respectiva se utilizaron los siguientes materiales, equipos y reactivos.

MATERIALES Y EQUIPOS

- Acero inoxidable 304
- Aluminio comercial
- Balanza analítica, Uni Bloc, Max 220 g, 0,001 g
- Equipo de ultrasonido, Misonix, Ultrasonic liquid processors
- Analizador de tamaño de partícula por dispersión de luz láser, Brookhaven, 90 Plus
- Equipo de difracción de rayos X, Epyrean de Panalytical
- Microscopio electrónico de barrido, ASPEX, PSEM eXpresTM
- Microscopio electrónico de transmisión, TECNAI, G2 Spirit Twin de FEI
- Pulidora, Metkon, FORCIPOL 1V
- Analizador termogravimétrico, TA Instruments, TGA Q500

- Perfilómetro, BRUKER, DektakXT
- Spin coater, HOLMARC, HO-TH-05
- Kit de prueba de adhesión, GARDCO, P-A-T
- Cámara salina, Q-FOG, CCT-600
- Microscopio óptico, MEIJI TECHNO, MZ-13TR

REACTIVOS

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se utilizó agua purificada grado dos.

- Oxiclورو de zirconio octahidratado, Merck
- Acetato de calcio monohidratado, J.T.Baker
- Glicina, Lobachemie

A continuación, se describe de manera detallada el proceso experimental que se llevó a cabo tanto para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio como para la realización de los recubrimientos y su evaluación anticorrosiva sobre los sustratos metálicos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial.

2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZIRCONIO A PARTIR DE $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ POR EL MÉTODO DE SOL-GEL

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio por el método sol-gel se siguió el siguiente procedimiento (Dong, 2002, p. 162):

- Se pesaron 4 g de oxiclورو de zirconio octahidratado y 0,416 g de acetato de calcio monohidratado, dando como resultado una relación molar de 0,84/0,16, respectivamente. A esta mezcla se adicionaron 14 mL de agua

purificada y se procedió a realizar una agitación a 700 rpm hasta conseguir una solución totalmente transparente.

- Posteriormente, se añadieron 28 mL de etilenglicol y 2,36 g de glicina; la cual controló el pH de la solución a un valor igual a 4, para inhibir la formación de precipitados durante la polimerización durante el calentamiento.
- La solución se dejó en envejecimiento durante 24 h para finalizar las reacciones de hidrólisis y condensación. Posteriormente, se evaporó el agua y parte del etilenglicol de la solución a 80 ± 10 °C, hasta conseguir una solución viscosa de color café claro. El sol-gel obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- El sol-gel conseguido se sometió a un proceso de calcinación a una velocidad de 5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta las temperaturas de calcinación. Las temperaturas de calcinación fueron de 550 y 600 °C durante 30 min, respectivamente.
- Al finalizar el proceso de calcinación, se consiguió un polvo fino y blanco.

2.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS INSTRUMENTALES LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS DE DIÓXIDO DE ZIRCONIO

La estructura del óxido de zirconio sintetizado se determinó mediante difracción de rayos X (DRX), por dispersión de luz dinámica (DLD) se obtuvo el tamaño de partícula del óxido, por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de transmisión (MET) se caracterizó la morfología.

La determinación mineralógica y la estructura del óxido sintetizado fueron realizadas mediante difracción de rayos X en el laboratorio de microscopía de la

Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE) con un difactrómetro Empyrean de Panalytical.

Para medir el tamaño de las partículas del óxido sintetizado se utilizó la técnica de dispersión de luz dinámica. Posteriormente, se describe el procedimiento realizado para la medición del diámetro efectivo de las partículas cuyos dispersantes utilizados fueron agua, metanol y etanol.

Se pesaron 0,15 g de óxido de zirconio sintetizado y se mezcló en 10 mL de dispersante, lo cual fue sonicado a 20 Hz durante 10 minutos en el equipo de ultrasonido Misonix Ultrasonic Liquid Processors. Para el análisis de la solución sonicada se empleó el equipo analizador de tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica; para ello, la muestra fue colocada en la celda adecuada para este equipo y se la introdujo en el compartimento de muestra.

Para la determinación de la morfología del óxido de zirconio se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) en el equipo ASPEX, PSEM eXpresTM. Para ello, el óxido de zirconio obtenido de la síntesis fue ligeramente triturado en un mortero, para luego ser colocado sobre el portamuestras que contiene papel de carbón de doble faz. Con el fin de realizar el escaneo de la muestra y obtener una micrografía correspondiente a la imagen magnificada de la morfología de las nanopartículas de óxido de zirconio. Adicionalmente se empleó microscopía electrónica de transmisión (MET), en la que se utilizó el equipo Tecnai G2 Spirit Twin de FEI. Para ello, el óxido de zirconio obtenido de la síntesis fue dispersado en etanol siguiendo el mismo procedimiento que se realizó para medir el tamaño de partícula por DLD.

2.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACIÓN PARA RECUBRIR LOS SUSTRATOS METÁLICOS MEDIANTE ENSAYOS DE ADHERENCIA

En el presente proyecto se realizó el recubrimiento de los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial, los cuales fueron adquiridos en ACERAL Cía. Ltda.

2.3.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS SUSTRATOS

Para realizar el acondicionamiento de los sustratos se siguió el siguiente procedimiento de acuerdo a la norma ASTM G1:

- Las planchas de acero inoxidable 304 y de aluminio comercial fueron cortadas con una guillotina en dimensiones de 5×3 cm.
- Los sustratos fueron pulidos con malla 400 y 600 utilizando una pulidora Metkon FORCIPOL y lavados con jabón para limpiar residuos de grasa.
- Los sustratos se mantuvieron durante 5 minutos en ultrasonido con acetona para luego ser enjuagados con agua purificada.
- Finalmente, los sustratos metálicos fueron secados con aire para aplicar inmediatamente el recubrimiento.

2.3.2 DEPÓSITO Y DENSIFICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO SOBRE LOS SUSTRATOS METÁLICOS

El depósito de las nanopartículas sobre la superficie de los sustratos metálicos fue realizado mediante las técnicas de dip-coating y spin-coating. A continuación, se describe el procedimiento que se siguió para cada técnica.

El recubrimiento mediante dip-coating consistió en introducir manualmente el sustrato metálico sostenido con una pinza, en el sol-gel de nanopartículas de óxido de zirconio. La inmersión del sustrato fue por 1 min en el sol-gel y luego en agua destilada por 30 s para eliminar las partículas que no se adhirieron. Esto se repitió por 3 ocasiones hasta obtener una película uniforme.

El recubrimiento por spin-coating consistió en colocar el sustrato metálico en el portamuestras del equipo spin coater. Por la parte superior del equipo se depositó con una micropipeta 0,7 mL de solución precursora de nanopartículas en el centro del sustrato y mediante la acción de la fuerza centrífuga la solución se dispersó en toda la superficie del sustrato formando una fina película de recubrimiento. La velocidad de rotación fue de 3000 rpm durante 60 s.

Los sustratos metálicos de acero y de aluminio recubiertos por ambas técnicas fueron sometidos a calcinación para evaporar el solvente y promover la adhesión del recubrimiento. El ciclo de calcinación consistió en un calentamiento a 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 150 °C. En esta temperatura se mantuvo por 10 min para estabilizar la evaporación. A continuación, se realizó un calentamiento a razón de 5 °C/min hasta la temperatura final de calcinación.

Para la determinación de la temperatura de densificación del recubrimiento sobre los sustratos metálicos, se realizaron ensayos preliminares de calcinación de los recubrimientos a diferentes temperaturas depositando el recubrimiento mediante la técnica de dip-coating. Se consideraron temperaturas de calcinación en un rango de 400 a 600 °C con intervalos de 50 °C (Cubillos et al, 2012, p.120; Martínez,

2005, p. 61). Se determinó que los recubrimientos más homogéneos y compactos se obtienen a las temperaturas de 550 y 600 °C.

Para la determinación del tiempo de densificación del recubrimiento sobre los sustratos metálicos, se realizaron pruebas de calcinación de los sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento para observar el comportamiento corrosivo que presenta el acero a 550 y 600 °C con tiempos de calcinación de 5, 10, 30 y 50 min para cada una de las temperaturas mencionadas.

Por ende, en esta parte del proyecto se consideró un diseño experimental 2^2 cuyas variables experimentales fueron la temperatura y tiempo de calcinación. Las temperaturas fueron 550 y 600 °C y se consideraron dos tiempos de 5 y 10 min. Finalmente, los sustratos recubiertos se enfriaron desde la temperatura de calcinación a temperatura ambiente a una velocidad de 10 °C/min permitiendo la consolidación y cristalización del recubrimiento.

2.3.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

En la caracterización del recubrimiento depositado sobre los sustratos metálicos, se realizó ensayos de adhesión mediante pruebas de cinta según la norma ASTM D3359-09. Esta norma posee dos métodos de prueba, A y B. La prueba B tiene dos categorías; la primera para recubrimientos con un espesor inferior a 50 μm y la segunda para recubrimientos con un espesor entre 50 y 125 μm . El procedimiento considerado fue el de la primera categoría de la prueba B el mismo que se describe a continuación.

- Se limpió la superficie del recubrimiento con una toalla de papel para asegurarse de que esté libre de residuos de grasa o cualquier otro tipo de impurezas.
- Se verificó que las cuchillas de corte tengan un ángulo de borde de corte entre 15 y 30 °.

- Se realizaron 11 cortes paralelos a una distancia de 1 mm entre sí y con una longitud de 20 mm. De igual manera se hizo el número adicional de cortes a 90 ° y se centró en los cortes originales.
- Posteriormente, se colocó la cinta en la intersección de los cortes, se alisó la cinta con un borrador en el área de las intersecciones y dentro de 60 s se retiró halando la cinta de un extremo de tal forma que forme un ángulo lo más cercano a 180 °C sobre sí misma.
- Se evaluó cualitativamente de acuerdo con el porcentaje de recubrimiento adherido a la cinta.

2.4 EVALUACIÓN DEL EFECTO ANTICORROSIVO DE LOS SUSTRATOS METÁLICOS QUE PRESENTAN LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE ADHESIÓN

Una vez que se caracterizaron los recubrimientos mediante ensayos de adhesión, se seleccionaron únicamente los recubrimientos con las condiciones más adecuadas de tratamiento térmico. Para la evaluación de la corrosión en la cámara salina de los sustratos con recubrimiento depositado sobre acero inoxidable 304 y aluminio comercial, cada uno de ellos con sus respectivos blancos (sustratos sin recubrimiento) se colocaron los sustratos en la cámara durante un período de 500 h. El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente:

- Se identificaron los sustratos metálicos con una codificación permanente para cada sustrato.
- Se realizó la limpieza de sustrato con acetona para remover los restos de grasa o cualquier tipo de impureza presente en la superficie del recubrimiento.

- Los sustratos metálicos antes de ser ubicados en la cámara salina, se les colocó en su contorno una cinta adhesiva, para evitar el contacto del área que no está recubierta con nanopartículas de óxido de zirconio con la solución salina y así poder evaluar sólo el área recubierta. Además se extendió parte de la cinta en un lado del sustrato para colocar en esta un hilo de algodón y poder fijar el sustrato a un tubo de PVC como se muestra en la Figura 2.2.

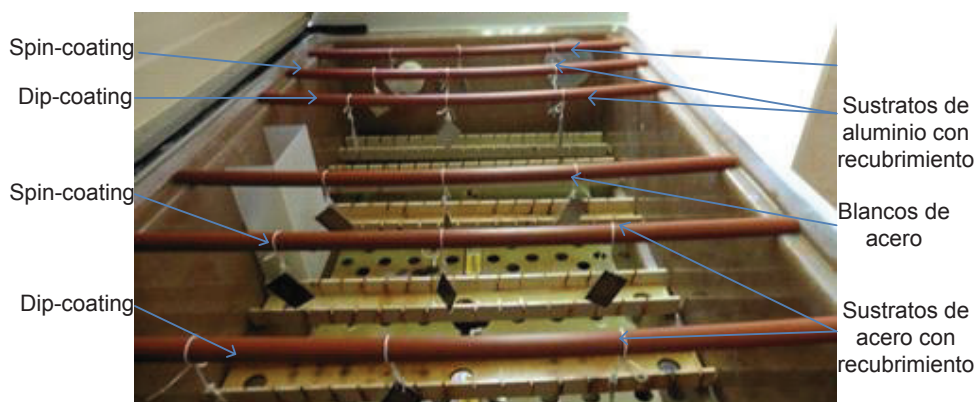


Figura 2.2. Ubicación de los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial en el interior de la cámara salina

- Se fijaron las condiciones de operación de la cámara según la norma ASTM B117-11, las cuales se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Especificaciones de la norma ASTM B117-11

Parámetro	Especificación
Inclinación	Suspendida
Solución salina	5% w/w NaCl
pH	6,5-7,2
Temperatura	35 °C

- Al término de las 500 h de exposición de los sustratos, se eliminaron la sal y los residuos de óxido con un cepillo de cerdas plásticas y abundante agua.
- Finalmente, se obtuvieron las micrografías ópticas de los sustratos recubiertos y sus respectivos blancos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo experimental de la síntesis del óxido de zirconio; así como también, la deposición del recubrimiento sobre sustratos metálicos (acero inoxidable 304 y aluminio comercial) y su evaluación final en un ambiente salino.

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZIRCONIO A PARTIR DE $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ POR EL MÉTODO DE SOL-GEL

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de las nanopartículas de óxido de zirconio de acuerdo con el procedimiento mostrado en el acápite 2.1. En la Tabla 3.1 se presentan las cantidades de reactivos utilizadas para la obtención de 28 mL de solución precursora y las condiciones de operación durante el proceso de síntesis.

Tabla 3.1. Cantidades de reactivos y condiciones de operación para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio

Agua destilada	14,00 mL
Oxicloruro de zirconio octahidratado	4,00 g
Acetato de calcio	0,42 g
Glicina	2,36 g
Etilenglicol	28,00 mL
pH de la solución	4,00
Agitación constante	700 rpm
Temperatura de síntesis	25±3 °C

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio se determinó que la cantidad de glicina utilizada para la obtención de 28 mL de solución precursora, fue de 2,36 g cantidad con la cual se logró regular el pH de la solución a un valor igual a 4. Experimentalmente se determinó que si la cantidad de glicina excede

este valor, el pH de la solución no cambia y se afecta el proceso final de evaporación del agua de la solución.

En la Figura 3.1, se muestran las soluciones luego de la evaporación del agua: a) con exceso de cantidad de glicina y b) con la cantidad adecuada de glicina.

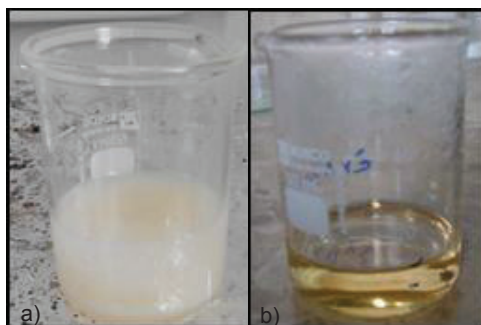


Figura 3.1. Solución: a) con un exceso de glicina b) con la cantidad adecuada de glicina

Como se muestra en la Figura 3.1 a) la solución se solidificó tras la evaporación del agua, dando lugar a la reticulación del sol-gel sintetizado. En la Figura 3.1 b) se presenta el sol-gel sintetizado con las cantidades de reactivos y condiciones de operación mostrados en la Tabla 3.1. En esta figura, se observa una solución de color café claro con una viscosidad que facilitó la adhesión del recubrimiento sobre los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial, cuya deposición fue realizada por los métodos de dip-coating y spin-coating.

Determinación de las condiciones más adecuadas de calcinación del sol-gel

Las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación son variables que se deben considerar dentro del proceso de calcinación del sol-gel para la obtención del óxido de zirconio nanoparticulado libre de material orgánico. Inicialmente, se consideró la eliminación de los solventes ocluidos en la red polimérica a una temperatura de 200 °C; y que a partir de ésta hasta aproximadamente 500 °C se eliminan la materia orgánica residual, el agua estructural y finalmente se da la pérdida de grupos hidroxilo terminales (Hernández et al, 2009, p. 4). Adicionalmente y de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases del sistema

ZrO₂-CaO mostrado en la Figura 1.4, la calcinación del sol-gel se puede realizar a partir de los 500 °C hasta aproximadamente 2 500 °C.

Considerando este rango de temperaturas se seleccionaron como temperaturas de calcinación del sol-gel 550 y 600 °C durante 30 min. La selección de las temperaturas y tiempos de calcinación se realizó de acuerdo con ensayos preliminares de densificación del recubrimiento sobre los sustratos que se muestran en el acápite 2.3.

El tiempo de calcinación del sol-gel fue igual a 30 min; es decir, un tiempo mayor que el tiempo de densificación del recubrimiento en los sustratos metálicos que fueron de 5 y 10 min, esto se debe a que el volumen del sol-gel utilizado en la calcinación para la obtención del material nanoparticulado de óxido de zirconio es superior al volumen depositado sobre las superficies de los sustratos. En la Figura 3.2 se visualizan los cambios de color del óxido sintetizado a 550 y 600 °C variando el tiempo de calcinación, respectivamente.

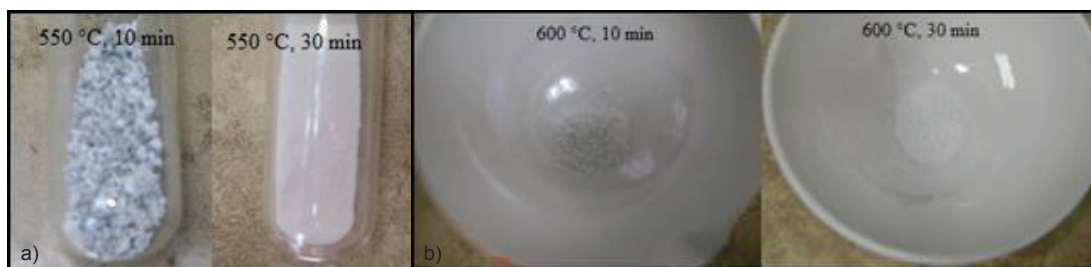


Figura 3.2. Sol-gel calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C

Como se muestra en la Figura 3.2, se pueden apreciar que experimentalmente existe un cambio de color en el polvo sintetizado de gris a blanco al variar el tiempo de calcinación de 10 a 30 min para cada una de las temperaturas, esto se debe a que se requiere un tiempo de aproximadamente 30 min para lograr la volatilización completa de los compuestos orgánicos del sol-gel.

3.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS INSTRUMENTALES LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS DE DIÓXIDO DE ZIRCONIO

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización del óxido de zirconio sintetizado mediante las técnicas de difracción de rayos X, dispersión dinámica de luz, microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS NANOPARTÍCULAS

En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas del óxido de zirconio sintetizado y tratado térmicamente a 550 y 600 °C durante 30 min, respectivamente.

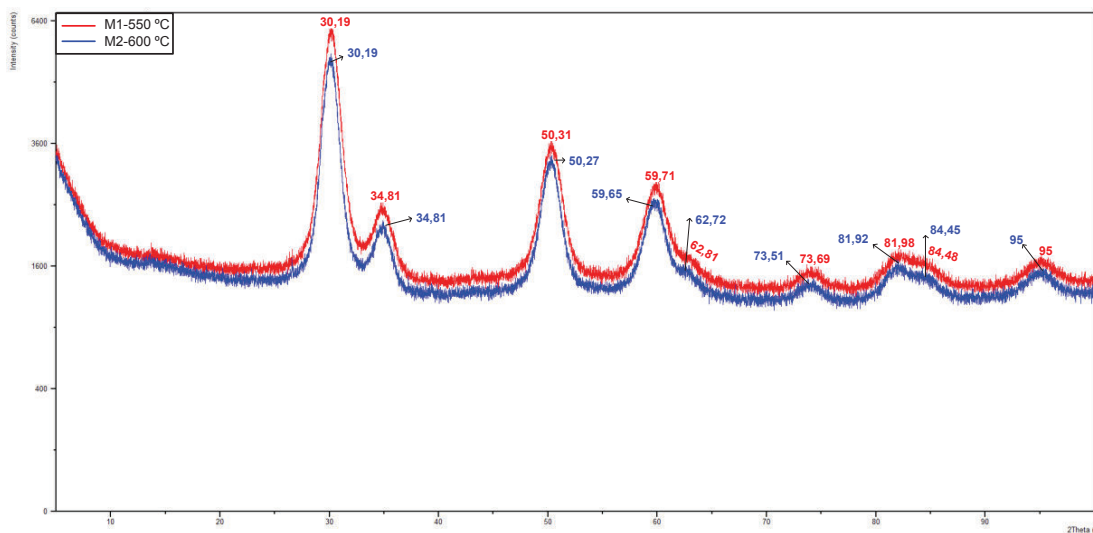


Figura 3.3. Difractograma del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C

En los difractogramas mostrados de la Figura 3.3 se puede observar que los compuestos sintetizados presentan una estructura ligeramente amorfa mostrada como ruido en las gráficas. Esta estructura amorfa podría deberse a la presencia de aire en la muestra al momento de realizar el análisis de DRX. Además, se descarta la presencia de grupos orgánicos en las estructuras ya que a las temperaturas de 550 y 600 °C, éstos se volatilizan.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los ángulos 2θ de los picos del difractograma de óxido de zirconio del Anexo II y de los difractogramas de las muestras de óxido de zirconio sintetizadas. El difractograma del Anexo II fue tomado de la base de datos PCPDFWIN V2.01 y corresponde a una muestra de óxido de zirconio en fase cúbica dopada con 15% mol de calcio.

Tabla 3.2. Datos de los ángulos 2θ bibliográficos y de las muestras sintetizadas de óxido de zirconio

	Datos de bibliografía	Muestra 1 (M ₁) (T=550 °C, 30 min)	Muestra 2 (M ₂) (T=600 °C, 30 min)
Ángulos 2θ ZrO₂	30,15	30,19	30,19
	34,95	34,81	34,81
	50,22	50,31	50,27
	59,68	59,71	59,65
	62,63	62,61	62,72
	73,72	73,69	73,10
	81,67	81,98	81,92
	84,28	84,48	84,45
	94,61	95,00	95,00

Al comparar los valores de los ángulos 2θ obtenidos de las muestras sintetizadas con los valores de los ángulos del difractograma del Anexo II, se puede apreciar que los picos de los dos difractogramas revelan la obtención de óxido de zirconio en fase cúbica.

De acuerdo con los resultados mostrados se observa que los valores de los ángulos 2θ de las muestras M₁ y M₂, son similares en su valor e intensidad de los picos respectivos para cada ángulo y a su vez presentan valores cercanos a los valores mostrados en bibliografía. La diferencia en el valor de los ángulos 2θ y la intensidad de los picos entre de la muestra M₁ y la muestra M₂ se puede explicar por cierta orientación preferencial de los cristalitos.

Para la obtención del compuesto sintetizado se utilizó acetato de calcio monohidratado como dopante de las estructuras del óxido zirconio; por tanto,

forma parte de la estructura final del óxido de zirconio sintetizado. Sin embargo, en los difractogramas obtenidos los picos correspondientes al óxido de calcio no se pueden apreciar, ya que la intensidad de sus picos es pequeña en comparación con las del óxido de zirconio y además, la concentración de calcio utilizada en el proceso de síntesis es muy baja respecto a la del óxido de zirconio obtenido.

3.2.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS

Para la determinación del tamaño de partícula se empleó la técnica de dispersión dinámica de luz. El polvo cerámico que fue obtenido del sol-gel tratado a las condiciones de 550 °C y 600 °C durante 30 min respectivamente, fue dispersado en agua, metanol y etanol con el fin de identificar el dispersante más adecuado para las nanopartículas de óxido de zirconio. Además, se estableció la concentración más adecuada de óxido de zirconio en el solvente para conseguir mediciones más precisas del tamaño de partícula.

Si la muestra está demasiado diluida existe la posibilidad de que la muestra no se disperse lo suficiente para hacer una medición correcta. Mientras que, si la muestra está demasiado concentrada se puede producir una dispersión múltiple o las partículas no pueden moverse libremente (Lim et al, 2013, p. 7). La concentración más adecuada obtenida experimentalmente fue de 0,052 g de óxido de zirconio en 3,5 mL de dispersante.

En la Figura 3.4 se observa la distribución del tamaño de partícula de las muestras de óxido de zirconio tratadas a 550 °C (M_1) y 600 °C (M_2) durante 30 min utilizando como dispersante agua. En las curvas de distribución del tamaño de partícula para las muestras M_1 y M_2 se aprecia un sólo grupo de distribución de tamaño de partícula, lo que indica que se obtuvo un tamaño homogéneo para estas muestras sintetizadas. El diámetro efectivo obtenido para M_1 es de 54,4 nm y de 44,3 nm para M_2 .

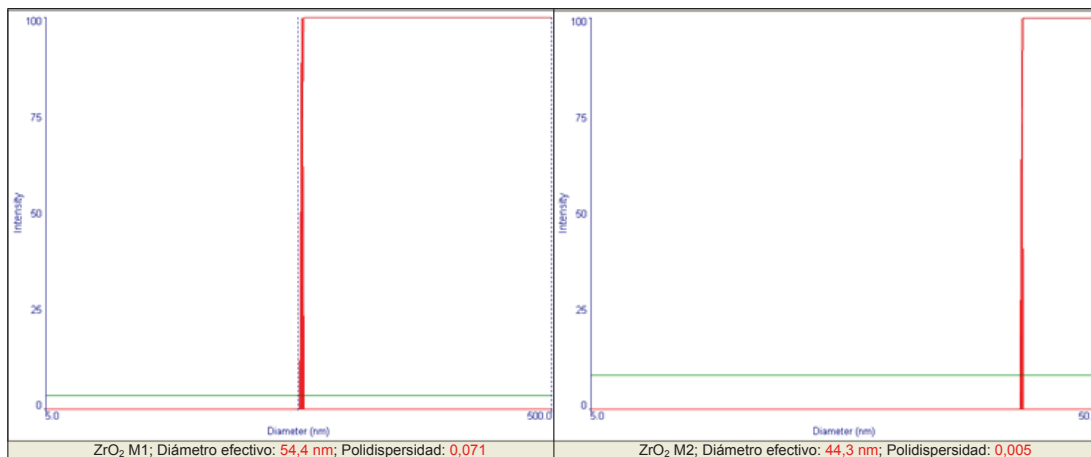


Figura 3.4. Distribución del tamaño de partícula de las muestras M₁ y M₂ utilizando como dispersante agua

En la Figura 3.5, se observa la distribución del tamaño de partícula de las muestras M₁ y M₂ dispersadas en metanol.

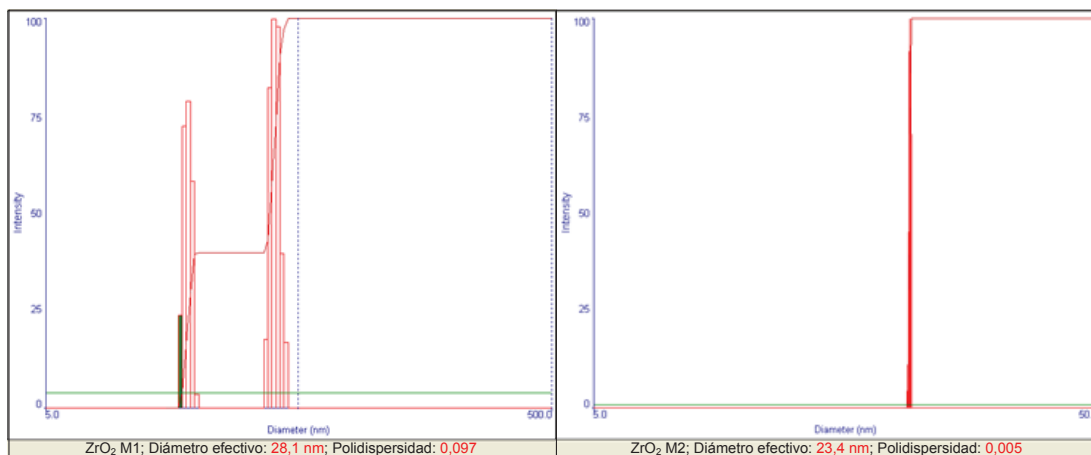


Figura 3.5. Distribución del tamaño de partícula de las muestras M₁ y M₂ utilizando como dispersante metanol

En la Figura 3.5, la curva de distribución de tamaño de partícula de la muestra M₁ muestra la presencia de dos grupos diferentes de distribución del tamaño de partícula, por ello se puede establecer que la muestra M₁ no tiene un tamaño de partícula homogéneo; no obstante, la muestra M₂ posee una distribución homogénea de la distribución del tamaño de partícula. El diámetro efectivo para la muestra M₁ es de 28,1 nm y de 23,4 nm para la muestra M₂.

En la Figura 3.6, se observa la distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 dispersadas en etanol.

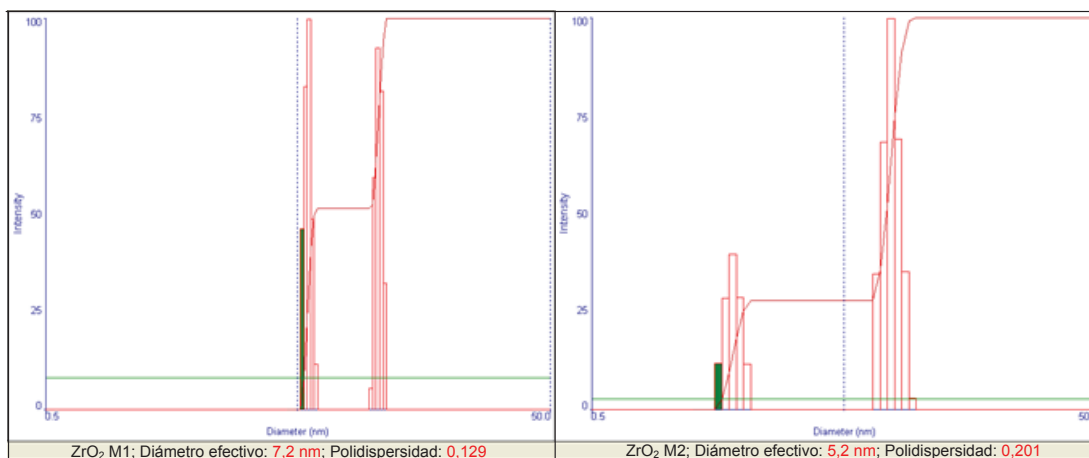


Figura 3.6. Distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 utilizando como dispersante etanol

En la Figura 3.6 se muestran las curvas de distribución del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 sintetizadas y se puede apreciar que existen dos grupos de distribución del tamaño de partícula, lo que indica que estas muestras presentan tamaños de partícula heterogéneos. Sin embargo, estas muestras presentan tamaños de partícula más pequeños que los mostrados al utilizar agua y metanol como dispersantes. Para este caso se observó que las partículas tienden a ser más inestables y con tendencia a formar aglomerados. El diámetro efectivo para la muestra M_1 es de 7,2 nm y para la muestra M_2 es de 5,2 nm.

Simultáneamente, al medir el tamaño de partícula se obtuvo el índice de polidispersidad para cada una de las muestras en los diferentes dispersantes utilizados. Este índice indica que a valores menores a 0,05 la muestra es monodispersa, a valores entre 0,05 y 0,08 la muestra es casi dispersa y a valores mayores a 0,07 la muestra es polidispersa (Shaw, 2013, p. 37). Para las muestras M_1 y M_2 dispersadas en agua que se muestran en la Figura 3.4 y para la muestra M_2 dispersada en metanol mostrada en la Figura 3.5 el índice de polidispersidad fue menor a 0,08 e igual a 0,071 y 0,005 respectivamente, por lo que se establece

que son muestras monodispersas y que presentan una población de partículas con tamaños homogéneos.

Para el caso de las muestras M_1 y M_2 dispersadas en etanol el índice de polidispersidad es mayor al que se obtuvo con los dispersantes de agua y metanol e igual a 0,129 y 0,201, respectivamente. Sin embargo, con este tipo de dispersante se obtuvieron tamaños de partícula inferiores e iguales a 7,2 nm para la muestra M_1 y de 5,2 nm para la muestra M_2 . Por lo tanto, se puede establecer que la distribución del tamaño de partícula de las muestras de óxido de zirconio sintetizado está en relación al tipo de dispersante empleado.

Las curvas de correlación del tamaño de partícula de las muestras M_1 y M_2 que se muestran en el Anexo III, indican que las partículas son estables en el medio dispersante y no precipitan al momento de realizar la medición del diámetro efectivo de partícula. En la Tabla 3.3 se muestra el diámetro efectivo de partícula de las muestras M_1 y M_2 sintetizadas para cada uno de los dispersantes utilizados.

Tabla 3.3. Diámetro efectivo de partícula de las muestras M_1 y M_2

Muestra	Diámetro efectivo de partícula (nm)		
	Dispersión en agua	Dispersión en metanol	Dispersión en etanol
M_1 (T=550 °C, 30 min)	54,4	28,1	7,2
M_2 (T=600 °C, 30 min)	44,3	23,4	5,2

De acuerdo con los resultados obtenidos del tamaño de partícula mostrados en la Tabla 3.3 y al comparar los diámetros efectivos de las muestras M_1 y M_2 se observa que la muestra M_2 presenta el menor diámetro efectivo en relación a la muestra M_1 para cada uno de los dispersantes utilizados en este estudio. Esto se debe a que al incrementar la temperatura y tiempo de calcinación se producen contracciones y movimientos de los poros entre las partículas (Duran, 1999, p. 409).

Además, se puede apreciar que los diámetros efectivos más pequeños se alcanzaron al utilizar etanol como dispersante de las partículas, esto se debe a que el etanol provocó mayor repulsión entre las nanopartículas del óxido de zirconio.

3.2.3 DETERMINACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LAS NANOPARTÍCULAS

En las Figura 3.7, se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) del óxido de zirconio tratado a 550 °C (M_1) y 600 °C (M_2) durante 30 min, respectivamente.

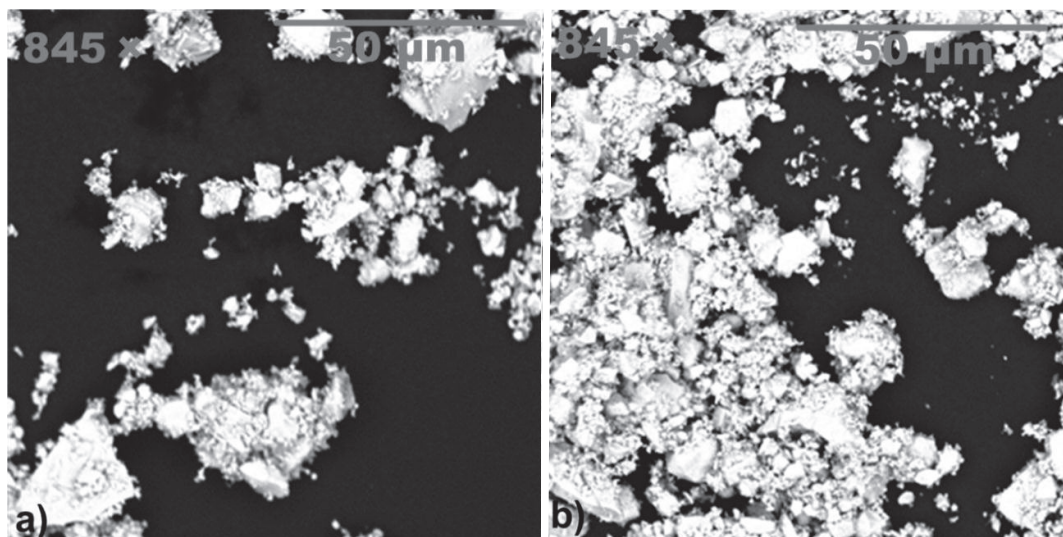


Figura 3.7. Micrografías (MEB) del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C

En las micrografías a) y b) de la Figura 3.7 se visualizan aglomerados lisos de forma irregular con un tamaño entre 10 μm y 350 nm, aproximadamente para el óxido de zirconio sintetizado a 550 °C, mientras que para el óxido de zirconio sintetizado a 600 °C se tienen tamaños entre 2,3 μm y 350,0 nm, aproximadamente.

Adicionalmente, se realizaron micrografías por microscopía electrónica de transmisión (MET) de las muestras M_1 y M_2 , las cuales fueron dispersadas en

etanol. En la Figura 3.8, se presentan las micrografías obtenidas por MET de las muestras M_1 y M_2 .

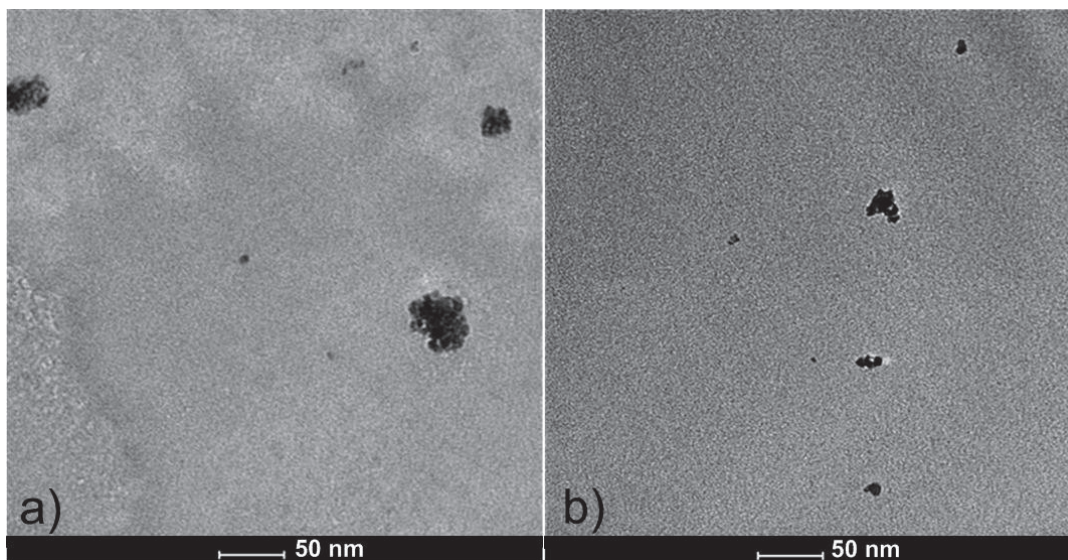


Figura 3.8. Micrografías (MET) del óxido de zirconio calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C

En la micrografía a) de la Figura 3.8 se aprecian aglomerados con un tamaño aproximado de 50 nm y partículas dispersadas con tamaños aproximados de 7 nm. En la micrografía b), se observa que las nanopartículas están más dispersas que en la micrografía a), y se tienen aglomerados con un tamaño igual 20 nm aproximadamente y partículas con un tamaño de 5 nm aproximadamente. Adicionalmente, se puede apreciar que las micrografías de la Figura 3.8 presentan aglomerados de menor tamaño en relación a los mostrados en las micrografías de la Figura 3.7.

En este trabajo se consiguió mejores resultados de tamaños de nanopartículas de óxido de zirconio utilizando el mismo precursor y el mismo estabilizante que el utilizado en un trabajo similar de síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio por el método de precipitación controlada realizado por Díaz (2007). En dicho trabajo se consiguió tamaños de partículas de 2 μm y aglomerados de tamaño promedio de 29 μm (p. 70).

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACIÓN PARA RECUBRIR LOS SUSTRATOS METÁLICOS MEDIANTE ENSAYOS DE ADHERENCIA

Los sustratos acero inoxidable 304 y aluminio comercial fueron recubiertos con nanopartículas de óxido de zirconio depositadas a través de las técnicas de dip-coating y spin-coating. Los recubrimientos fueron densificados a temperaturas elevadas para promover su adherencia sobre los sustratos metálicos.

3.3.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DENSIFICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

Para la determinación de la temperatura de densificación del recubrimiento en los sustratos metálicos, se realizaron ensayos preliminares de calcinación de los recubrimientos a diferentes temperaturas depositando el recubrimiento mediante la técnica de dip-coating de acuerdo con el procedimiento detallado en el acápite 2.3.2. Se consideraron temperaturas de calcinación en un rango de 400 a 600 °C con intervalos de 50 °C, donde se tuvo como objetivo principal estudiar la influencia de la temperatura en la adhesión del recubrimiento en los sustratos metálicos (Cubillos et al, 2012, p.120; Martínez, 2005, p. 61).

A continuación, en la Figura 3.9 se presentan los recubrimientos densificados a 400, 450, 500, 550 y 600 °C durante un tiempo de calcinación de 5 min.

Nota: Todos los recubrimientos de la Figura 3.9 presentan pequeñas áreas sin recubrimiento en el contorno del sustrato, especialmente en los sustratos de acero


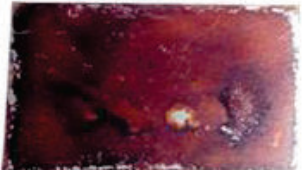






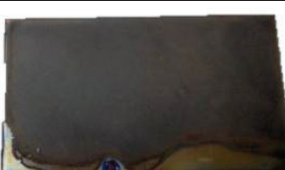

TEMPERATURA (°C)	SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE 304	SUSTRATOS DE ALUMINIO COMERCIAL
400		
450		
500		
550		
600		

Figura 3.9. Densificación del recubrimiento sobre sustratos de acero 304 y aluminio comercial a 400, 450, 500, 550 y 600 °C durante 5 min

En la Figura 3.9 se observa, que conforme se incrementa la temperatura de densificación del recubrimiento se favorece la cristalización del mismo sobre el sustrato, promoviendo así la interacción del sustrato con las nanopartículas de óxido de zirconio y mejorando la adherencia, lo que beneficia la formación de un recubrimiento compacto y menos poroso. Además, se observa que al incrementar la temperatura de 400 a 600 °C el color de los recubrimientos va cambiando de un color negro a un color gris claro, respectivamente. De acuerdo con estos aspectos se determinó que los recubrimientos más homogéneos y compactos se obtienen a las temperaturas de 550 y 600 °C.

3.3.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DENSIFICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

Una vez establecidas las temperaturas de densificación del recubrimiento, fue necesario establecer el tiempo de calcinación para mejorar la adhesión sobre el sustrato. Para lo cual, se realizaron pruebas de calcinación en los sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento para observar el comportamiento corrosivo que presenta el acero a 550 y 600 °C con tiempos de calcinación de 5, 10, 30 y 50 min para cada una de las temperaturas mencionadas. En la Figura 3.10 se presenta el tratamiento térmico de los sustratos de acero inoxidable 304 a las condiciones mencionadas anteriormente.









TIEMPO	TEMPERATURA	
	550 °C	600 °C
5 min		
10 min		
30 min		
50 min		

Figura 3.10. Tratamiento térmico aplicado a sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento

De acuerdo con las imágenes presentadas en la Figura 3.10 los sustratos de aceros tratados a 550 °C durante 5 y 10 min presentan una coloración dorada que indica una sensibilización del acero, así como un leve comienzo de corrosión del metal. En cambio, los aceros tratados a 550 °C durante 30 y 50 min, así como, los aceros tratados a 600°C durante 5 y 10 min presentan una coloración violeta característica de la migración de cromo y níquel a la superficie del metal (Bermúdez, 2009, pp. 94-96). Además se observa que en los aceros tratados a 600 °C con tiempos de calcinación de 30 y 50 min existe una coloración azul intensa, es decir, el acero se corroe por la migración total del cromo y níquel a la superficie del metal.

Por ello, se determinó que los tiempos de los tratamientos térmicos para densificar el recubrimiento serían de 5 y 10 min. Por lo tanto, para este proyecto se consideró un diseño experimental 2^2 cuyas variables experimentales fueron la temperatura y tiempo de calcinación, donde las temperaturas consideradas fueron 550 y 600 °C y los tiempos iguales a 5 y 10 min.

En los sustratos de aluminio no se presentaron inconvenientes de adhesión del recubrimiento sobre el sustrato causados por la corrosión intergranular en la superficie del metal al incrementar la temperatura. Por ello, las condiciones de densificación del recubrimiento en los sustratos de aluminio comercial fueron las mismas que las utilizadas para el acero inoxidable 304.

Una vez que se determinaron las temperaturas y tiempos de densificación de los recubrimientos, fue necesario establecer una rampa de calentamiento para la densificación del mismo. Se observó experimentalmente que los recubrimientos al ser densificados a velocidades altas de calentamiento, no se adhieren lo suficiente al sustrato y tienden a formar poros. En la Figura 3.11, se observa un sustrato de acero inoxidable 304 con el recubrimiento densificado a 450 °C durante 5 min con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



Figura 3.11. Recubrimiento densificado a una tasa de calentamiento de 10 °C/min

En la Figura 3.11 se observa la formación de islas en el recubrimiento, quedando inclusive áreas del sustrato sin recubrir, esto se da debido a la ebullición del sol-gel en la superficie del sustrato por la elevada velocidad de calentamiento.

Para establecer la rampa de calentamiento fue necesario determinar la temperatura a la que se evapora la mayor cantidad de solvente del sol-gel sintetizado. En la Figura 3.12, se presenta el TGA (Análisis Termo Gravimétrico) del sustrato metálico recubierto con el sol-gel.

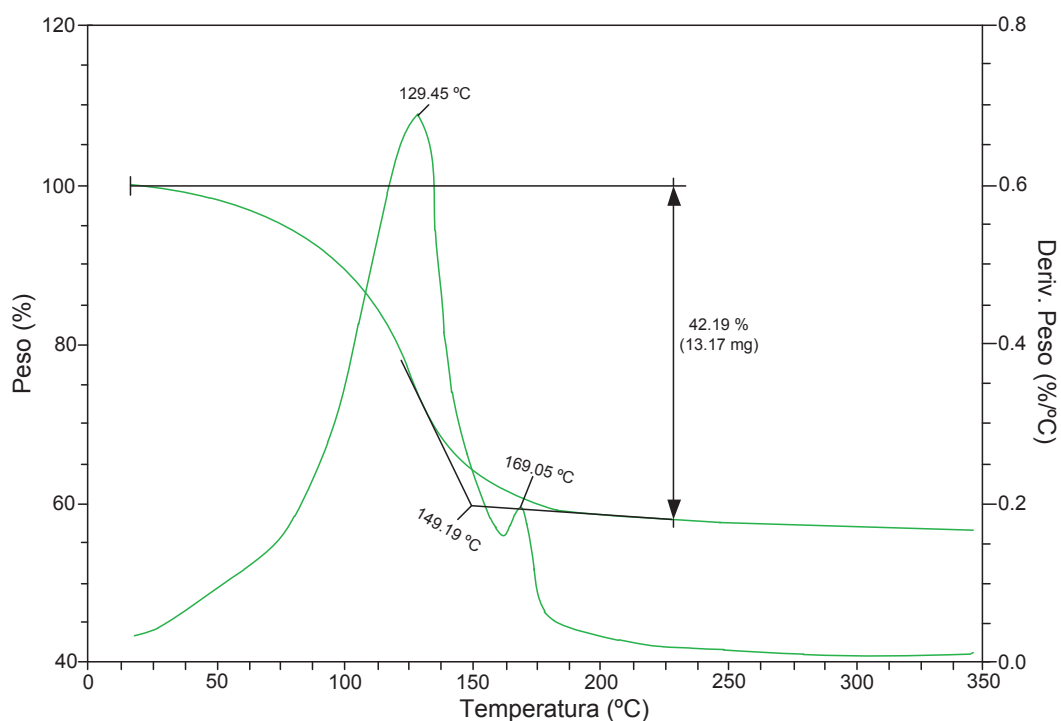


Figura 3.12. Análisis termogravimétrico y su derivada del sol-gel sobre el sustrato

En la Figura 3.12, se observa que existe una pérdida de peso de aproximadamente 42,19 % entre la temperatura ambiente y 169 °C. Además, en la curva de la derivada del TGA, se observa que el comportamiento térmico del sol-gel sobre el sustrato metálico, muestra principalmente dos etapas de pérdida de peso. La primera etapa está comprendida entre la temperatura ambiente y 169 °C, que corresponde a la eliminación del etilenglicol ocluido en la red del polímero inorgánico, hasta que las cadenas ramificadas pierdan la capacidad de dispersarse libremente en el disolvente. La segunda etapa de pérdida de peso se da a partir de los 169 °C hasta aproximadamente 300 °C, donde ocurre básicamente la combustión de la materia orgánica y la eliminación del agua residual. A partir de los 300 °C la pérdida de peso es muy pequeña y se puede atribuir a la pérdida de los grupos hidroxilo.

Del análisis anterior se determinó que la mayor pérdida de peso por evaporación del etilenglicol se da aproximadamente a los 150 °C, temperatura que se consideró para establecer la rampa de calentamiento de los recubrimientos. Finalmente, la rampa de calentamiento determinada para el proceso de densificación del recubrimiento, consistió en un ciclo de calentamiento a 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 150 °C; a esta temperatura se mantuvo por 10 min con el fin de estabilizar la evaporación del solvente. A continuación, se realizó un calentamiento a razón de 5 °C/min hasta la temperatura final de calcinación tanto para 550 °C como para 600 °C con un tiempo de calcinación de 5 y 10 minutos para cada temperatura.

3.3.3 CANTIDAD DE SOL-GEL APLICADO SOBRE LOS SUSTRATOS

La cantidad de sol-gel depositada en cada uno de los sustratos a través de los métodos de dip-coating y spin-coating, es una variable a considerar debido a que el exceso de sol-gel en la superficie de los sustratos genera esfuerzos internos en la película provocando el desprendimiento del recubrimiento.

En la Figura 3.13, se muestran sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial recubiertos con el sol-gel depositado por dip-coating. La inmersión del sustrato en el sol-gel fue por 1 min y posteriormente densificado a 550 °C.

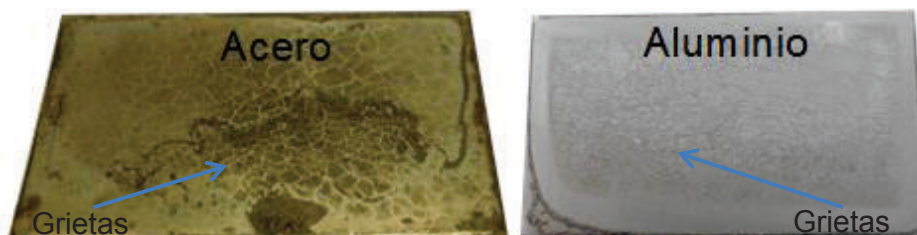


Figura 3.13. Sustratos de aluminio y acero recubiertos por dip-coating con exceso de sol-gel

En la Figura 3.13, se observa la generación de surcos debido a la tensión en la superficie de la película causada por el exceso de sol-gel depositado sobre los sustratos. Se verificó además la presencia de agrietamiento de los recubrimientos, provocando una deficiente adhesión y por ende una escasa protección anticorrosiva.

En el caso de la técnica de spin-coating, la cantidad de sol-gel que se requirió depositar sobre el sustrato fue de 700 μL , esta cantidad fue suficiente para recubrir toda la superficie del sustrato. Con cantidades inferiores a ésta no se logró recubrir los extremos de los sustratos. La deposición del sol-gel sobre el sustrato se lo realizó con una micropipeta, como se indica en la Figura 3.14.

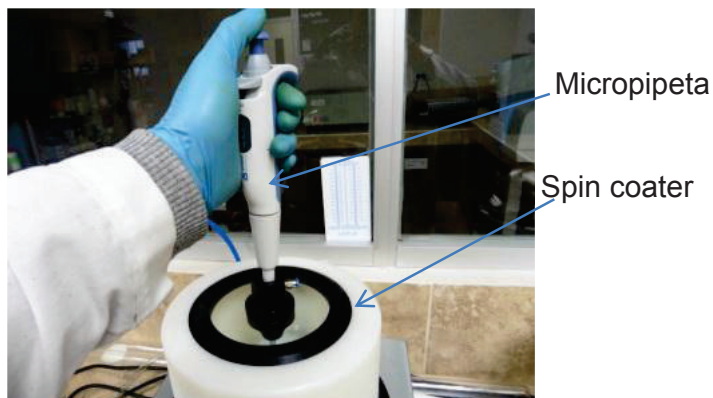


Figura 3.14. Depósito del sol-gel sobre sustratos a través del spin coater

3.3.4 EVALUACIÓN DE LA ADHESIÓN DEL RECUBRIMIENTO EN LOS SUSTRATOS

Para la evaluación de la adhesión del recubrimiento en los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial, se determinó el espesor aproximado del recubrimiento depositado a través de dip-coating y spin coating sobre los sustratos metálicos. El procedimiento utilizado para la deposición del recubrimiento por los dos métodos fue el que se indica en el acápite 2.3.2 con temperaturas de densificación de 550 °C durante 10 min para los sustratos de acero inoxidable 304 y de 600 °C durante 5 min para los sustratos de aluminio comercial.

Para evaluar la resistencia al desprendimiento de la película delgada en la interface sustrato-recubrimiento, se aplicó la prueba de la cinta adhesiva según la norma ASTM D3359-09. La aplicación de esta norma implicó la medición del espesor de los recubrimientos utilizando un perfilómetro, con el fin de establecer el tipo de procedimiento a seguir dependiendo del espesor que presenten los recubrimientos. En el Anexo IV se presentan los gráficos de perfilometría de los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial.

En la Tabla 3.4 se muestran de manera resumida los resultados del espesor aproximado para los recubrimientos obtenidos por dip-coating y spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial.

Tabla 3.4. Espesor del recubrimiento sobre los sustratos metálicos

TÉCNICA	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	
	SUSTRATO DE ACERO (μm)	SUSTRATO DE ALUMINIO (μm)
Dip-coating	3,0	1,6
Spin-coating	2,0	1,5

Según los resultados presentados en la Tabla 3.4, se observa de forma generalizada que el valor mínimo de espesor es de 1,5 μm y el máximo es de 3,0 μm ; por tanto, se empleó el procedimiento para ensayos de adhesión para recubrimientos de espesor menor a 50 μm ; de acuerdo con el procedimiento descrito en el acápite 2.3.3.

La evaluación de la adhesión del recubrimiento en los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial fue de forma cualitativa según la clasificación de los resultados de la prueba de adhesión, establecidos por la norma ASTM D3359-09 (Anexo V). Los valores de porcentaje de recubrimiento adherido al sustrato fueron analizados a través de statgraphics, con el fin de definir las condiciones más adecuadas de temperatura y tiempo de densificación de los recubrimientos.

3.3.4.1 Recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304

A continuación, se presentan los sustratos de acero inoxidable 304 recubiertos con nanopartículas de óxido de zirconio depositados por dip-coating y spin-coating y su evaluación de la adhesión. En las Figuras AVI.1 y AVI.2 del anexo, se presentan dos réplicas del recubrimiento depositado por los dos métodos respectivamente.

3.3.4.1.1 Técnica de dip-coating

En la Figura 3.15, se presentan los resultados del recubrimiento depositado en sustratos de acero inoxidable 304 por el método de dip-coating y la evaluación de la adhesión del mismo a diferentes condiciones de densificación del recubrimiento.




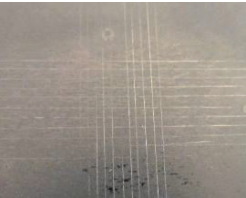

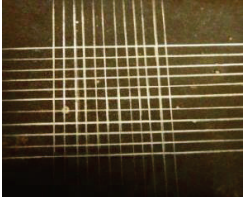

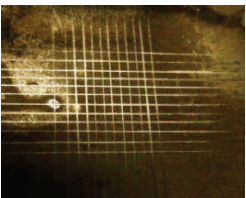
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión
550	5		
	10		
600	5		
	10		

Figura 3.15. Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por dip-coating

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados del porcentaje de recubrimiento adherido al sustrato de acero inoxidable 304, el cual fue depositado por el método de dip-coating y las réplicas correspondientes.

Tabla 3.5. Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero depositado por el método de dip-coating

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Porcentaje de adhesión del recubrimiento (%)		
		Experimental	Réplica uno	Réplica dos
550	5	94,0	95,0	94,5
	10	97,0	98,0	97,5
600	5	92,0	93,0	92,5
	10	85,0	86,0	88,0

En la Figura 3.16, se observa la interacción de los efectos de temperatura y tiempo de densificación de los recubrimientos con la adhesión.

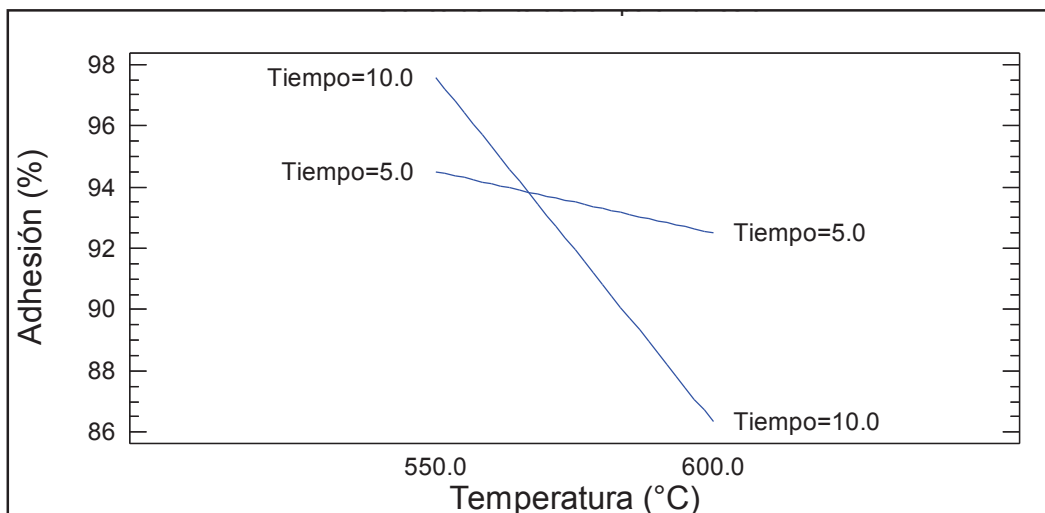


Figura 3.16. Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

Una vez analizada la Figura 3.16, se puede determinar que la adhesión del recubrimiento se incrementa a medida que aumenta el tiempo de densificación, mientras que disminuye con el aumento de temperatura, ya que a medida que ésta sube, la adhesión se ve afectada negativamente. El resultado más adecuado de adhesión del recubrimiento sobre los sustratos de acero inoxidable 304 depositado por dip-coating se da a una temperatura de 550 °C durante 10 min.

3.3.4.1.2 Técnica de spin-coating

En la Figura 3.17, se presentan los resultados del recubrimiento depositado sobre acero inoxidable 304 por el método de spin-coating y la evaluación de la adhesión del mismo a diferentes condiciones de densificación del recubrimiento.




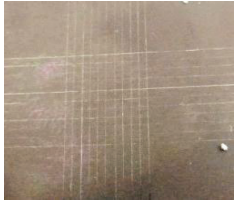
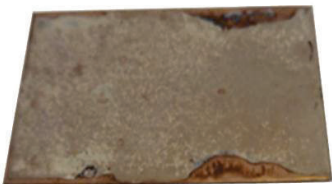
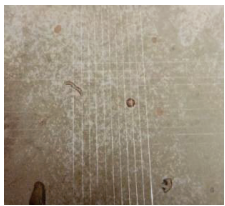


Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión
550	5		
	10		
600	5		
	10		

Figura 3.17. Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por spin-coating

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados del porcentaje de recubrimiento adherido al sustrato de acero inoxidable 304, el cual fue depositado por el método de spin-coating y las réplicas correspondientes.

En la Figura 3.18, se observa la interacción de los efectos de temperatura y tiempo de densificación de los recubrimientos con la adhesión. En la Figura 3.18, se puede determinar que la adhesión del recubrimiento se incrementa a medida que se aumenta el tiempo de densificación, mientras que disminuye con el incremento de la temperatura.

Las condiciones más adecuadas de adhesión del recubrimiento depositado por el método de spin-coating son las mismas que las obtenidas por el método de dip-coating es decir, una temperatura de 550 °C durante 10 min.

Tabla 3.6. Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de acero depositado por el método de spin-coating

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Porcentaje de adhesión del recubrimiento (%)		
		Experimental	Réplica uno	Réplica dos
550	5	95,0	95,5	96,0
	10	98,5	98,0	98,5
600	5	93,0	95,0	94,0
	10	90,0	92,0	91,0

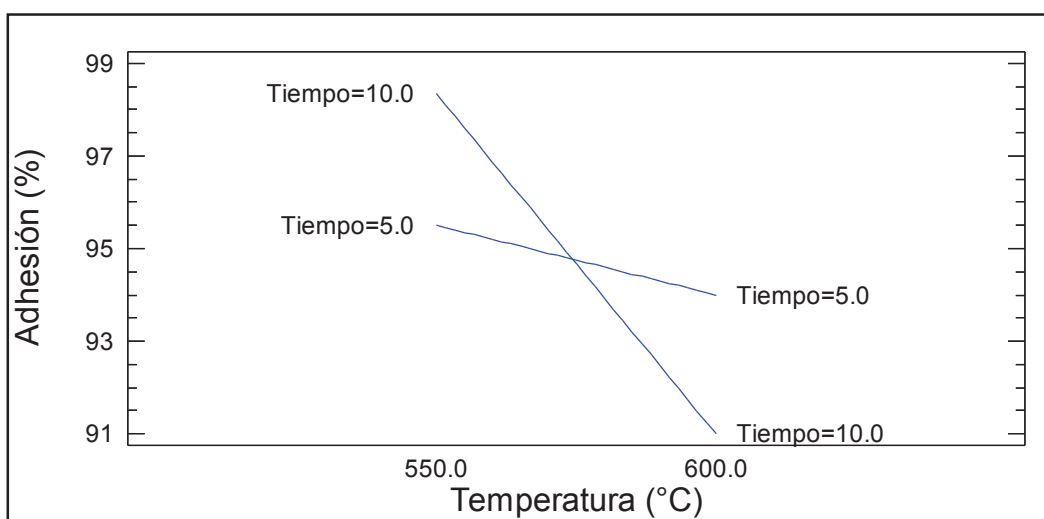


Figura 3.18. Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

3.3.4.2 Recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial

A continuación, se presentan los sustratos de aluminio comercial recubiertos con nanopartículas de óxido de zirconio depositados por dip-coating y spin-coating y su evaluación de la adhesión. En las Figuras AVI.3 y AVI.4 del anexo, se presentan dos réplicas del recubrimiento depositado por los dos métodos respectivamente.

3.3.4.2.1 Técnica de dip-coating

En la Figura 3.19, se presentan los resultados del recubrimiento depositado sobre sustratos de aluminio comercial por el método de dip-coating y la evaluación de la adhesión del mismo a las diferentes condiciones de densificación del recubrimiento.


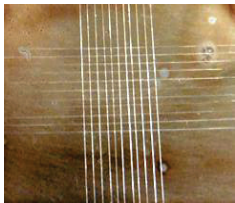

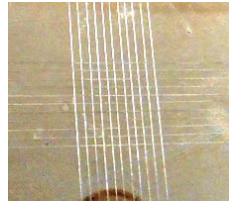

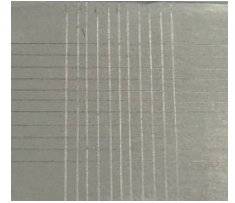

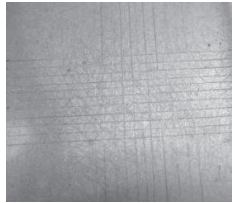
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión
550	5		
	10		
600	5		
	10		

Figura 3.19. Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por dip-coating

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados del porcentaje de recubrimiento adherido al sustrato de aluminio comercial, el cual fue depositado por el método de dip-coating y las réplicas correspondientes.

Tabla 3.7. Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por el método dip-coating

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Porcentaje de adhesión del recubrimiento (%)		
		Experimental	Réplica uno	Réplica dos
550	5	97,0	98,0	96,0
	10	98,0	97,0	97,5
600	5	99,0	99,5	100,0
	10	99,0	99,5	99,0

En la Figura 3.20, se observa la interacción de los efectos de temperatura y tiempo de densificación de los recubrimientos con la adhesión.

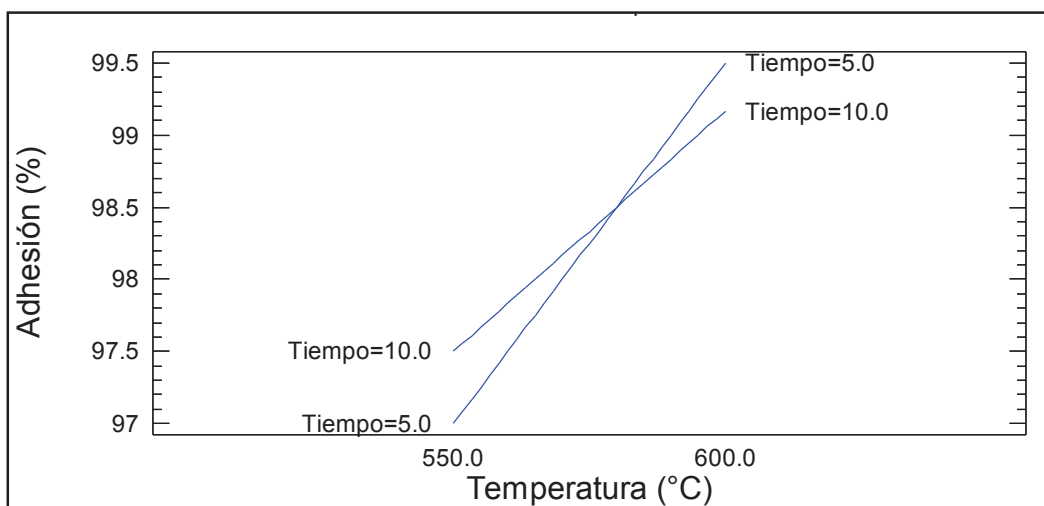


Figura 3.20. Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial

Una vez analizada la Figura 3.20, se puede determinar que la adhesión del recubrimiento se incrementa a medida que aumenta la temperatura de densificación, mientras que disminuye con el aumento del tiempo, a medida que éste sube, la adhesión se ve afectada negativamente. El resultado más adecuado de adhesión del recubrimiento sobre los sustratos de aluminio comercial depositado por el método de dip-coating se da a una temperatura de 600 °C durante 5 min

3.3.4.2.2 Técnica de spin-coating

En la Figura 3.21, se presentan los resultados del recubrimiento depositado sobre sustratos de aluminio comercial por el método de spin-coating y la evaluación de la adhesión del mismo a las diferentes condiciones de densificación del recubrimiento.


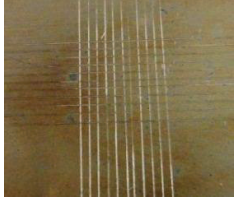

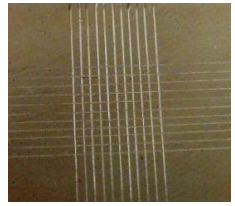

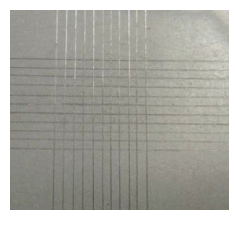
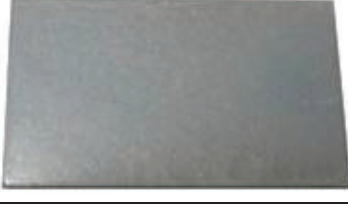
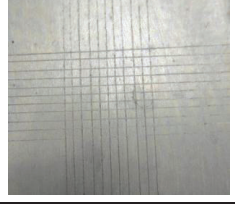
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión
550	5		
	10		
600	5		
	10		

Figura 3.21. Evaluación de la adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por spin-coating

A continuación en la Tabla 3.8, se muestran los resultados del porcentaje de recubrimiento adherido al sustrato de aluminio comercial, el cual fue depositado por el método de spin-coating y las réplicas correspondientes.

Tabla 3.8 Evaluación del porcentaje de adhesión del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por el método de spin-coating

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Porcentaje de adhesión del recubrimiento (%)		
		Experimental	Réplica uno	Réplica dos
550	5	98,0	97,5	97
	10	98,0	98,5	98
600	5	100,0	99,5	100
	10	99,5	99,5	100

En la Figura 3.22, se observa la interacción de los efectos de temperatura y tiempo de densificación del recubrimiento con la adhesión.

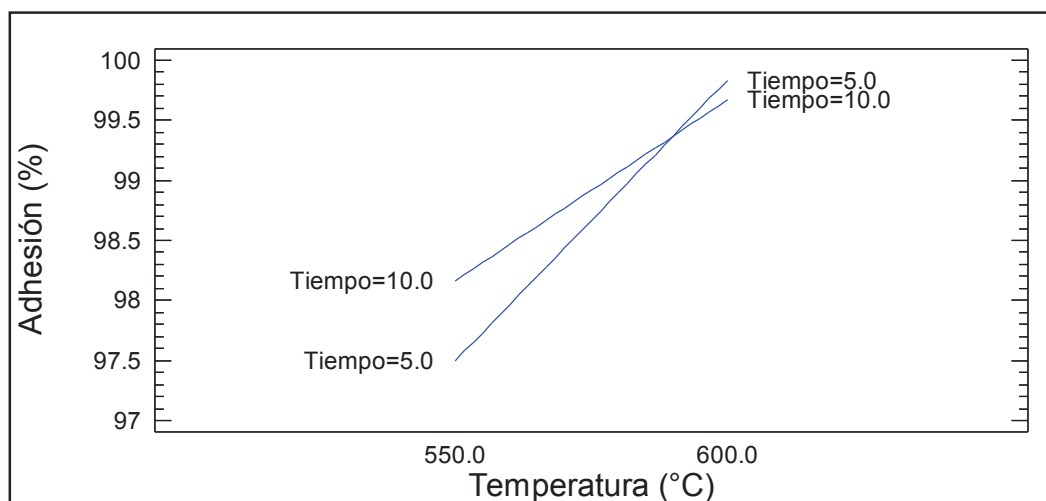


Figura 3.22. Interacción de la temperatura y el tiempo en la adhesión de recubrimientos depositados por el método de spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial

En la Figura 3.22, se puede determinar que la adhesión del recubrimiento se incrementa a medida que aumenta la temperatura de densificación, mientras que disminuye con el aumento del tiempo, a medida que éste sube, la adhesión se ve afectada negativamente. Las condiciones más adecuadas de adhesión del recubrimiento depositado por el método de spin-coating son las mismas que las obtenidas por el método de dip-coating es decir, una temperatura de 600 °C durante 5 min.

Adicionalmente, en el Anexo VII se presentan los gráficos del diagrama de Pareto y de superficie de respuesta de la adhesión de los recubrimientos sobre sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial depositados por los métodos de dip-coating y spin-coating.

3.4 EVALUACIÓN DEL EFECTO ANTICORROSIVO DE LOS SUSTRATOS METÁLICOS QUE PRESENTAN LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE ADHESIÓN

Para evaluar la corrosión de los recubrimientos sobre los sustratos de acero 304 y aluminio comercial, se obtuvieron recubrimientos densificados a las condiciones más adecuadas de temperatura y tiempo determinadas en la caracterización del recubrimiento mediante la prueba de la cinta adhesiva según el acápite 3.3.4. Para el acero inoxidable 304, el recubrimiento se densificó a 550 °C y 10 min, para el aluminio comercial, el recubrimiento se densificó a la temperatura de 600 °C y un tiempo de 5 min mediante los dos métodos de deposición: dip-coating y spin-coating.

A continuación, en los siguientes acápites se presentan los resultados de los sustratos con recubrimiento y sin recubrimiento (blancos) con sus respectivas réplicas, antes y después de ser sometidos al proceso acelerado de corrosión. En el Anexo VIII, se presentan los sustratos metálicos con recubrimiento y sin recubrimiento fotografiados a diferentes horas durante el monitoreo de corrosión en la cámara salina. Adicionalmente se obtuvieron micrografías en un microscopio óptico con una resolución de 50X de los sustratos, después de haber terminado la exposición en atmosfera salina durante 500 h, con el fin de visualizar la presencia de corrosión y degradación del recubrimiento.

3.4.1 RECUBRIMIENTO SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE 304

En las Figuras 3.23 y 3.24 se muestran los resultados de los sustratos de acero inoxidable 304 recubiertos el lado anterior con nanopartículas de óxido de zirconio por los métodos de dip-coating y spin-coating respectivamente. Los sustratos de la segunda y tercera fila de cada figura, corresponden a las réplicas del primer recubrimiento.

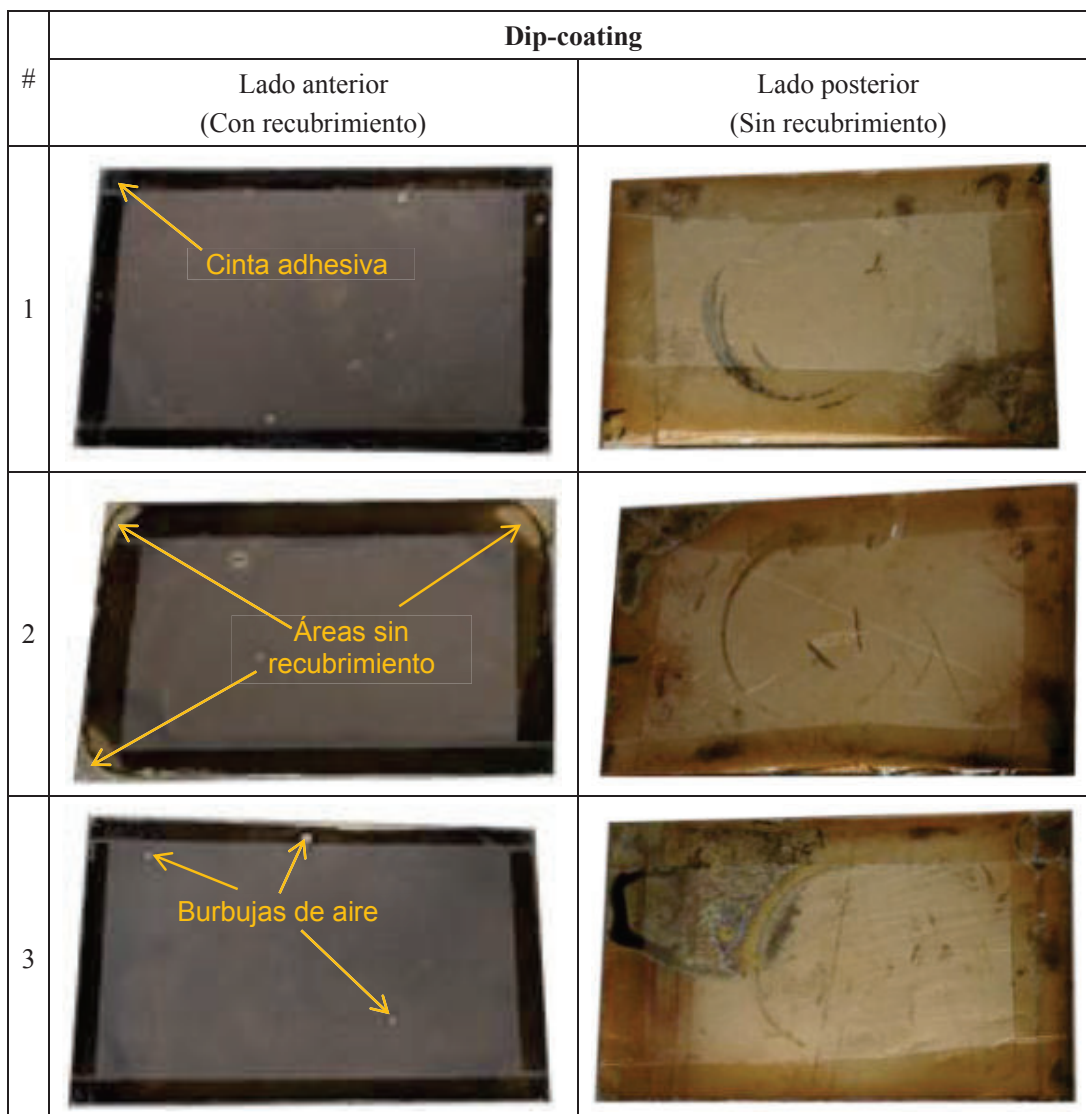


Figura 3.23. Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por dip-coating antes del ensayo en la cámara salina

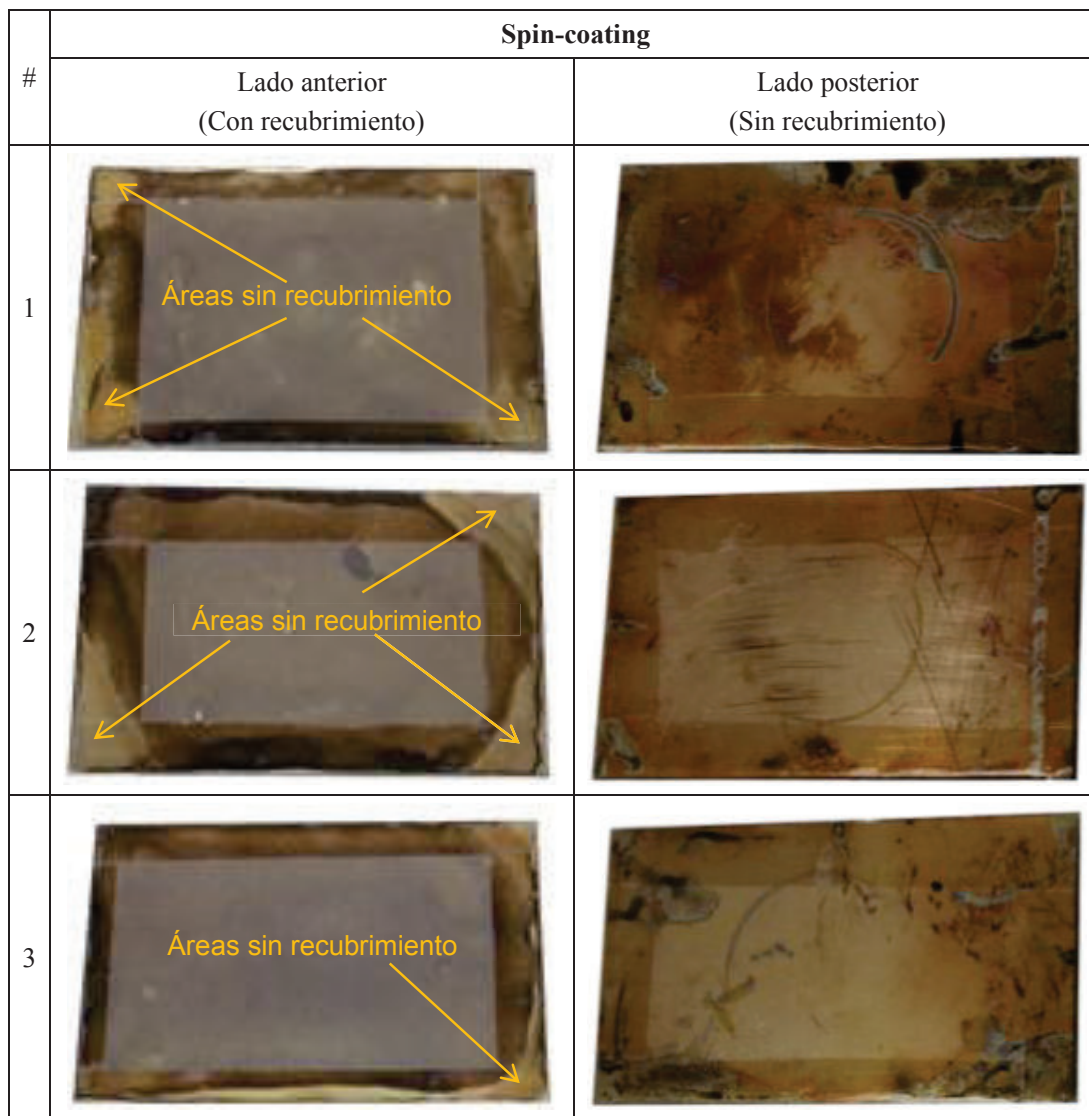


Figura 3.24. Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por spin-coating antes del ensayo en la cámara salina

Como se puede observar en la Figura 3.23, el recubrimiento obtenido por dip-coating es de un color gris más oscuro que el recubrimiento depositado por spin-coating de la Figura 3.24, debido a que el espesor del recubrimiento es mayor para dip-coating e igual a $3 \mu\text{m}$, mientras que para el recubrimiento obtenido por spin coating es de $2 \mu\text{m}$. También es importante resaltar que el recubrimiento depositado por spin-coating no cubre toda el área del sustrato dejando, parte de los bordes sin recubrir o con un ligero recubrimiento, especialmente en las esquinas del sustrato. Esto se atribuye a: la influencia de la tensión superficial de la solución depositada en el sustrato, a que la acción de la fuerza centrífuga en

los extremos del sustrato es mayor tendiendo a generar un recubrimiento más delgado y a la formación de puntos incandescentes en los bordes, especialmente en las esquinas de los sustratos al momento de densificarlos. Sin embargo, todos los aspectos antes mencionados contribuyen a que el espesor del recubrimiento tienda a ser más grueso en el centro del sustrato. Experimentalmente se observó que los recubrimientos obtenidos por dip-coating cubren una mayor área del sustrato, esto se debe a que la solución depositada por este método tiende a expandirse en mayor proporción en los extremos del sustrato, a pesar de que los puntos incandescentes y la tensión superficial tienen la misma influencia que en el método de spin-coating. Además, se puede visualizar la presencia de puntos claros en el recubrimiento, causados por la presencia de burbujas de aire debido al movimiento de la solución al momento de depositar el recubrimiento en los sustratos.

En las Figuras 3.25 y 3.26, se presentan los resultados de los sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por dip-coating y spin-coating, después de permanecer 500 h en atmósfera salina. En estas figuras, se observa que los recubrimientos obtenidos por los dos métodos cambian a un color gris más claro en comparación con los recubrimientos observados antes del ensayo en la cámara salina de las Figuras 3.23 y 3.24. Se estableció experimentalmente que esta característica se debe a que el recubrimiento al estar en contacto con la solución salina sufrió una especie de lavado, ya que este cambio se observó a las 67 h y se mantuvo hasta cumplir las 500 h de exposición en la cámara salina. Los sustratos recubiertos por dip-coating presentan mejor resistencia a la corrosión que los recubiertos obtenidos por spin-coating.

En el recubrimiento depositado por dip-coating se observan algunos puntos pequeños de color café presentes entre la cinta adhesiva y el recubrimiento, por lo que se presume que son indicios de corrosión. En los recubrimientos obtenidos por spin-coating no se observa destrucción del recubrimiento en la parte central, a excepción de los límites entre la cinta adhesiva y el recubrimiento, donde se ven restos de metal corroído. Adicionalmente, se observa que el lado posterior de los

sustratos que no fueron recubiertos con las nanopartículas de óxido de zirconio presenta corrosión en la superficie del metal.

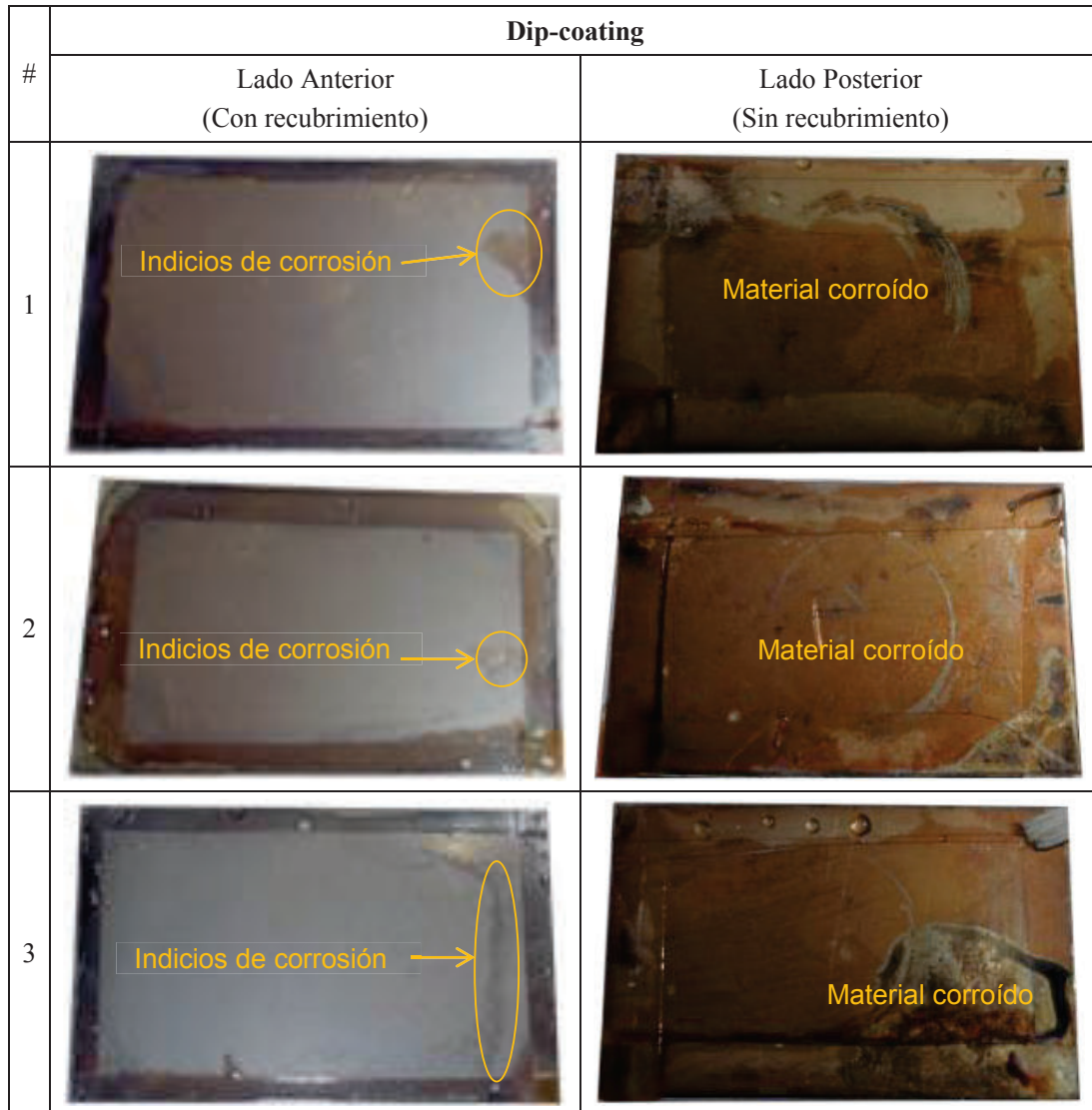


Figura 3.25. Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por dip-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina

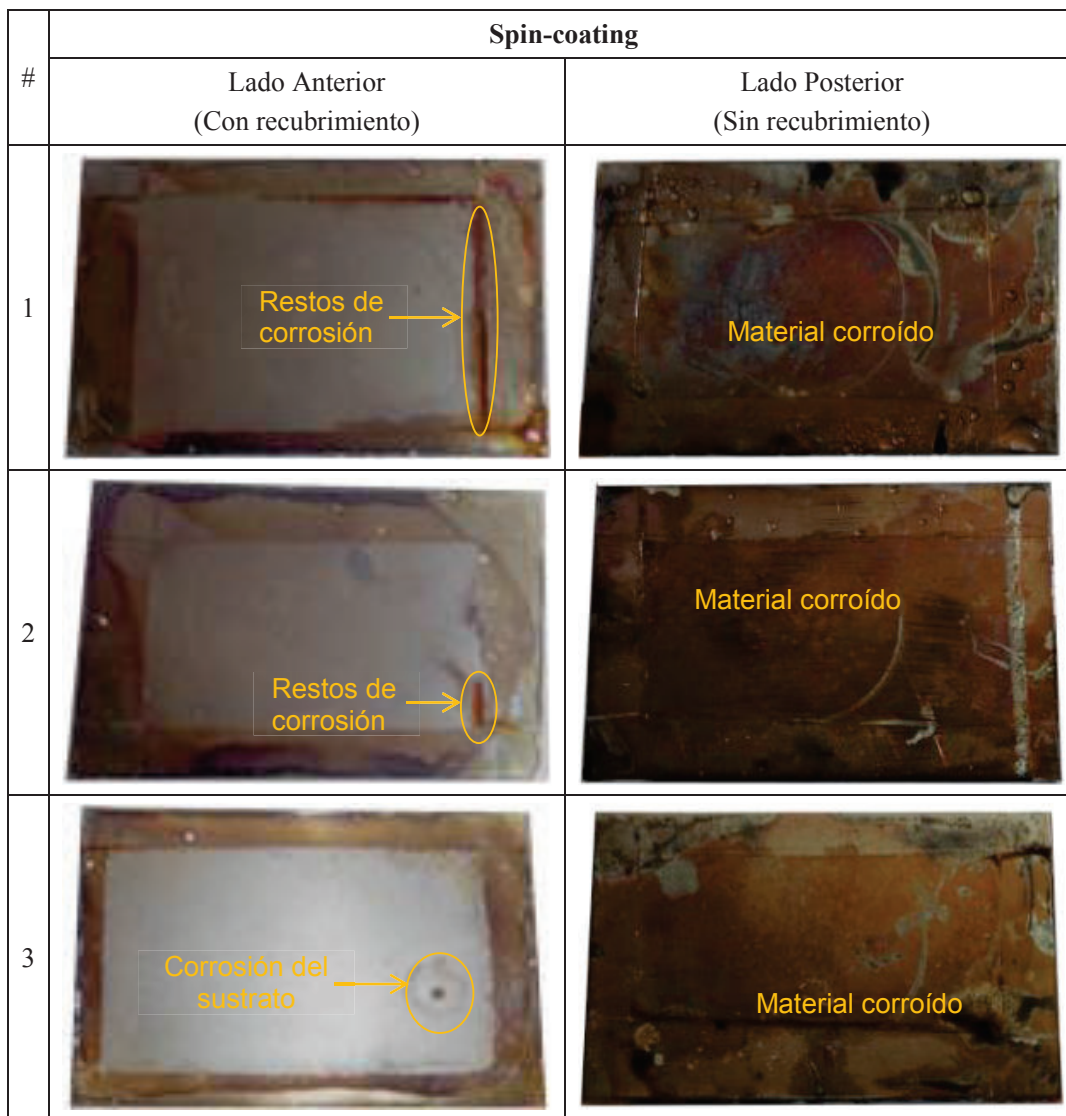


Figura 3.26. Sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento depositado por spin-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina

En la Figura 3.27, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 recubiertos por dip-coating una vez finalizado el ensayo en la cámara salina durante 500 h, con el fin de visualizar de mejor manera la presencia de corrosión y la degradación del recubrimiento.

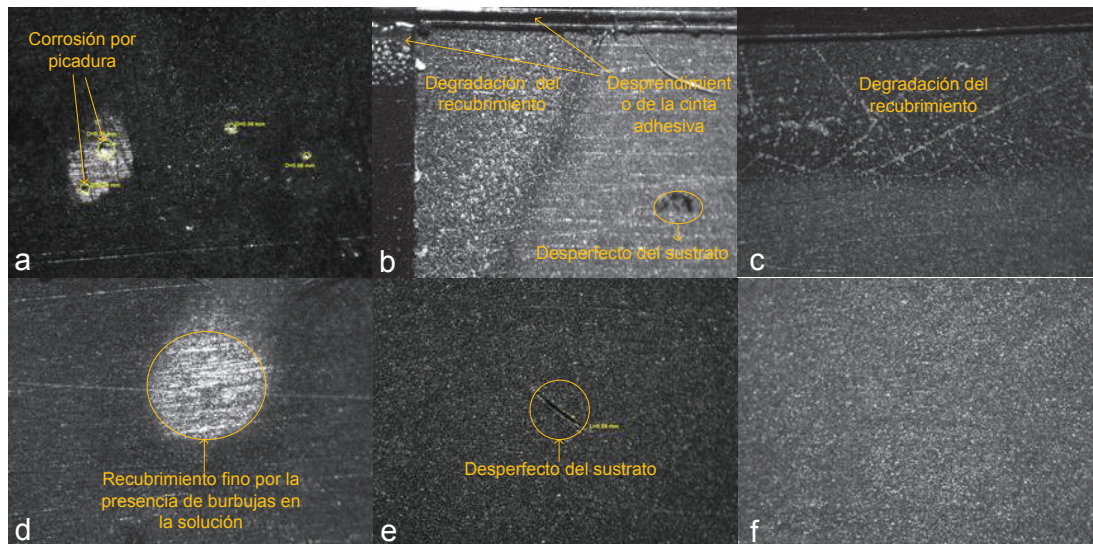


Figura 3.27. Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina

En las micrografías a, b y c se visualizan las zonas más afectadas del recubrimiento, las mismas que pertenecen al sector entre la cinta adhesiva y el recubrimiento. Además, en la micrografía b y c se observa una degradación del recubrimiento que puede deberse a que el recubrimiento es demasiado fino en esa zona del sustrato o la filtración de la solución salina entre el recubrimiento y el sustrato ya que la cinta adhesiva no se adhirió lo suficiente al recubrimiento y permitió la filtración de la solución salina. Esta filtración se presume que fluye desde los extremos de la superficie del sustrato donde no existe recubrimiento hacia la parte interna del mismo que sí está recubierta. En la micrografía a, se observa la parte más afectada del recubrimiento debido al inicio de corrosión del sustrato por picadura.

En general, a excepción de las micrografías a, b y c, el recubrimiento se encuentra en perfecto estado como se ve en las micrografías d, e y f mostradas en la Figura 3.27, incluso en las zonas donde existen burbujas como es el caso de la micrografía d, en la cual se aprecia que el recubrimiento a pesar de ser muy delgado, el sustrato no se afecta aún por la corrosión.

En la Figura 3.28, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 recubiertos por spin-coating, luego de finalizar el ensayo en la cámara salina durante 500 h, en las que se visualizan la presencia de corrosión y la degradación del recubrimiento.

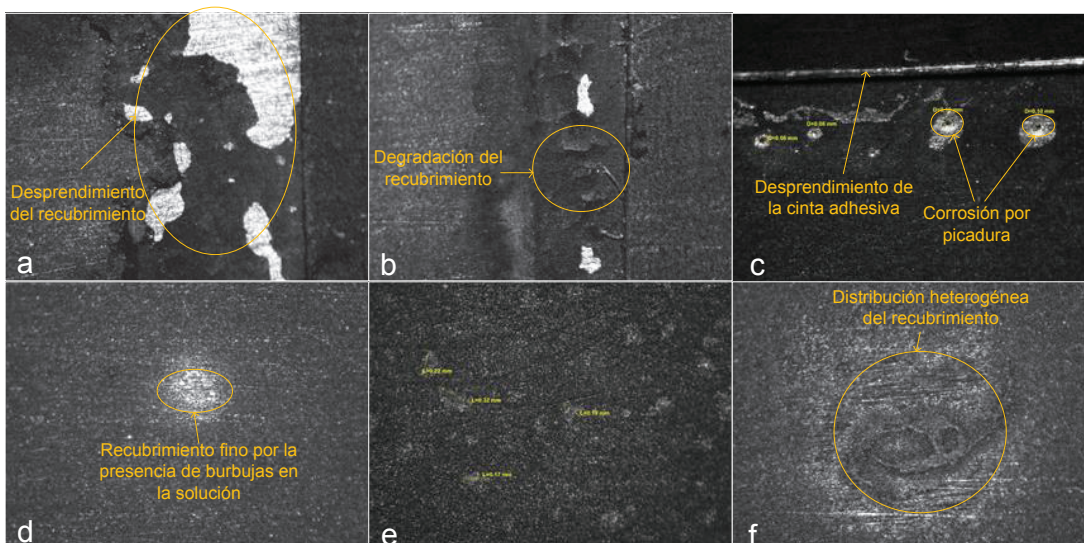


Figura 3.28. Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina

En las micrografías a, b y c, se observan las zonas del recubrimiento más afectadas por la corrosión, que corresponden a las áreas entre la cinta adhesiva y el recubrimiento. Además, en la micrografía a, se observó que existió filtración de la solución salina por debajo de la cinta, causando la degradación y desprendimiento del recubrimiento, dando lugar al inicio de la corrosión. No obstante, en las zonas cercanas a los extremos del recubrimiento se visualiza el buen estado del mismo como se puede apreciar en las micrografías d, e y f.

En la Figura 3.29 se presentan los blancos del acero inoxidable 304 sin recubrimiento antes del ensayo en la cámara salina, en donde los dos primeros sustratos fueron sometidos al mismo proceso de tratamiento térmico al que fue densificado el recubrimiento. El tercer sustrato no fue sometido a ningún tratamiento térmico. Todos los sustratos fueron sometidos al mismo proceso de

limpieza y pulido del lado anterior, de igual forma al que se realizó en los sustratos metálicos para depositar el recubrimiento. El lado posterior no fue pulido.







#	Lado anterior	Lado posterior	Tratamiento
1			Sustrato tratado a 550 °C durante 10 min
2			Sustrato tratado a 550 °C durante 10 min
3			Sustrato sin tratamiento térmico

Figura 3.29. Blancos de los sustratos de acero inoxidable 304 antes del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.30, se presentan los blancos de acero inoxidable 304 después de permanecer 500 h en atmósfera salina. En esta figura, se observa que los sustratos 1 y 2 están fuertemente afectados por la corrosión debido a la presencia de óxido en la superficie del metal, especialmente el lado anterior de los sustratos a causa de que este lado fue pulido y probablemente fue desprotegido del óxido protector de la superficie del acero. El sustrato 3 casi no presenta ningún tipo de afectación corrosiva, salvo algunos indicios de corrosión en la cara posterior debido a que en este sustrato no realizó ningún tipo de tratamiento térmico, evitando así la corrosión intergranular del acero causada por la pérdida de la capa pasiva de óxido de cromo y níquel que protege al acero de ambientes agresivos.







#	Lado anterior	Lado posterior	Tratamiento
1	 Superficie del sustrato corroída	 Superficie del sustrato corroída	Sustrato tratado a 550 °C durante 10 min
2	 Superficie del sustrato corroída	 Superficie del sustrato corroída	Sustrato tratado a 550 °C durante 10 min
3		 Pequeños restos de corrosión	Sustrato sin tratamiento térmico

Figura 3.30. Blancos acero inoxidable 304 después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.31, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento, luego de terminar el ensayo en la cámara salina durante 500 h. Las micrografías a y b de la Figura 3.31, corresponden a los sustratos sometidos a tratamiento térmico, en las que se observa la formación de una capa de material corroído en la superficie del sustrato, tanto en el lado anterior (A), como en el lado posterior (P). Además, se observan picaduras en la superficie del metal. La micrografía c, corresponde al sustrato sin tratamiento térmico, en la cual se muestra que la superficie del lado posterior del sustrato se encuentra en buen estado, mientras que el lado anterior presenta picaduras pequeñas, que no son muy notorias en la micrografía c(A), pero que son evidencia de indicios de corrosión.

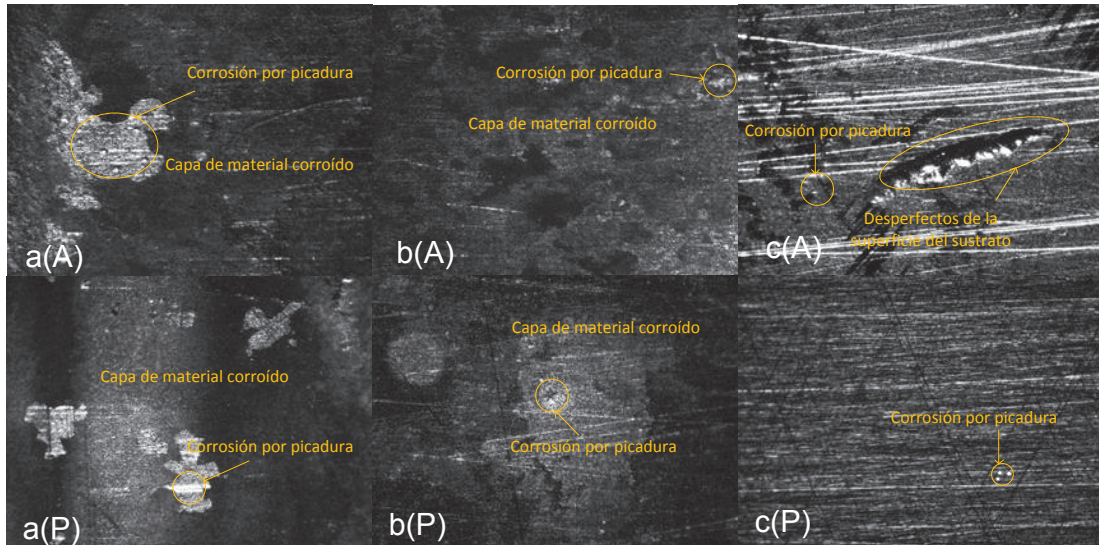


Figura 3.31. Micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.32 se muestra una comparación de las micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento y sin recubrimiento, una vez finalizado el ensayo en la cámara salina durante 500 h.

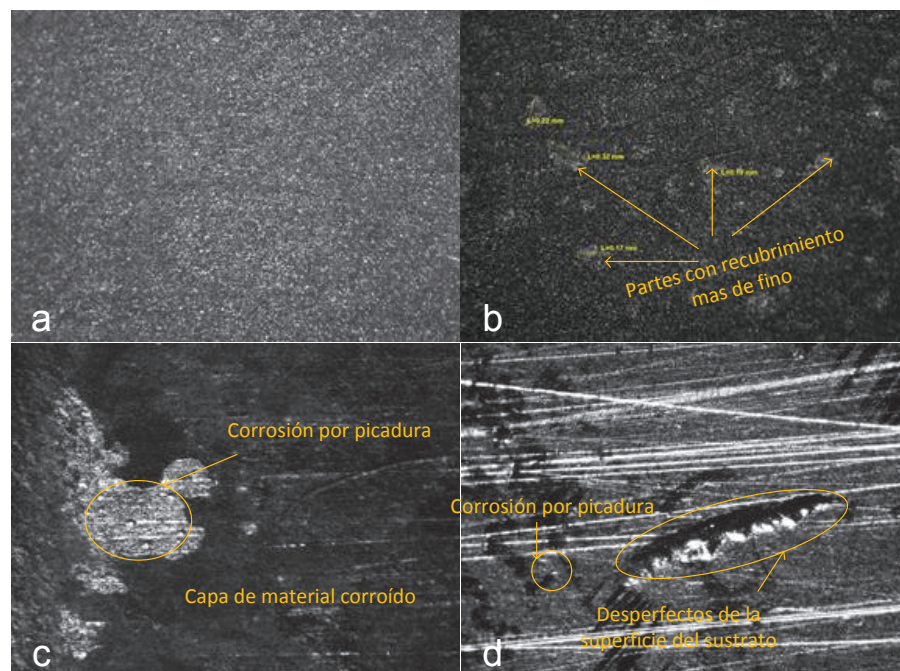


Figura 3.32. Micrografías ópticas de los sustratos de acero inoxidable 304 con recubrimiento y sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina

Las micrografías ópticas a y b mostradas en la Figura 3.32 corresponden a sustratos de acero inoxidable 304, cuyos recubrimientos fueron depositados por los métodos de dip-coating y spin-coating, respectivamente. La micrografía c corresponde al sustrato sin recubrimiento sometido a las mismas condiciones de densificación de los sustratos con recubrimiento, mientras que la micrografía d corresponde al sustrato sin recubrimiento y sin tratamiento térmico.

La superficie del recubrimiento depositado por el método dip-coating es más homogénea y tiene una mayor resistencia a la corrosión con respecto al recubrimiento depositado por el método de spin-coating. Los sustratos sin recubrimiento se ven afectados por la corrosión, especialmente el que está sometido a tratamiento térmico. En el sustrato que no fue sometido a calentamiento se observa un inicio de corrosión que a largo plazo puede transformarse en una degradación del metal.

3.4.2 RECUBRIMIENTO SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO COMERCIAL

En las Figuras 3.33 y 3.34 se muestran los sustratos de aluminio comercial recubiertos el lado posterior con nanopartículas de óxido de zirconio por los métodos de dip-coating y spin-coating respectivamente. Los sustratos de la segunda y tercera fila de cada figura, corresponden a las réplicas del primer recubrimiento.

Como se puede observar en las Figuras 3.33 y 3.34, el color del recubrimiento obtenido por el método de dip-coating no se diferencia del recubrimiento obtenido por el método de spin-coating, como sucedió en el caso de los recubrimientos depositados sobre sustratos acero inoxidable 304, mostrados en las Figuras 3.25 y 3.26. Además, se observa en las fotografías de las Figuras 3.33 y 3.34, que el recubrimiento depositado por ambos métodos cubre la mayor parte del lado anterior del sustrato y son pequeñas las áreas que quedan sin recubrir. Al igual que en los sustratos de acero, son los bordes y esquinas del sustrato los que no quedan totalmente cubiertos por las nanopartículas de óxido de zirconio debido a

la influencia de la tensión superficial de la solución depositada en el sustrato y a la formación de puntos incandescentes en los bordes; especialmente en las esquinas del sustrato al densificar el recubrimiento. También, el recubrimiento presenta puntos claros en su superficie debido a la presencia de burbujas de aire en la solución, las cuales fueron generadas por el movimiento del sol-gel al depositar el recubrimiento sobre el sustrato.

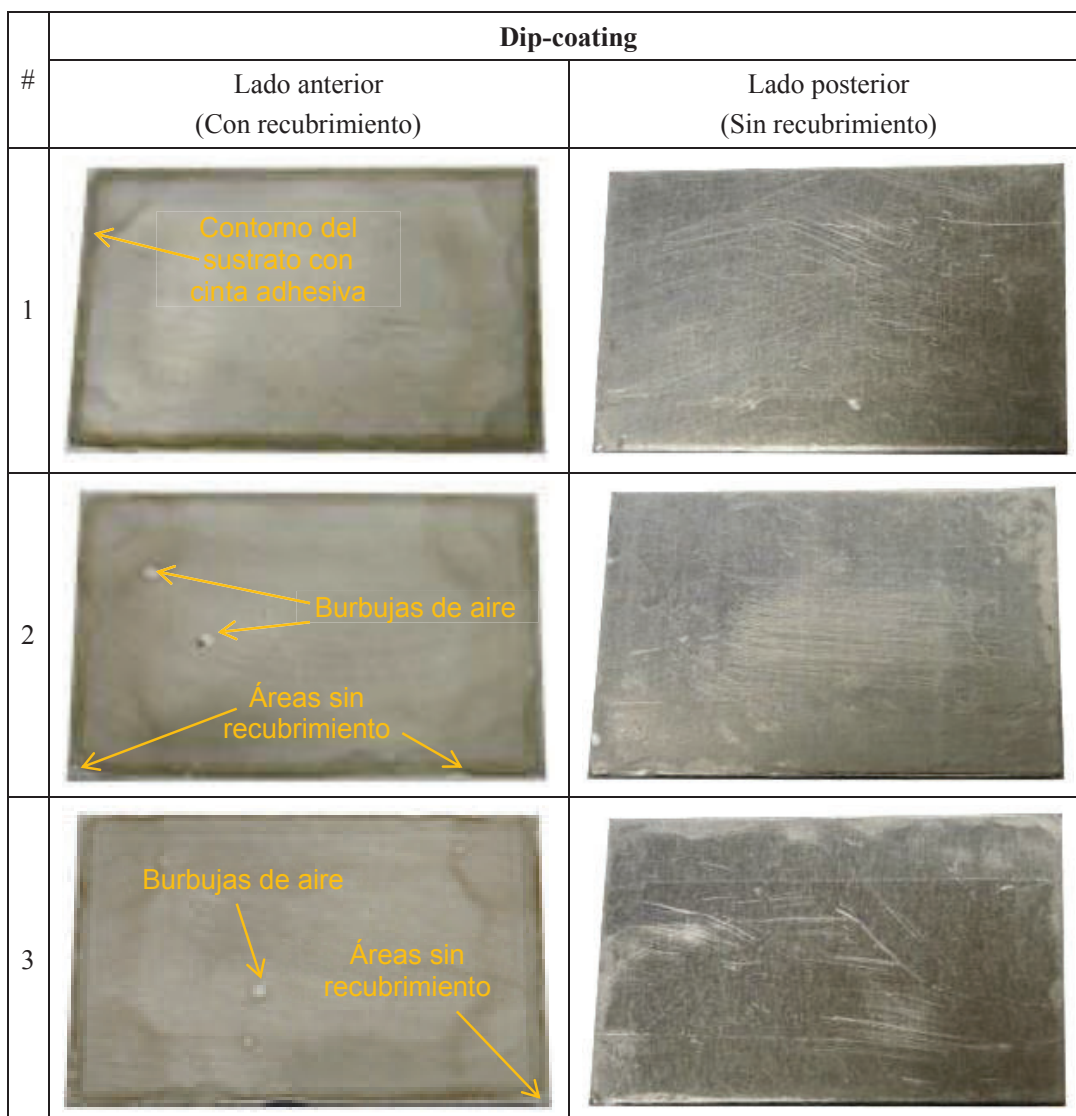


Figura 3.33. Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por dip-coating antes del ensayo en la cámara salina

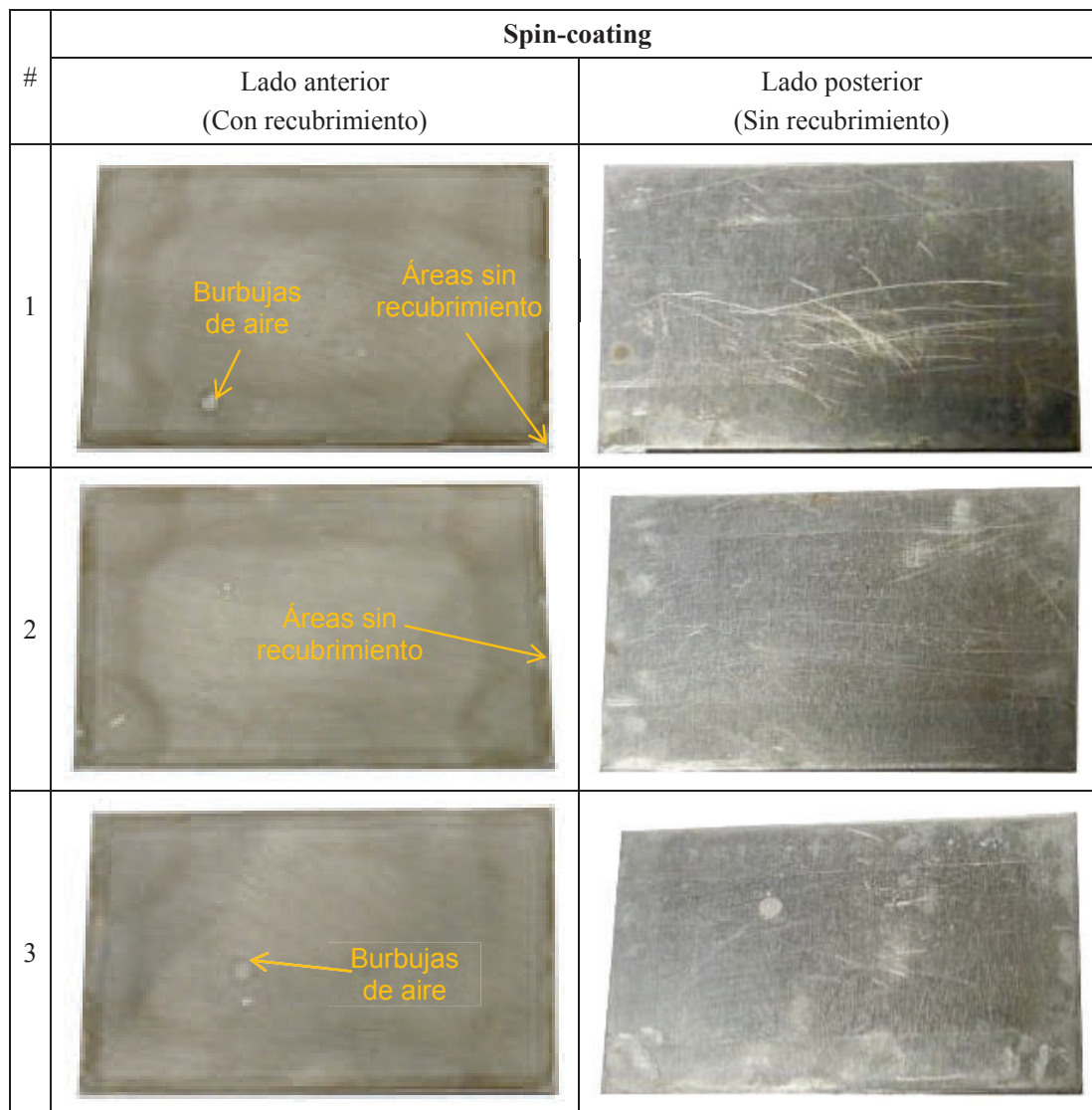


Figura 3.34. Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por spin-coating antes del ensayo en la cámara salina

En las Figuras 3.35 y 3.36, se presentan los resultados de los sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por dip-coating y spin-coating, después de permanecer 500 h en atmósfera salina. Como se observa en estas figuras, los recubrimientos obtenidos por los métodos de dip-coating y spin-coating después del ensayo en la cámara salina cambian de un color gris claro a un color café claro, este cambio puede deberse posiblemente a la presencia de corrosión en los sustratos. Además, el lado posterior del sustrato que está sin recubrimiento presenta un color similar al lado con recubrimiento pero con una tonalidad más oscura.

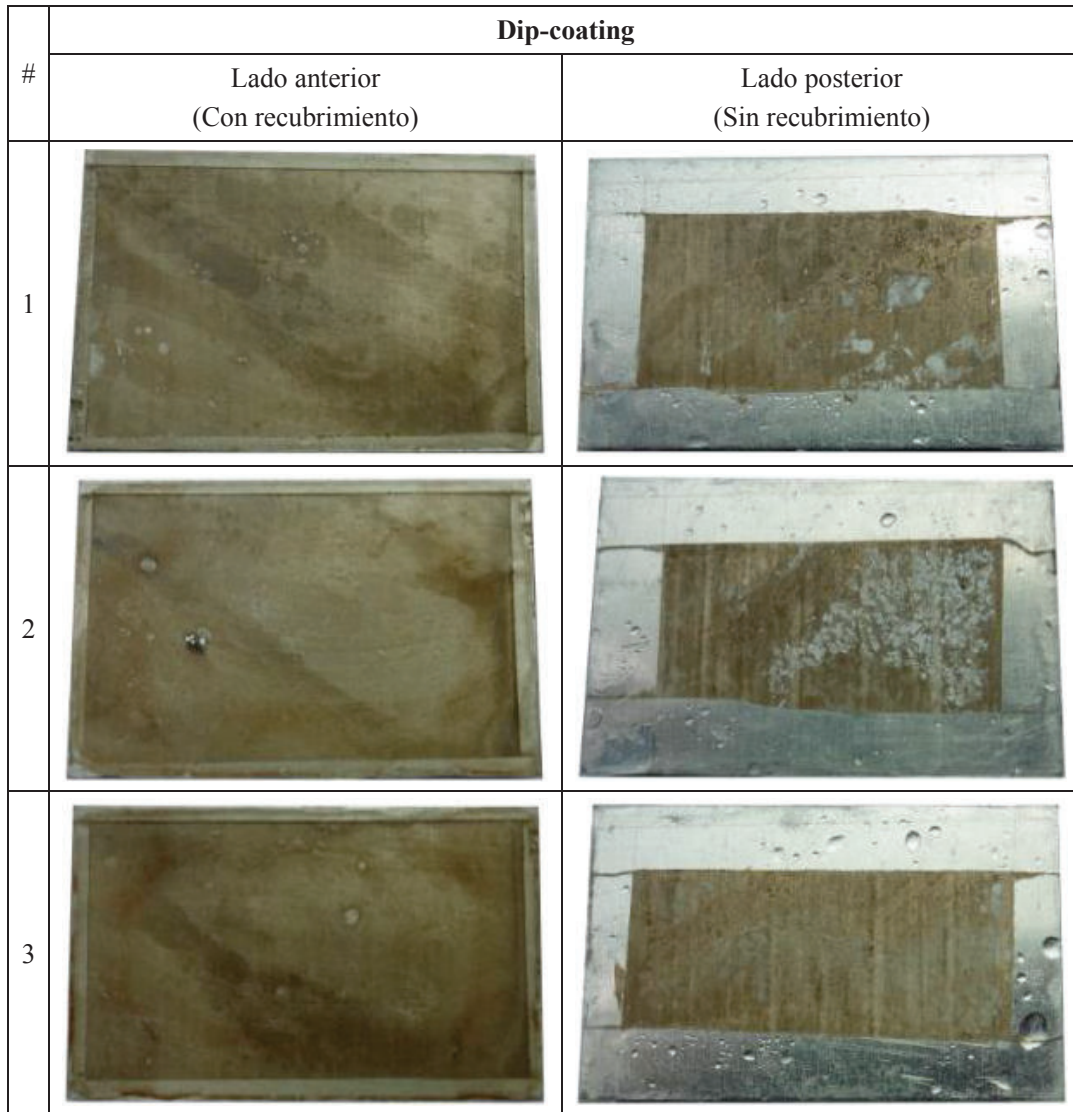


Figura 3.35. Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por dip-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina

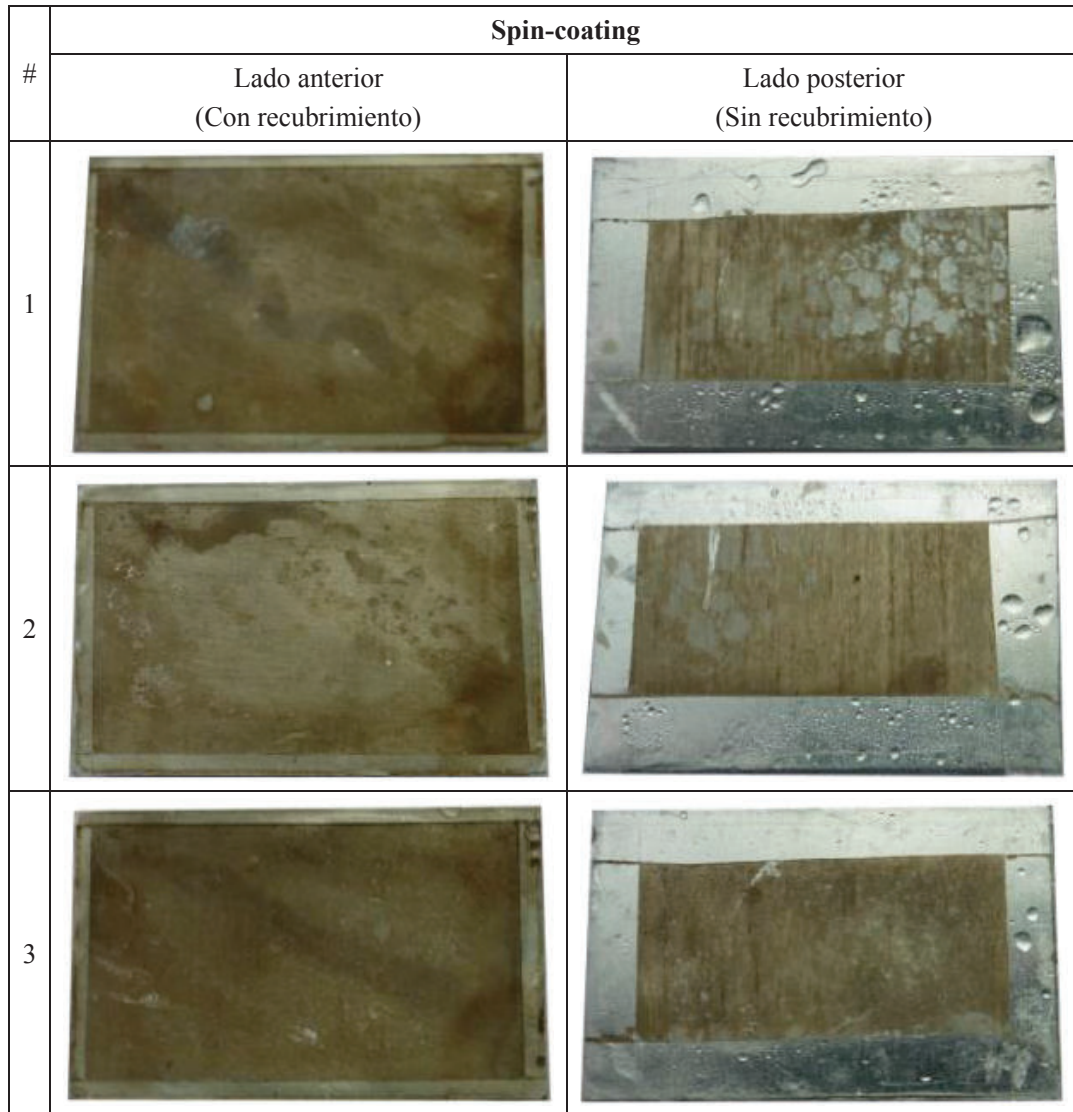


Figura 3.36. Sustratos de aluminio comercial con recubrimiento depositado por spin-coating después de permanecer 500 h en la cámara salina

En la Figura 3.37, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial recubiertos por dip-coating una vez terminado el ensayo en la cámara salina durante 500 h; en donde se observa que los recubrimientos depositados sobre aluminio comercial por dip-coating no tienen problemas de degradación en los extremos del sustrato, a diferencia de los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero inoxidable 304. Las micrografías a y b, pertenecen a las áreas más afectadas del recubrimiento, en las que se puede observar una pequeña picadura. En general y de acuerdo a las micrografías c y d el recubrimiento permanece en perfecto estado sin la degradación del mismo,

protegiendo de esta manera al sustrato de aluminio de la corrosión provocada por la solución salina.

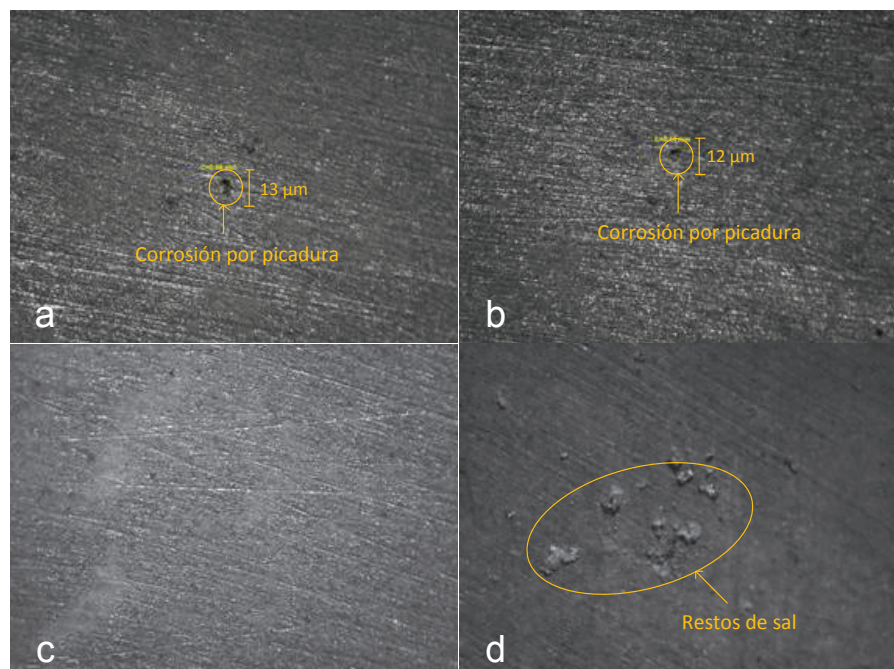


Figura 3.37. Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.38, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial recubiertos por spin-coating, luego de finalizar el ensayo en la cámara salina durante 500 h.

En las micrografías de la Figura 3.38 se observa que los recubrimientos depositados sobre aluminio comercial por spin-coating no presentan problemas de degradación en los extremos del sustrato. Al comparar las micrografías a y b de la Figura 3.38 con las micrografías a y b de la Figura 3.37, se observa que existe una picadura con un diámetro superior en las obtenidas por dip-coating respecto a las obtenidas por dip-coating. Sin embargo, el recubrimiento obtenido por spin-coating permanece en buen estado sin la presencia de picaduras ni degradación del mismo tal como se muestra en las micrografías c y d.

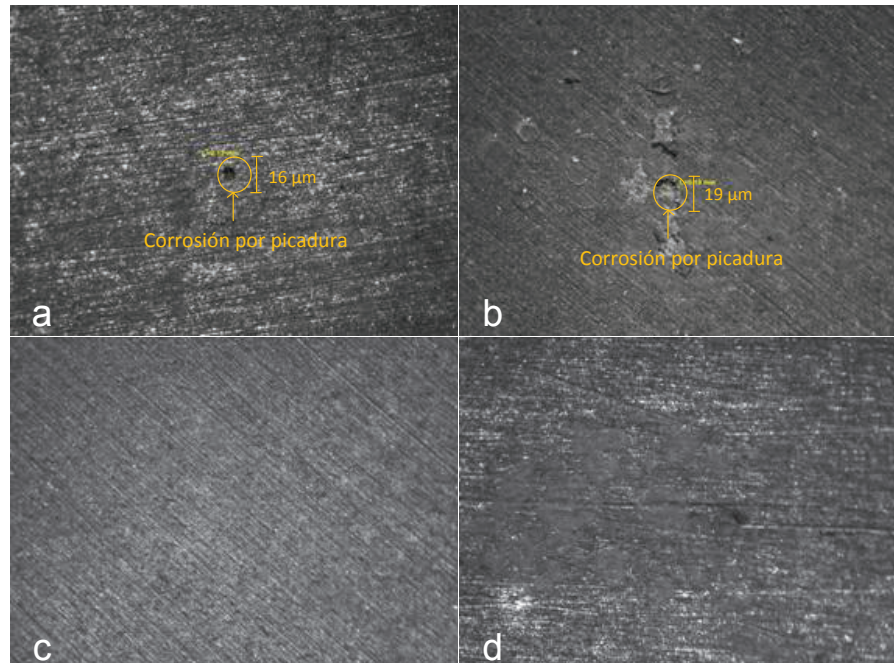


Figura 3.38. Micrografías ópticas del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.39, se presentan los blancos del aluminio comercial sin recubrimiento antes del ensayo en la cámara salina, donde los dos primeros sustratos fueron sometidos al mismo proceso de tratamiento térmico al que fue densificado el recubrimiento. El tercer sustrato no fue sujeto a ningún tipo de tratamiento térmico. Todos los sustratos fueron sometidos a los mismos procesos de limpieza y pulido del lado anterior, de igual forma a los que se realizaron en los sustratos metálicos para depositar el recubrimiento.







#	Lado anterior	Lado posterior	Tratamiento
1			Sustrato tratado a 600 °C durante 5 min
2			Sustrato tratado a 600 °C durante 5 min
3			Sustrato sin tratamiento térmico

Figura 3.39. Blancos de los sustratos de aluminio comercial antes del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.40, se presentan los blancos de aluminio comercial después de permanecer 500 h en atmósfera salina. En esta figura se observa que los sustratos 1 y 2 que fueron sometidos al mismo tratamiento térmico de densificación del recubrimiento, presentan una apariencia similar con el tercer sustrato que no fue sometido a ningún tipo de tratamiento térmico. Además, el color del lado anterior es el mismo del lado posterior del sustrato, lo que demuestra que la afectación del sustrato de aluminio por corrosión es independiente tanto del tratamiento térmico como de la preparación de la superficie. De igual manera, se observó que el color de los sustratos con recubrimiento es similar al color de los sustratos sin recubrimiento.

Nota: Todos los sustratos de la Figura 3.40 presentan una superficie con color característico del aluminio corroído.





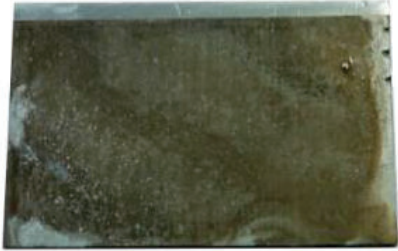

#	Lado anterior	Lado posterior	Tratamiento
1			Sustrato tratado a 600 °C durante 5 min
2			Sustrato tratado a 600 °C durante 5 min
3			Sustrato sin tratamiento térmico

Figura 3.40. Blancos de aluminio comercial después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.41, se presentan las micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial sin recubrimiento, luego de finalizar el ensayo en la cámara salina durante 500 h.

En las micrografías mostradas en la Figura 3.41 se observa que todos los sustratos de aluminio sin recubrimiento presentan una fuerte corrosión por picadura afectando gran parte de su área. Además, a pesar de que el color de los sustratos de aluminio comercial con recubrimiento después del ensayo en la cámara salina fue semejante al de los sustratos sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina, se muestra que el recubrimiento proporciona una muy buena protección contra la corrosión del aluminio comercial en ambiente salino.

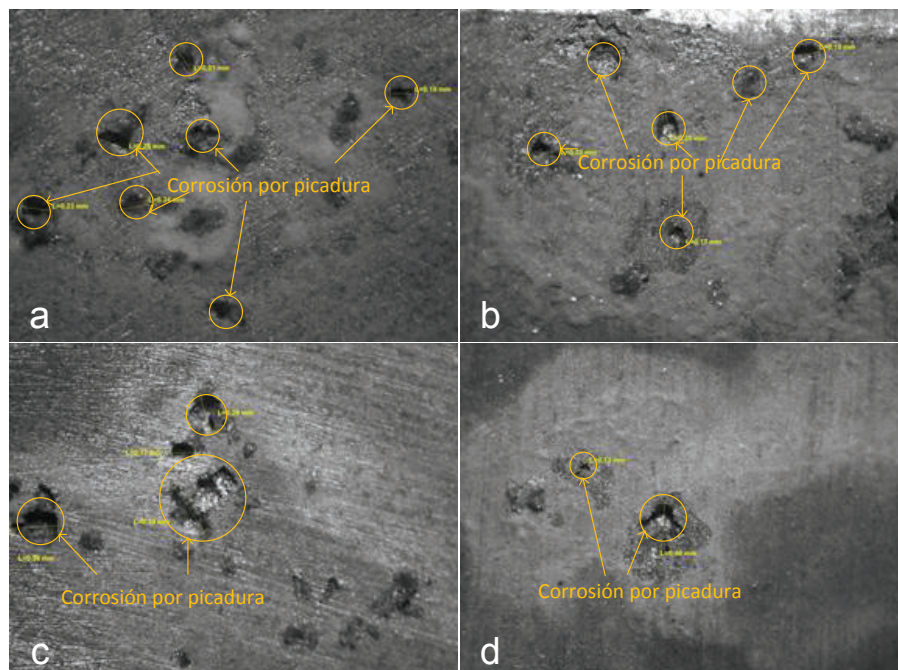


Figura 3.41. Micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina

En la Figura 3.42 se muestra una comparación de las micrografías de los sustratos de aluminio comercial con recubrimiento y sin recubrimiento, una vez finalizada el ensayo en la cámara salina durante 500 h.



Figura 3.42. Micrografías ópticas de los sustratos de aluminio comercial con recubrimiento y sin recubrimiento después del ensayo en la cámara salina

Las micrografías ópticas a y b de la Figura 3.42, corresponden a sustratos de aluminio comercial, cuyos recubrimientos fueron depositados por los métodos de dip-coating y spin-coating, respectivamente. Como se observa en la micrografía a, la superficie del recubrimiento depositado por dip-coating es más homogénea que

la del recubrimiento depositado por spin-coating como se muestra en la micrografía b. En la micrografía c, se puede observar el deterioro del sustrato de aluminio sin recubrimiento, esto se puede deber a la corrosión causada por el ambiente salino. Por lo tanto, se muestra que el recubrimiento de nanopartículas de óxido de zirconio depositado sobre los sustratos de aluminio comercial proporciona una elevada protección anticorrosiva en sustratos de aluminio que se encuentran en medios corrosivos salinos.

En este trabajo se consiguió mejores resultados de protección anticorrosiva de los sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial recubiertos con nanopartículas de óxido de zirconio dopado con calcio respecto a otro trabajo similar realizado por Yañez (2008), en el que se realizaron recubrimientos con nanopartículas de óxido de zirconio dopado con itrio sobre sustratos de acero al carbono AISI-1012, en el que las propiedades protectoras fallaron al cabo de unas horas en medios agresivos (p. 72)

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio mediante el método de sol-gel permitió obtener una solución viscosa y homogénea que posibilitó la obtención de películas delgadas de óxido de zirconio nanoparticulado sobre sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial.
- La caracterización del óxido de zirconio sintetizado por difracción de rayos X, dispersión de luz dinámica, reveló la obtención de óxido de zirconio en fase cúbica y con un diámetro efectivo entre 5,2 y 7,2 nm.
- En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET), se observó la presencia de aglomerados en forma irregular con tamaños entre 20 y 50 nm y partículas dispersas cuyos tamaños están entre 5 y 7 nm.
- Los ensayos de adhesión del recubrimiento mostraron que, independientemente del método de deposición del recubrimiento, las condiciones más adecuadas de densificación del recubrimiento fueron 550 °C durante 10 min para sustratos de acero inoxidable 304, mientras que, para los sustratos de aluminio comercial se requiere una temperatura de 600 °C durante 5 min.
- El espesor del recubrimiento depositado por dip-coating para sustratos de acero inoxidable 304 fue igual a 3,0 μm , mientras que, para los sustratos de aluminio comercial fue igual a 1,6 μm .
- El espesor del recubrimiento depositado por spin-coating para sustratos de acero inoxidable 304 fue igual a 2,0 μm , mientras que, para los sustratos de aluminio comercial fue igual a 1,5 μm .

- El comportamiento de la película delgada de nanopartículas de óxido de zirconio como recubrimiento mostró una barrera física y química anticorrosiva en ambiente salino, lo que promovió una protección ante la corrosión de los sustratos de acero inoxidable 304 y de aluminio comercial.
- En los sustratos de acero inoxidable 304 y de aluminio comercial se observó experimentalmente que los recubrimientos que fueron depositados por dip-coating, mostraron una mayor resistencia a la corrosión en comparación a los obtenidos por spin-coating.
- La protección del recubrimiento ante la corrosión en ambiente salino fue mayor en los sustratos de aluminio comercial frente a los recubrimientos en los sustratos de acero inoxidable 304.

4.2 RECOMENDACIONES

- Se debería realizar la densificación del recubrimiento en un horno tubular con atmósfera reductora para evitar la oxidación de la superficie de los sustratos de acero.
- Se recomienda hacer un estudio de la adhesión del recubrimiento de nanopartículas de óxido de zirconio sobre sustratos de aceros de gamas inferiores al 304, haciendo tratamientos previos en la superficie del metal, para evitar que la corrosión superficial del metal producida por la densificación del recubrimiento cause el posterior desprendimiento del recubrimiento.
- Se debería probar la deposición de nanopartículas de óxido de zirconio con otras técnicas como el sputtering; que ofrece recubrimientos finos, resistentes y estéticos especialmente sobre aceros inoxidables.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aegerter, M., Mennig, M., (2004). *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. DOI 10.1007/978-0-387-88953-5
2. ASTM, (2011). B117-11: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Recuperado de: http://enterprise.astm.org/bvirtual.epn.edu.ec/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?REDLINE_PAGES/B117.htm. (Mayo, 2014).
3. ASTM, (2009). 3359-09: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Recuperado de: <http://enterprise1.astm.org/DOWNLOAD/D3359-02.1093127-1.pdf>. (Octubre, 2014).
4. Ayala, C., (2008). *Síntesis de polvos de óxido de cerio dopado con óxido de itrio y gadolinio por la técnica de sol-gel*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico). Universidad de Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México.
5. Benítez, M., (2005). *Síntesis y caracterización de polvo cerámico manométrico de zirconia estabilizada con calcio*. (Tesis previa a la obtención del título de Físico). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
6. Bermúdez, B., (2009). *Biorecubrimientos cerámicos HA/ZrO₂ para utilización en prótesis ortopédicas metálicas*. (Tesis previa a la obtención del título de Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales). Universidad de Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México.
7. Bruni, Y., (2013). *Compósitos del sistema ZrO₂-CaO-Al₂O₃ obtenidos por reacción-sinterización del zirconia y cemento de alta alúmina*. (Tesis previa a la obtención del título de Doctor en Química). Universidad Nacional de la Plata, Ciudad de la Plata, Argentina.

8. Cabrera, R., (2007). *Obtención y caracterización de recubrimientos de sialon mediante RF sputtering*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero en Ciencias de los Materiales). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Estado de Hidalgo, México.
9. Campo, D., Rodríguez, J., (2010). *ZrO₂ tetragonal obtenido por el método de precipitación controlada*. Universidad del Cauca. Popayán, Colombia.
10. Carbajal G., Espinosa, M., Pacheco, J., Ibarra, L., A., Galván S., (2011). Resistencia a la corrosión de películas cerámicas delgadas. *Superficies y Vacío*, 24(4), 121
11. Castro, Y., (2003). *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*. (Proyecto previo a la obtención del título de Doctora en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
12. Cubillos, I., Olaya, J., Bethencourt, M., Cifredo, G., Francisco, J., (2012). Producción y caracterización de películas de óxido de circonio por espray pirolisis. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 33 (1), 116-130.
13. Díaz, C., (2007). *Obtención de nanopartículas mediante el método de precipitación controlada: Caracterización e incorporación en matrices termoestables*. (Tesis previa a la obtención del título de Magister en Materiales, Diseño y Producción). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
14. Dong, J., Hu, Z., Payzant, E., Armstrong, T., Becher, P., (2002). Grain growth in nanocrystalline Yttrium-Stabilized zirconia thin films synthesized by Spin Coating of Polymeric Precursors. *J. Nanosci. Nanotech*, 2 (2), 161–169.

15. Duran, P., (1999). El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados, *Cerámica y Vidrio*, 38(5), 403-415.
16. Espitia, M., Contreras, M., Pérez, P., Peña, P., Reyes, J., Martínez, L., (2005). Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L, *Revista Mexicana de física*, 51 (3), 311–315.
17. Espita, I., Orozco, H., Torres, R., Contreras, M., (2003). Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behavior in corrosion resistance assessment. *Materials Letters*, 58(2003), 191-195.
18. Fabris, S., Paxton, A., Finnis, M., (2008). A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen. *Universidad de Queen*, Kingston, Canadá.
19. Ferrari, B., Moreno, R., (1998). Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos. *Cerámica y Vidrio*, 38 (5), 369-381.
20. González, O., Santos, G., (2003). Evaluación del grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI 304. *Revista Metalurgia*. 39(1), 80-85.
21. Guerrero, V., Rivas, J., Rosas, N., Valdivieso, C., (2013). Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini. *Escuela Politécnica Nacional, Quito*, Ecuador.
22. Guerrero, V., Dávila, J., Gáneas, S., Pontón, P., Rosas, N., Sotomayor, V. y Valdivieso, C., (2011). *Nuevos Materiales, Aplicaciones Estructurales e Industriales, (1era ed.)*, Quito, Ecuador: Imprefepp.
23. Hafner, B., (2007). *Scanning Electron Microscopy Primer*. Universidad de Minnesota, Minneapolis, Estados Unidos.

24. Hernández, E., (2009). *Oxidación de Co con catalizadores de Cu/TiO₂-Zr O₂ y Cu-V/TiO₂-Zr O₂ preparados por sol-gel*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico). Universidad del Istmo. Sto. Domingo Tehuantepec, Oaxaca.
25. Hernández, J., García, L., García, R., Cortez, L., Cueto, A., (2009). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica. *Superficies y Vacío*, 22(2), 1-9.
26. Holister, P., Willem, J., Roman, C., Harper, T., (2003). Nanoparticles. *Científica*, (3), 1-11.
27. ISSF, (2008). The salt spray test and its use in ranking stainless steels: *The test and its limits*. Recuperado de: http://www.worldstainless.org/Files/issf/non_image_files/PDF/ISSF_The_salt_spray_test_an_its_use_in_ranking_stainless_steels.pdf. (Marzo, 2015).
28. Jaramillo, H., Sanchez, N., Zambrano, G., Prieto, P., (2004). Síntesis y caracterización de recubrimientos y multicapas sobre acero AISI 4340 para aplicaciones industriales. *Congreso Conamet/Sam* (pp. 1-6). Cali, Colombia.
29. Lim, J., Yeap, S., Che, H., Low, S., (2012). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, 8(381), 1-14.
30. López, A., (2007). *Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC*. (Tesis previa a la obtención del título de Doctor). Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

31. Martín, S., (2000). *Deposición electroquímica de películas superconductoras de alta temperatura crítica*. (Proyecto previo a la obtención del título de doctor). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
32. Martínez, L., (2005). *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc*. (Tesis previa a la obtención del título de Doctor en Tecnología Avanzada). Instituto Politécnico Nacional, Altamira, México.
33. Mattsson, E., (1996) .Basic Corrosion Technology: *for Scientists and Engineers (2da. ed.)*. London, England: Ellis Horwood Ltd
34. Mendoza, E., García, C., (2007). Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable. *Dyna*, (153), 101-112.
35. Nagasaki, K., (2012). *Síntesis y caracterización de recubrimiento sol-gel aplicados en aleaciones ferrosas*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniera en Mecánica). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
36. Niederberger, M., Pinna, N., (2009). *Engineering Materials and Processes: Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. DOI 10.1007/978-1-84882-671-7
37. Nieto, E., Fernández, J., Duran, P., Moure, C., (2000). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Cerámica y Vidrio*, 33(5), 245-258.
38. Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H., Talayian, F., (2011a). Investigation of structural evolution and electrochemical behavior of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*, 205(2011), 5109-5115.

39. Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H., Talayian, F., (2011b). A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol-gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM. *Surface & Coatings Technology*, 206(2012), 3809-3815.
40. Ohring, M., (1992). *The Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. (2da edición). New Jersey, Estados Unidos: Academic Press Limited.
41. Orozco, H., (2006). *Deposición electroforética de películas nanoestructuradas de circonia-itría*. (Tesis previa a la obtención del título Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México.
42. Orozco, G., Pérez, A., (2013). Síntesis y Caracterización de ZrO₂. *Quimiart*, 1-14.
43. Pabisch, S., Feichtenschlager, B., Kickelbick, G., Peterlik, H., (2011). Effect of interparticle interactions on size determination of zirconia and silica based systems - A comparison of SAXS, DLS, BET, XRD and TEM. *Chemical Physics Letters*, 521 (2012) 91–97.
44. Panova, T., Morozova, L., Drozdova, I., Shilova, O., (2010). Sol–Gel Synthesis of Solid Solutions Based on Zirconium and Hafnium Dioxides. *Glass Physics and Chemistry*, 37 (5 2011), 505-511.
45. Paredes, J., Prieto, j., Santos, E., (2011). Corrosión del acero en elementos de hormigón armado: vigas y columnas, *ESPOL*, Guayaquil, Ecuador.
46. Pérez, C., Díaz, A., Caruso, R., Miranda, P., Pajares, A., Guiberteau, F., (2002). Caracterización mecánica de recubrimientos sol-gel de zirconia. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos* (pp. 621-630). Gandía, España: Badajoz

47. Pineda, F., Vargas, E., Martínez, C., Sancy, M., Rabagliati, F., Pavez, J., Páez, M., (2008). Recubrimientos de zirconia dopados con nanopartículas para la protección de acero inoxidable. *Universidad de Santiago de Chile*, Santiago, Chile.
48. Prada, J., (2008). *Instalación, mantenimiento y verificación de puntos del sistema integrado de monitoreo de corrosión (ICMS3) en las plantas U-2000, U-250 y U-150 del complejo petrolero de Barrancabermeja*. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
49. Ramírez, M., Huirache, R., Espinosa, G., Hernández, G., (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *CIENCIA ergo sum*,17(2), 183-188.
50. Riquezes, G., Liscano, S., Jiménez, H., Mata, A., (2012). Influencia de la granulometría en la microestructura de los recubrimientos cerámicos de base zirconia obtenidos por termorociado. *DIP*, 352-356.
51. Saidin, N., Daud, M., Mohd, S., Samsu, Z., Muhamad, A., Ripin, M., Rejab, R., Shariff, M., (2011). *Nuclear Technical Convention*. Hours salt fog test (pp. 1-6). Malasia, Asia. Malaysian Nuclear Agency.
52. Sánchez, T., Rodríguez, V., Martínez, M., (2005). Nanociencia y Nanotecnología, La Tecnología Fundamental del siglo XXI. *Física para Todos/ Física no Mundo*, 19-22.
53. Saridag, S., Tak, O., Alniacik, G., (2013). Basic properties and types of zirconia: An overview. *World Journal of Stomatology*, 2(3), 40-47.
54. Sartor, M., (2013). *Dynamic Light Scattering*. Universidad de California, San Diego, Estados Unidos.
55. Shaw, R., (2013). Dynamic Light Scattering Training Achieving reliable nano particle sizing. *Malvern*, 1-132

56. Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., (2001). *Principios de análisis instrumental*, (5ta ed.), Madrid, España: McGraw-Hill.
57. Smith, R., Zhou, X., Huebner, W., Anderson, H., (2004). Novel yttrium-stabilized zirconia polymeric precursor for the fabrication of thin films. *J. Mater. Res*, 19(9), 2708-2713.
58. Yañez, C., (2008). *Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO₂:8%Y₂O₃ mediante la técnica sol-gel*. (Tesis previa a la obtención del título de Maestro en Tecnología Avanzada). Instituto Politécnico Nacional, Altamira, México.
59. Yang, L., (2008). *Techniques for corrosion monitoring*. New York Washington, Estados Unidos: Woodhead Publishing Limited.
60. Zanella, R., (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 69-81.

ANEXOS

ANEXO I

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE DOPANTE

Para calcular la cantidad de acetato de calcio requerida para estabilizar las estructuras de óxido zirconio, con una relación molar precursor/estabilizante de 0,84/0,16.

Precursor: oxicloruro de zirconio octahidratado

$$\text{PM ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 322,129 \text{ g}$$

Estabilizante de la estructura: acetato de calcio monohidratado

$$\text{PM CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4 = 176,122 \text{ g}$$

Base de cálculo: 2 g de precursor

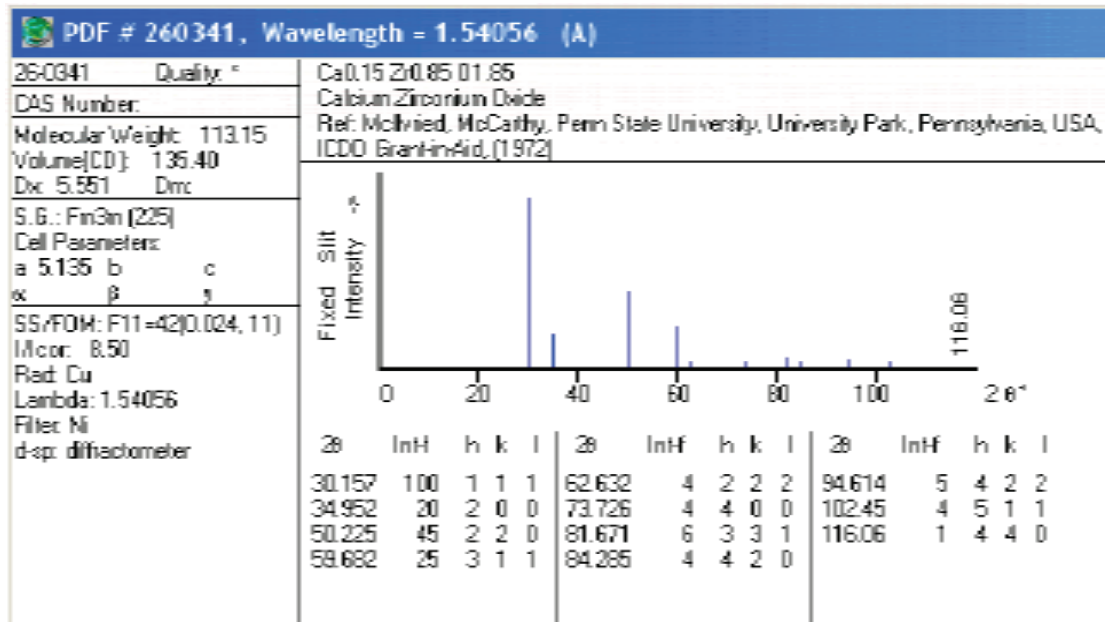
$$2 \text{ g ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{322,129 \text{ g ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} = 6,208\text{E-}3 \text{ mol ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{moles CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4 = \frac{16}{84} \times 6,208\text{E-}3 = 1,183\text{E-}3 \text{ mol CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4$$

$$1,183\text{E-}3 \text{ mol CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4 \times \frac{176,122 \text{ g CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4}{1 \text{ mol CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4} = 0,208 \text{ g CaOC}_4\text{H}_8\text{O}_4$$

ANEXO II

**DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL ÓXIDO DE ZIRCONIO
DOPADO CON 15 % DE ÓXIDO DE CALCIO**



(Díaz, 2007, p. 97)

ANEXO III

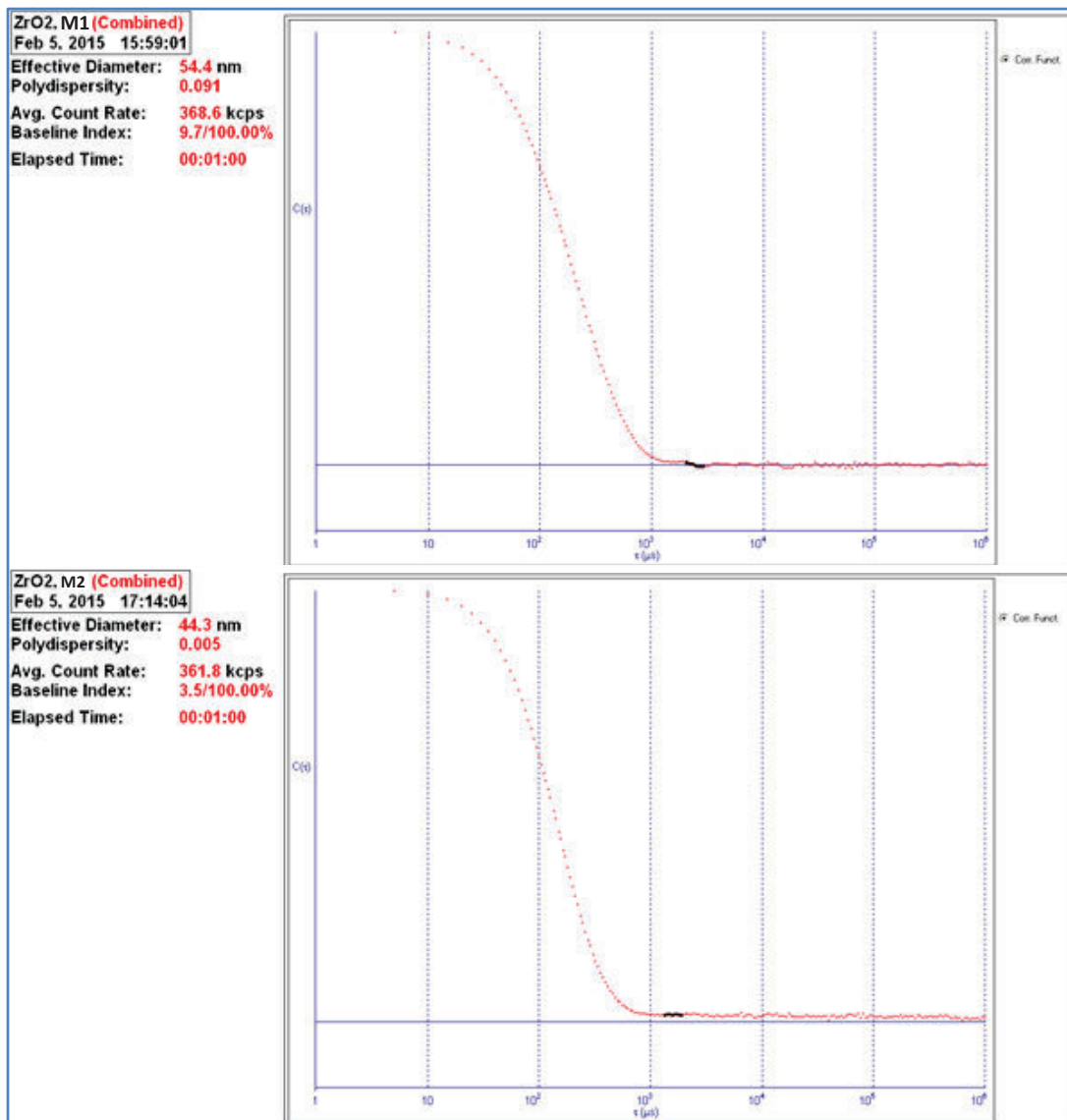
CURVAS DE CORRELACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS A
550 Y 600 °C DISPERSADAS EN AGUA, METANOL Y ETANOL

Figura AIII.1. Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en agua

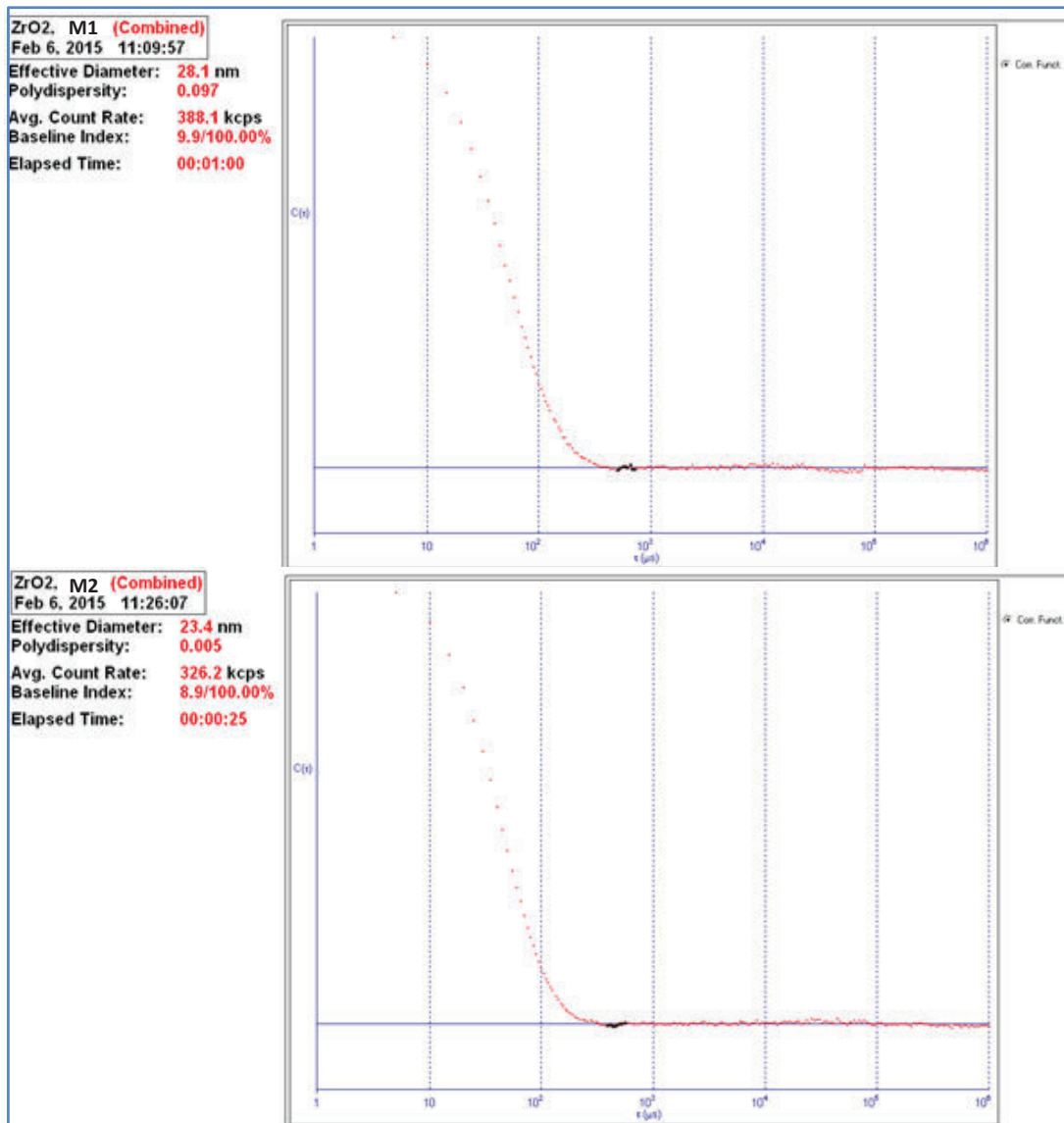


Figura AIII.2. Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en metanol

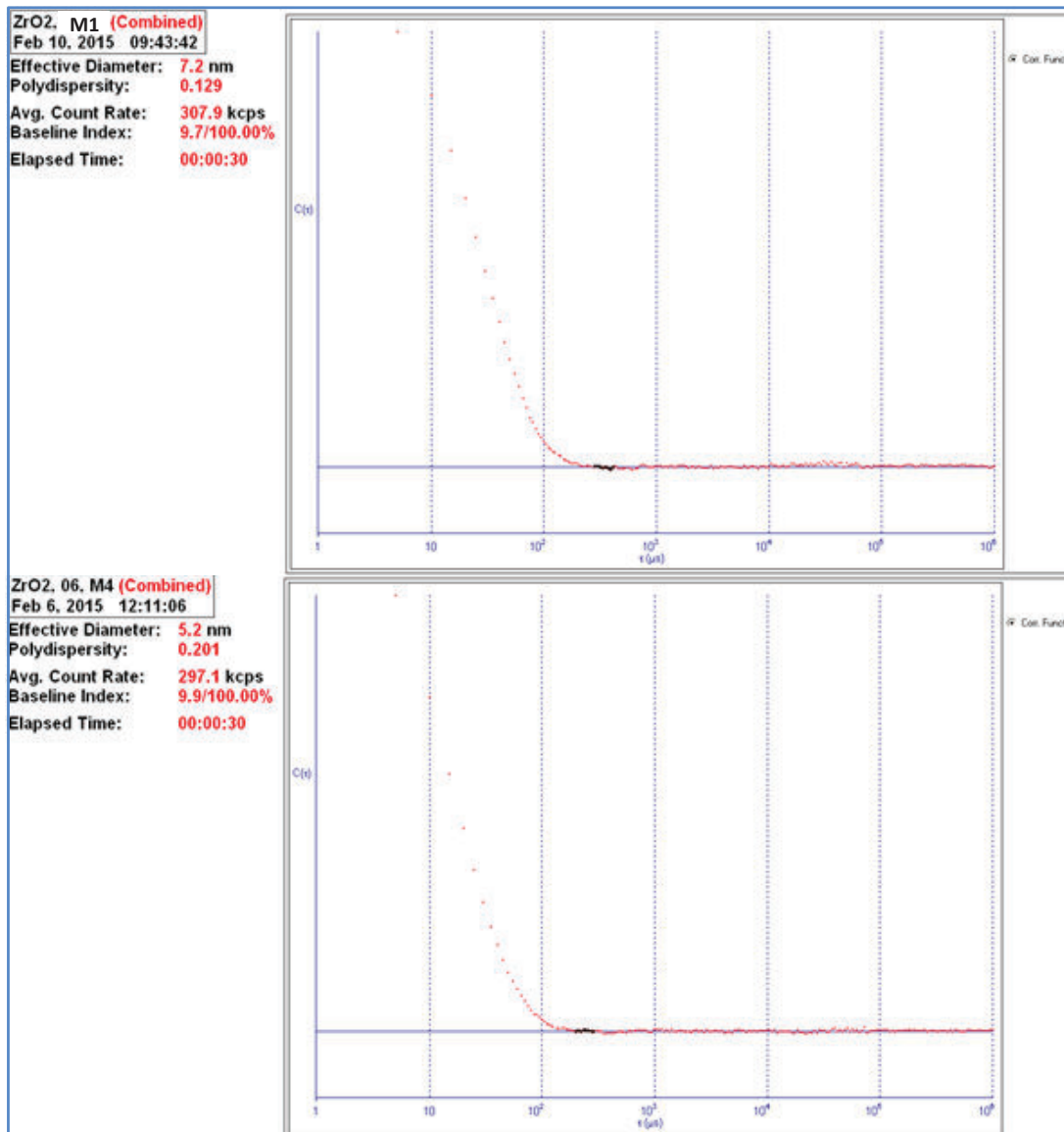


Figura AIII.3. Curvas de correlación del óxido de zirconio tratado a 550 y 600 °C dispersadas en etanol

ANEXO IV

ESPESOR DE RECUBRIMIENTOS

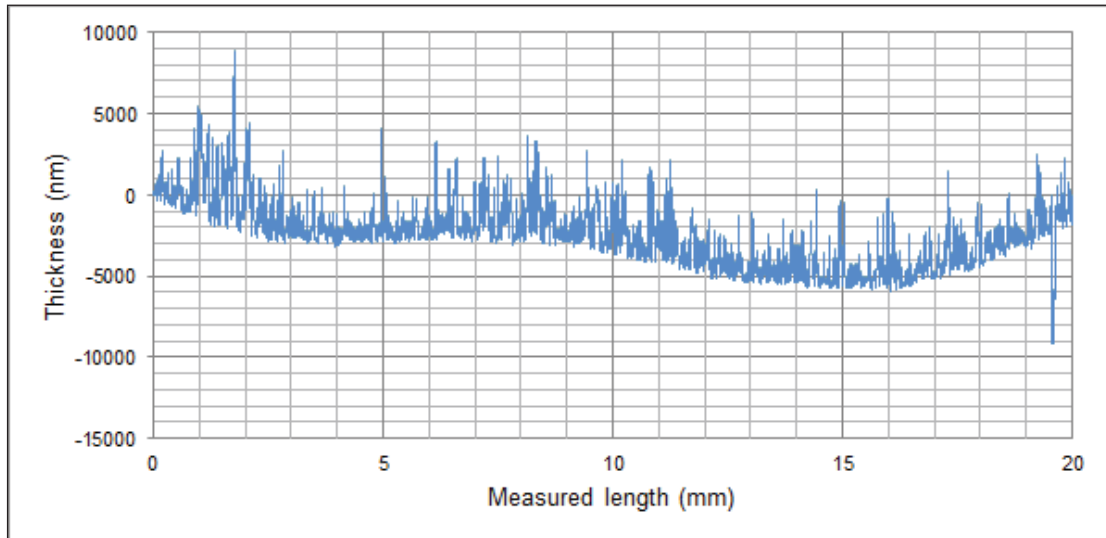


Figura AIV.1. Espesor del recubrimiento de ZrO₂ nanoparticulado depositado por dip-coating sobre acero inoxidable 304

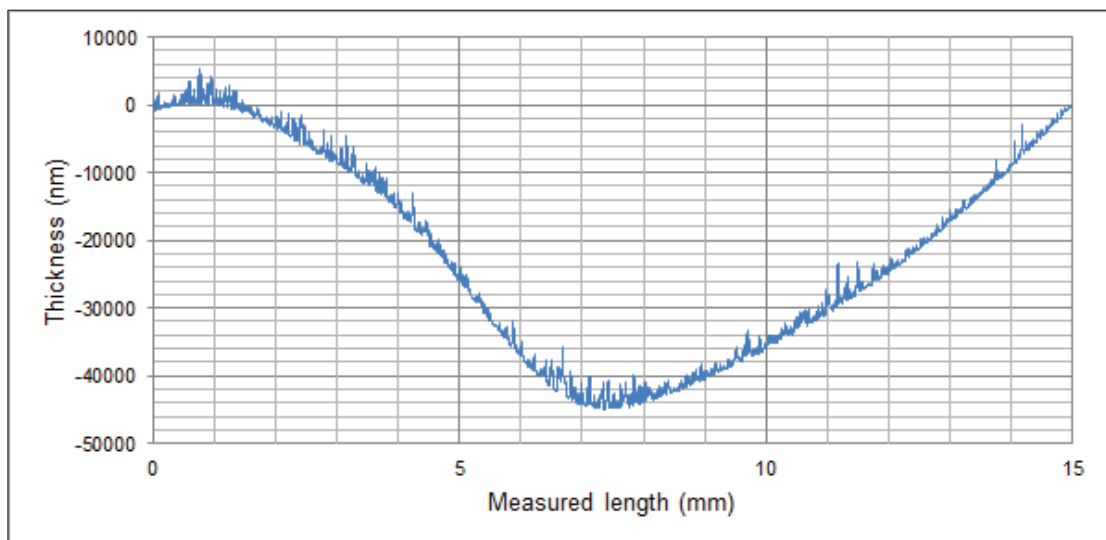


Figura AIV.2. Espesor del recubrimiento de ZrO₂ nanoparticulado depositado por spin-coating sobre acero inoxidable 304

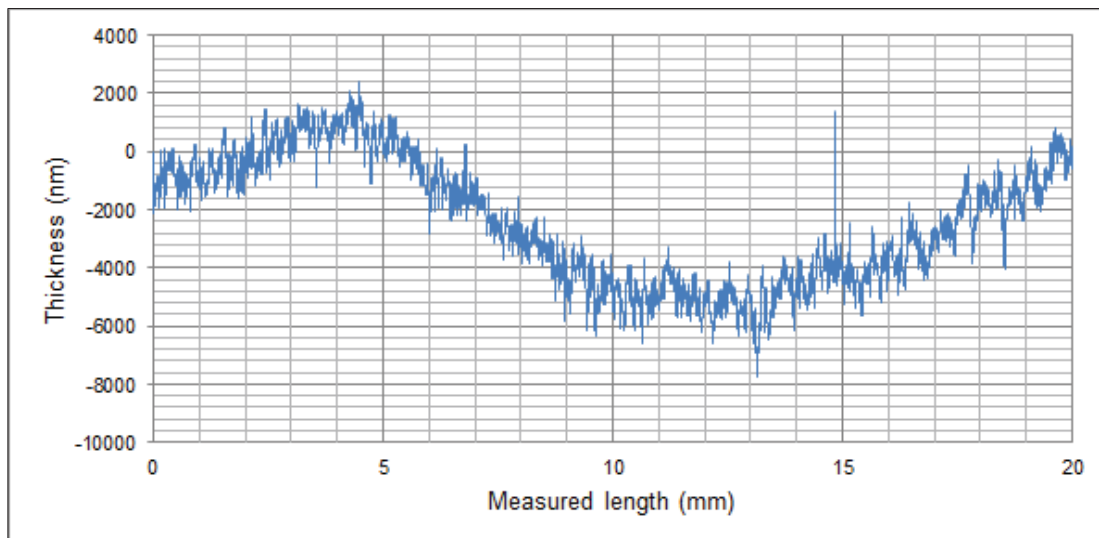


Figura AIV.3. Espesor del recubrimiento de ZrO₂ nanoparticulado depositado por dip-coating sobre aluminio comercial

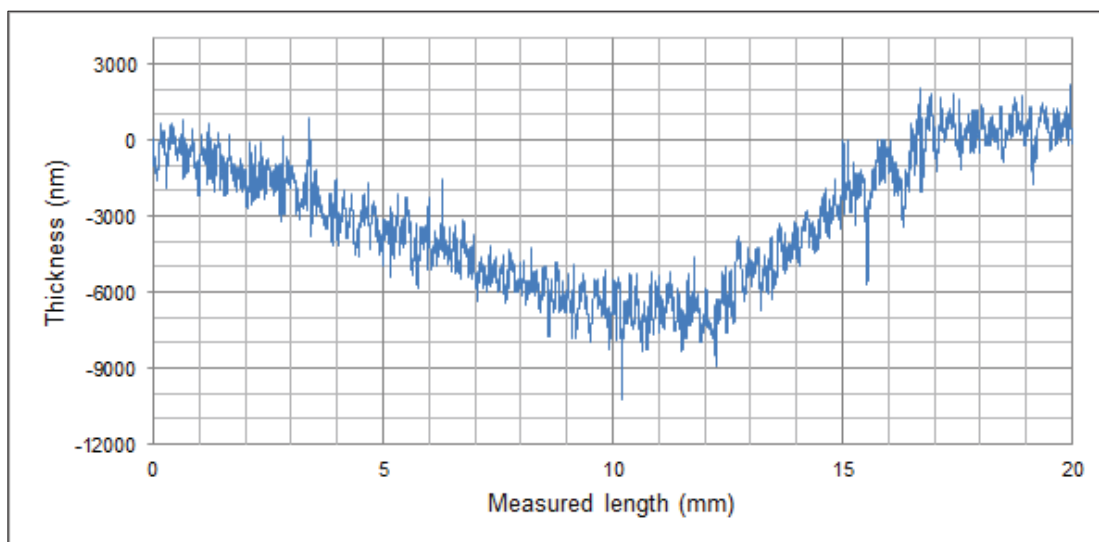
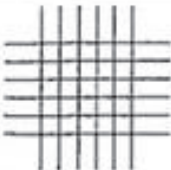
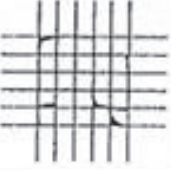
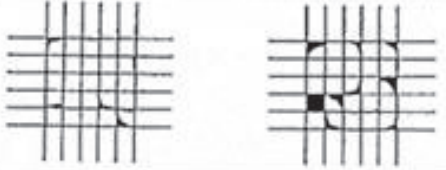
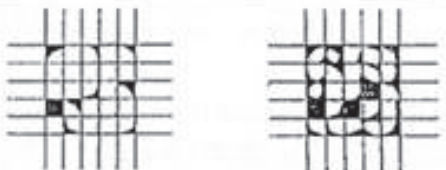
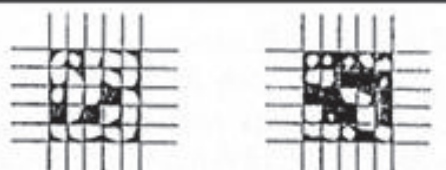
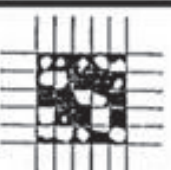


Figura AIV.4. Espesor del recubrimiento de ZrO₂ nanoparticulado depositado por spin-coating sobre aluminio comercial

ANEXO V

**CLASIFICACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA DE
ADHESIÓN**

Classification	% of Area Removed	Surface of Cross-cut Area From Which Flaking has Occured for 6 Parrallel Cuts & Adhesion range by %
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

(ASTM 3359, 2009, P. 9)

ANEXO VI

RÉPLICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS








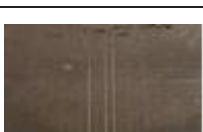

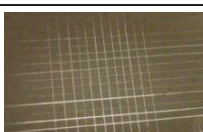
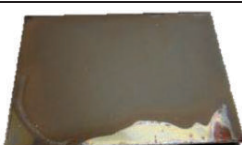


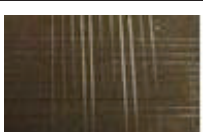

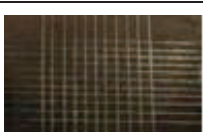
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión	
550	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		
600	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		

Figura AVI.1. Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por dip-coating






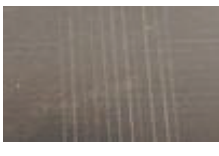







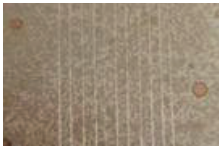


Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato		Evaluación de la adhesión
550	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		
600	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		

Figura AVI.2. Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable 304 depositado por spin-coating




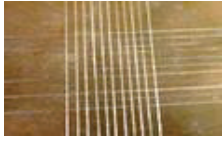
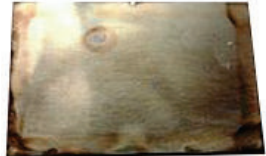




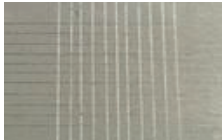

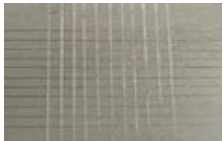




Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato	Evaluación de la adhesión	
550	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		
600	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		

Figura AVI.3. Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por dip-coating




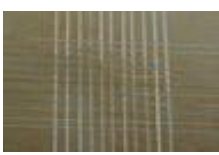

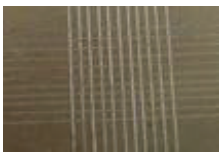

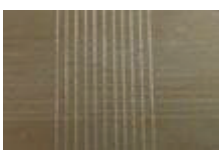

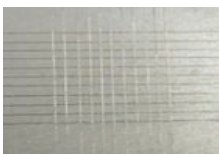

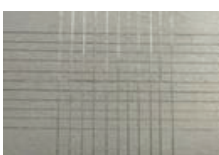




Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Sustrato		Evaluación de la adhesión
550	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		
600	5	# 1		
		# 2		
	10	# 1		
		# 2		

Figura AVI.4. Réplicas del recubrimiento sobre sustratos de aluminio comercial depositado por spin-coating

ANEXO VII

**GRÁFICOS DEL DIAGRAMA DE PARETO Y DE SUPERFICIE DE
RESPUESTA DE LA ADHESIÓN**

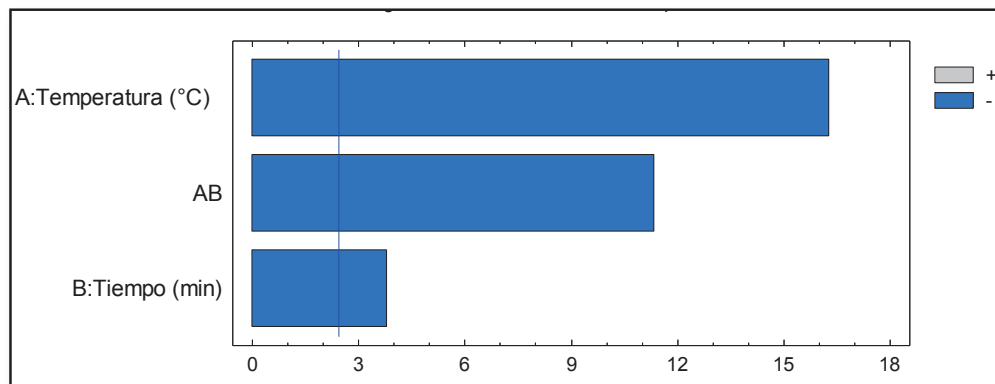


Figura AVII.1. Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

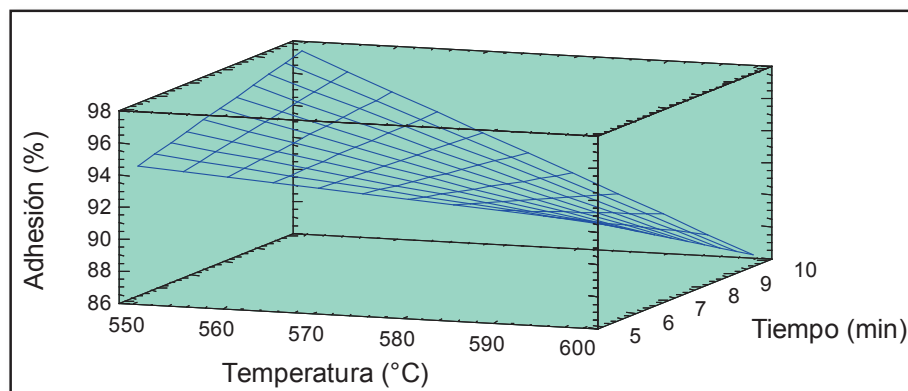


Figura AVII.2. Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

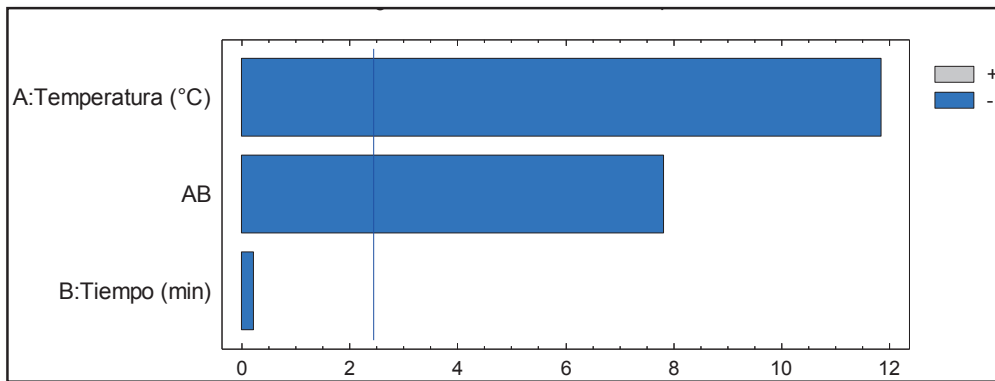


Figura AVII.3. Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

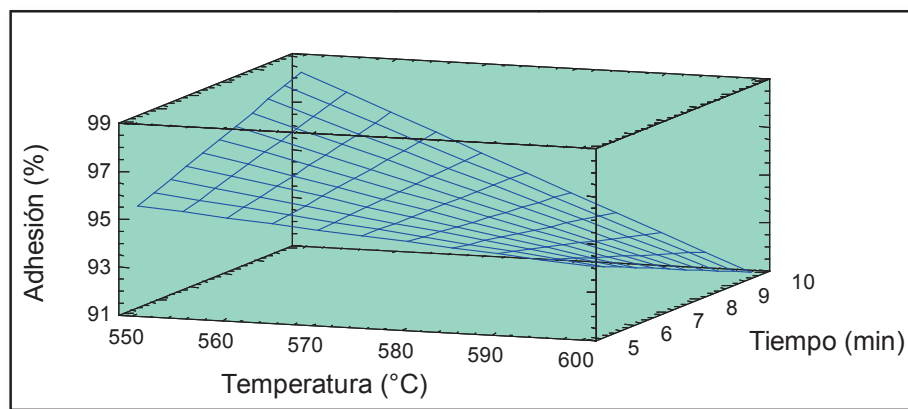


Figura AVII.4. Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de acero inoxidable 304

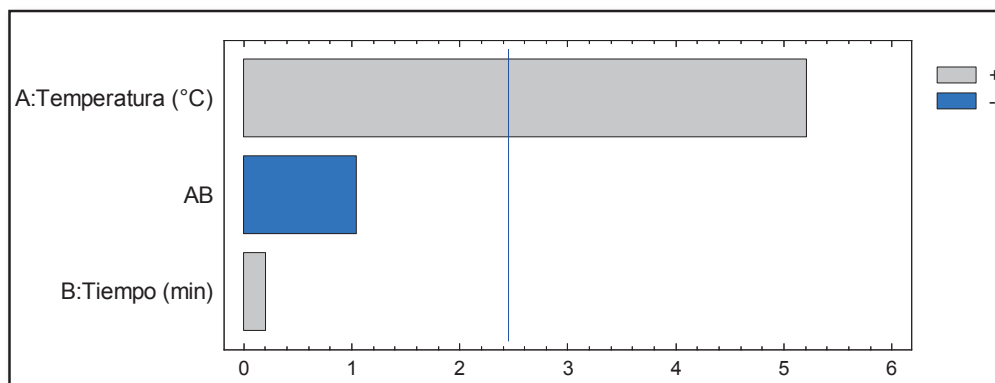


Figura AVII.5. Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial

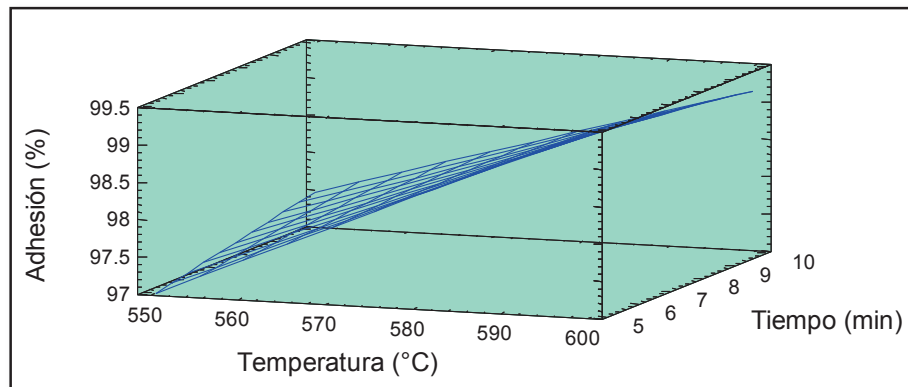


Figura AVII.6. Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por dip-coating sobre sustratos de aluminio comercial

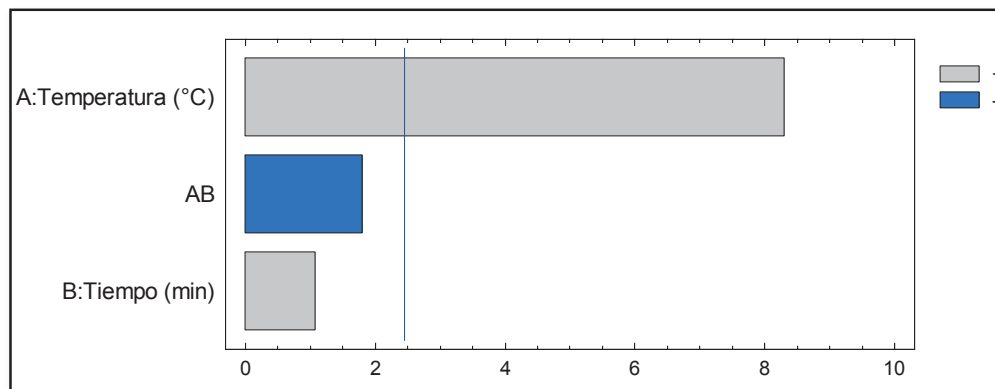


Figura AVII.7. Diagrama de Pareto de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial

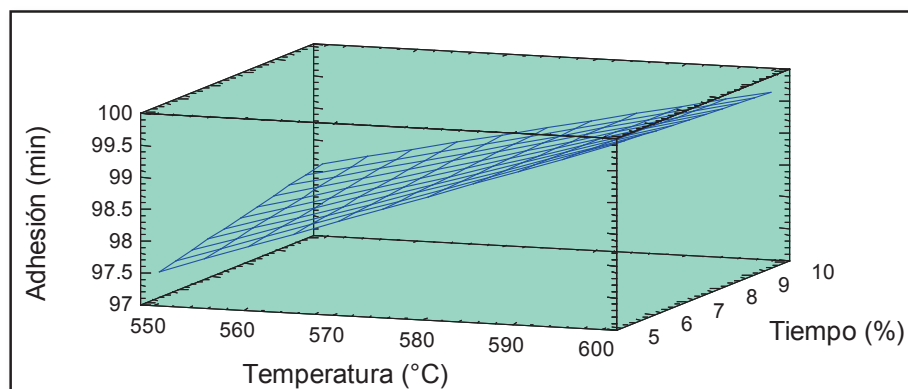


Figura AVII.8. Diagrama de superficie de respuesta de la adhesión del recubrimiento depositado por spin-coating sobre sustratos de aluminio comercial

ANEXO VIII

MONITOREO DE LA CORROSIÓN EN SUSTRATOS DE ACERO Y ALUMINIO BAJO SIMULACIÓN DE ATMÓSFERA SALINA




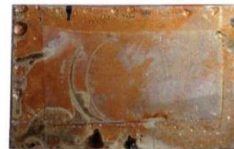
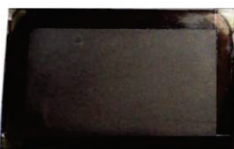



















Sustratos de acero inoxidable 304			
Dip-coating		Spin-coating	
Lado anterior (Con recubrimiento)	Lado posterior (Sin recubrimiento)	Lado anterior (Con recubrimiento)	Lado posterior (Sin recubrimiento)
			
			
			
Sustratos de aluminio comercial			
			
			
			

Figura AVIII.1. Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 67 h













Blancos de acero inoxidable 304		Blancos de aluminio comercial	
Lado anterior	Lado posterior	Lado anterior	Lado posterior
			
			
			

Figura AVIII.2. Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 67 h

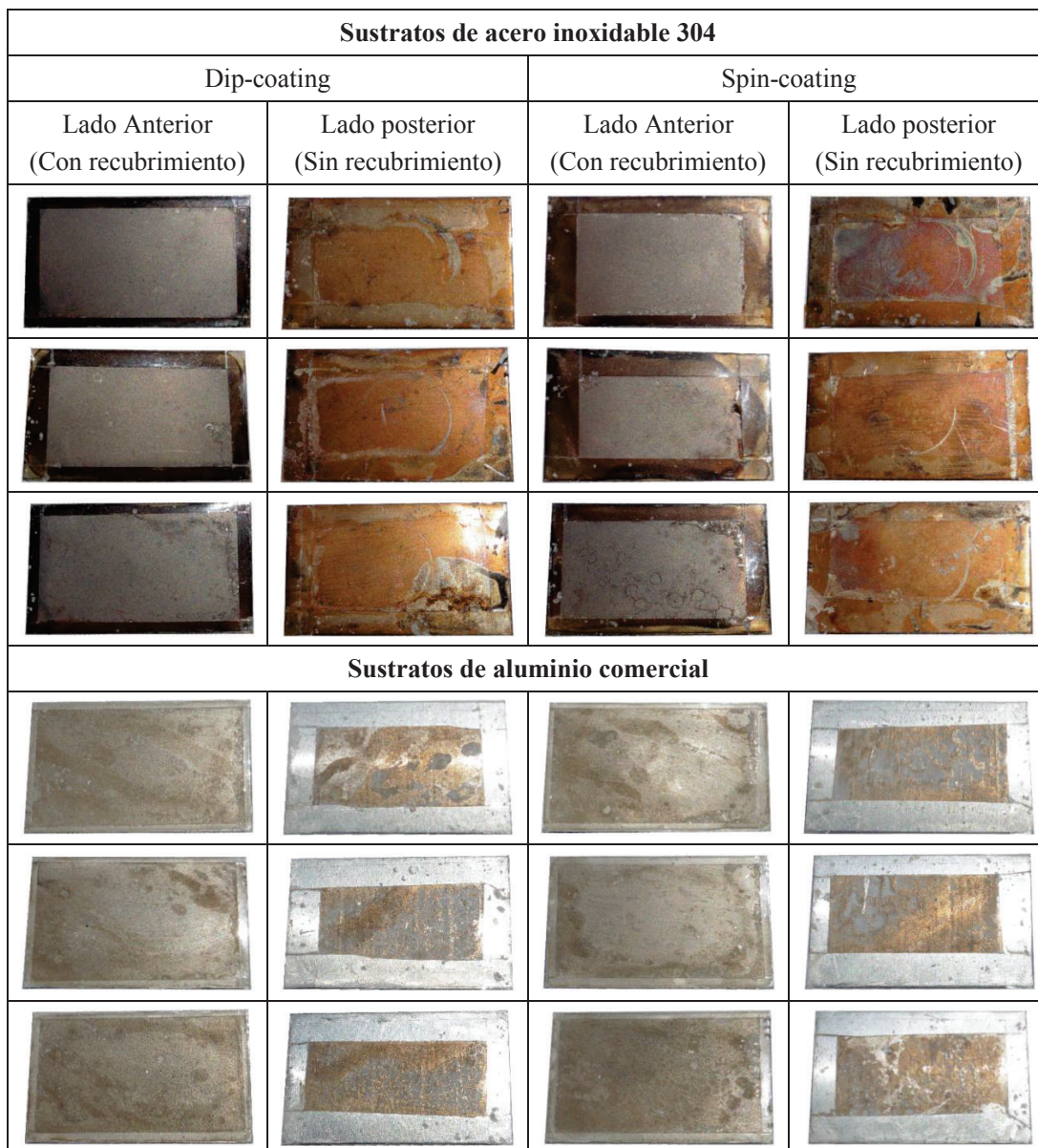


Figura AVIII.3. Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 167 h

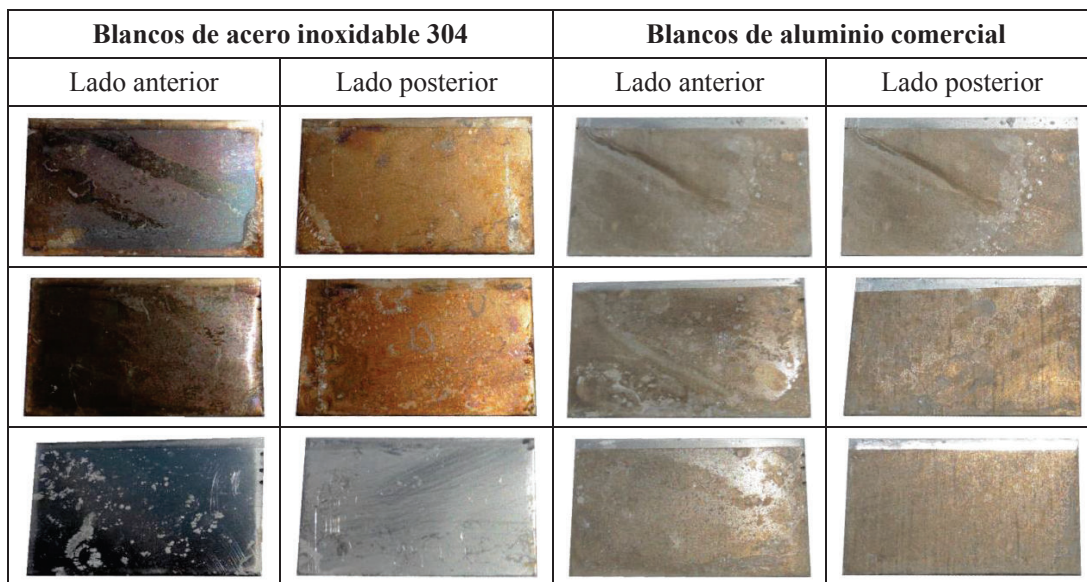


Figura AVIII.4. Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 167 h

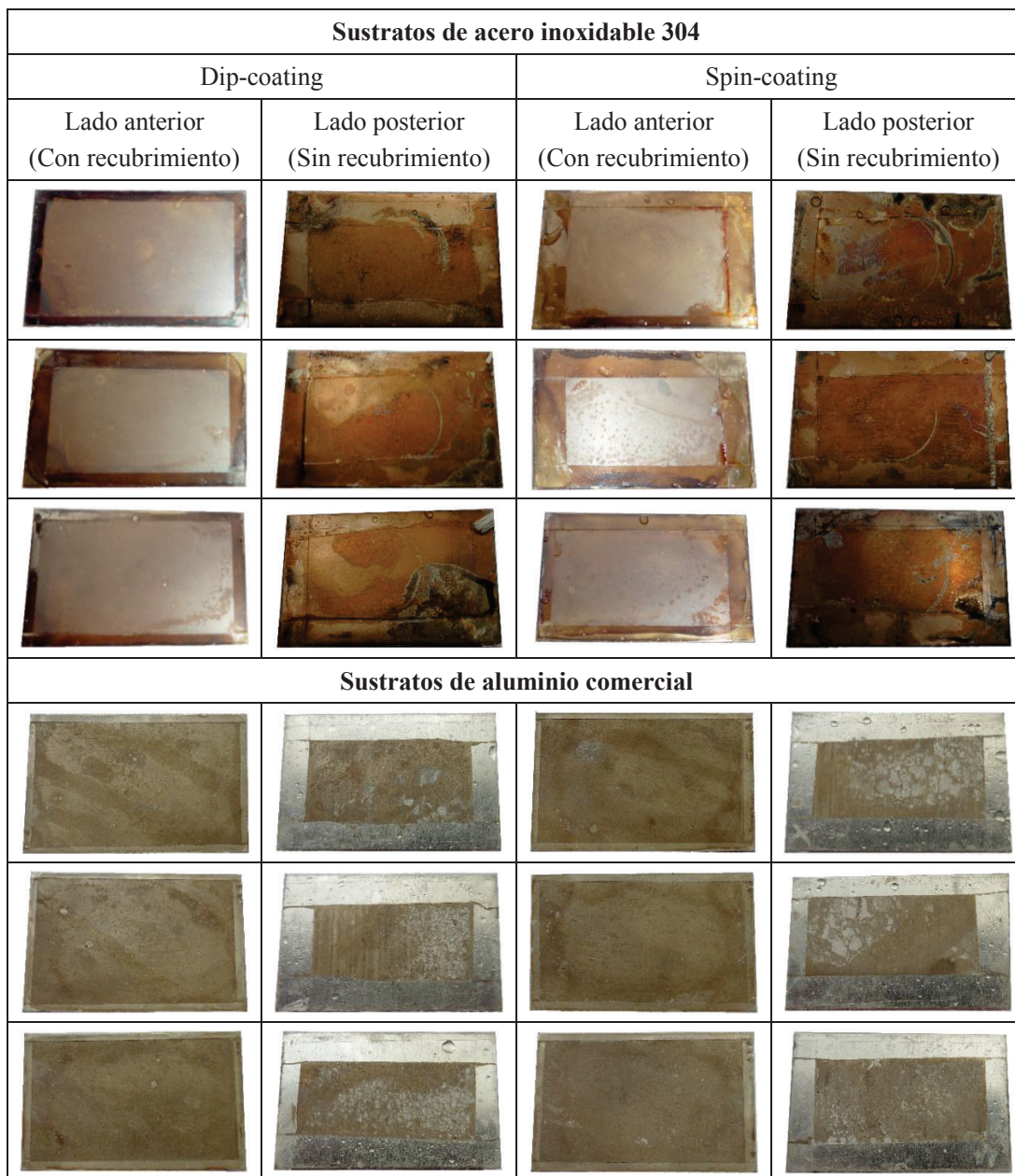


Figura AVIII.5. Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 286 h

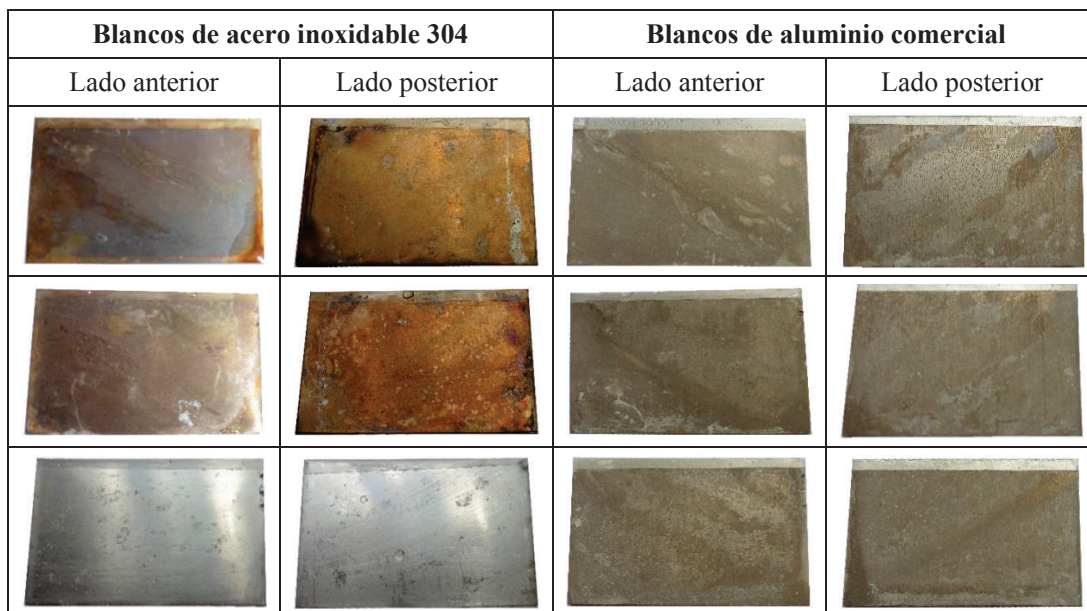


Figura AVIII.6. Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 286 h

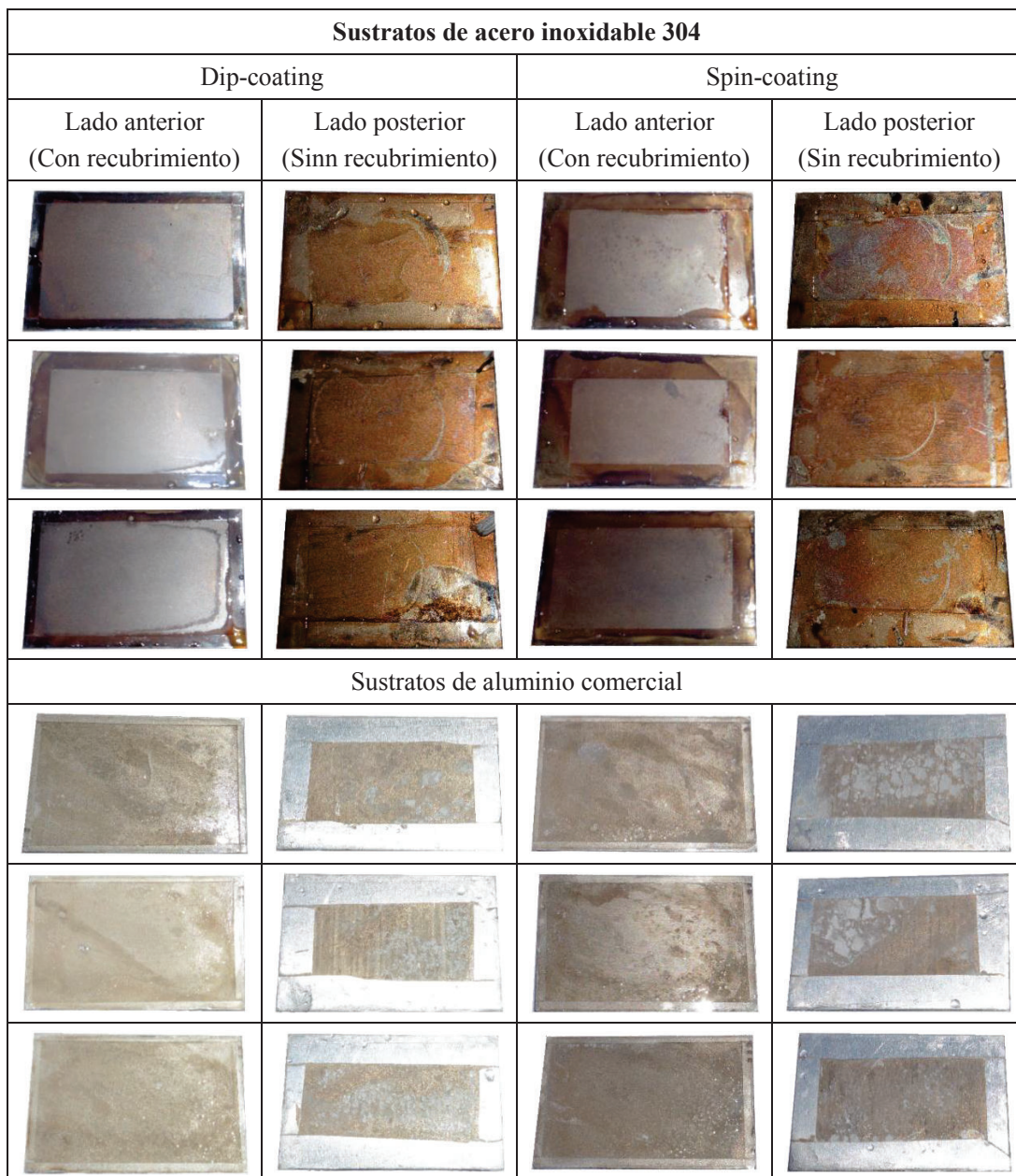


Figura AVIII.7. Sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial con recubrimiento bajo simulación de atmósfera salina durante 381 h













Blancos de acero inoxidable 304		Blancos de aluminio comercial	
Lado anterior	Lado posterior	Lado anterior	Lado posterior
			
			
			

Figura AVIII.8. Blancos de acero inoxidable 304 y aluminio comercial bajo simulación de atmósfera salina durante 381 h