

## Resistencia a la corrosión de películas cerámicas delgadas

Carbajal-De la Torre G. \*, Espinosa-Medina M. A., Pacheco-Ibarra J. J., Ibarra-Bracamontes L. A., Galván S. R.

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo UMSNH, Facultad de Ingeniería Mecánica

Santiago Tapia 403. Centro C.P. 58000. Morelia Michoacán México.

Espitia Cabrera M. I.

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo UMSNH, Facultad de Ingeniería Química

Santiago Tapia 403. Centro C.P. 58000. Morelia, Michoacán México

(Recibido: 30 de noviembre de 2010; Aceptado: 20 de octubre de 2011)

En este trabajo se han propuesto la síntesis y la caracterización de películas cerámicas delgadas híbridas a base de polimetilmetacrilato (PMMA) con óxido de titanio ( $TiO_2$ ), y películas cerámicas a base de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) resistentes a la corrosión. La síntesis de la fase inorgánica se llevó a cabo por el método sol-gel vía alcóxidos y polimerización de la fase orgánica vía radicales libres. De acuerdo a las metas, se obtuvo un recubrimiento transparente y continuo, que forma una barrera química y física contra el ambiente corrosivo. Para la caracterización de este recubrimiento y su evaluación se utilizaron técnicas Electroquímicas y Microscopía electrónica de barrido.

*Palabras clave:* Sol-gel; Película cerámica delgada; Corrosión; Oxidos metálicos; Polarización lineal

In this work has proposed the synthesis and characterization of hybrid ceramic thin films produced by the base of polymethylmethacrylate (PMMA) and zirconium oxide ( $ZrO_2$ ), and titanium oxide ( $TiO_2$ ) for applications to corrosion protection. The synthesis of the inorganic phase was carried out by the alcoxide sol-gel method and polymerization of the organic phase was made by free radicals. According to the goals, a transparent and continuous film was obtained, which improved a chemical and physics barrier against the corrosive environment. For the characterization of this thin film and their evaluation the electrochemical techniques and Scanning Electron Microscopy were used.

*Keywords:* Sol-gel; Ceramic thin film; Corrosion; Metallic oxides and lineal polarization

### 1. Introducción

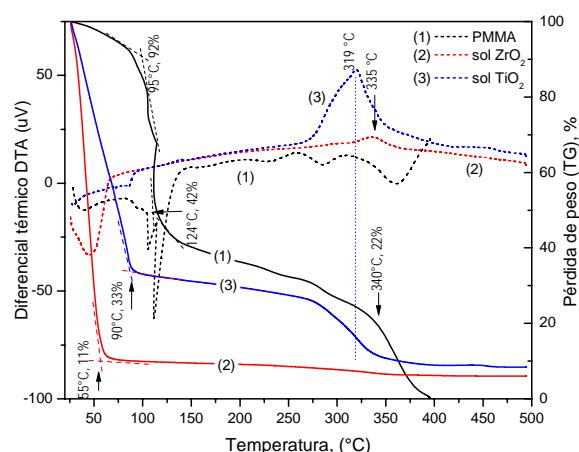
El mejor método para realizar materiales para aplicaciones como recubrimientos o películas cerámicas delgadas es vía el proceso sol-gel, y este ofrece ventajas potenciales sobre las técnicas tradicionales [1-4]. Los recubrimientos inorgánicos que tienen una estructura vítreos son usados como recubrimientos protectores para metales y aleaciones [5,6]. Estos recubrimientos mejoran el comportamiento físico y químico de las superficies metálicas en donde se depositan como es el incremento de la resistencia a la corrosión, fricción y deterioro físico sin alterar las propiedades originales de dureza y resistencia del substrato [7].

En este sentido, con el método sol-gel, una de las aplicaciones más importantes es la deposición de capas delgadas de óxidos en substratos de vidrio, cerámicos o metales. La inmersión (dip-coating) por sol-gel es muy útil para modificar un área de superficie grande y proporcionar substratos con nuevas propiedades activas.

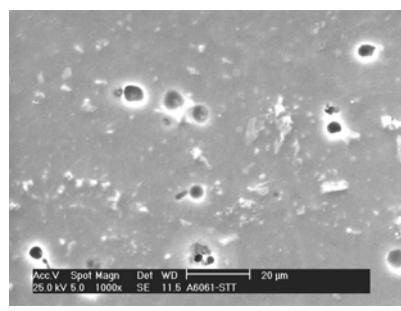
Varios autores han reportado como una solución técnica viable, la protección de los materiales estructurales mediante recubrimientos con óxidos (como son:  $Al_2O_3$ ,

$Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $SiO_2$ ) contra la corrosión a altas temperaturas [8-11]. El proceso de degradación sobre este tipo de recubrimientos es dependiente del tiempo, temperatura y ambiente, así como de su naturaleza cristalina y para estos casos, los recubrimientos homogéneos fueron preparados por el proceso de inmersión (dip-coating) usando alcóxidos metálicos. El método por alcóxidos metálicos ofrece muchas ventajas tales como las siguientes: pureza alta, baja temperatura de procesamiento y control de la composición. El proceso de inmersión del sol-gel es muy útil para modificar un área de superficie grande y proveer substratos con nuevas propiedades activas [12,13].

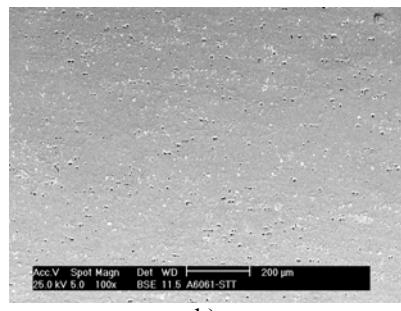
Con la finalidad de buscar una alternativa de protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio que típicamente sufren daño por la interacción ambiental, principalmente en zonas costeras; en este trabajo se presenta el estudio de la resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas, de películas híbridas orgánicas-inorgánicas desarrolladas vía sol-gel depositadas como películas delgadas sobre placas de la aleación de aluminio A6061-T6. Los resultados se complementan mediante análisis de microscopía electrónica de barrido.



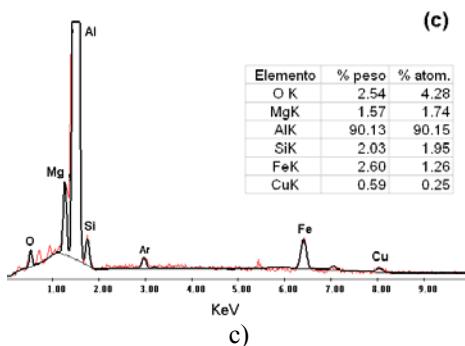
**Figura 1.** Análisis térmico-diferencial y gravimétrico (DTA/TGA) del: (1) polímero PMMA, (2) sol de ZrO<sub>2</sub>, y (3) TiO<sub>2</sub>/PMMA.



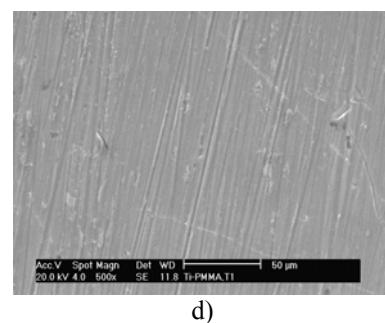
a)



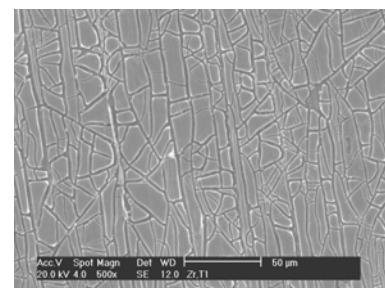
b)



c)



d)



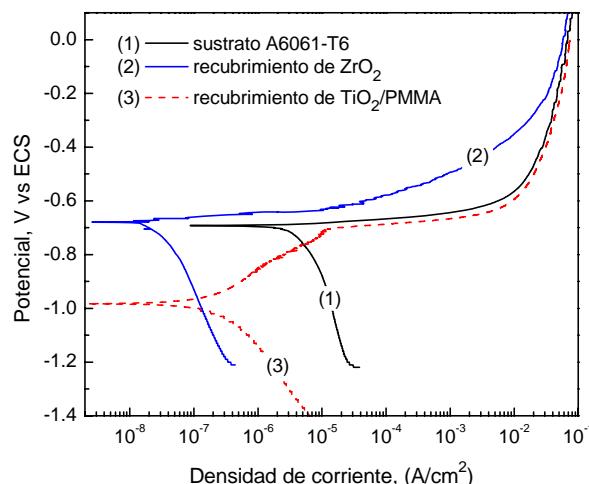
e)

**Figura 2.** Imagen por microscopio electrónico de barrido de a) imagen de la aleación A6061 por electrones secundarios, b) imagen del sustrato por electrones retrodispersados, c), composición elemental de las partículas segregadas en la aleación, d) recubriendo híbrido de TiO<sub>2</sub>/PMMA, y e) recubrimiento de ZrO<sub>2</sub>.

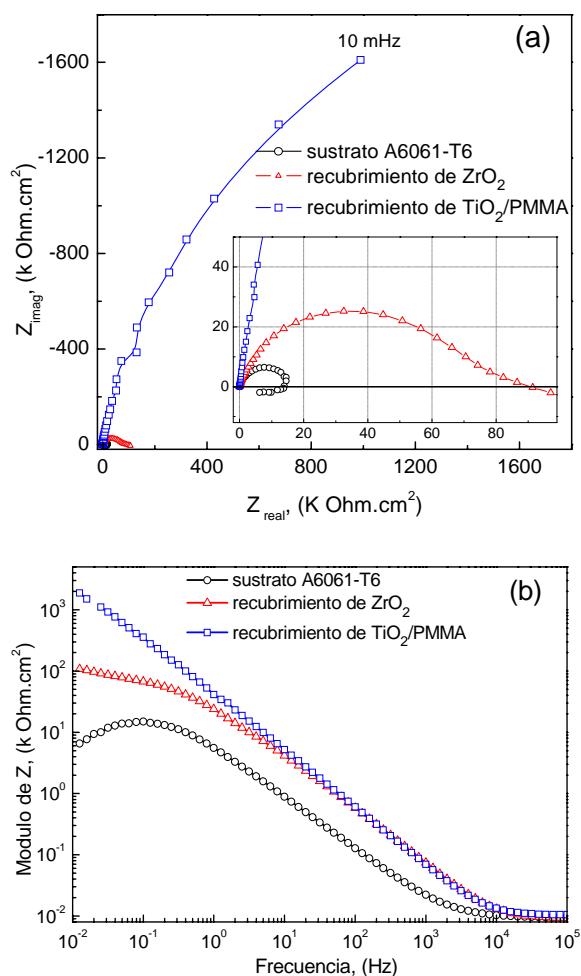
## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1. Obtención del Híbrido vía Propóxido de Zirconio y Propóxido de Titanio

La síntesis del sol zirconio se produjo a partir de propóxido de zirconio [Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] con ácido acético, a temperatura controlada mediante un “baño maría” frío con temperatura de 10°C. La hidrólisis se lleva a cabo mediante la incorporación en la solución de agua y una adición posterior de isopropanol. De forma similar la síntesis del híbrido de óxido de titanio/polímero se obtiene a partir de la reacción química de propóxido de titanio Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> con adiciones de ácido acético mezclándolos a temperatura de 10 °C controlada y se deja reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente la solución se mezcla de forma continua adicionando agua y alcohol isopropílico, como catalizador. Finalmente se obtiene el sol inorgánico de base óxido de titanio. La síntesis del sol híbrido se lleva a partir de este sol inorgánico (sol de titanio) con la incorporación de polimetilmetacrilato [PMMA] al sol. Este procedimiento se realiza a pH controlado para posteriormente agregar ácido nítrico para obtener un pH de 1.5-2. La solución se mantiene en reflujo a temperatura controlada de 70°C. Al final de este proceso el sol híbrido es obtenido. Con la finalidad de obtener las temperaturas de transición y descomposición de la molécula orgánica, así como de los cerámicos, los geles obtenidos fueron



**Figura 3.** Curvas de polarización de la aleación de aluminio y los recubrimientos depositados en una solución acuosa de NaCl al 0.5 molar y pH 8.



**Figura 4.** Respuesta de impedancia electroquímica de los materiales en una solución de NaCl 0.5 molar y pH 8. a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama Bode del módulo de impedancia.

evaluados mediante el análisis térmico-diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA) aplicando un barrido de 2°C/min en un rango de temperatura de 40 a 500°C con un flujo de 100 ml /min de oxígeno.

## 2.2. Aplicación de los recubrimientos

Los recubrimientos vía el método sol-gel fueron aplicados sobre placas de 2 cm x 5 cm de área de la aleación de aluminio A6061-T6 mediante la técnica de inmersión (“dip-coating”). La aleación comercial de aluminio A6061 T6 tiene una composición química en peso de: Al (balance), 0.004% Ni, 0.049% Mn, 0.19% Cr, 0.59% Si, 0.370% Fe, 0.24% Cu, 0.038% Zn, 0.91% Mg, y 0.019% Ti. Una vez realizada la deposición del recubrimiento, mediante la inmersión, los materiales recubiertos fueron secados a temperatura ambiente y posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico de sinterización del recubrimiento a 350 °C por dos horas (temperatura determinada a partir del análisis DTA/TGA). La formación química de la capa de óxido cerámico se da durante este paso.

## 2.3. Caracterización

Los materiales fueron evaluados mediante técnicas electroquímicas para conocer su comportamiento a la corrosión en el ambiente salino representativo de las zonas costeras. Se utilizó la técnica polarización potenciodinámica aplicando un barrido de potencial de -500 a 1500 mV con una velocidad de barrido de 1 mV/s. Así mismo, se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicando una excitación de la señal de corriente alterna de 30 mV de amplitud sobre el potencial de circuito abierto, y con un barrido de frecuencias en el rango de 100 kHz a 0.01 Hz. Para realizar las mediciones electroquímicas, se utilizó un potenciómetro-galvanómetro marca Gamry y un sistema de celda de tres electrodos, que constó de: un Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar, y el material a evaluar como electrodo de trabajo. El electrolito utilizado consistió de una solución aireada de NaCl con una concentración 0.5 molar y un valor de pH de 8. Las evaluaciones electroquímicas se realizaron después de un tiempo de reposo a circuito abierto de 10 minutos, una vez que se llenó la celda.

**Tabla 1.** Parámetros de corrosión obtenidos de los resultados de polarización (fig.3), aplicando el método de los interceptos.

Muestra /Recubrimiento	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (mV vs ECS)	$B_a$ (mV/decada)	$B_c$ (mV/decada)
A6061-T6	2.5060	-0.693	11	208
TiO <sub>2</sub> /PMMA	0.0565	-0.983	60	61
ZrO <sub>2</sub>	0.0139	-0.680	20	135

### 3. Resultados y Discusión

Los soles obtenidos fueron evaluados mediante el análisis térmico-diferencial y térmico gravimétrico (DTA/TGA) como parte del análisis previo a la aplicación de los recubrimientos para determinar la temperatura del tratamiento térmico de sinterización adecuado. En la figura 1 se presentan los resultados obtenidos sobre el sol de TiO<sub>2</sub> y el sol de ZrO<sub>2</sub> respectivamente. Como referencia, el PMMA presenta dos etapas de cambio de peso: a los 95°C, la fracción del solvente que corresponde al 50% del peso total, se evapora. El PMMA conserva las características principales de la molécula dentro del rango de 145 a 335 °C, y posteriormente se degrada paulatinamente perdiendo la mayoría del peso hasta llegar a un peso correspondiente al 2% aproximadamente. Así mismo, los soles de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> (fig.1) presentan un comportamiento muy similar entre sí, es decir, presentan una rápida pérdida de peso de más del 80% debido a la evaporación del solvente dentro de los primeros 50°C. En este intervalo, se promueve la gelificación del sol. A los 270°C aproximadamente, se da un cambio de fase de la titanía mientras que alrededor de los 315°C (fig.1) ocurre en la ZrO<sub>2</sub>. Posteriormente estos materiales se mantienen sin cambios. De acuerdo a lo anterior, se determinó aplicar una temperatura de 350°C para el tratamiento de sinterización de los recubrimientos depositados.

La morfología obtenida por microscopía electrónica de barrido de las muestras recubiertas y del material de llegada se presenta en la figura 2. La aleación de aluminio presenta partículas segregadas (Imagen en electrones secundarios; SE de la fig.2a) distribuidas uniformemente en la matriz metálica como se observa en la imagen por electrones retrodispersados (BSE) de la figura 2b, estas partículas presentan una composición química elemental de Al-Mg-Si-O-Fe, de acuerdo al análisis por EDS realizado sobre estas partículas (fig.2c), las cuales forman las fases intermetálicas Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>5</sub>FeSi,  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si, y óxidos de aluminio [14]. En general, el recubrimiento híbrido TiO<sub>2</sub>/PMMA presentó una homogeneidad en la capa depositada sin indicativos de desprendimiento aparente con el sustrato (fig.2d), sin embargo el recubrimiento de ZrO<sub>2</sub> presentó una morfología de la superficie distribuida en forma homogénea compuesta por hendiduras en forma de canales microscópicos (fig.2e). Esta formación se atribuye al proceso de secado y sinterización de las capas cerámicas, que durante el tratamiento isotérmico se evaporó el solvente promoviendo zonas más delgadas de ZrO<sub>2</sub> en los bordes de las zonas solidificadas primero.

En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos de las curvas de polarización como respuesta de la inmersión de materiales recubiertos en la solución de NaCl al 0.5 molar ( $\approx$  pH 8). La respuesta de los recubrimientos ante el medio corrosivo representó una mejora en la protección ante la corrosión en referencia al material sin recubrir, es decir el recubrimiento promovió una barrera protectora al material. Esta mejora se observa por el desplazamiento hacia la izquierda de las curvas obtenidas sobre los recubrimientos, figura 3 y tabla 1. Este desplazamiento nos indica una reducción en la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) cercano a los dos ordenes de magnitud (de 2.5 a 0.056 y 0.014  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aproximadamente para el sustrato, el recubrimiento híbrido y el recubrimiento con ZrO<sub>2</sub> respectivamente) debido al efecto del recubrimiento que actúa como barrera protectora inhibiendo las reacciones electroquímicas en la superficie del sustrato. Los valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) muestran que la actividad de la interfase se mantiene y aumenta en el caso del recubrimiento con TiO<sub>2</sub>/PMMA, observado por los valores bajos en las pendientes anódicas ( $B_a$ ) en general. En una primera interpretación, se sugiere que se da una actividad anódica alta en los primeros instantes de la inmersión, y posteriormente se estabiliza este comportamiento y reduce esta actividad por la pasivación de sitios activos aún presentes en la capa de cerámica.

Los resultados de las evaluaciones de impedancia se muestran en la figura 4. En forma general los recubrimientos presentaron un incremento en los valores del modulo de impedancia, lo cual se traduce en un incremento en la resistencia a la corrosión para esta solución en particular, (fig.4b). Se sugiere que los mecanismos de corrosión gobernantes se dieron mediante un proceso capacitivo; el cual es promovido por la alta resistencia del recubrimiento como un elemento aislante, de tal forma que limita la cantidad de reacciones electroquímicas en relación directa con la velocidad de difusión de especies a través de la capa; así como de un proceso resistencia a la polarización y de difusión finita promovidas por el recubrimiento TiO<sub>2</sub>/PMMA y ZrO<sub>2</sub> respectivamente. En este sentido, el recubrimiento híbrido TiO<sub>2</sub>/PMMA presntó valores de impedancia cercanos a los 2 M Ohm  $\text{cm}^2$  (fig 4b) con una curva característica al comportamiento de un material poco conductor que presenta una pendiente por arriba de los 60° (fig.4a). Lo anterior se atribuye al efecto del componente orgánico (PMMA) del recubrimiento híbrido. Comparativamente hablando, el recubrimiento híbrido exhibe un incremento en el módulo de impedancia por dos órdenes de magnitud

en relación al sustrato, lo cual es coherente con las evaluaciones potenciodinámicas.

La aleación de aluminio presenta un bucle capacitivo seguido de un bucle inductivo, lo que se puede atribuir a la rápida formación de una capa de óxido de aluminio y sus reacciones secundarias asociadas a la interfase. Sin embargo, este comportamiento no genera un efecto sustancial en el comportamiento exhibido por los recubrimientos, como se ha descrito en relación al recubrimiento híbrido, el recubrimiento de  $ZrO_2$  también presenta un comportamiento altamente resistivo. Este último, describe un bucle capacitivo deprimido que es atribuido a la textura exhibida por el recubrimiento (fig.2e), y con valor de impedancia alrededor de los  $100 \text{ k Ohm cm}^2$  (un orden superior al presentado por el sustrato). Se sugiere que este comportamiento es representativo de un mecanismo de difusión finita, afectada por las características semiconductoras (principalmente iónicas) del  $ZrO_2$ , y que por efecto de la rugosidad por la textura final obtenida, se genera la forma del semicírculo alargado en el diagrama de Nyquist (ilustrado en la figura 4a).

En resumen, se observó una alta resistencia a la corrosión de los recubrimientos, promovido principalmente por la barrera física inherente y por las propiedades fisicoquímicas de estos, ante el efecto de la actividad corrosiva de la solución salina. La característica resistiva en particular, se puede observar por el incremento en la amplitud de las curvas de Nyquist (fig.4a) que representa un incremento en el modulo de impedancia equivalente a una alta resistencia a la corrosión. De estos resultados, el recubrimiento  $TiO_2/PMMA$  presenta el mejor comportamiento en este ambiente salino, presentando valores en el máximo de  $1800 \text{ k Ohm cm}^2$  cerca de la frecuencia de 0.5 Hz, seguido de  $100 \text{ kOhm cm}^2$  y  $10 \text{ kOhm cm}^2$ , por el recubrimiento de  $ZrO_2$  y la aleación de aluminio respectivamente. Por los anterior, se puede establecer que la aplicación de los recubrimientos híbridos y cerámicos, presentan una barrera efectiva ante la corrosión promovida por la solución  $NaCl$  0.5M representativa de zonas costeras, y representa una alternativa viable como solución en la lucha por preservar los elementos estructurales (aleaciones de aluminio) ante el efecto degradante de la corrosión.

#### 4. Conclusiones

El comportamiento de los recubrimientos ante el ambiente salino mostró una mejora en la protección ante la corrosión en relación a la aleación de aluminio A6061-T6, dada por el incremento en la resistencia ofrecida por estos,

como una barrera física y protectora ante el ambiente. Lo anterior se puede observar mediante la reducción en la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) cercana a dos órdenes de magnitud. Este comportamiento fue asociado a un mecanismo altamente resistivo presentado por el recubrimiento híbrido, y otro asociado a un mecanismo de difusión finita presentado por el recubrimiento cerámico  $ZrO_2$ . El comportamiento de estos recubrimientos representó una barrera física y química que promueve una protección ante la corrosión de las aleaciones de aluminio en ambientes salinos. Particularmente, el mejor comportamiento ante la corrosión en este medio, fue presentado por el recubrimiento de  $TiO_2/PMMA$ .

#### Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo otorgado con el proyecto con referencia MOD-ORD-12-08 PCI-075-04-08.

#### Referencias

- [1]. Maki, T. and Sakka, S., J. Non-Cryst. Solids **100**, 303 (1988).
- [2]. Lucuta, P.G., Haliday, J.D., and Christian, B., J. Mater. Sci., **27**, 6053.(1992).
- [3]. Ikoma, H., Katayama, S., Sekine, M., and Nomiya, Y., Am. Ceram. Soc., Annual Meeting, Indianapolis, (1989).
- [4]. Yogo, T., Kodama, S., and Iwahara, H., J. Mater. Sci., **28**, 105 (1993).
- [5]. Jones, D.A., Principles and Prevention of Corrosion, Ed. Maxwell-MacMillan, (N.Y. E.U. 1992).
- [6]. Schreir, L.L, Corrosion, Newness-Butterworths, vol.2, (1976)
- [7]. De Lima Neto P., Atik M., Avaca L.A., Aegeerter M.A., Journal of Sol-Gel Sci. Tecnol., **2**, 529 (1994).
- [8]. Fitzer, F., and Schlichting, J., High Temperature Corrosion, Editor: R. A. Rapp, March 2-6, 1 (San Diego California, NACE, Houston, Tx, 1981) p. 604.
- [9]. Ansari, A.A., Saunders, S.R.J., Bennett, M.J., Tuson, A.T., Ayres, C.F., and Steen, W.M. "Silicon rich ceramic coating for substitution of chromium in high temperature technology" I.V. Mitchell and H. Nobusch, Elsevier Applied Science (London, England 1988), p. 281.
- [10].Ansari, A.A., Saunders, S.R.J., Bennett, M.J., Tuson, A.T., Ayres, C.F., and Steen, W.M., **88**, 135 (1987).
- [11].Mrochek, Zh.A., Eizner, B.A. and Ivanov, I.A., "A study of protective properties of ion-plasma silicides coatings" Corrosion/91 (Houston TX, NACE International, 1991), p. 452.
- [12].Sakka, S., Journal of Non-Crystalline Solids, **73**, 651 (1985).
- [13].Dislich, H., and Hussmann, E., Thin Solids Films, **77**, 129 (1981).
- [14].G. Mrówka-Nowotnik, J. Sieniawski, M. Wierzbis̄ka, Archives of Mater Sci. and Eng., **28**, 69 (2007).