



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V.

Fabio Leonardo Alférez Vega

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C, Colombia

2017

Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de (SiO₂-TiO₂-ZrO₂-Bi₂O₃) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V.

Fabio Leonardo Alférez Vega

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos.

Director:
Ph.D., Jhon Jairo Olaya Flórez.

Co-Director:
Ph.D., Jorge Hernando Bautista Ruiz.

Línea de Investigación:
Ingeniería de Superficies y Corrosión

Grupo de Investigación:
Análisis de Falla e Integridad de Superficies (AFIS)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C, Colombia

2017

Dedicatoria

A Dios, por ser guía incondicional en buenos y difíciles momentos, mensajero de salud y paciencia para culminar con éxito esta etapa de mi vida personal y profesional.

Mis padres Eddy Vega y Edgar Alférez Tapias por su apoyo incondicional y grandes esfuerzos realizados durante mi etapa personal y profesional, que gracias a ellos se construyen buenos cimientos en mi vida para salir adelante.

Hermanos(a), sobrinos(as) en los cuales siempre encuentro apoyo y motivación para seguir adelante.

Eliana Quintana quien ha sido un soporte en buenos y difíciles momentos, a quien debo agradecer su gran apoyo durante esta etapa, por brindarme hospitalidad a mi llegada a Bogotá D.C.

Agradecimientos

Dr. Jhon Jairo Olaya Flórez.

Por su colaboración para llevar a cabo con éxito este trabajo de investigación.

Dr. Jorge Hernando Bautista Ruiz.

Por su colaboración en el desarrollo del trabajo investigativo.

A la Universidad Nacional de Colombia por brindarme una formación integral y de calidad durante mi Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos.

Resumen

Esta investigación tiene como objetivo la síntesis y caracterización de recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión de la aleación acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V. Los soles se prepararon a partir de una mezcla de precursor orgánicos tetraetoxisilano (TEOS) al 98% tetrabutoxido de titanio (TBT) al 97%, Zirconio (IV) butoxido (TBZ) al 80% en solución 1-butanol y nitrato de bismuto penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Para la preparación se fijaron como variables de estudio diferentes relaciones molares de (Si-Ti-Zr)-Bi en la cuales se variación las relaciones molares de Ti, Zr y Bi, el precursor silano se mantuvo constante.

Para la caracterización de los soles se realizaron estudios de reología y de pH. Seguidamente se sintetizaron los recubrimientos mediante la técnica spin-coating y luego se les aplicó un tratamiento térmico gradual para evitar el agrietamiento durante el proceso de secado. Para evaluar su resistencia a la corrosión se realizaron pruebas de polarización potenciodinámica después de 45 min y espectroscopia de impedancia electroquímica en inmersión en una solución 3,5% de NaCl + 0,5M de H_2SO_4 .

Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, (DRX), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopia de fuerza atómica (AFM) Los resultados confirman que a mayor presencia de nitrato de bismuto en el sol tiende a estabilizar el pH, disminuyendo el proceso de gelificación de la solución obteniendo recubrimientos que responden mejor a la resistencia a la corrosión del material bajo estudio. Además, en las imágenes de AFM se puede observar que al aumentar la cantidad de nitrato de bismuto crecen en mayor proporción la formación de óxidos de bismuto que fomentan a mejorar la resistencia a la corrosión. Finalmente, los resultados obtenidos de los ensayos de adherencia evidencian que las películas ofrecen una buena adherencia al sustrato en todas sus condiciones de estudio, excepto la configuración (10-40-50)-5%

Palabras claves: Sol-gel, Recubrimientos orgánicos, Corrosión, 316L, Ti6Al4V

* Trabajo de grado para optar al título de: Magister en Ingeniería de materiales y procesos

** Departamento de Ingeniería mecánica y mecatrónica. Director: Dr. Jhon Jairo Olaya.
Co-Director: Dr. Jorge Hernando. Bautista.

Abstract

This research aims at the synthesis and characterization of sol-gel coatings for the corrosion protection of the AISI / SAE 316L stainless steel alloy and the titanium alloy Ti6Al4V. The soles were prepared from an organic precursor mixture Tetraethyl orthosilicate (TEOS) al 98% titanium (IV) n-butoxide (TBT) al 99%, Zirconium (IV) butoxide (TBZ) to 80% in solution 1-butanol and bismuth nitrate pentahydrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. For the preparation, different molar ratios of (Si-Ti-Zr) -Bi were determined as study variables in which the molar ratios of Ti, Zr and Bi were varied, the silane precursor remained constant.

For the characterization of the soles, rheology and pH studies. The coatings were then synthesized by the spin-coating technique and then a gradual heat treatment was applied to avoid cracking during the drying process. To evaluate its corrosion resistance, potentiodynamic polarization tests were performed after 45 min and electrochemical impedance spectroscopy was immersed in a solution 3,5% NaCl + 0,5M H_2SO_4 .

The coatings obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, (DRX), X-ray fluorescence (XRF), Atomic force microscopy (AFM). The results confirm that the higher presence of bismuth nitrate in the sun tends to stabilize the pH, reducing the gelation process of the solution obtaining coatings that respond better to the corrosion resistance of the material under study. Furthermore, in the AFM images it can be observed that increasing the amount of bismuth nitrate increases the formation of bismuth oxides which increase the resistance to corrosion. Finally, the results obtained from the adhesion tests show that the films have a good adhesion to the substrate in all their study conditions, except for the configuration (10-40-50) -5%.

Keywords: Sol-gel, Organic coatings, Corrosion, Alloy (316L, Ti6Al4V).

* Degree work to qualify for the title of: Magister in Materials and Process Engineering

** Department of Mechanical Engineering and Mechatronics. Director: Ph.D. Jhon J. Olaya.
Co-Director: Ph.D. Jorge H. Bautista.

Contenido

Pág.

Resumen	V
Lista de figuras.....	X
Lista de tablas	XIV
Introducción	17
1. Capítulo 1	22
1. Fundamento Teórico y Antecedentes	22
1.1. Bismuto	22
1.1.1 Propiedades “Bulk” del Bismuto	25
1.1.2 Películas de bismuto depositadas mediante diferentes técnicas.....	26
1.2 Óxido de Bismuto Bi_xO_z	33
1.2.1 Fases del óxido de Bismuto Bi_xO_z	34
1.2.2 Películas de óxido de bismuto depositadas mediante diferentes técnicas.....	36
1.3 Titanato de Bismuto $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	38
1.3.1 Familia Aurivillius y el BI-TI-O	39
1.3.2 Películas de BTO depositadas mediante diferentes técnicas.....	41
1.4 Óxido de Silicio (SiO_2)	42
1.4.1 Películas de óxido de silicio depositadas mediante sol-gel.	44
1.5 Óxido de Zirconio (ZrO_2)	48
1.5.1 Películas de óxido de zirconio depositadas mediante sol-gel.....	50
1.6 TiO_2 (Óxido de Titanio).....	53
1.6.1 Películas de óxido de titanio depositadas mediante sol-gel.	54
1.7 Materiales Cerámicos.....	56
1.8 Recubrimientos protectores.....	57
1.8.1 Recubrimientos cerámicos.....	57
1.8.2 Recubrimientos fabricados mediante la técnica sol-gel.....	59
1.8.3 Método sol-gel frente a la corrosión.....	62
1.9 Método sol-gel.....	63
1.9.1 Hidrolisis	67
1.9.2 Condensación.....	68
1.9.3 Gelificación.....	70
1.9.4 Envejecimiento	70
1.9.5 Efecto de los catalizadores	71
1.9.6 Transición sol-gel.....	72

1.9.7	Secado y consolidación.....	73
1.9.8	Técnicas de deposición de los recubrimientos	73
1.9.9	Recubrimientos por inmersión (dip-coating)	74
1.9.10	Recubrimientos por centrifugación (spin-coating)	77
1.9.11	Secado y sinterización de recubrimientos sol-gel.	81
1.9.12	Aplicaciones de los recubrimientos sol-gel	82
1.10	Corrosión	84
1.10.1	Corrosión por picadura	85
1.10.2	Tipos de atmosferas.	85
1.11	Técnicas de caracterización mecánica y electroquímica.	87
1.11.1	Prueba de Rayado	87
1.11.2	Polarización Potenciodinámica.....	91
1.11.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	95
2.	Capítulo 2.....	100
2.1	Procedimiento experimental.....	100
2.2	Material base	101
2.3	Síntesis de los soles	101
2.4	Sustratos	106
2.5	Conformado de los recubrimientos.....	106
2.6	Tratamiento térmico.	107
2.7	Caracterización de los soles.	109
2.7.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR	109
2.7.2	Viscosidad.....	109
2.7.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	110
2.8	Caracterización de los recubrimientos	111
2.8.1	Perfilometría.....	111
2.8.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	111
2.8.3	Difracción de rayos X	111
2.8.4	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)	111
2.8.5	Prueba de rayado.....	112
2.8.6	Curvas de polarización potenciodinámica.....	112
2.8.7	Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS	113
2.8.8	Diseño de experimentos.....	113
3.	Capítulo 3.....	117
3.1	Análisis de resultados.	117
3.1.1	Caracterización material base.	117
3.2	Caracterización de las soluciones sol-gel	117
3.2.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR.	117
3.2.2	Caracterización reológica.	125
3.2.3	Caracterización por calorimetría de barrido diferencial (DSC).	130
3.3	Caracterización de los recubrimientos sol-gel	132
3.3.1	Perfilometría.....	132
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	133
3.3.3	Rugosidad.....	139
3.3.4	Difracción de rayos X	141
3.3.4	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	142
3.3.5	Prueba de rayado.....	143
3.3.6	Curvas de polarización potenciodinámica.....	149

3.3.7 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sobre acero inoxidable AISI/SAE 316L	149
3.3.8 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sobre la aleación de Ti6Al4V	152
3.3.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	158
3.3.10 SEM después de ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	174
3.3.11 Rugosidad después de ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica.	177
3.3.12 Porosidad.	181
3.3.13 Mecanismo de corrosión.	183
4. Capítulo 4.....	187
4.1 Conclusiones.....	187
4.2 Recomendaciones.....	188
A. Anexo: Resultados impedancia electroquímica sobre acero inoxidable 316L	189
B. Anexo: Resultados impedancia electroquímica sobre Ti6Al4V	190
C. Anexo: Imágenes de adherencia para las configuraciones estudiadas.	191

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Comparación entre las diferentes formas de celda unitaria para el bulk del Bi. Izquierda: Celda unitaria romboédrica, dibujada con líneas discontinuas verdes, junto con la celda hexagonal, dibujada con líneas discontinuas rojas. Derecha: ilustración del carácter pseudo-cúbico de la estructura del bismuto junto con la celda unitaria romboédrica (líneas discontinuas verdes). [62].....	25
Figura 1-2: Micrografías SEM de películas de Bi, depositadas mediante la técnica (PLD) en (a) Si (100), $T_s = 20^\circ\text{C}$, (b) Vidrio $T_s = 20^\circ\text{C}$, (c) Si (100) $T_s = 185^\circ\text{C}$, (d) Vidrio $T_s = 185^\circ\text{C}$. [43].....	26
Figura 1-3: Composición atómica de como depositar películas en varios potenciales entre -0,2 y -0,6 V a partir de una solución que contiene 2mM CuCl_2 , 2mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 4mM SeO_2 , y 0,6M NH_4Cl . [52].....	28
Figura 1-4. Imágenes en superficie y en sección transversal SEM de películas delgadas BiFeO_3 depositadas en (a,b) 450°C , (c,d) 500°C y (e,f) 550°C . [53]	29
Figura 1-5 (a) Imágenes AFM de películas delgadas depositadas mediante sputtering de BMN a diferentes presiones. a) 1pa, b) 2pa, c) 3pa, d) 4pa, d) 5pa y f) 6p. [63].....	30
Figura 1-6 SEM. Morfología superficial de películas de BiFeO_3 depositadas en vidrio (a,b) y en Si-P(100) (c,d) .[64].....	32
Figura 1-7: Espectro de energía dispersiva de película de BiFeO_3 . [64].....	33
Figura 1-8 Estructura de la fase α . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]	35
Figura 1-9 Estructura de la fase δ . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]	35
Figura 1-10 Estructura de la fase β . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]	36
Figura1-11 Imagen AFM de películas de óxido de bismuto recocido a 550°C . [65]	38
Figura 1-12: Estructura de las capas de perovskita ferroeléctricas con $m=2$ [84].	40
Figura 1-13: Imágenes SEM de películas de BNT preparadas mediante tratamiento térmico así: (a) 650°C , (b) 700°C , (c) 750°C y (d) 800°C en aire.[74]	42
Figura 1-14: Micrografía en sección transversal de la película de BNT recocida a 700°C en aire.[74].....	42
Figura 1-15 Diagrama de fases del SiO_2 [85].....	43
Figura 1-16 Estructura de cuarzo del SiO_2 . [85].....	44
Figura 1-17: XRD de nanopartículas SiO_2 preparadas por el método sol-gel [87]	46
Figura 1-18: Curvas de polarización para acero revestido después de 10 min y 700 h de inmersión en SBF, con recubrimientos de SiO_2 tratados a (a) 400°C (b) 550°C . [8].....	47
Figura 1-19 Polimorfos de la ZrO_2 . a) monoclinico b) tetragonal c) cúbico [92]	50

Figura 1-20: Curvas de polarización cíclica para SS 316L con acabado prístino y recubierto de zirconio.[96].....	51
Figura 1-21: (a) Curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato no recubierto (b) revestidas con monocapa inorgánicas (c) revestimientos híbridos. [97]	52
Figura 1-22: Celdas primitivas de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita (celdas tetragonales simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico) [99]	54
Figura 1-23: Curvas polarización potenciodinámica para E-2 en $0,5\text{molL}^{-1}$ NaCl con diferentes valores de pH. [100].....	55
Figura 1-24: Módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson para algunas cerámicas. [105].....	56
Figura 1-25: Métodos tradicionales y avanzados para la síntesis de óxidos metálicos. [108]	59
Figura 1-26: Esquema de la ruta de síntesis del proceso sol-gel. [112]	61
Figura 1-27: Diagrama de flujo que compara el procesamiento sol-gel usando una solución y una suspensión de partículas finas [28].	65
Figura 1-28: Reacciones de olación. [123].....	69
Figura 1-29: Polimerización y gelificación de soluciones Sol-Gel según el tipo de catálisis. a) catálisis ácida. b) catálisis básica [122].	72
Figura 1-30: Esquema del proceso de inmersión dip-coating. [122].....	75
Figura 1-31: Agrietamiento superficial de recubrimiento de sílice generado por inmersión. [124].....	77
Figura 1-32: Esquema de conformación películas mediante centrifugado. a) Inicio del depósito de solución. b) depósito del material. c) activación de centrifugado. d) eliminación de vapores [112].....	78
Figura 1-33: Influencia de la velocidad y tiempo de centrifugado en el espesor de la película en el método “spin coating”. [126]	79
Figura 1-34: Esquema del mecanismo de unión entre las moléculas de silano y la capa de óxido/hidróxido de las superficies metálicas. Antes de la condensación: Interfase de enlaces de hidrógeno, y después de la condensación: interfase de enlaces covalentes Me-O-Si [114].....	82
Figura 1-35: Procedimiento del ensayo de rayado. [130].....	88
Figura 1-36: (a) Carga crítica de rayado en un ensayo de carga progresiva. (b) Mecanismo de falla[130][131].....	89
Figura 1-37: Curva de polarización potencio-dinámica. [134]	95
Figura 1-38: a) Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, b) Diagrama de Nyquist.	97
Figura 1-39: Circuito de Randles. [137]	99
Figura 1-40: Circuito propuesto por Haruyama para explicar el método de frecuencia de ruptura. [137].....	99
Figura 2-1: Desarrollo experimental.....	100
Figura 2-2: Esquema de síntesis sol-gel (autor)	104

Figura 2-3: Spin-Coater. a) Encendido on-off b) Pantalla de control. c) Restaurar. d) Arranque. e) Teclado de control. f) Cámara de depósito. g) Porta-sustrato.....	107
Figura 2-4: Viscosímetro capilar.....	110
Figura 3-1: Espectro Infrarrojo para la composición Si-Ti-Zr-Bi (10-70-20)-10%	119
Figura 3-2: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi → (10-70-20) – Bi(5%-7,5%-10%)	120
Figura 3-3: Espectro Infrarrojo para composición Si-Ti-Zr-Bi (10-40-50)-5%	122
Figura 3-4: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi → (10-40-50) – Bi (5%-7,5%)... ..	123
Figura 3-5: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi → (10-20-70) – Bi(5%)	125
Figura 3-6: Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo para las diferentes proporciones molares de Si-Ti-Zr-Bi.....	126
Figura 3-7: Evolución del pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento.	127
Figura 3-8: Diagrama de pourbaix (Eh-Ph) del sistema Bi-H ₂ O a 25°C : 185].....	128
Figura 3-9: Diagrama de especificación de formación de especies de Bi. [157]	130
Figura 3-10: Calorimetría de barrido diferencia (DSC) para las soluciones.	131
Figura 3-11: Espesor de películas obtenidas mediante sol-gel.....	132
Figura 3-12.1 Micrografías de los recubrimientos para la composición 10-70-20 y (5-7,5 y 10 % de Bi)	134
Figura 3-13: (a). Análisis EDX de partículas blancas figuras 3-12.1 (a,b,c)	136
Figura 3-14: Análisis de espectroscopia de energías dispersivas (EDX) para manchas blancas de la figura 3-12.2 (f).....	137
Figura 3-15 Sección transversal de los recubrimientos depositado sobre obleas de Silicio Si-P(100).....	139
Figura 3-16 Perfil de rugosidad de los recubrimientos del sistema (10-70-20)- 5-10% a) 316L (10-70-20)-5% b) 316L (10-70-20)-10% c) Ti6Al4V (10-70-20)-5% d) Ti6Al4V (10-70-20)-10%	140
Figura 3-17: Resultados DRX para los diferentes sistemas de recubrimientos estudiados.	141
Figura 3-18: Huella de rayado de una película de (10-70-20)-10% a) fallas películas depositadas sobre 316L. b) Análisis de composición c) fallas películas depositadas sobre Ti6Al4V d) Análisis de composición	144
Figura 3-19: Mecanismo de adherencia adhesivo-cohesivo entre dos sustratos. [166].	148
Figura 3-20: Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi sobre la aleación de acero inoxidable AISI/SAE 316L. a) (10-70-20) – 5%, 7,5% y 10% b) (10-40-50)-5%,7,5% c) (10-20-70)-5%.....	149
Figura 3-21: Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi sobre la aleación de titanio Ti6Al4V. a) (10-70-20) – 5%, 7,5% y 10% b) (10-40-50)-5%,7,5% c) (10-20-70)-5%	153
Figura 3-22: Comparación de los mejores resultados de polarización potenciodinámica respecto al sustrato metálico respectivamente.....	156
Figura 3-23: Diagrama de Nyquist (plano complejo) para el acero inoxidable 316L en función del tiempo (0-24-48-72-168 horas) en solución electrolítica de 3,5% NaCl + 0,5M H ₂ SO ₄	159
Figura 3-24: a) Diagrama del circuito equivalente para el acero inoxidable 316L.	160

Figura 3-25: a) Diagrama de Nyquist para el sistema (10-70-20)-10% evaluado sobre el acero inoxidable 316L. b) Circuito equivalente del sistema a 168 horas. c) Diagrama de bode (θ vs f) del sistema (10-70-20)-10% en función del tiempo. d) Diagrama de bode (Z vs f)	161
Figura 3-26: Diagrama de Nyquist (plano complejo) para la aleación de Ti6Al4V en función del tiempo (0-24-48-72-168 horas) en solución electrolítica de 3,5% NaCl + 0,5M H ₂ SO ₄	165
Figura 3-27: Circuito equivalente del sistema de la aleación Ti6Al4V.	166
Figura 3-28: a) Diagrama de Nyquist para el sistema (10-70-20)-10% evaluado sobre la aleación Ti6Al4V. b) Circuito equivalente del sistema a 168 horas. c) Diagrama de bode (θ vs f) del sistema (10-70-20)-10% en función del tiempo. d) Diagrama de bode (Z vs f) del sistema evaluado	167
Figura 3-29. Resistencia a la polarización de los recubrimientos en función del tiempo de ensayo EIS (a) 316L (b) Ti6Al4V	170
Figura 3-30: Circuito equivalente propuesto para explicar el comportamiento de las películas[179].	171
Figura 3-31: Diagrama de bode (Z vs f) a) 316L b) Ti6Al4V y (θ vs f) c) 316L d) Ti6Al4V para los recubrimientos ensayos a 168 horas de inmersión.	172
Figura 3-32: Micrografía SEM después de las pruebas de (EIS) sobre las películas de (10-70-20) 10% sobre el sustrato. a) 316L b) Análisis EDS de la película sobre 316L. c) aumento en zona de picadura d) Perfil de picadura.....	175
Figura 3-33: Micrografía SEM después de las pruebas de (EIS) sobre las películas de (10-70-20) 10% sobre el sustrato. a) Ti6Al4V b) Análisis EDX de la película sobre Ti6Al4V. c) Perfil de picadura	176
Figura 3-34: Espectro EDX sobre los productos de corrosión generados sobre las películas. a) 316L y b) Ti6Al4V después de la prueba electroquímica (EIS)	177
Figura 3-35: Morfología del recubrimiento (10-70-20)-10% después del ensayo EIS. Imagen 3D y 2D (a y b) sobre acero inoxidable 316L. (c y d) sobre Ti6Al4V.	178
Figura 3-36: Morfología del recubrimiento (10-40-50)-5% después del ensayo EIS. Imagen 3D y 2D (a y b) sobre acero inoxidable 316L. (c y d) sobre Ti6Al4V.	179
Figura 3-37: Aumento de rugosidad de las películas depositadas sobre el sustrato a) 316L b) Ti6Al4V	180
Figura 3-38 Reacciones químicas del proceso de corrosión de una película de bismuto en una solución 0.9 NaCl [183].	184
Figura 3-39 Posible mecanismo de corrosión que presentan en el recubrimiento permitiendo el paso del electrolito hacia el sustrato.	185
Figura 3-40 Mecanismo de corrosión por picadura sobre el sustrato [172].	185

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1 Estructuras cristalinas de la zirconia [92]	49
Tabla 1-2 Lista de sucesos que pueden ocurrir durante el proceso de spin-coating. [127]	80
Tabla 1-3 Intervalos de actividad típicos de SO _x y Cl ⁻ medidos en diversas atmósferas. [128].....	87
Tabla 1-4. Corrosión relativa en diferentes atmosferas de locaciones [128].	87
Tabla 2-1: Características de los reactivos usados.	102
Tabla 2-2: Variación de la concentración molar de los soles de SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ . Fuente (Autor).....	105
Tabla 2-3: Variación de la concentración molar de los soles de SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ -Bi ₂ O ₃ Fuente (Autor).....	105
Tabla 2-4 Niveles de los factores.	114
Tabla 2-5 Combinaciones posibles para cada sustrato (a) 316L (b) Ti6Al4V	114
Tabla 3-1: Composición porcentaje en peso material base AISI/SAE 316L.....	117
Tabla 3-2: Composición porcentaje en peso aleación Ti6Al4V.....	117
Tabla 3-3: Absorciones infrarrojas del sistema Si-Ti-Zr-Bi (10-70-20) - 10%.	119
Tabla 3-4: Absorciones infrarrojas del sistema Si-Ti-Zr-Bi (10-40-50)-5%	123
Tabla 3-5: Recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión.....	133
Tabla 3-6 Mediciones de rugosidad de los recubrimientos.	139
Tabla 3-7: Cuantificación mediante análisis XRF de los elementos presentes en los recubrimientos depositados sobre acero 316L Fuente: Autor.....	142
Tabla 3-8: Cuantificación mediante análisis XRF de los elementos presentes en los recubrimientos depositados sobre acero Ti6Al4V Fuente: Autor	143
Tabla 3-9: Resultados de prueba de adherencia.....	147
Tabla 3-10: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (a).....	151
Tabla 3-11: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (b).....	151
Tabla 3-12: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (c).....	152
Tabla 3-13: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21 (a).....	154
Tabla 3-14: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21(b).....	154

Tabla 3-15: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21 (c).	155
Tabla 3-16: Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente para el acero inoxidable AISI/SAE 316L a 168hrs.....	162
Tabla 3-17: a) Resultados del circuito equivalente para la película (10-70-20)- 10% evaluada sobre el acero inoxidable AISI/SAE 316L b) Resultados obtenidos a 168 horas para las demás películas evaluadas.....	163
Tabla 3-18: Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente a) Sustrato de la aleación de Ti6Al4V para 168hrs b) Recubrimiento (10-70-20)-10% c) Resultados obtenidos a 168 horas para las demás películas evaluadas.	168
Tabla 3-19: Composición química obtenida por EDX sobre el producto de corrosión después de (EIS) a) 316L b) Ti6Al4V	177
Tabla 3-20: Valores de rugosidad después de realizado el ensayo de (EIS).	180
Tabla 3-21: Porcentaje de porosidad de las películas de (10-70-20)-10% evaluadas en las aleaciones de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V (a) Rp de materiales base a 0 horas. b) %P para la película en función del tiempo para las películas evaluadas.	181

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
cP	Viscosidad	cP	<i>Unidad medida viscosidad</i>
I_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	$\frac{A}{cm^2}$	ver norma ASTM G3-14
E	Potencial de corrosión	mV	ver norma ASTM G3-14
mpy	Milésimas de pulgadas	Pulg/año	
R_u	Resistencia a la solución	ohm	
$R_p=R_{cor}$	Resistencia a polarización	ohm	
C_f	Capacitancia de metal expuesto	F	
$C_c=CPE$	Capacitancia del recubrimiento	F	
R_c	Resistencia de carga a través de poros	ohm	
$R_p=R_{po}$	Resistencia a polarización	ohm	
R_p	Resistencia a polarización	ohm	

Superíndices

Superíndice Término

n	Exponente, potencia, de capacitancia
m	Exponente, potencia de capacitancia

Introducción

El desarrollo constante de nuevas tecnologías en diferentes campos de la industria ha estado en procura de mejorar la calidad de vida de la población humana y dar nuevos aires al ecosistema, es así como se han llevado a cabo investigaciones que buscan obtener nuevos materiales con excelentes propiedades mecánicas, y que sean ambientalmente sostenibles, ofreciendo además una excelente relación resistencia/peso, pilar fundamental para el desarrollo de componentes tecnológicos.

Los efectos climáticos y la constante contaminación ambiental hacen un tema de alta susceptibilidad para el planeta y a su vez son la razón esencial para que estos materiales sea una de las opciones en los diferentes campos de la industria para mejorar el daño ambiental, mediante la contribución de equipamiento más liviano que conduce a la reducción del consumo de combustibles fósiles disminuyendo las emisiones de gases contaminantes que favorecen en la disminuir la emisión de gases contaminantes generadores del efecto de gases de invernadero [1][2].

Materiales metálicos como el Ti, la aleación de Ti, la aleación de Co-Cr y el acero inoxidable (AISI/SAE 316L) son utilizados ampliamente en la industria química, además como material de implante debido a su alta compatibilidad con el cuerpo humano y su excelentes propiedades físicas como resistencia de tracción, a la fatiga y tenacidad a la fractura en comparación con los no metales tales como polímeros y cerámicos [3][4].

Sin embargo la aleación AISI/SAE 316L puede presentar corrosión galvánica debido a las juntas metálicas disimilares en implantes ortopédicos [3][5][6] [7] y la presencia de iones cloruro Cl^- en el cuerpo humano estimula la corrosión localizada en el acero, dicha corrosión provoca la liberación de cantidades significativas de cationes metálicos procedentes de las prótesis tales como Fe, Ni, Cr, que producen efectos sistemáticos locales promoviendo la formación de tejido fibroso y necrosis alrededor de los implantes con altas probabilidades de ser cancerígenos en pacientes y a nivel industrial fallas en el entramado de equipos, llevando finalmente a la hendidura del material por fractura. [3][8][9][10]. Por otro lado a nivel industrial también existe la aparición de corrosión localizada debido a la inserción del ion cloruro Cl^- y del ion sulfuro S^{2-} en donde sus

concentraciones no son constantes y pueden variar debido a diferentes factores de contaminación [11]. Diversas investigaciones han estudiado el comportamiento del acero inoxidable 316L en iones cloruro en distintas concentraciones tales como 0.05mol/litro, 0.15mol/litro, 0.15mol/litro y 0.20mol/litro de solución de NaCl respectivamente, y su influencia sobre la apertura de deterioro del material [12].

Por otro lado el titanio y las aleaciones de titanio Ti6Al4V son ampliamente utilizadas en diversos campos industriales, especialmente ingeniería biomédica y aeronáutica ya que tienen propiedades atractivas como alta resistencia a cociente de peso, baja densidad, resistencia a la fatiga, alta resistencia a la corrosión y excelente bio-compatibilidad, además de su resistencia específica relativamente alta, es considerada como candidato prometedor para componentes de motores de turbina [13][14]. En contraste con estas ventajas tienen propiedades tribológicas relativamente bajas como coeficiente de fricción alto e inestable, baja resistencia abrasiva y adhesiva [13]. La alta resistencia a la corrosión del titanio es debido a la formación espontánea de una película protectora de óxido de 1-4 nm de espesor, sin embargo, los fluidos corporales contienen iones de Cl^- que pueden inducir a la ruptura de las películas de óxido de titanio e iniciar el proceso de corrosión localizada, introduciendo iones extraños al cuerpo que pueden generar reacciones biológicas adversas que pueden lograr ser formadoras de enfermedades de tipo cancerígenas.[15][16][17].

Es por ello que para aprovechar las propiedades mecánicas de los materiales como el acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V se han desarrollado técnicas que contribuyen a la disminución del ataque por corrosión, como por ejemplo: i) anodizado, técnica ampliamente usada como método de protección convencional de acabado superficial de larga duración para mejorar la durabilidad de las aleaciones [18], ii) modificación superficial láser, técnica versátil que se puede utilizar para modificar las propiedades superficiales de un material sin afectar sus propiedades a granel [19][20], iii) conversión química, proceso que posee méritos de bajo coste y simplicidad en la operación, sin embargo los baños de conversión química suelen contener Cr^{6+} que es cancerígeno para la salud humana [21], además de otros métodos de modificación superficial mediante carburos, nitruros, silicio a través de técnicas de deposición física

vapor (PVD) o deposición química vapor (CVD)[22]–[25] , spray pirolisis[26], y el método sol-gel[27].

Debido a que las técnicas convencionalmente utilizadas para depositar materiales cerámicos requieren de altas temperaturas, éstas pueden generar transformaciones de fase o precipitación de carburos sobre los sustratos metálicos, lo cual las hace, en algunos casos, inaplicables sobre aceros inoxidables. Esto convierte a la técnica de sol-gel en una alternativa importante en la protección contra la corrosión de estos aceros, dado las bajas temperaturas involucradas en la deposición y sinterización de estos recubrimientos, la síntesis de recubrimientos vía sol-gel se presenta como una alternativa prometedora [27], usado comercialmente en muchas aplicaciones para la síntesis de componentes cerámicos, tales como membranas de separación, catalizadores y recubrimientos, con una flexibilidad del proceso que no es posible mediante el uso de otros métodos. La síntesis de recubrimientos sol-gel es uno de los métodos más promisorios ya que es un procedimiento económico con uso de equipos relativamente sencillos, materiales de baja toxicidad, un excelente control de la estequiometría de la solución precursora, facilidad en la modificación de la composición, de introducción de diversos grupos funcionales, y con posibilidad de aplicar en piezas con formas complejas y de gran envergadura. [28][29][30].

Son diversas las investigaciones que se han desarrollado mediante la técnica sol-gel para evaluar el comportamiento de recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y SiO_2 . *Asja Veber* et al, [31] usaron la técnica para sintetizar películas delgadas $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y depositar las películas sobre sustratos Pt / TiO_2 / SiO_2 / y llevar a cabo un estudio detallado de la estabilidad química de los soles producidos con el uso de dos disolventes diferentes para un posterior uso en barrera contra la corrosión en diferentes materiales. Por otro lado *Ilona Pavlovská* et al, [32] depositaron recubrimientos duros de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre acero inoxidable esmaltado, con el fin de estudiar la influencia del espesor sobre los parámetros morfológicos, donde obtuvieron superficies de esmalte continuo y se mejoraron la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica del esmalte de silicato para acero inoxidable, obteniendo películas finas sin agrietamiento de triple capa con un espesor de 470 nm. *García, R.* et al [33] prepararon películas de sílice-circonia ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) por el procedimiento sol-gel, el cual se depositó por inmersión sobre sustratos AA-2024 y se evaluó la influencia de la viscosidad del sol durante su transición a la fase de gel y la película depositada, como es homogénea, libre de grietas y bien adherida al sustrato el

espesor de la película aumenta proporcionalmente con el aumento de la viscosidad, así como la tensión superficial que resulta en un mayor número y tamaño de grietas. Finalmente concluyeron que las películas mejoraron la resistencia a la corrosión del sustrato metálico.

El desarrollo de estos sistemas de protección contra la corrosión son de vital importancia ya que la implicación económica que tienen los procesos corrosivos para todas las industrias que constan del uso de elementos metálicos, son de tal magnitud que según estudios realizados para determinar los costos directos asociados con la corrosión metálica en casi todos los sectores de la industria estadounidense, desde infraestructura y transporte, hasta producción y manufactura fueron publicados por la Administración Federal de Carreteras de los Estados Unidos (FHWA, por sus siglas en inglés) y con el apoyo de NACE Internacional (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión) concluyeron lo siguiente: “el coste directo anual estimado de la corrosión en los Estados Unidos es alrededor de \$ 276 mil millones de dólares, aproximadamente el 3,1% del Producto Interno Bruto (PIB) de la nación” [34]. Por otro lado el panorama en américa latina y en Colombia no es muy alentador según investigaciones realizadas y lideradas por varias universidades del país hacia el año de 1994 se estimaba un perdida por costos de corrosión en 1,3% del PIB y que para la actualidad esta cantidad ascendió a niveles cercanos al 2,5% [35], [36].

Es por esto, que el objetivo general de este trabajo consistió en sintetizar y conformar películas de ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$), como alternativa para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de acero inoxidable 316L y de Ti6Al4V, mediante la técnica sol-gel.

Para el desarrollo de este objetivo se creó una ruta de trabajo la cual consistió en desplegar una serie de actividades mediante la designación de objetivos específicos como sugieren a continuación:

- Determinar las condiciones de síntesis de las soluciones precursoras, mediante el método sol-gel, que permitan obtener recubrimientos de ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) sobre sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 316L y de titanio Ti6Al4V.

- Caracterizar la morfología y la estructura de las películas obtenida, mediante las técnicas SEM, AFM, XRF, EDX y DRX
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos mediante ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en solución salina.

1. Capítulo 1

1. Fundamento Teórico y Antecedentes

1.1. Bismuto

El bismuto es un elemento químico que pertenece al grupo V de la tabla periódica y tiene un número atómico de 83 y un peso atómico de 208.98038. Fue descubierto por primera vez en el siglo XV, y fue establecido como un elemento en 1739 por Potts y Bergmann. El bismuto se encuentra más comúnmente en la naturaleza como el óxido (Bi₂O₃), el carbonato ((BiO)₂CO₃) y el sulfuro (Bi₂S₃) y también se produce como subproducto de la minería de plomo, zinc, y cobre. Muchos isotopos de Bi son conocidos, pero solo ²⁰⁹Bi (I=9/2) ocurre naturalmente. De los dos principales estados de oxidación del bismuto (III y V, pero también se conocen II y IV), el estado 3+ es la forma más común y más estable, cuyos radios iónicos son de 1,03 a 1,17 Å para números de coordinación (CN) 6 y 8, respectivamente, y Bi (V) con un radio iónico de 0,76 Å para CN 6, en contraste con el arsénico y el antimonio siendo más inestables. La configuración electrónica es Bi(III): (Xe)4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² y Bi(V): (Xe)4f¹⁴ 5d¹⁰ [37][38][39]

El bismuto es un semimetal altamente anisotrópico, la superposición de las bandas de valencia y de conducción es de aproximadamente 30meV, con propiedades electrónicas inusuales relacionadas con sus masas efectivas de banda de conducción baja y movilidad electrónica alta, con densidades de portadores menor que la de los metales normales por un factor de aproximadamente 10⁵ [40]. Estas características dan lugar a una resistencia que depende de la temperatura y del campo magnético. El efecto de magnetoresistencia en los semimetales es muy alto. Por estas características del “bulk” del material, los semimetales son útiles para su uso en aplicaciones de sensores de campo magnético.[41]

Cuando el bismuto se crece en la forma de una película delgada exhibe un comportamiento inusual al compararse con las propiedades del material en “bulk”. Como ejemplo se tiene que la resistividad en función de la temperatura muestra una tendencia decreciente, de

manera que esta disminuye con el incremento de la temperatura, indicando que las películas de bismuto presentan un comportamiento de tipo aislante. Además, la resistividad, en general, incrementa con la disminución del espesor de los recubrimientos; pero la resistividad se satura a bajas temperaturas, por lo que lo más probable es la presencia de tunelamiento independiente de la temperatura, con lo cual se concluye que su comportamiento no es del todo aislante. También es interesante recalcar que la existencia potencial de tunelamiento resonante se puede deber a centros de impurezas en las fronteras de grano.

El hecho de que las propiedades de las superficies (como ejemplo, películas delgadas o recubrimientos) puedan diferir en gran medida a las correspondientes presentadas por el “bulk” del material es un hecho de gran importancia e interés en el estudio de superficies, ya que es la superficie la que dicta las propiedades químicas de un sólido. Adicional a esto, en el caso de la nanotecnología, se encuentra el incremento de la importancia de las superficies, pues el radio superficie/volumen incrementa.[41]

Las excelentes propiedades y debido a que los materiales a base de bismuto son considerados como material verde, ha sido ampliamente estudiado en varias décadas, lo que les permite ser prometedores en amplias áreas incluyendo catálisis, fotónica, electrónica, optoelectrónica, almacenamiento de energía solar, materiales superconductores y electroanálisis. El bismuto, conocido como material respetuoso con el medio ambiente, ha recibido una atención significativa como alternativa al mercurio tóxico comúnmente utilizado en el electroanálisis. Muchos investigadores han informado de una amplia variedad de electrodos, sensores y detectores basados en bismuto de diversos tipos, configuraciones o construcciones [42].

Las propiedades electrónicas del bismuto son fundamentalmente diferentes de las de los metales comunes, debido a la superficie compleja y altamente anisotrópica de la superficie de Fermi. La síntesis de películas de bismuto ha sido ampliamente estudiada en el pasado y sigue siendo de interés aún hoy en día. Recientemente, se ha demostrado teóricamente que el bismuto es un material muy atractivo para la termoelectricidad de baja dimensiones debido a su gran anisotropía superficial, a los portadores de alta movilidad, a la trayectoria libre media de los electrones muy largos y los iones masivos pesados [43].

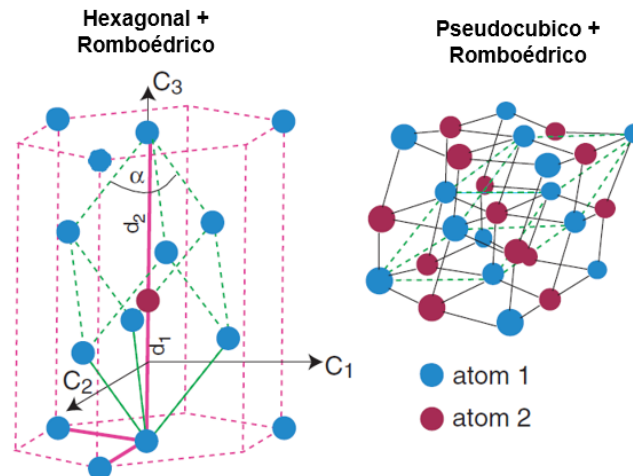
Una característica importante es que las superficies son mejores metales que el “bulk” debido a la existencia de estados electrónicos superficiales que cruzan el nivel de Fermi: las estructuras geométricas de las superficies del Bi(111), Bi(110) y Bi(100) no sufren cambios dramáticos con respecto a la estructura del “bulk” pero la estructura electrónica si lo hace. Todas las tres superficies soportan estados superficiales metálicos con elementos de superficie de Fermi mayores y generalmente menores velocidades de Fermi que los estados del “bulk”. Entonces las superficies son considerablemente mejores metales que el “bulk” [41]

La pequeña densidad y bolsas alargadas de electrones con pequeña masa efectiva a lo largo de ciertas direcciones conducen a una gran longitud de onda de Fermi de aproximadamente 400 \AA , en oposición a unos angstroms en la mayoría de los metales [44]. Se ha informado en investigaciones previas que una conversión de un semimetal a un semiconductor podría ocurrir en capas de Bi crecido por epitaxia de haz molecular [45]. Este tamaño induce a la transición de semimetal a semiconductor que ocurre con la disminución del espesor “ d ” de la capa de Bi, cuando el cambio de energía es debido al tamaño de la película y que son relacionados con el efecto de confinamiento cuántico que direccionan que sea potencialmente útiles para ciertas aplicaciones de diversos dispositivos ópticos y electrónicos. Dicho espesor crítico de las transiciones según algunos autores corresponde aproximadamente a $\sim 25\text{-}30\text{nm}$ [40] [44] [46]. Además, se ha informado que la peculiar estructura electrónica del sistema de bismuto a escala de nanómetros es la responsable de la superconductividad de partículas, atrayente como potencial material termoeléctrico y gran magneto resistencia en películas delgadas [40], [47]. Además, es conocido que las propiedades eléctricas de un material de película fina están estrechamente relacionadas con su microestructura, que es además relevante para su proceso de deposición o crecimiento. Diversas técnicas se han usado para llevar a cabo la conformación de películas de bismuto tales como evaporación térmica[36], [37], [50] deposición de laser pulsado [51], electrodeposición [52], DC sputtering [53], [54], RF magnetron sputtering [55], método sol-gel[56]–[59].

1.1.1 Propiedades “Bulk” del Bismuto.

Estudios de la superficie del bismuto han sido ampliamente estudiados debido a sus diferencias significativas entre la superficie y el “bulk” que es aislante en la superficie, pero metal en el “bulk” llamándolo aislante [60]. El bismuto presenta una estructura cristalina con una simetría romboédrica [61]. Por ende, cada átomo tiene tres colindantes más cercanos equidistantes y tres siguientes que se encuentran un poco más alejados, llevando así a la formación de bicapas plegadas de átomos perpendiculares a la dirección romboédrica [111], donde cada átomo presenta un enlace covalente con su átomo colindante más cercano y los siguientes estarían en la bicapa adyacente. Los enlaces entre cada bicapa son muchos más fuertes que los enlaces intercapa. Esta estructura presenta dos átomos por cada celda unitaria “bulk” lo que concierne a dos átomos en la bicapa. Esta estructura romboédrica presentada por el Bi, también se puede presentar como una estructura hexagonal con seis átomos por celda unitaria o pseudo cubica con un átomo por celda unitaria. Dicha relación se puede observar en la siguiente figura 1-1. [41][62]

Figura 1-1: Comparación entre las diferentes formas de celda unitaria para el bulk del Bi. Izquierda: Celda unitaria romboédrica, dibujada con líneas discontinuas verdes, junto con la celda hexagonal, dibujada con líneas discontinuas rojas. Derecha: ilustración del carácter pseudo-cúbico de la estructura del bismuto junto con la celda unitaria romboédrica (líneas discontinuas verdes). [62]



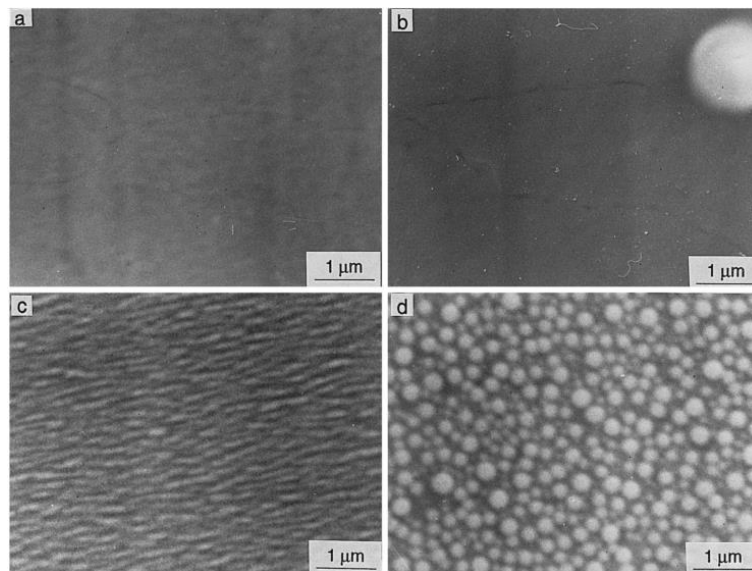
Finalmente las representaciones romboédricas y la hexagonal de la estructura del bismuto implican ser las más apropiadas y utilizadas, debido a que son las más adecuadas debido

a que las diferentes formas de representar la estructura del “bulk” del Bi pueden llevar a la confusión, en específico cuando se discuten las propiedades de superficie.[62][41]

1.1.2 Películas de bismuto depositadas mediante diferentes técnicas.

Los siguientes trabajos investigativos han sido desarrollados con compuestos de bismuto ò diferentes compuestos que contienen el elemento Bi.

Figura 1-2: Micrografías SEM de películas de Bi, depositadas mediante la técnica (PLD) en (a) Si (100), $T_s = 20^\circ\text{C}$, (b) Vidrio $T_s = 20^\circ\text{C}$, (c) Si (100) $T_s = 185^\circ\text{C}$, (d) Vidrio $T_s = 185^\circ\text{C}$. [43]



Dauscher et al., 1999 [43] depositaron películas de bismuto mediante la técnica de laser pulsado (PLD) sobre sustratos de vidrio o Si (100), en donde estudiaron la influencia de la temperatura de deposición y la duración de la deposición en el crecimiento de las películas. Un inusual crecimiento se observó en el inicio del proceso con las películas depositadas en Si (100) a bajas y altas temperaturas comparadas con el vidrio y también con las demás técnicas de deposición convencional. Las películas de Bi fueron preparadas en una

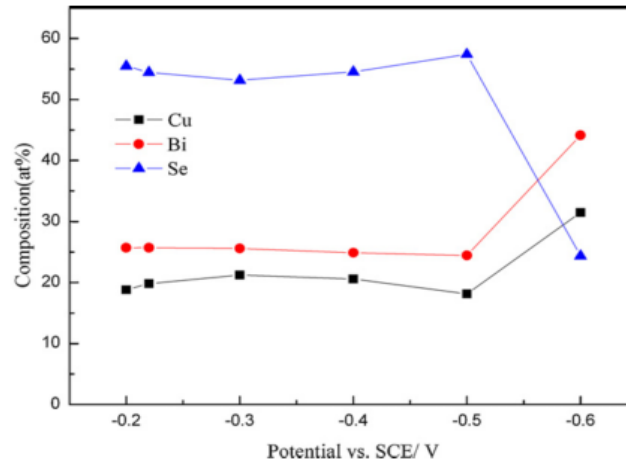
fluencia de 6 J/cm² mantenidos a temperaturas ambiente y a 185°C. En donde obtuvieron que las películas depositadas a temperatura ambiente presentan una morfología superficial lisa, independiente de los pequeños grumos que están ligadas más a la técnica de deposición, como se puede observar en la figura 1-2.

Figura 1-2 (a) y (b). Sus rugosidades medias para los sustratos de vidrio y silicio respectivamente son de 4,5 y 5,2 nm. Por otro lado, para las imágenes (c) y (d) de la figura 1-2, para temperaturas de deposición de 185°C las morfologías difieren en sustrato aplicado, para el Si (100) se observa una superficie irregular con ondulaciones orientadas con tamaños aproximados de 100nm, por otro lado, para el sustrato de vidrio la película de Bi está constituida por partículas esféricas de aproximadamente 100-300 nm de diámetro. Mediante la técnica de AFM las películas tenían un grosor aproximada de 70nm. La rugosidad de la superficie se ve reforzada por un factor de 3 (RMS=18nm).

Jiyu Li et al., 2013, estudiaron la preparación de películas de bismuto mediante electrodeposición potencioestática a partir de una solución acuosa que contiene CuCl₂, Bi(NO₃)₃ Y H₂SeO₃, seguido por un tratamiento de recocido. Las películas depositadas son de naturaleza amorfa y la transición amorfa a cristalina puede obtenerse por tratamiento de recocido a 450°C. Según los resultados obtenidos encontraron que el intervalo de potencial adecuado para la preparación de las películas delgadas de compuestos de Cu-Bi-Se está entre -0,10 V a 0,60 V. En la siguiente figura 1-3 se puede observar la composición atómica de las láminas delgadas electro-depositadas a diferentes potenciales entre -0,20 y -0,60 V. Para las películas depositadas a -0,50 V o más potenciales positivos, la composición de la película casi no cambia significativamente, lo que implica que el potencial de deposición juega un pequeño rol en la composición de la película. El espesor de las películas depositadas a -0,20 V, -0,22 V, -0,40 V y -0,60 V es de 500, 520, 620 y 660 nm, respectivamente.

El aumento del espesor de la película se debe a la mayor velocidad de reacción del electrodo con el desplazamiento negativo del potencial de deposición. Finalmente se determinó que el potencial de deposición adecuado para la preparación de la película era de aproximadamente -0,22 V [52].

Figura 1-3: Composición atómica de como depositar películas en varios potenciales entre -0,2 y -0,6 V a partir de una solución que contiene 2mM CuCl_2 , 2mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 4mM SeO_2 , y 0,6M NH_4Cl . [52]

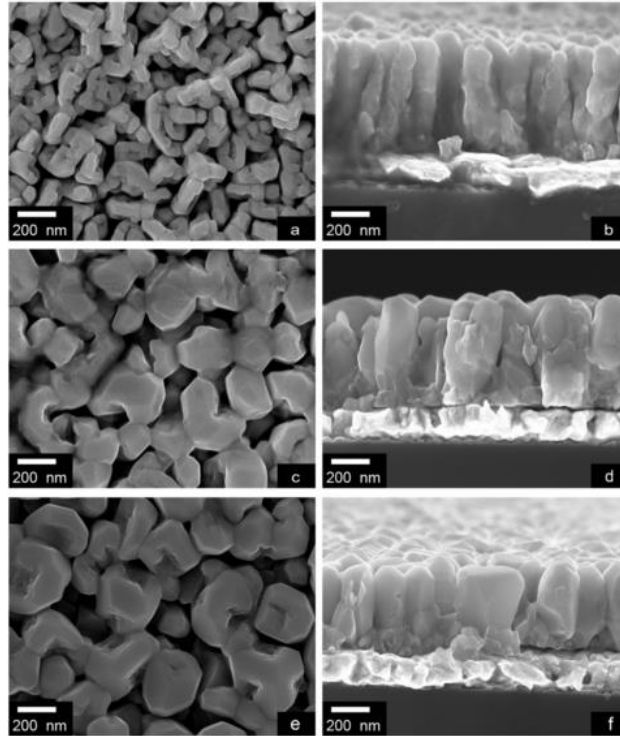


Posteriormente, trabajos realizados por *Aleksandras Iljinis y Vytautas Stankus* en 2016, llevaron a depositar laminas finas de ferrita de bismuto mediante DC Sputtering. Se usaron blancos de disco Bi y Fe de tres pulgadas de diámetro (Lesker Company, 99,999% y 99,95% de pureza) La distancia entre el plano del magnetron y los planos móviles del sustrato se mantuvo durante 65 mm. Las muestras se calentaron (400 a 600 ° C). Bi_2O_3 y las tasas de deposición de Fe_2O_3 fueron 11 nm / min y 6 nm / min, respectivamente. Las películas finas de ferrita de bismuto se situaron sobre sustratos de silicio platinado ($\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$) en un ambiente gaseoso de O_2 , a una temperatura de 400-600°C. Se demostró que la microestructura y las propiedades ferroeléctricas dependen de la temperatura de deposición. Las películas finas, formadas a una temperatura de 450-550 °C, tienen estructura columnar densa y superficie plana, como se puede observar en la siguiente figura 1-4.

La figura 1-4 muestra las imágenes SEM de muestras de superficie y sección transversal, depositadas a temperaturas de 450 ° C, 500 ° C y 550 ° C. Se observa que se obtiene crecimiento columnar a todas las temperaturas de deposición. El diámetro de las columnas depende de la temperatura de deposición. (Fig. 1-4 (a y b)), aumentando a 80nm a 450°C, 140nm a 500 ° C. (Fig. 1-4 (c y d)), y 180 nm a 550 ° C (Fig. 1-4 e y f). Es bien sabido que

la densidad de las columnas depende de dos factores: densidad de centros de nucleación y migración superficial.[53]

Figura 1-4. Imágenes en superficie y en sección transversal SEM de películas delgadas BiFeO₃ depositadas en (a,b) 450°C, (c,d) 500°C y (e,f) 550°C. [53]

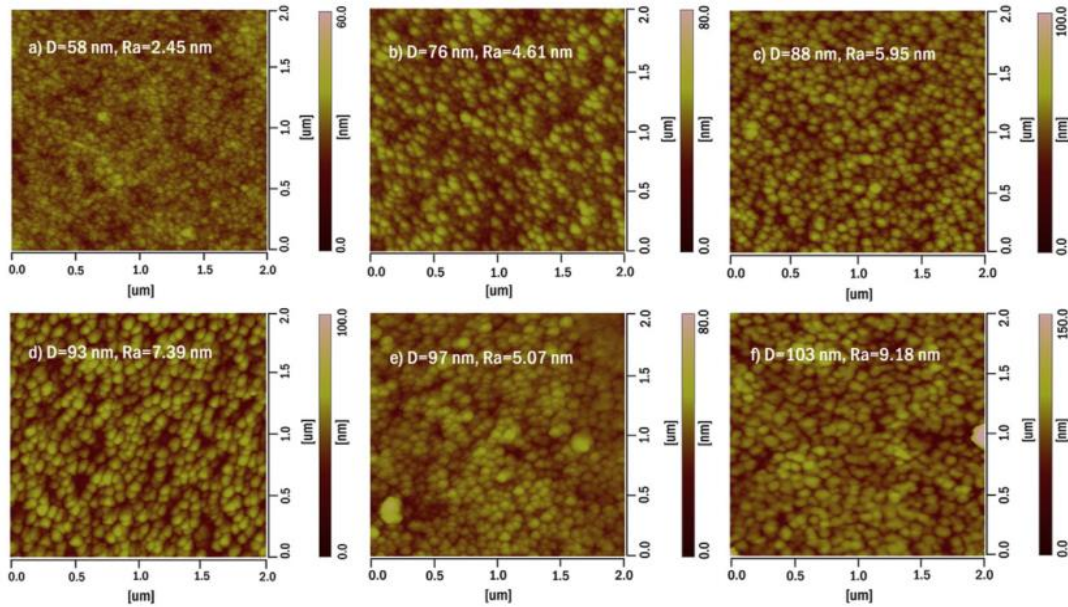


Por otro lado, películas depositadas mediante la técnica RF magnetron sputtering fue realizada por *Gao et al.*, en donde el objetivo del trabajo fue sintetizar las películas a partir de un objetivo de pirocloro cubico Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O₇ (BMN), que consistía en un disco de 60 mm de diámetro y un espesor de 3mm sobre sustratos de zafiro recubiertos de platino a una distancia de 9,5 cm entre el blanco y el sustrato usando diferentes presiones variando desde 1 a 6 Pa. La atmosfera de depósito fue una mezcla de Ar y O₂ con la relación O₂/(Ar+O₂) del 15%. Durante la deposición la temperatura del sustrato se mantuvo a 700°C y la potencia de RF se fijó en 150W y el espesor de las películas se controló a 200nm.

Los resultados obtenidos en cuanto a la morfología de las películas obtenidas se pueden observar en la figura 1-5(a). En donde se puede observar las morfologías superficiales de

las películas delgadas de BMN depositadas a diferentes presiones de pulverización catódica.

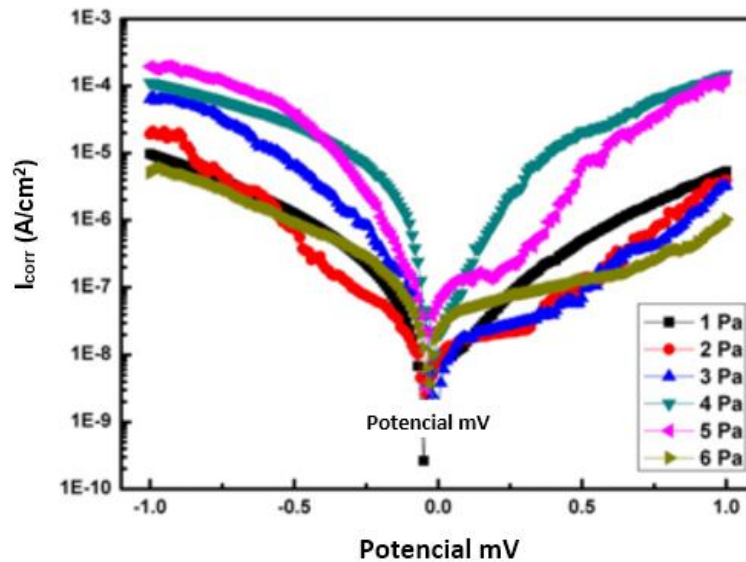
Figura 1-5 (a) Imágenes AFM de películas delgadas depositadas mediante sputtering de BMN a diferentes presiones. a) 1pa, b) 2pa, c) 3pa, d) 4pa, d) 5pa y f) 6p. [63]



Se puede observar que el tamaño de grano de la película delgada de BMN depositada a 1 Pa es de aproximadamente 58 nm, lo que aumentó con el incremento de la presión de pulverización catódica. El tamaño de grano aumentó a 103 nm de las películas delgadas de BMN depositadas a 6 Pa. La rugosidad de la superficie mostró una tendencia de variación similar a la del tamaño del grano. Cuando la presión de pulverización era de 1 Pa, la superficie de la película era lisa y los granos de cristal estaban uniformemente apilados y completamente compactos. A medida que aumentaba la presión de pulverización, se aumentaba la rugosidad de la superficie y alcanzaba un valor máximo de 9,18 nm a 6,0 Pa.[63]. Otros trabajos también han sido realizados mediante RF magnetron sputtering obteniendo excelentes resultados como los descritos por Lingxia et al., en 2014 [63].

Como resistencia a la corrosión se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica en donde demostraron que el campo de polarización aplicado máximo aplicado sobre las películas delgadas BMN depositadas a alta presión se hizo más pequeño como se observa en la figura 1-5(b).

Figura 1-5 (b) Ensayos de polarización potenciodinámica a películas BMN depositadas en diferentes presiones. [63]

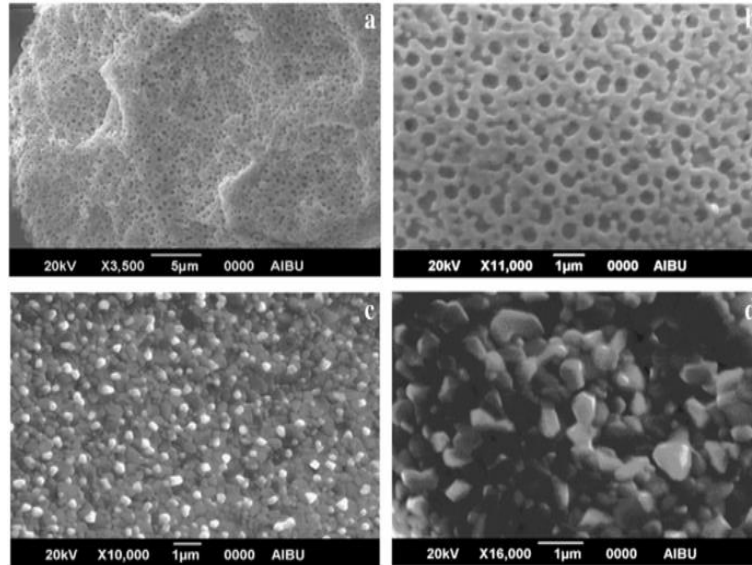


Ali Osman Cetinkaya et al., sintetizaron películas delgadas de ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) mediante la técnica sol-gel y las depositaron sobre sustratos de Si-P (100) y vidrio mediante el proceso de dip-coating, con el fin de evaluar las propiedades y características eléctricas de la película. La ferrita de bismuto ($BiFeO_3 = BFO$) es uno de los materiales multiferroicos más conocidos debido a la simpatía de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, tienen un amplio rango de aplicaciones potenciales en los sensores. El BFO tiene una estructura cristalina de perovskita distorsionada romboédrica.

Para la síntesis se utilizaron los precursores $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en concentraciones de 0,1 y 0,2 mol respectivamente, seguido se disolvió en 60 ml de ácido acético caliente concentrado. La solución se agitó y se calentó durante una hora entre $70-80^\circ C$. Los resultados muestran que se fabricaron películas de fase de perovskita romboédrica pura sin ninguna contaminación elemental. Se encontró que los tamaños medios de grano del $BiFeO_3$ depositado sobre las obleas de silicio y de vidrio eran de aproximadamente 34,50 y 30,00 nm, respectivamente. Además, mientras que las películas

delgadas depositadas sobre el sustrato de vidrio presentan una superficie porosa, las depositadas sobre las obleas Si-P (100) presentan una microestructura densa con una superficie homogénea como se puede observar en la figura 1-6. [64]

Figura 1-6 SEM. Morfología superficial de películas de BiFeO_3 depositadas en vidrio (a,b) y en Si-P(100) (c,d) .[64]



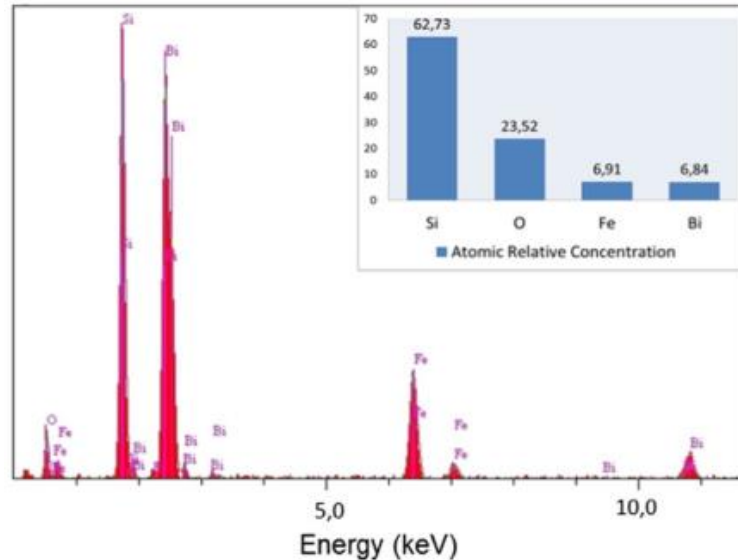
En la figura 1-6 se puede observar las películas de BFO en la figura (a,b) sobre la superficie vítrea con un aspecto poroso. Sin embargo, sobre los sustratos de silicio en el caso de la figura 1-6 (c) se observa una microestructura más densa con una morfología superficial más homogénea a bajas ampliaciones. Por otro lado, la figura 1-6 (d) se observa una estructura aglomerada.

Como resultados de composición, se obtuvo películas que contienen los elementos deseados y que fueron parte de la síntesis. Dichos análisis se realizaron mediante EDS y los resultados se muestran en la figura 1-7.

Finalmente concluyeron que el método SGDC (sol-gel dip-coating) es capaz de producir las películas BiFeO_3 sobre los sustratos Si-P (100) con características estructurales, morfológicas y eléctricas que son buenas o mejores que los métodos habituales tales como la pulverización catódica para la fabricación de películas BiFeO_3 [31]. La estructura cristalina de perovskita romboédrica de las películas BiFeO_3 se consiguió por medio de

soluciones químicas económicas que pueden abrir un nuevo método para fabricar dispositivos basados en MOS (óxidos de metales semiconductores) de bajo coste y sus aplicaciones.

Figura 1-7: Espectro de energía dispersiva de película de BiFeO_3 . [64]



1.2 Óxido de Bismuto Bi_xO_z

Los óxidos que contienen bismuto como el Bi_2O_3 han ganado gran atención en los últimos años debido a sus diversas propiedades y aplicaciones, tiene muchas cualidades, como por ejemplo un amplio cambio en el intervalo de energía de (2 a 3,96 eV), además estos óxidos poseen propiedades físicas únicas como un alto índice de refracción, permisividad eléctrica, fotoconductividad, fotoluminiscencia gap de banda ancha etc. Estas notables propiedades permiten que los recubrimientos de Bi_2O_3 se utilicen en condensadores, catalizadores, sensores de agua, células fotovoltaicas etc.[65], [66]. Numerosos compuestos existen en los sistemas de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Compuestos de óxidos complejos de bismuto forman diferentes fases tales como: Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. El interés para los compuestos anteriores es causado por importantes propiedades ópticas, electrofísicas, termofísicas y catalíticas de materiales, películas finas y recubrimientos fabricados sobre su base [49]. Sin embargo, para el óxido de bismuto (Bi_2O_3) se presenta con diferentes estructuras cristalográficas, llamadas polimorfos los cuales no solo se pueden obtener para el óxido de bismuto en “bulk” sino

también para estructuras de dimensiones micro y manométricas. Cada fase o polimorfo tiene diferentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. En general, se tienen dos fases estables, α (*monoclínica*) también llamada bismite estable a baja temperatura y δ (cúbica centrada en la cara) estable a altas temperaturas; y dos fases metaestables, a saber, γ (cúbica centrada en el cuerpo), β (tetragonal), ϵ (ortorrómbica) y ω (triclínica). Además de esta característica polimórfica, el Bi₂O₃ se caracteriza por ser un conductor iónico, es decir, los átomos de oxígeno se mueven fácilmente a través de él, por tener una amplia banda de “gap”. Las propiedades del Bi₂O₃ lo hacen un buen candidato para su uso en aplicaciones como en pilas de combustible, sensores, conductores iónicos, materiales fotoeléctricos, superconductores de alta temperatura y cerámicos funcionales. También es un componente importante en la manufactura de vidrios cerámicos transparentes, recubrimientos ópticos, cerámicos, entre otras[58], [65].

1.2.1 Fases del óxido de Bismuto Bi_xO_z

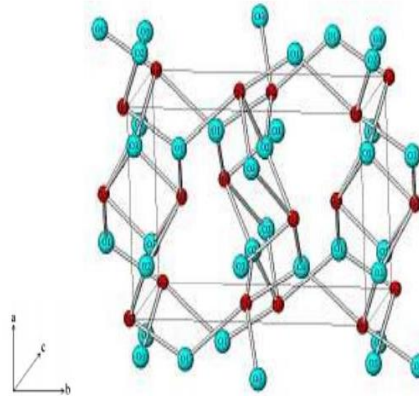
Son seis fases polimórficas para el óxido de bismuto que se han reportado en la literatura. [54], [66]–[69], de los cuales los más comunes son las fases $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Una transición desde la fase monoclínica α , estable a bajas temperaturas, a la fase de alta temperatura δ ocurre aproximadamente en el rango de temperaturas 729 – 730°C. La fase δ es estable hasta aproximadamente 825°C, que es el punto de fusión. Durante el enfriamiento de la fase δ se ha observado una gran histéresis, por lo cual es posible que se presenten cualquiera de las dos fases meta estables intermedias: la fase tetragonal β , que ocurre a aproximadamente 650°C, y la fase γ con estructura bcc. Esta última se forma a aproximadamente 640°C y si el enfriamiento es muy lento, esta persiste a temperatura ambiente. La fase β , por lo general se descompone en la fase α [41][54].

Algunos de los aspectos generales de las fases son las siguientes.

Fase α :

- Consiste de capas de átomos de bismuto paralelos al plano (100) de la celda monoclínica, separadas por capas de iones de óxido, las cuales tienen cadenas de huecos en la dirección del eje c, como se observa en la siguiente figura 1-8

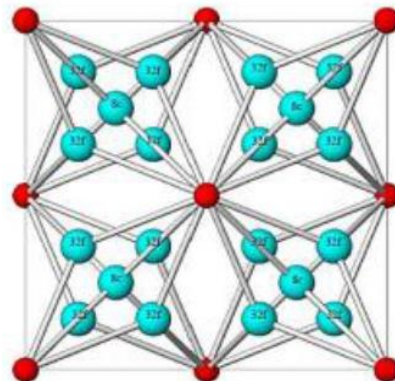
Figura 1-8 Estructura de la fase α . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]



Fase δ :

- La transición de fase desde la estructura monoclinica a la fase cúbica, δ , ocurre aproximadamente a 730°C. Su estructura se ilustra en la figura 1-9.
- Es estable desde 730 °C hasta el punto de fusión del trióxido de bismuto, 825°C.
- Posee una alta conductividad iónica: hay una ocupación media de los iones de óxidos en los sitios de red del oxígeno, los cuales se pueden mover desde un sitio a otro a través de la sub-red del bismuto.

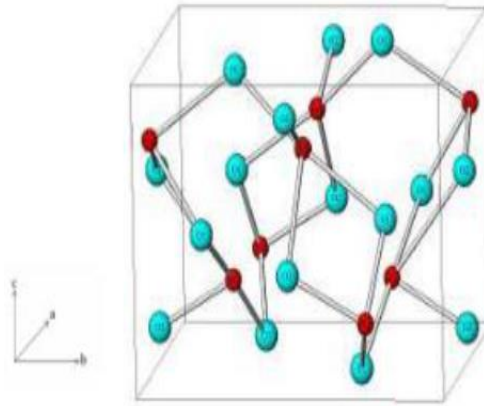
Figura 1-9 Estructura de la fase δ . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]



Fase meta estable β :

- La transición a la fase meta estable β , se da durante el enfriamiento desde la fase de alta temperatura δ o desde la fase líquida, lo cual ocurre a aproximadamente 650°C .
- Su estructura es tetragonal, como se observa en la figura 1-10.

Figura 1-10 Estructura de la fase β . Las esferas rojas hacen referencia a los iones de bismuto y las esferas azules representan los iones de oxígeno.[41]



Fase meta estable γ

- Al igual que la fase β , está también se presenta por enfriamiento desde la fase δ a aproximadamente 639°C . Es estable a temperatura ambiente.

1.2.2 Películas de óxido de bismuto depositadas mediante diferentes técnicas.

El gran interés mostrado en los últimos años ha llevado a la investigación del bismuto y síntesis de películas que proporcionen propiedades de mejoras a materiales en diferentes

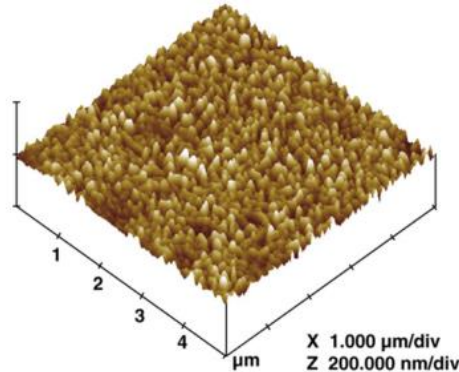
campos de la ciencia, por ello se han ensayado diferentes vías de obtención entre ellas mediante la ruta sol-gel, como se puede observar en el siguiente estudio.

Weidong, et al., sintetizaron películas de óxido de bismuto delgadas y uniformes a recocidas a diferentes temperaturas mediante la técnica sol-gel y depositadas sobre sustrato de vidrio mediante la técnica dip-coating a una velocidad de 5cm/min. Para la síntesis usaron como precursor principal 5gr de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en 24,2 ml de ácido nítrico como solvente y posteriormente se llevó a un análisis diferencial térmico para establecer la ruta del tratamiento térmico, que en este caso consistió en dos pico exotérmicos de 275°C y 390°C los cuales se llevaron a una rata de 1°C/min durante 30 min para ambos picos, y posteriormente las películas fueron recocidas 450, 500, 550 y 600°C respectivamente con una rata de 1°C/min con una meseta de 1 hora.

Los resultados de obtenidos a través de la técnica microscopio de fuerza atómica (AFM) como se observa en la figura 1-11 que la película es uniforme y muchos gérmenes de crecimiento nanométricos están distribuidos sobre el sustrato amorfo. Además, se distribuye una alta densidad superficial de centros de cristalización sobre la superficie de la película, y las nanocrystalitas en la superficie son de direcciones y formas geométricas diferentes. Además, en la microfotografía AFM se pueden evidenciar muchos cristalitos bien delineados en forma de conos con vértice redondeado. Sin embargo, las microfotografías de AFM para las otras tres temperaturas no son tan buenas, lo que se puede explicar por una mejor cristalización de los óxidos de bismuto recocidos a 550 ° C.

Los resultados obtenidos del perfil de las películas evidenciaron mediante análisis de medición perfilometría que las capas poseen un espesor de $120 \pm 10\text{nm}$ para los cuatro tipos de muestras.[65]

Figura1-11 Imagen AFM de películas de óxido de bismuto recocido a 550°C. [65]



1.3 Titanato de Bismuto $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$

El progreso en el depósito de películas finas ferro-eléctricas ha abierto la posibilidad a una nueva tendencia de aplicaciones prácticas tales como memorias, detectores piro-electrónicos, sensores infrarrojos, y dispositivos de conmutación. Sus propiedades han llevado al avance de técnicas de fabricación de películas finas ferro-eléctricas a temperaturas compatibles en el procesamiento de semiconductores despertando el interés de materiales ferro-eléctricos para aplicaciones de dispositivos de almacenamiento de información.[70]

El titanato de bismuto (BIT), es uno de los ferroeléctrico con estructuras de bismuto, cuya estructura es del tipo pseudo-orto-rómbica y las constantes de la red son $a= 0,545$ nm, $b=0,541$ nm y $c= 3,282$ nm. El Grupo espacial del BIT es tetragonal $I4/mmm$ cuando está por encima de la temperatura de Curie T_c , y se convierte en ortorrómbica $Fmmm$ cuando está por debajo de la T_c [71]. Este compuesto tiene una temperatura de Curie alta de 675°C.[72]. El titanato de bismuto (BIT) es un típico material ferroeléctrico con una estructura perovskita en capas y de gran utilidad en dispositivos electrónicos debido a su constante dieléctrica relativamente alta, temperatura de Curie alta y alta resistencia a la rotura.[70] [73].

1.3.1 Familia Aurivillius y el BI-TI-O

Existen superconductores cerámicos los cuales son materiales comúnmente denominados como perovskitas. Las perovskitas son óxidos metálicos que exhiben una razón estequiometría de tres átomos de oxígeno por cada dos átomos de metal, son también típicamente mezclas de muchos metales diferentes. Por ejemplo, un caso es el superconductor $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, en el cual los metales presentes son el itrio, bario y cobre. Las perovskitas como material cerámico comparten muchas propiedades con otros cerámicos [74]. Una familia de cerámicos ferroeléctricos que ha sido intensamente estudiada en los últimos años es la conformada por este tipo estructuras tipo perovskita y capas de óxido de bismuto, los denominados cerámicos Aurivillius. Aurivillius fue el primero en proponer para esta fase una estructura ortorrómbica, asociada al grupo espacial centrosimétrico $Fmmm$ [75][76].

El BIT es un miembro de la familia Aurivillius de perovskitas de estructura de capa de bismuto. Esta estructura puede ser escrita con una fórmula general $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ donde **A** puede ser cationes monovalentes, divalentes, trivalentes, o una mezcla de ellos como por ejemplo Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , o Bi^{3+} . **B** es un pequeño catión con una alta carga eléctrica (tetra, penta, o hexavalente) como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} La^{5+} y **m** puede tener valores de 1 a 8 y denota las unidades tipo perovskita. Para $BiTiO$, $A=Bi$, $B=Ti$, y $m=3$. $BiTiO$ de tres unidades de tipo perovskitas $\{Bi_2T_3O_{10}\}^{2-}$, tipo (sandwiched) entre capas de óxido de bismuto $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}$. como se puede observar en la figura 12 [77][78].

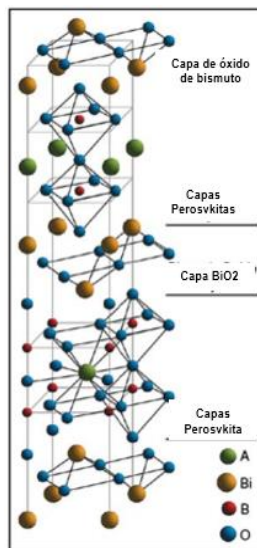
Debido a la estructura de la capa bidimensional, la anisotropía eléctrica es alta, las cadenas de B-O-B-O continuas necesarias para el comportamiento ferroeléctrico, solo están presentes a lo largo del eje *a* o *b* pero no en el eje *c*. La ferroelectricidad de las fases Aurivillius es causada principalmente por un desplazamiento de los cationes *B* fuera del centro del octaedro de oxígeno a lo largo del eje *a* y por deformación (inclinación, rotación y desplazamiento) del octaedro de oxígeno.[77][79]. La elaboración de la estructura de la figura 1-12 es difícil obtención ya que los cerámicos que se obtienen generalmente son policristalinos con una orientación de los dominios aleatoria. Son estas perovskitas las usadas en la fabricación de memorias de acceso no volátiles de almacenamiento

(NvRams) [73][80][76]. Sin embargo, las fugas de corriente eléctrica y la fijación del dominio debido a defectos en BiTiO han aparecido como obstáculos para aplicaciones adicionales. Las razones de tales problemas fueron sugeridas debido a la inestabilidad en el estado de oxidación de los iones Ti y la propiedad volátil de los iones Bi durante el proceso de sinterización. Por lo tanto, el control de la orientación y defectos en películas BiTiO es importante para aplicaciones de materiales NvRAMs [79]

Esta estructura cristalina promueve una morfología similar a una placa $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ con las placas en el plano ab , paralelo al plano de las plaquetas. Los cristales de titanato de bismuto tiene fuertes propiedades anisotropías, polarización espontaneas (P_s) son 4 y $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y campos coactivos (E_c) que son de 4 y 50 Kv/cm^2 a lo largo de los ejes c y a respectivamente, siendo más pequeños que las de $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, por lo tanto, las películas delgadas de BIT del eje c son adecuadas para dispositivos electrónicos que requieren un voltaje de funcionamiento bajo. [79], [81].[82]

La buena calidad de las películas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con alta orientación en el eje c han sido conformadas mediante varias técnicas como: R.F Sputtering [83][81], Plasma Sputtering [72], deposición de laser pulsado, deposición de química vapor de metal orgánico (MOCVD) y mediante la técnica sol-gel [84].

Figura 1-12:. Estructura de las capas de perovskita ferroeléctricas con $m=2$ [84].



1.3.2 Películas de BTO depositadas mediante diferentes técnicas.

Debido a la importancia de los materiales piezoeléctricos y que juegan un papel importante para sistemas electrónicos debido a sus excelentes propiedades, es por esto que ha despertado el interés en la síntesis de películas a través de diferentes técnicas, entre ellas sol-gel, aunque son pocos los informes que se han presentado sobre la síntesis de películas de BNT mediante esta técnica. [74]

En 2016 *Dargham et al.*, sintetizaron películas finas de piezoelectronicas sin plomo de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ sobre sustratos de Pt / TiO_2 / SiO_2 mediante la técnica sol-gel. Como precursores se utilizaron nitrato de bismuto [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], nitrato de sodio [NaNO_3] e isopropóxido de titanio [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$], El primer nitrato de bismuto penta-hidratado se disolvió en ácido acético y el nitrato de sodio se disolvió en agua desionizada. La mezcla de nitratos se calentó a 70 ° C durante 1 hora. Después de la disolución de los nitratos, se introdujo en la mezcla una solución preparada de una cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio en acetil-acetona. Después de agitar constantemente, se obtuvo un sol precursor amarillo homogéneo. Las películas por revestimiento por centrifugación (spin-coating), a 3000 rpm durante 20 s. Entonces, la película de gel se secó a 100 °C durante 5 minutos sobre una placa caliente con el fin de evaporar los solventes presentes y se hibridó en aire a 700 °C durante 30 segundos en un procesador térmico rápido.

Las películas fueron analizadas mediante micrografías electrónicas de barrido (SEM) de la figura 1-13, donde se puede observar que la película mostrada en la figura 1-13(a) existe un tamaño de grano más grande a lo cual lo pueden atribuir a una alta densificación sobre la temperatura de recocido de 650 °C, por otro lado, la figura 1-13 (b) se cristalizó completamente a 700°C, se formaron granos densos y uniformes con un tamaño medio de aproximadamente 100 nm. Sin embargo, al aumentar la temperatura de recocido (figura 1-13 (c & d)) se produjeron grietas y poros.

Finalmente, la figura 1-14 muestra micrografía en sección transversal de las películas de BNT recocidas a 700 ° C durante 30 segundos en aire. Como puede verse, la película tiene un espesor uniforme, de aproximadamente 340 nm y una estructura de grano relativamente densa.

Figura 1-13: Imágenes SEM de películas de BNT preparadas mediante tratamiento térmico así: (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C y (d) 800 °C en aire.[74]

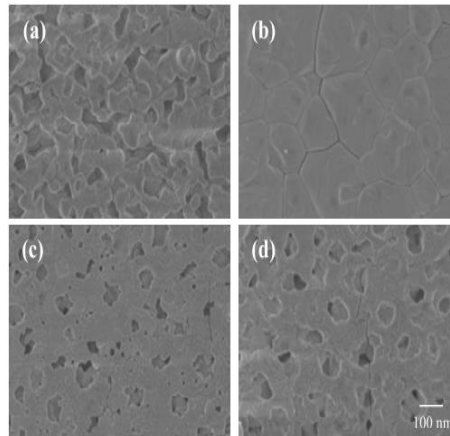
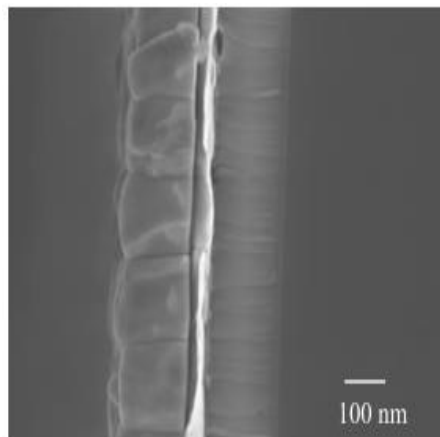


Figura 1-14: Micrografía en sección transversal de la película de BNT recocida a 700 ° C en aire.[74]

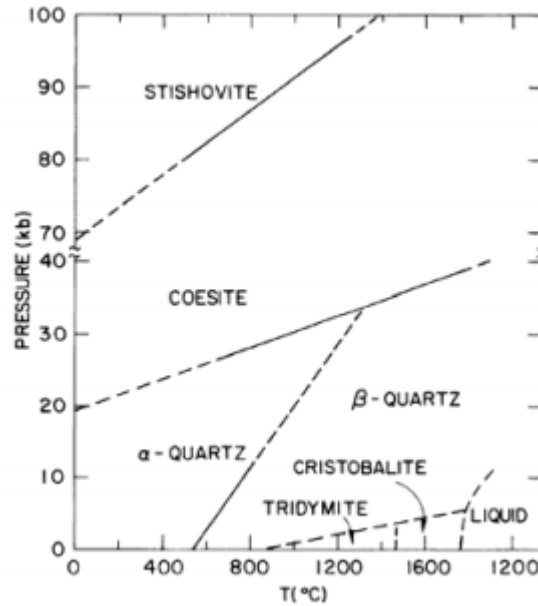


1.4 Óxido de Silicio (SiO_2)

El óxido de silicio es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo, que suele incluir un porcentaje elevado de agua, y el sílex. Es uno de los componentes de la arena.

El SiO_2 lo podemos encontrar amorfo ó cristalino, teniendo una gran variedad de estructuras. En el diagrama de fases de la Figura 1.15 se pueden observar temperaturas y presiones de algunas de las fases principales estables del SiO_2 .

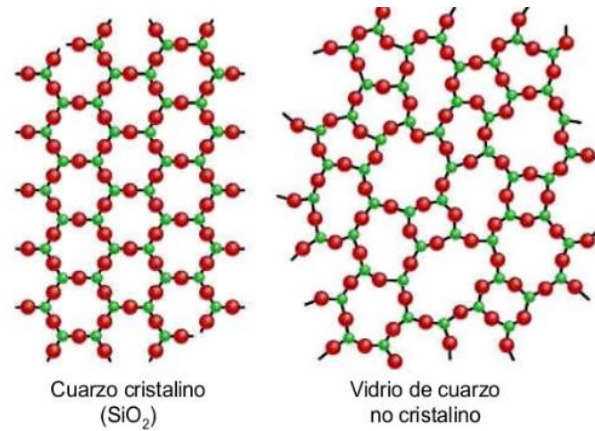
Figura 1-15 Diagrama de fases del SiO_2 [85]



En este diagrama de fases se puede observar que, a baja temperatura y baja presión, el SiO_2 presenta la fase α cuarzo con simetría hexagonal. Si se aumenta la presión se obtiene coesita con simetría monoclinica. La podemos tener tanto en bajas como en altas temperaturas. Si la presión es muy alta, cambia su estructura de stishovita con simetría tetragonal. En el diagrama de fases se observa que a bajas presiones se encuentra más variedad de estructuras a diferentes temperaturas.

A presión ambiente la fase del α cuarzo cambia a β cuarzo al aumentar la temperatura manteniendo la misma simetría, pero sufre una reducción en la constante de red. Con una mayor temperatura se tiene la fase tridimita de simetría hexagonal, a 1500°C se tiene cristobalita alcanzando el punto de fusión aproximadamente en los 1800°C . Dentro de la fase cristobalita se puede obtener la fase α con simetría tetragonal y la fase β que es la fase más simple del SiO_2 con estructura cúbica, que se forma en la parte de temperatura más alta del diagrama de fase en esta región [85], [86].

Figura 1-16 Estructura de cuarzo del SiO_2 . [85]



Las nano-partículas de sílice han recibido una atención intensiva de la comunidad científica debido a sus amplias aplicaciones en dispositivos electrónicos, aislantes, catálisis o productos farmacéuticos. Las nano-partículas de óxido sintetizadas por varios métodos parecen más útiles porque estas nano-partículas tienen buenas propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que son diferentes de sus contrapartes a granel [87].

El SiO_2 puede mejorar la resistencia a la corrosión de metales bajo diferentes temperaturas debido a su alta resistencia térmica y resistencia química.

1.4.1 Películas de óxido de silicio depositadas mediante sol-gel.

Para aprovechar las propiedades del SiO_2 , se han desarrollado diversos estudios como los reportados por *Vives, S. y Meunir, C. (2008)* quienes sintetizaron películas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (1:1) sobre acero inoxidable donde estudiaron la influencia de la composición del sol y el tratamiento térmico en la calidad de los recubrimientos en el que el tiempo/temperatura fue el parámetro para determinar las condiciones a fin de obtener unos recubrimientos translucidos y aislantes eléctricamente, evidenciando que al añadir al sistema óxidos de titanio TiO_2 a las películas mixtas la microdureza del sistema-película incrementaba con el número de capas. Sin embargo el $\text{pH} < 1$ de la solución en concentraciones ácidas eran

perjudiciales ya que atacaban el sustrato y se obtenían recubrimientos que no eran transparentes y amorfos [88].

Conjuntamente el uso de películas para la protección corrosiva, ha llevado a incursiones en el campo energético como se ha desarrollado a partir de óxidos de silicio y óxido de titanio SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en el trabajo realizado por *Zhang Y. et al.* (2013)(2016) Donde a través de síntesis de películas disminuyeron el índice de refracción de las células solares y así disminuir la pérdida de energía simultáneamente y brindar protección extra contra golpes y deterioros provocados por el medio ambiente mediante el uso la mezcla de sílice y óxidos de titanio que han demostrado tener un índice de refracción desde 1,44 hasta 2,20 [89][90].

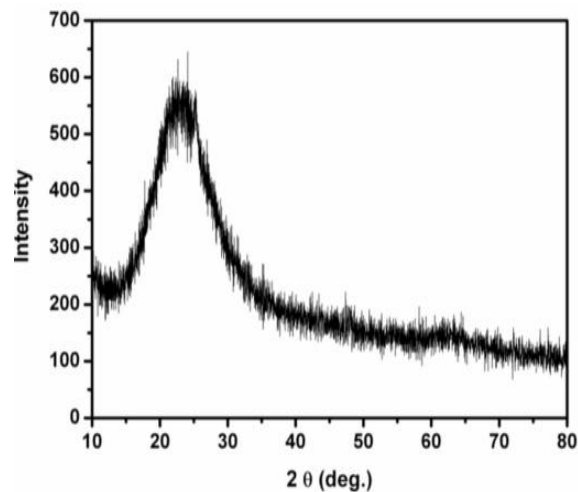
Dubey R. et al. (2015) llevaron las síntesis de partículas de SiO_2 de aproximadamente 25nm de diámetro por el método sol-gel para aplicaciones a nivel industrial, el cuales le realizaron un tratamiento térmico de 100°C durante 2 horas para eliminar todos los solventes y finalmente una calcinación a 500°C durante 3 horas hasta obtener los polvos, debido a sus propiedades evidenciaron su naturaleza amorfa mediante diversos ensayos como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), y sus excelentes propiedades eléctricas, aislantes, catalíticas y de resistencia a la corrosión siendo esta ruta de obtención económica y fácil de obtener nanopartículas de SiO_2 para diversas aplicaciones [87].

El patrón XRD muestra un pico amplio típico que corresponde a la fase amorfa de nanopartículas de sílice preparadas. Figura 1-17

Recubrimientos amorfos de SiO_2 obtenidos a partir TEOS disuelto en etanol y catalizado con ácido acético, en donde la película de gel se trata a 600°C y 800°C , obteniendo así recubrimientos densos y adherentes, con un espesor aproximado de $0.4\ \mu\text{m}$, para las películas tratadas a 800°C . Análisis de DRX y SEM mostraron la formación de Cr_2O_3 al calentar a 800°C durante 2 horas al acero desnudo, mientras que esta fase no se formó con el material recubierto. A esta temperatura, la sílice continúa en estado amorfo. El incremento de grietas cuando se aumenta la temperatura o el tiempo de tratamiento térmico, está relacionado con la formación de CrO_2 en la interfase metal-recubrimiento.

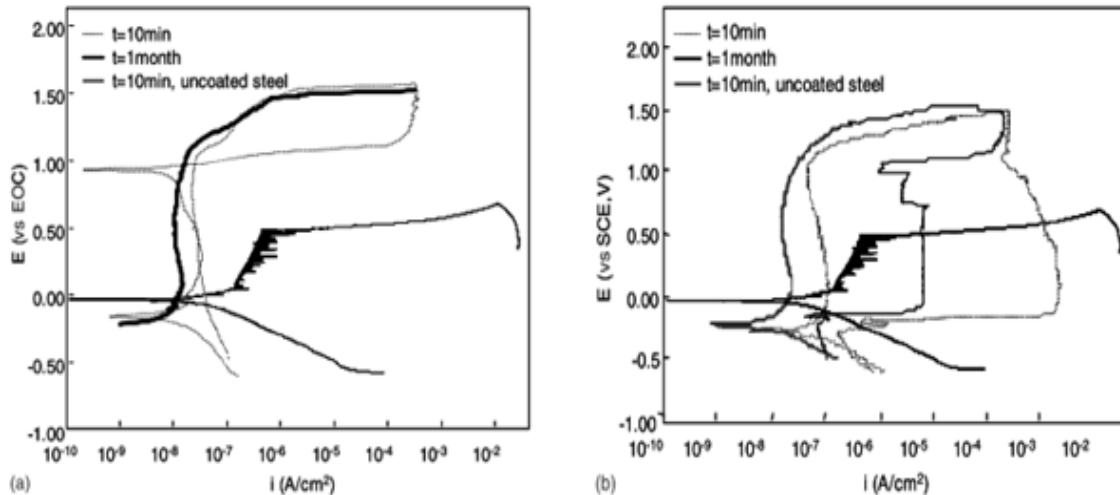
Las medidas potenciodinámicas determinaron que a medida que mejoraba la densificación del recubrimiento mejoraba la resistencia a la corrosión de la muestra.[91]

Figura 1-17: XRD de nanopartículas SiO_2 preparadas por el método sol-gel [87]



Gallardo J et al. (2004) obtuvieron recubrimientos híbridos mediante sol-gel como una barrera contra la corrosión y la difusión iónica de AISI 316L, con el objetivo de mejorar su comportamiento como biomaterial, como resultado encontraron que después de un mes de inmersión en fluidos corporales simulados, todos los recubrimientos mostraron un alto grado de resistencia a la corrosión e integridad, siendo ligeramente mejor el comportamiento de los recubrimientos híbridos. No se observó ninguna señal de bioactividad. Las curvas de polarización después de 10 min y 1 mes de inmersión en la solución de SBF se muestran en la figura 1-18 para muestras sinterizadas a 400°C (películas híbridas) y a 550°C (películas inorgánicas) conjuntamente con el material de base de acero inoxidable 316. Esta comparación se realiza para apreciar la calidad de las capas de revestimiento sol-gel con respecto a 316L utilizadas en cirugía ortopédica. Como se observa, todas las superficies recubiertas presentaron la misma tendencia que mejoró grandemente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable [8].

Figura 1-18: Curvas de polarización para acero revestido después de 10 min y 700 h de inmersión en SBF, con recubrimientos de SiO₂ tratados a (a) 400 °C (b) 550°C. [8]



El proceso sol gel se utilizó ampliamente para preparar diversos recubrimientos de protección contra la corrosión de varios metales. Sin embargo, las informaciones disponibles de recubrimientos para la protección contra la corrosión para aleación de titanio como la de Ti6Al4V son muy pocas. Una de estas pocas investigaciones fue la realizada por *Cunzhen Yua . et al* (2007) donde sintetizó recubrimientos de SiO₂ amorfas para la protección contra la corrosión a altas temperaturas entre 700 y 800°C de la aleación de Ti6Al4V, la solución precursora se sintetizó con un pH = 0.5 mediante la técnica dip-coating con una velocidad de extracción de entre 30 y 60 cm/min y posteriormente para la densificación se realizó un tratamiento térmico de 450°C durante 15 min, con resultados satisfactorios sobre la resistencia a la oxidación reduciéndose significativamente, no se evidenció escamas de óxido ni desconchado como si se pudo apreciar sobre la aleación al desnudo. Las escamas formadas en las muestras de Ti6Al4V recubiertas de SiO₂ eran de varias capas. Debajo de la película de sílice, la formación de una capa de rutilo de óxido de titanio de espesor seguida de una capa de alúmina fina ocurrió. Los recubrimientos se sometieron a oxidación cíclica, se realizaron a 700 ° C y 800 ° C. Las muestras se mantuvieron en el horno a 700 ° C o 800 ° C durante 60 min y después se sacan enfriar durante 15 min en aire. Este proceso se define como un ciclo, y el ciclo se llevó a cabo para un máximo de 100 ciclos [14].

1.5 Óxido de Zirconio (ZrO_2)

El dióxido de zirconio (ZrO_2), también conocido como zirconia, es un óxido cristalino blanco de zirconio. En su forma más natural, con una estructura cristalina monoclinica. Una zirconia dopada estabilizada de estructura cúbica, denominado zirconia cúbica, se encuentra raramente en la naturaleza como minerales de tazheranite (Zr, Ti, Ca) O_2 , pero se sintetiza en varios colores para su uso como una gema. La zirconia cúbica (o circonita), es el diamante de imitación más conocido.[92][93]–[95]

Se conocen dos óxidos de zirconia ZrO , ZrO_2 pero sólo el dióxido de zirconia (ZrO_2), se encuentra como mineral natural conocido como baddeleyita (también se le conoce como zircita y brazilita). Este mineral contiene generalmente contaminantes tales como óxido de hafnio, sílice, óxidos de hierro y titanio. La baddeleyita (ZrO_2 monoclinica impura) originalmente fue extraída de los estados de Minas de Geras y Sao Paulo, en Brasil. Sin embargo, la fuente más común de obtención de la zirconia es el mineral zircón, compuesto de silicato de zirconio ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ o ZrSiO_4) que existe en toda clase de rocas y del cual se encuentra gran cantidad en arenas de mar de playas ubicadas en Brasil, Florida, India, Sri Lanka, Australia y Africa Occidental. Por descomposición térmica y diversos tratamientos empleando productos químicos se obtiene la ZrO_2 a partir del zircón [92][93]–[95].

En estado natural la zirconia presenta una estructura monoclinica, desde temperatura ambiente hasta 1170°C conocida como zirconia no estabilizada. A esta temperatura ocurre una transformación espontánea a tetragonal. Por encima de 2370°C el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta su punto de fusión: 2680°C . Por otra parte, a altas presiones y muy bajas temperaturas se reportó la presencia de una estructura ortorrómbica, aunque debido a estas condiciones extremas es difícil de formar y en consecuencia es poca conocida [92][93]–[95].

Polimorfos de la zirconia:

ZrO_2 monoclinica: es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170°C . En esta estructura cada ión Zr^{+4} se encuentra rodeado por 7 iones de oxígeno, de tal forma que

está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (figura 1-19 a).

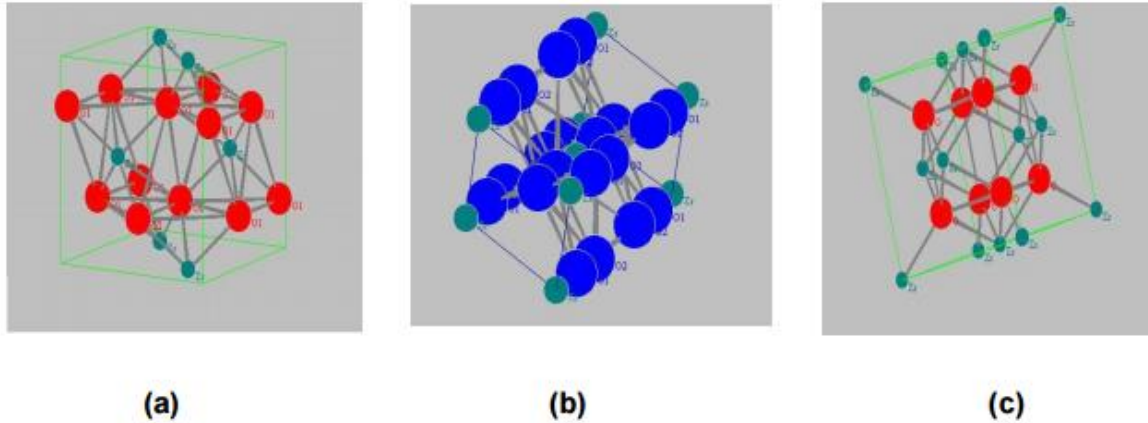
ZrO₂ tetragonal: es una fase estable a temperaturas aproximadas entre 1170 °C y 2370 °C. Posee una estructura donde cada ión Zr⁺⁴ está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita (CaF₂) (figura 1-19 b).

ZrO₂ cúbica: es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2370 °C hasta la temperatura de fusión que es cercana a los 2680°C. En esta estructura cada ión de Zr⁺⁴ está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr⁺⁴, de manera semejante a una estructura fluorita con los iones de Zr⁺⁴ formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple (figura 1-19 c).

En la tabla 1-1 se informa acerca de las dimensiones de celda (parámetros de red) y la densidad de dichos polimorfos esquematizados en la figura 1-19

Tabla 1-1 Estructuras cristalinas de la zirconia [92]

Estructura cristalina	Parámetros de red	Densidad
Monoclínica	a= 5.156 Å b= 5.191 Å c= 5.304 Å	5.83 g/cm ³
Tetragonal	a= 5.904 Å b= 5.177 Å	6.10 g/cm ³
cúbica	a= 5.124 Å	6.09 g/cm ³

Figura 1-19 Polimorfos de la ZrO_2 . **a)** monoclinico **b)** tetragonal **c)** cúbico [92]

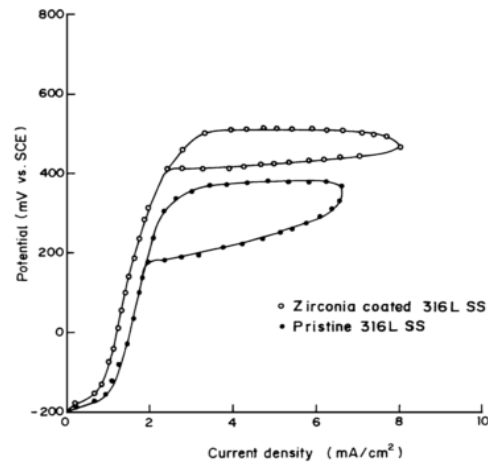
El óxido de zirconio (ZrO_2) tiene un alto coeficiente de expansión lo cual puede reducir la formación de grietas durante el proceso de curado a alta temperatura. El óxido de zirconio también ofrece una buena estabilidad química y alta dureza haciendo de él un material para la protección corrosiva [27]. La aplicación principal, dadas sus características, es en el campo de las cerámicas. El ZrO_2 es uno de los materiales cerámicos más estudiados y se emplea generalmente dopado con otros óxidos (aditivos mencionados anteriormente) con los que se consigue estabilizar su estructura y mejorar sus propiedades mecánicas y de conductividad, además de hacerlo más resistente a la corrosión. Dependiendo de la cantidad de aditivos utilizados, la historia térmica y el tamaño de grano del ZrO_2 podemos obtener una amplia gama de materiales cerámicos a partir de la circonita pura. Podemos clasificar los materiales cerámicos con base de circonita en tres tipos, en función de la distribución de la fase tetragonal.

1.5.1 Películas de óxido de zirconio depositadas mediante sol-gel

Balamurugan, A. et al. (2003) sintetizó películas de óxido de zirconio mediante el método sol gel para depositarlos en implantes médicos y evaluar el comportamiento de las películas en el sistema de implantes biomédicos de acero inoxidable 316L. Usando como precursor de la solución isopropóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, la cual se depositó mediante la técnica dip-coating y se evaluó su comportamiento de resistencia a la corrosión mediante

pruebas de polarización potenciodinámica cíclica anódica en una solución de fluido corporal simulado como electrolito denominado Riger's el cual se ajustó el pH = 7.40 y manteniendo la temperatura a 37°C obteniendo una disminución en la velocidad de corriente de corrosión indicando la actividad protectora de la película. Figura 1-20 [96].

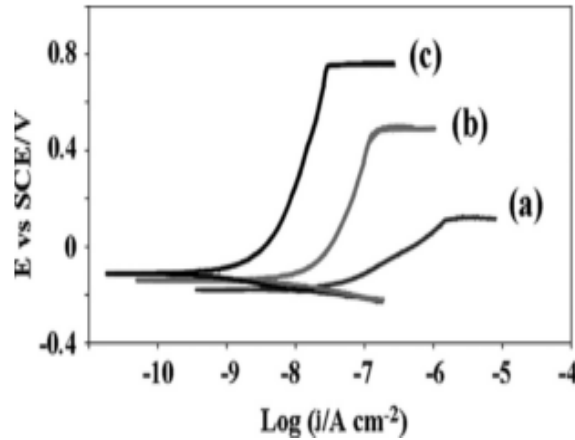
Figura 1-20: Curvas de polarización cíclica para SS 316L con acabado prístino y recubierto de zirconio.[96]



Estudios más recientes *Norouzi M, et al. (2014)* evaluaron la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L con recubrimiento de ZrO_2 inorgánicos, híbridos de ZrO_2 -PMMA (polymethyl methacrylate), y películas híbridas combinadas. Los recubrimientos fueron depositados por una ruta-recubrimiento por centrifugación de partículas de sol-gel, utilizando carboximetil-celulosa como un dispersante de nanopartículas a 3000rpm, se realizó una sinterización a 900°C y 150° por 1 hora respectivamente. Las evaluaciones electroquímicas se llevaron a cabo en un fluido corporal simulado, a través de experimentos de polarización potenciodinámica con una velocidad de barrido de 1mV/s y espectroscopia de impedancia potenciodinámica. Según los resultados, el recubrimiento híbrido presenta una mejor protección contra la corrosión en comparación con el revestimiento inorgánico, debido a una menor densidad de defectos estructurales. Sin embargo, se encontró que la mejor resistencia a la corrosión para un revestimiento combinado que consiste en una capa inferior inorgánico y una capa superior híbrido, debido a un compromiso deseable de una buena adhesión y baja densidad de defectos.

Obteniendo mejora en la resistencia a la corrosión con un espesor de capa de 60 nm [97]. Ver figura 1-21.

Figura 1-21: (a) Curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato no recubierto (b) revestidas con monocapa inorgánicas (c) revestimientos híbridos. [97]



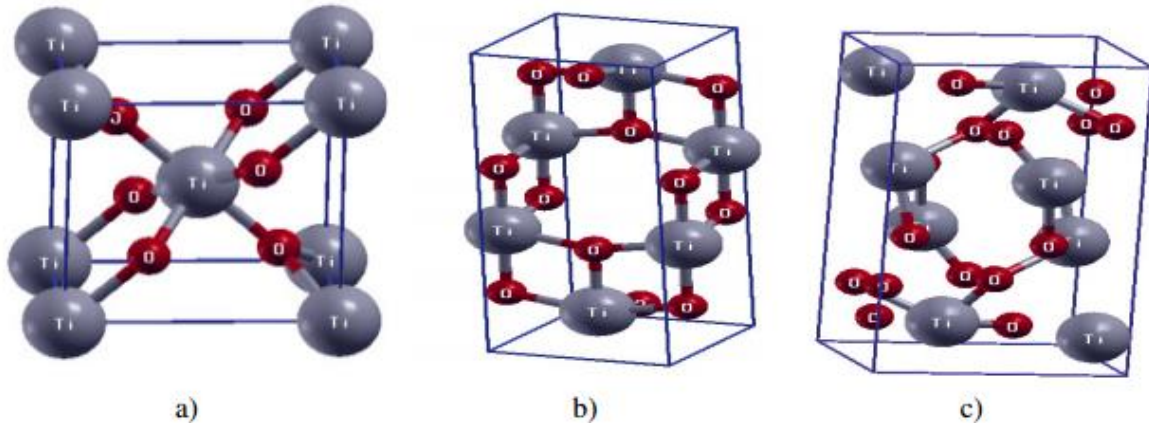
Otros autores han reportado que las películas delgadas de ZrO_2 , han mostrado buena resistencia a la corrosión cuando son atacadas con H_2SO_4 a diferentes temperaturas. Las películas de gel se sinterizan a temperaturas que alcanzan los 900°C , obteniéndose espesores entre 35 y 55 nm, que exhiben una relación lineal con respecto a la concentración de ZrO_2 en la solución inicial. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, una delgada capa de CrO_2 crece en la interfase metal-recubrimiento, lo cual promueve el fisuramiento y la delaminación de la película aplicada. Con el fin de mejorar las propiedades de los recubrimientos de zirconio, se mezclan el alcóxido de zirconio y de cerio en la solución precursora, lo cual mejora las propiedades finales del recubrimiento, dado que el coeficiente de expansión térmico y el módulo elástico de este tipo de recubrimiento es similar al del acero inoxidable. Otra forma de mejorar el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de ZrO_2 es la obtención de híbridos orgánicos-inorgánicos por medio de la adición de PMMA diluido en acetona. Para la deposición de estos recubrimientos se utilizan temperaturas de sinterización de 200°C , con lo cual se obtienen recubrimientos que mejoran en gran medida la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables.[98][98]

1.6 TiO₂ (Óxido de Titanio)

El dióxido de Titanio, TiO₂, es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita, es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, es usado en aplicaciones en la purificación del medio ambiente. El dióxido de Titanio, TiO₂, es constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovskitas (BaTiO₃) y se forma sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de (TiO₆) donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones). En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado. En este trabajo se presenta una comparación de propiedades estructurales y electrónicas de las distintas del dióxido de Titanio, TiO₂, se calcula el parámetro de red óptimo, para parámetros diferentes a este, la energía del cristal es mayor, módulo de volumen, energía total, estructura de bandas y densidad de estados, se encuentra que la fase rutilo del dióxido de titanio, TiO₂, es la fase energéticamente más estable, que existe la posibilidad de una transición de fase de la fase rutilo a la fase anatasa bajo presión, se predicen comportamientos semiconductores para las fases rutilo y anatasa.[99]

Los óxidos de titanio tienen una excelente estabilidad química, alta resistencia, baja conductividad de electrones porque es considerado un gran material anticorrosión. Sin embargo, en la literatura se reportan un número muy moderado de recubrimientos depositados sobre sustratos de aceros [27]. Las celdas primitivas y sus posiciones simuladas se muestran en la figura 1-22.

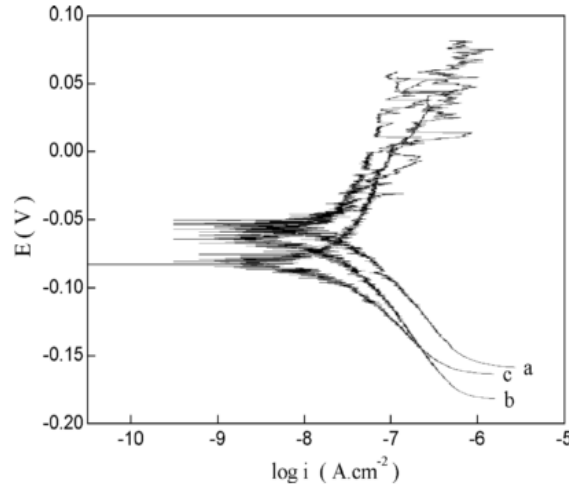
Figura 1-22: Celdas primitivas de **(a)** rutilo, **(b)** anatasa y **(c)** brookita (celdas tetragonales simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico) [99]



1.6.1 Películas de óxido de titanio depositadas mediante sol-gel.

Shen G, Chen C, Lin C, (2005) sintetizaron nanopartículas TiO₂ mediante la técnica sol-gel depositadas por el método dip-coating con una velocidad de extracción de 0.05mm/seg y posteriormente se les realizó un tratamiento térmico de 150°C por 30min y 450°C por 30 min, su síntesis se realizó con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L usando como precursor tetra-n-butyl titanate (TBT), los recubrimientos de TiO₂ puros en condiciones de oscuridad sufren problemas de recombinación de carga, sin embargo Shen G, encontró que los recubrimientos de nanopartículas exhiben una excelente resistencia a la corrosión en concentraciones de 0,5mol/l NaCl en la oscuridad, la influencia del pH (4.6) y el espesor, resultó que para 460nm presenta una mejor resistencia a la corrosión debido a la uniformidad de la película, disminuyendo hasta en 3 órdenes de magnitud la velocidad de corriente de corrosión y bajo iluminación UV los electrones resultan en un cambio de potencial del sustrato a la región de inmunidad brindando protección en ambientes ricos en cloruros. En la figura 1-23 muestra la influencia del pH en la protección contra la corrosión de los revestimientos de 375 nm de espesor. Las pendientes anódicas casi no tienen cambio y sólo el E_{corr} muestra un pequeño cambio catódico con el pH disminuyendo [100].

Figura 1-23: Curvas polarización potenciodinámica para E-2 en $0,5\text{molL}^{-1}$ NaCl con diferentes valores de pH. [100]



Leyva P, et al (2015) el trabajo investigativo consistió en obtener mediante el proceso sol-gel nanopartículas de óxidos de titanio en fase anatasa mediante una solución acida con la adición de ácido acético y observar la evolución de esta fase de los óxidos de titanio con la adición del ácido acético. El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelaron que polvos de TiO estaban presentes en la fase amorfa y que estos nanocristales inducen a la formación de anatasa después del recocido a más altas temperaturas. Recordando que las partículas de anatasa tienen importantes aplicaciones en los campos fotocatalíticos y células solares [101][102].

Recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenidos a partir de alcóxidos de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, disueltos en etanol y catalizados con ácido acético, depositadas por inmersión-extracción a una velocidad de $10\text{cm}/\text{min}$. La película se sinteriza a 800°C en tiempos de 2 a 10 horas. Estos recubrimientos se evalúan en atmósfera oxidante y en ácido sulfúrico, después de varios tratamientos térmicos. Los resultados muestran que los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, con espesores entre $0,4$ y $0,9\mu\text{m}$ disminuyen la corrosión. La formación de Cr_2O_3 cúbico y hexagonal sobre los sustratos desnudos, tratados térmicamente es responsable de la degradación del recubrimiento. [103][104]

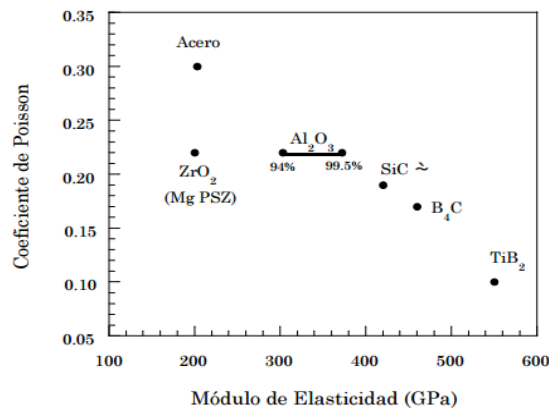
1.7 Materiales Cerámicos

Etimológicamente, los cerámicos es un término que vienen del griego *keramos*, el cual su significado puede entenderse como hacer alfarería. Las cerámicas tradicionales son aquellos materiales utilizados a la construcción en general (arcilla, cemento, gres etc.) y a aplicaciones y usos en el hogar como tejas, porcelanas etc.

Mientras tanto los cerámicos avanzados generalmente están compuestos por al menos dos elementos que unidos forman óxidos, carburos, nitruros o boruros, mediante enlaces iónicos o covalentes según el caso del cerámico. Es así que, debido a las uniones iónicas y covalentes, los cerámicos tienen puntos de fusión respectivamente altos, grandes módulos elásticos, gran dureza y poca resistencia mecánica, escasa conductividad eléctrica y térmica, pero son muy frágiles. Por consiguiente, la mayor parte de los usos en ingeniería son: como materiales para altas temperaturas, como revestimientos en los motores de turbina de gas para uso aéreo y terrestre. Se emplean como abrasivos y en aplicaciones que requieren resistencia al desgaste en virtud de su dureza. Así mismo, se utilizan para contener productos químicos (ácidos y bases) debido a sus propiedades de resistencia a la corrosión. Frecuentemente, los cerámicos, se obtienen de polvos por compactación y sinterización a una temperatura elevada.

Figura 1-24: Módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson para algunas cerámicas.

[105]



En los materiales cerámicos el módulo de elasticidad no depende significativamente de la velocidad de deformación. La relación entre la deformación transversal y longitudinal, dada por el coeficiente de Poisson es baja, sobre todo en los carburos y menor aún en los boruros. En la figura 1-24 se muestran los valores del coeficiente de Poisson y el módulo de elasticidad para algunas cerámicas. [105][106].

1.8 Recubrimientos protectores.

La aplicación de recubrimientos favorece la vida útil del uso de materiales por encima de sus capacidades, conservando las propiedades básicas de los mismos.

Los recubrimientos pueden actuar como barreras térmicas, modificar las propiedades del material base, por ejemplo, disminuyendo el contacto (fricción) entre dos superficies, servir como reparadores de superficies o de piezas que hayan sufrido desgaste, etc. Es así, que una de las aplicaciones más importantes se relaciona con su capacidad de actuar como barreras anticorrosivas, reduciendo el nivel de exposición de la superficie con el medio ambiente e incrementando la capacidad de uso del material mediante el aporte de nuevas propiedades a la superficie.[106].

Existen diferentes tipos de recubrimientos, que pueden clasificarse según su naturaleza en:

- Recubrimientos poliméricos
- Recubrimientos metálicos
- Recubrimientos cerámicos y vítreos.

Cada uno de ellos presenta una característica y propiedades diferente, aunque tienen un común denominador y es su posibilidad de usar las mismas técnicas para confórmalos.

1.8.1 Recubrimientos cerámicos.

Los recubrimientos cerámicos tienen como función crear una barrera que impida el contacto físico o químico del metal con el medio ambiente al que está expuesto. Dichos

recubrimientos experimentan una combinación de propiedades como la resistencia mecánica del metal base con la resistencia a la corrosión de los materiales cerámicos. Los óxidos cerámicos presentan propiedades singulares, como elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, alta resistencia eléctrica y térmica, resistencia al rayado, etc, que los hacen idóneos para actuar como buenos recubrimientos, ofreciendo una excelente resistencia frente a los procesos de corrosión y oxidación.

La variedad de materiales cerámicos es amplia, y abarca desde óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}2\text{SiO}_2$) hasta no óxidos, como carburos (SiC , TiC , BC), nitruros (Si_3N_4 , BN , AlN), boruros (TiB_2 , YB_6) y combinaciones de los mismos. Los cerámicos se caracterizan por el marcado carácter covalente de sus enlaces. No obstante, los materiales no están constituidos exclusivamente por enlaces covalentes, iónicos o metálicos puros, sino por una combinación de ellos que depende de la electronegatividad, de la posibilidad de transferencia electrónica entre átomos, y de la diferencia de energía entre las capas electrónicas dentro de un mismo átomo [105], [107].

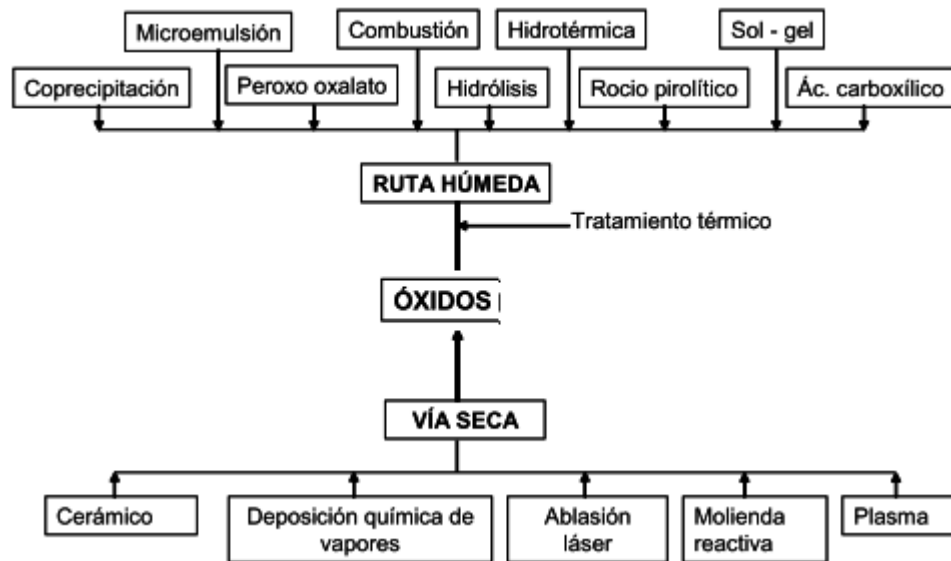
Es así que las propiedades básicas que determinan el comportamiento del recubrimiento son la diferencia entre: los coeficientes de expansión del sustrato y el recubrimiento, el tipo de unión mecánica y/o química y la tensión superficial entre ambos. Si la capa y el sustrato tienen coeficientes de expansión térmica muy diferentes la posibilidad de obtener una buena unión será difícil a la hora de preparar capas gruesas. Por otro lado, si el coeficiente de expansión del metal es menor que el del recubrimiento, éste se hallará sometido a tracción, y tenderá a agrietarse durante el secado y la sinterización. La posibilidad de obtener un recubrimiento bueno será mayor cuanto más parecidos sean los coeficientes de expansión.

Los recubrimientos cerámicos pueden depositarse en seco o a partir de suspensiones, por lo que se puede hablar de procesos vía seca o húmeda. En los procesos por vía húmeda las materias primas se dispersan para formar una suspensión y después se aplican, mientras que en los procesos en seco los polvos se aplican directamente, aunque sus características superficiales deben ajustarse antes de la aplicación. Dentro de los recubrimientos cerámicos y vítreos son de gran interés los recubrimientos cerámicos, tanto los oxídicos como los no oxídicos, y en particular, los denominados recubrimientos duros.

De cara a la obtención de recubrimientos cerámicos ha cobrado una gran importancia el estudio de las rutas de síntesis, destacando por su gran impacto tecnológico, los procesos sol-gel.[107] En el siguiente diagrama de la figura 1-25 se exponen las diferentes rutas de obtención de óxidos.

Figura 1-25: Métodos tradicionales y avanzados para la síntesis de óxidos metálicos.

[108]



1.8.2 Recubrimientos fabricados mediante la técnica sol-gel.

El desarrollo de la ciencia y la tecnología de los procesos sol-gel ha permitido la obtención de materiales cerámicos y vítreos a partir de suspensiones coloidales o bien mediante la hidrólisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos a baja temperatura [107].

El proceso sol-gel es un método de síntesis química utilizado inicialmente para la preparación de materiales inorgánicos tales como cristales y cerámicas. Este proceso data desde 1842 cuando el francés J.J. Ebelmen informó de la síntesis de óxido de uranio por calentamiento del hidróxido, pero el proceso de envejecimiento y calentamiento dura casi un año para evitar el agrietamiento que hizo difícil la aplicación y no captó muchos ojos ese tiempo. No fue hasta 1950, cuando R. Roy y su colega cambiaron el proceso sol-gel

tradicional en la síntesis de nuevos óxidos cerámicos, haciendo que los polvos de silicato sol-gel fueran muy populares en el mercado [27].

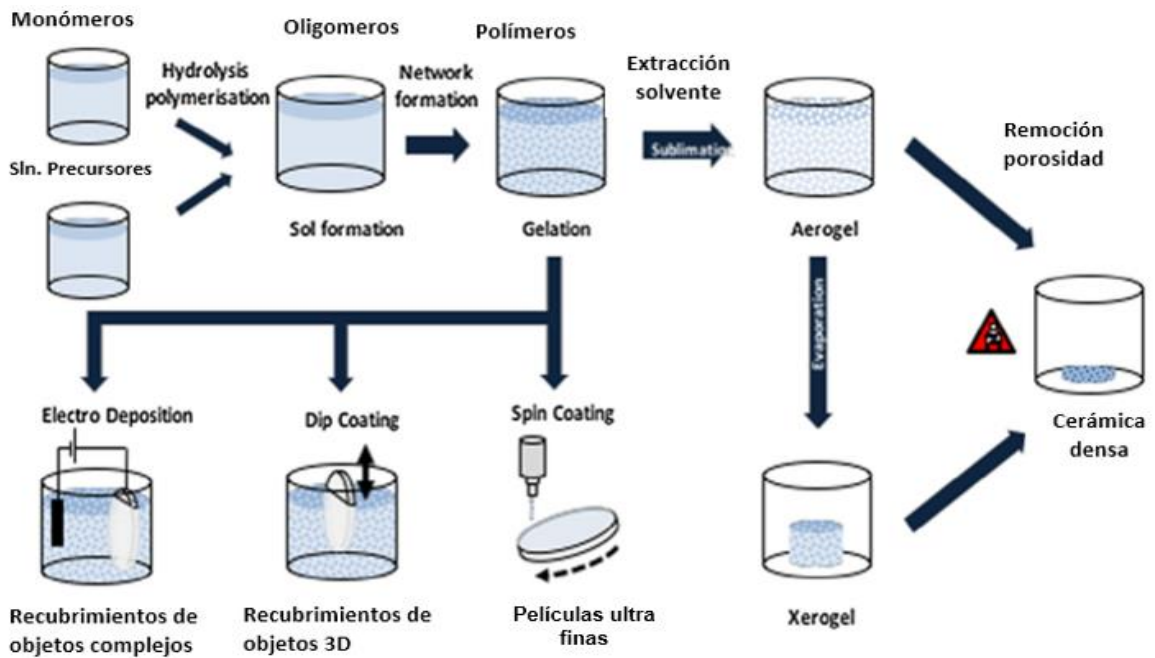
A mediados de la década de 1980, muchos científicos y químicos representados por H. Schmidt y G.L. Wilkes comenzaron a síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (OIHMs) por el proceso de sol-gel y publicó una serie de artículos de investigación pionera. Desde entonces, la tecnología sol-gel ha atraído una gran atención, especialmente en los campos de la cerámica, química de polímeros, química orgánica e inorgánica, la física y desempeñado un papel indispensable en la preparación de OIHMs.

Una de las innovaciones importantes que ofrece el proceso sol – gel es la de poder preparar, a temperatura ambiente, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad y que no se pueden obtener por los métodos tradicionales. Además, como se parte de compuestos químicos de alta pureza, que se mezclan en soluciones acuoso – alcohólicas a temperatura ambiente, se obtienen materiales con pocas impurezas y más homogéneos que aquellos que se obtienen a partir de los procesamientos convencionales a altas temperaturas.

La síntesis de recubrimientos sol-gel es un procedimiento económico con uso de equipos relativamente sencillos, materiales con baja toxicidad y con posibilidad de aplicación en piezas con formas compleja. Además, permite depositar recubrimientos con distintas composiciones y propiedades, admitiendo la inclusión de diferentes aditivos que mejoran la interacción de la película con el entorno en función de la aplicación deseada. [109][110][111]

Existen varias formas de preparación de materiales vía sol – gel; las más comunes se muestran en el esquema de la figura 1-26.

Figura 1-26: Esquema de la ruta de síntesis del proceso sol-gel. [112]



Inicialmente una solución coloidal que fue sometida a un proceso de hidrolisis y condensación puede ser depositada sobre el sustrato o el sustrato sobre la solución para dar lugar al depósito de material e iniciar el proceso de conformación de la película, que posteriormente culmina con un tratamiento térmico que garantice la eliminación de los solventes y el sinterizado de la película sobre el material con el fin de aumentar la adherencia.

Seguido se puede obtener mediante evaporación polvos cerámicos que son precipitados del sol y esto se hace generalmente cambiando el pH. Los polvos resultantes se secan y posteriormente se usan técnicas tradicionales del procesamiento de materiales cerámicos para conformar las piezas. Cuando se realiza mediante evaporación se obtienen los llamados xerogeles, mientras que cuando se realiza por extracción de solvente se denomina aerogeles, que finalmente se puede obtener mediante la ruta de hilado fibras cerámicas.

Como ya se mencionó, el proceso sol-gel es una técnica muy versátil, de gran interés para la síntesis de materiales. Sin embargo, esta técnica, como muchas otras, presenta ventajas y desventajas tal como se indica a continuación.

Ventajas:

- Utiliza temperaturas relativamente bajas.
- Materiales con baja toxicidad y con posibilidad de aplicación en piezas con formas complejas
- Puede crear polvos muy finos, películas o recubrimientos
- Produce composiciones no posibles por fusión de estado sólido
- Homogeneidad en los materiales obtenidos.
- Control sobre el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos.
- Posibilidad de realizar mezclas de varios óxidos a nivel atómico, favoreciendo la uniformidad de los aditivos, o dopantes en el sistema.

Desventajas:

- El costo de las materias primas (los productos químicos) puede ser alto. Como ejemplo, el polvo de MgO con una pureza de 98% está disponible en pequeñas cantidades por \$ 30 / kg. El etóxido de magnesio, una fuente química para la fabricación de MgO, cuesta alrededor de \$ 200 / kg.
- A menudo hay un gran volumen de encogimiento y craqueo durante el secado, formación de poros.
- Periodos largos para la formación de productos [27][28][109][113].

1.8.3 Método sol-gel frente a la corrosión.

Los recubrimientos sol-gel se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos. La versatilidad que ofrece la ruta sol-gel para la obtención de recubrimientos con propiedades y composiciones específicas hace que su ámbito de aplicación sea cada vez mayor. Los recubrimientos obtenidos vía sol-gel pueden clasificarse según su naturaleza química en dos grupos principales, recubrimientos inorgánicos y recubrimientos

híbridos orgánico-inorgánicos. En el primer caso, la estructura es puramente inorgánica, y en el segundo caso hay un componente orgánico y un componente inorgánico. Ambos componentes pueden estar unidos químicamente y estar distribuidos a escala nanométrica o estar unidos por enlaces débiles formando un material compuesto con una fase inorgánica y otra orgánica, al menos una en escala nanométrica [114].

1.9 Método sol-gel

La extensa investigación y desarrollo en el último decenio ha dado lugar a una mayor conciencia de la importancia de la síntesis química, particularmente utilizando precursores orgánicos, en el procesamiento y fabricación de cerámicas. El proceso sol-gel es un método que se utiliza comercialmente en muchas aplicaciones, tales como la formación de revestimientos sobre vidrio de ventana. También se usa, como se ha descrito anteriormente, para formar polvos y fibras. El proceso nos da un excelente control de la pureza y composición del producto por la sencilla razón de que empezamos con materiales puros. Nos permite depositar películas y revestimientos en una gama de diferentes superficies, permitiendo una flexibilidad que no está presente en muchos métodos en fase vapor [28][115][116].

El proceso sol-gel consiste en dos pasos, primero la formación de un sol, y luego la transformación de este en un gel. En síntesis cerámica, las dos diferentes rutas del sol-gel han sido identificadas y dependen de la estructura del gel. Con el ánimo de una mayor información, es importante comprender la terminología básica del proceso para entender la información relacionada con el tema [28][117].

Gel particulado: Da referencia a una red tridimensional de partículas coloidales.

Gel polimérico: El conjunto de cadenas poliméricas.

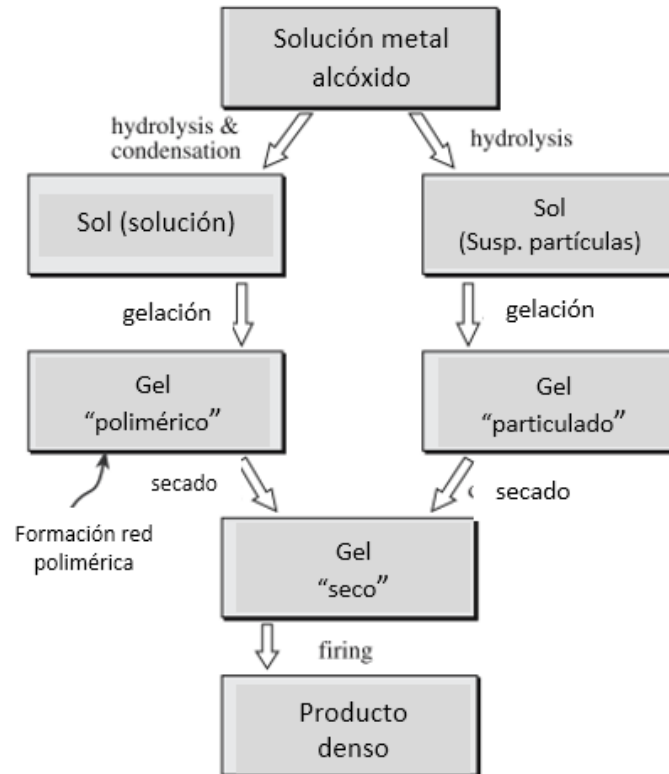
Sol: suspensión estable de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un sol deben estar actuando sobre las partículas fuerzas que contrarresten la fuerza de gravedad. El término coloidal originalmente se refiere a partículas sólidas que no pasan a través de una membrana de diálisis, partículas que tengan un tamaño comprendido entre 2nm y 100nm

aproximadamente. Para la conformación de los soles se utiliza comúnmente el agua o una mezcla de ella con un alcohol, por ejemplo [27], [28].

Gel: es una malla tridimensional porosa interconectada la cual se puede expandir y cuyo tamaño está limitado por el medio que lo contiene. Si el gel está formado de partículas coloidales se dice que es un gel coloidal, y si, por el contrario, está formado por unidades químicas sub-coloidales el gel se denomina polimérico. La naturaleza de los geles depende de la coexistencia de una malla sólida y un medio líquido; si el líquido está compuesto principalmente por agua, al gel se le denomina acuagel. De igual manera, si el medio es alcohol se le denomina alcolgel; si el agua ha sido eliminada completamente del sistema se denomina xerogel o aerogel dependiendo del método de secado utilizado. [27], [28]

El proceso que allí tiende a ocurrir depende de la forma del sol, sea una solución o una suspensión de partículas finas. En la figura 1-27 se muestra un diagrama de flujo que indica cada uno de los procesos

Figura 1-27: Diagrama de flujo que compara el procesamiento sol-gel usando una solución y una suspensión de partículas finas [28].



Gelación: durante el proceso de gelación el gel se tiende o solidificar, o aumenta su reología, debido a la formación de redes tridimensionales de "grandes" cadenas (polimerización inorgánica). Cuando el sistema cambia bruscamente de viscosidad, de líquido a una fase sólida, se dice que este ha gelado. El punto de gelación, constituyen uno de los "fenómenos críticos" durante proceso.

Precipitado gelatinoso: es un estado intermedio entre el estado gel y la formación de precipitados durante el proceso. Cabe aclarar que la definición puede ser confusa y se debe a que el precipitado es el resultado de la formación de agregados o partículas densas que no han sido posible diluirse totalmente en el sistema.

Sol-gel: Se define como una ruta coloidal utilizada para sintetizar cerámicos con una fase intermedia incluyendo un estado sol y/o gel de partículas coloidales en un medio líquido para formar una red tridimensional.[106]

Es convención usar el término "sol-gel" en lugar de "sol / gel", aunque este último podría ser más correcto; "Sol" y "gel" son dos conceptos independientes.

En el proceso sol-gel pueden distinguirse dos vías diferentes.

- a. Síntesis a partir de soluciones coloidales. La síntesis se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos, en un medio líquido. La desestabilización del sol por medio de la adición de electrolitos provoca la gelificación. El gel se seca y se sinteriza, normalmente, a temperaturas próximas a los 1000°C , formando el vidrio.
- b. Síntesis a partir de alcóxidos. Éste es el método más utilizado y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material cerámico o vítreo por esta ruta se resumen en:
 - Formación del sol a través de reacciones de hidrólisis y condensación.
 - Transición sol-gel.
 - Secado del gel.
 - Conversión del gel seco al producto final mediante sinterización.

Los recubrimientos sol-gel dependen del tipo de precursor que se utiliza: inorgánico u orgánico. Normalmente, se utilizan precursores de películas inorgánicas del tipo metal alcóxidos, $\text{M}(\text{OR})_n$, donde M es usualmente un metal como Si, Zr, Ti, Al, Fe ó B, Bi; y R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo etc). Dentro de los grupos de los alcóxidos, los alcoxisilanos tipo tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS son los precursores metal-orgánicos más utilizados para la elaboración de recubrimientos inorgánicos vía sol-gel debido a su reactividad moderada que permite el proceso de síntesis. Los recubrimientos inorgánicos requieren por lo general altas temperaturas, superiores a 300°C , para lograr un grado de densificación adecuado. Entre los alcóxidos metálicos, es posible destacar recubrimientos de SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ que han sido ampliamente utilizados en la protección frente a la corrosión de sustratos metálicos como los aceros [90], [118], [119].

La principal ventaja de los recubrimientos preparados a partir de precursores inorgánicos es el excelente grado de adhesión con el sustrato metálico. Sin embargo, estos presentan una elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento durante el secado y el tratamiento térmico que impide obtener recubrimientos con espesores mayores de 1 μm [120].

Este problema puede ser solventado por el uso de precursores de películas orgánicas que suelen ser de la forma $R'M(OR)_{n-1}$, donde uno de los grupos alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico (R') del tipo vinilo, epoxi, amino, metacrilato, etc. Estos grupos funcionales reaccionan fácilmente con sí mismos y otros grupos funcionales permitiendo aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [121]. Se obtienen así películas más flexibles y con menos tendencia al agrietamiento. Así mismo, se reducen la temperatura y el tiempo de curado, y se modifica la morfología y porosidad de la película y su carácter hidrofóbico. [90], [118], [119],[32]

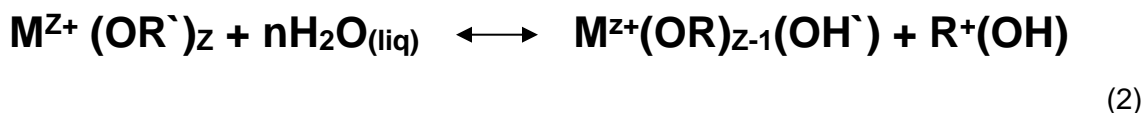
Durante el proceso sol–gel se dan varias reacciones las cuales ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel.

1.9.1 Hidrolisis

La primera reacción que se da, durante el transcurso del proceso es la de hidrólisis, la cual se lleva a cabo por la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse en agua los cationes metálicos, compuestos metal – orgánicos, éstos son solvatados de la siguiente forma.

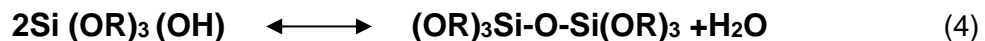
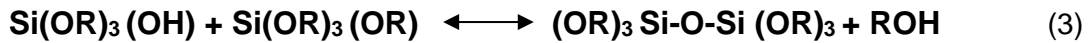


Este proceso se describe como la reacción que tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo, como se observa en la ecuación (2)



donde M es un metal (Si, Al, In, Ti, Zr, Sn, Pb, Cr, Ta, Bi, etc.) y R un grupo alquilo.

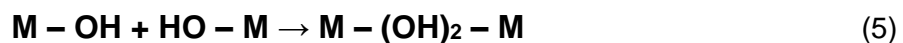
Una vez a iniciado el proceso de la reacción de hidrolisis, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante la reacción de condensación, produciéndose cadenas M-O-M, que liberan una molécula de agua o alcohol. Un ejemplo de ello es la hidrólisis de los alcóxidos de silicio que pueden producirse dos posibles reacciones. Ecuación (3 y 4)



Estas reacciones son de gran importancia ya que por medio de estas es posible obtener películas más o menos densas. Es más, una completa condensación llega a producir óxidos compactos. Estas reacciones van a depender en gran medida de diferentes factores, pero uno de ellos y el más importante es el pH. A pH ácidos se favorece la reacción de hidrolisis llevando a cinéticas controlados y lentas, sin embargo, a pH básicos se favorece la reacción de condensación generando cinéticas de gelificación más rápidas y violentas. [106] [109][112] [122][123].

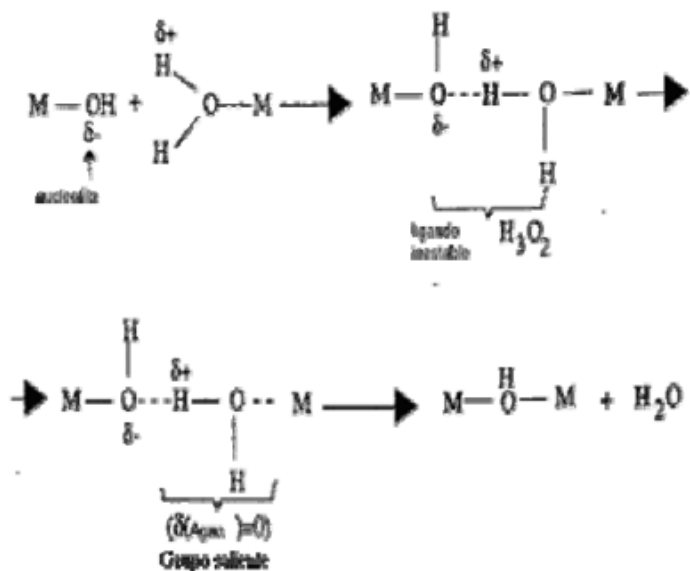
1.9.2 Condensación

Tan pronto se forman los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, durante etapa de hidrólisis, éstos reaccionan rápidamente con otros grupos, produciendo oligómeros ramificados y polímeros. A este proceso se le conoce como condensación. Dependiendo de las condiciones experimentales, la policondensación se produce mediante dos mecanismos competitivos denominados olación y oxolación es necesario que inicialmente se dé la reacción de olación. La olación es una reacción que se produce entre grupos hidróxilo formándose puentes hidroxilo según la reacción (5):

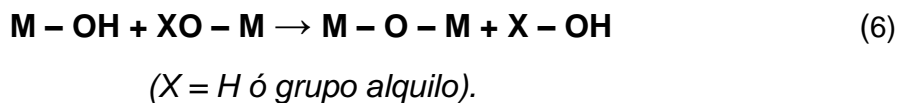


La olación es una reacción de adición nucleófila que tiene lugar cuando el número de coordinación del átomo metálico no está completa ($N - Z > 0$). El grupo nucleófilo (-OH) entra en la esfera de coordinación del metal. En esta reacción no es necesaria la transferencia protónica ni la expulsión de un grupo saliente, por lo tanto, la cinética de olación es más rápida que la de oxolación. La figura 1-28 muestra el proceso de una reacción de olación.

Figura 1-28: Reacciones de olación. [123]



La reacción de oxolación se da entre dos grupos hidroxilo o entre un grupo hidroxilo y el alcóxido, formándose puentes de oxígeno entre los átomos metálicos según la reacción (6):



Estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente, y por ello, es difícil estudiar los procesos separadamente e independizar las reacciones de hidrólisis y condensación. Una vez iniciada la hidrólisis pueden producirse dos posibles reacciones, la condensación de alcohol o la condensación de agua (o sus reacciones inversas, la alcoholólisis y la hidrólisis),

ambas afectadas por la relación agua/ alcóxidos. Hay muchos factores que pueden afectar los procesos anteriormente mencionados, estos pueden ser el pH, la concentración del solvente, el agua, la temperatura, la presión, entre otros [106] [109][112][122][123].

1.9.3 Gelificación.

Mediante la polimerización por reacciones de condensación de los reactivos previamente hidrolizados se puede conseguir la gelificación del sol de partida. El proceso de gelificación se inicia cuando los enlaces entre las partículas del sol formados por reacciones de condensación, alcanzan un valor crítico, formándose una gran estructura tridimensional sólida.

La gelificación se manifiesta físicamente por un aumento drástico de la viscosidad de la disolución y un cambio en las propiedades viscoelásticas de la disolución con la aparición de módulo de elasticidad en el gel formado. Estos cambios suceden sin que ello conlleve la generación de transformaciones químicas ni de cambios endotérmicos o exotérmicos. El aumento de la viscosidad está directamente relacionado con la constitución de una macroestructura polimérica en el sol, que caracteriza la fase de gel. En el punto de gel la viscosidad aumenta exponencialmente, y continúa su aumento debido a que siguen agregándose por condensación partículas de sol a la macromolécula. El módulo de elasticidad surge justo en el momento de la gelificación como consecuencia de las sucesivas reacciones de condensación [124].

1.9.4 Envejecimiento

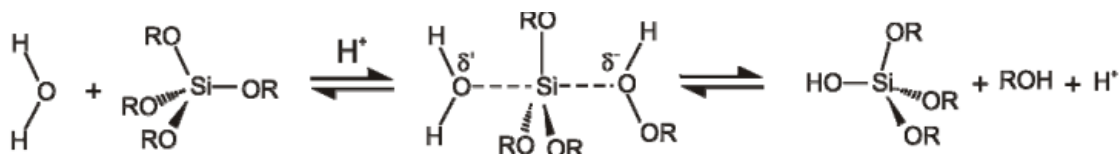
Tras la gelificación del sol de partida se siguen produciendo reacciones de entrecruzamiento, debido a reacciones de condensación entre los grupos hidroxilo situados en la superficie de los poros. Este aumento del entrecruzamiento puede prolongarse durante meses, dependiendo la velocidad de la reacción del pH, de la temperatura, y de la composición de partida del gel. Los nuevos enlaces, formados durante la etapa de envejecimiento, rigidizan y contraen la estructura tridimensional del gel, donde antes sólo existían interacciones débiles entre grupos hidroxilo y grupos alcóxido. Esta

contracción volumétrica del gel supone la expulsión de líquido del interior de sus poros, proceso denominado sinéresis.

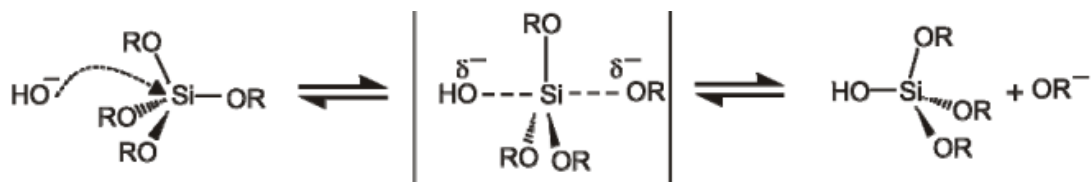
1.9.5 Efecto de los catalizadores

Para los alcóxidos de silicio, cuyas reacciones han sido las más estudiadas, la hidrólisis tiene lugar a través del ataque nucleófilo del oxígeno contenido en agua sobre el átomo de silicio en condiciones básicas, y por ataque electrófilo al grupo OR en medio ácido. La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores. Los más usados son los ácidos minerales (nitríco, clorhídrico, etc.) y el amoníaco, aunque también se pueden utilizar ácido acético, aminas, hidróxido potásico, medio fluoruro (ácido fluorhídrico o fluoruro de potasio), alcóxidos e incluso óxidos de titanio y vanadio. La naturaleza de las redes formadas en presencia de distintos catalizadores es diferente debido al cambio del mecanismo de la polimerización inorgánica (Ecuaciones 7 y 8). Las principales diferencias radican en las distintas velocidades de hidrólisis de los alcóxidos (formación de silanoles), y de condensación (formación de cadenas de silicatos), en el entrecruzamiento entre cadenas y la gelificación del sistema.[122]

Catálisis ácida. (7)

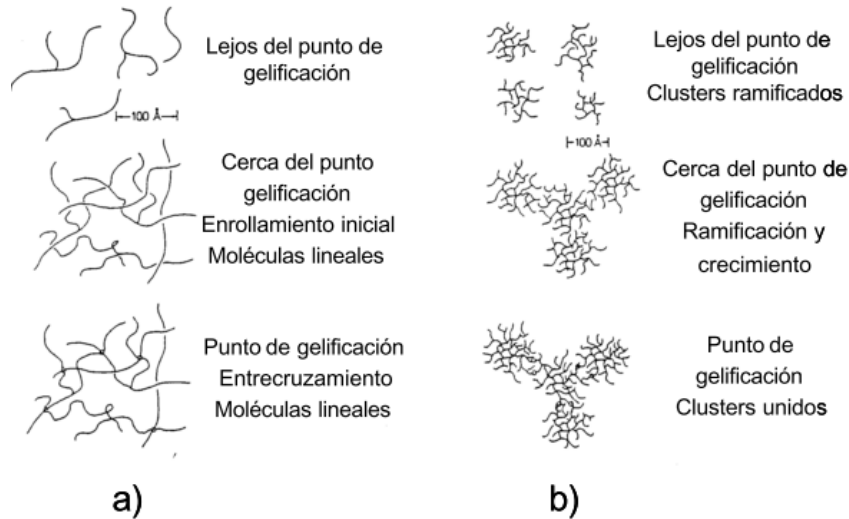


Catálisis básica. (8)



El resultado final de las reacciones catalizadas en medios básicos es una estructura más ramificada, con especies particuladas densas. En condiciones ácidas se forman especies menos entrecruzadas, como se esquematiza en la figura 1-29

Figura 1-29: Polimerización y gelificación de soluciones Sol-Gel según el tipo de catálisis. a) catálisis ácida. b) catálisis básica [122].



1.9.6 Transición sol-gel

Durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol hasta el punto de gelificación (tg), en que la viscosidad aumenta bruscamente. Esta transición implica el entrecruzamiento de las especies poliméricas y la unión progresiva de las unidades, que provocan el incremento de viscosidad.

Los factores que aceleran la gelificación son: la temperatura, el incremento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxidos}$, el aumento de la concentración de alcóxidos, y el incremento del pH. [107] Una velocidad de gelificación alta genera estructuras más abiertas y porosas, debido a que los aglomerados presentes en el sol se unen más rápidamente entre sí, sin posibilidad de reordenarse posteriormente. A continuación, durante la etapa de envejecimiento, la porosidad del gel disminuye [28] [122][125].

1.9.7 Secado y consolidación

En el transcurso de transformación de gel húmedo a gel seco, después de la gelificación, el gel consiste normalmente en un esqueleto débil de material amorfo que contiene una red interconectada de pequeños poros llenos de líquido en el cual se produce desorción física de agua y disolvente, produciendo así una contracción del material y endurecimiento de éste; generalmente durante esta etapa las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente. El líquido suele ser una mezcla de alcohol y agua, que debe ser eliminado con el fin de garantizar una mejor estructura con una menor tasa de porosidad y una mayor adherencia.

El proceso de secado es complicado, particularmente cuando queremos formar cerámica monolítica. Un problema es el craqueo, que es más probable con altas velocidades de secado y geles gruesos (> 1 cm). [28] [123]

Una vez se han conformado las películas y se han sometido a un proceso de secado se evidencia la presencia de poros los cuales pueden ser disminuidos mediante el tratamiento térmico. Durante este proceso, se puede producir carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales, es por ello la importancia de llevar un estricto control para evitar la formación de grietas y destrucción del material. En este caso el calentamiento es recomendable realizarse a velocidades controlados y lentas para que los solventes como el agua, así como materia orgánica pueda ser difundidos facialmente al exterior sin producir daños. Es así que el proceso de sinterización puede llegar o no afectar las propiedades y la calidad de las películas [106][107].

1.9.8 Técnicas de deposición de los recubrimientos

Las técnicas más usadas para la deposición de recubrimientos mediante la técnica sol-gel son el centrifugado (spin-coating), la pulverización y la inmersión (dip-coating). Estas técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser un proceso mecánico, con uso de equipos relativamente sencillos y económicos, la cual permite aplicar a sustratos con

formas y geometrías complejas de diferentes tamaños, además del uso de sustrato que no permiten tratamientos a altas temperaturas como es el caso de la mayoría de los metales.

1.9.9 Recubrimientos por inmersión (dip-coating)

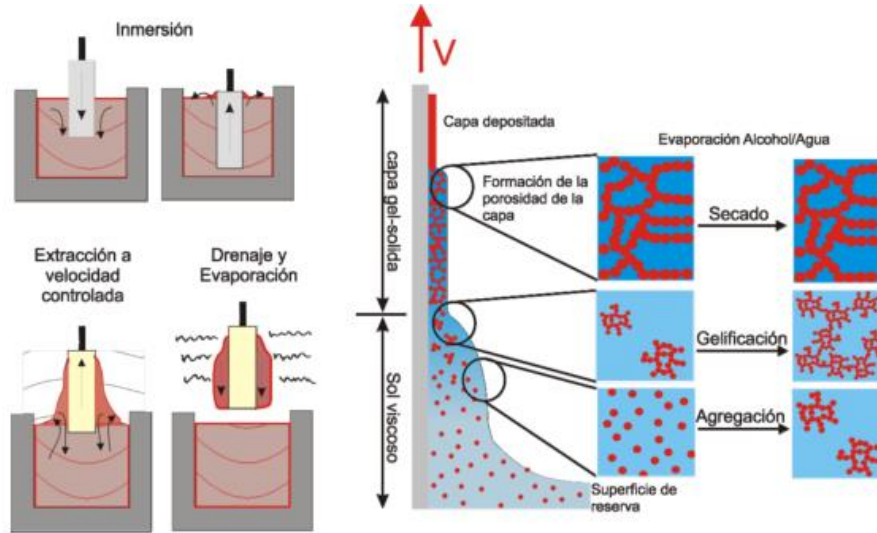
El proceso de inmersión (dip-coating) consiste en la inmersión del sustrato a recubrir en el sol, y su posterior extracción del mismo a una velocidad controlada, en donde la rápida evaporación durante la extracción del sustrato da lugar a la formación del recubrimiento, para un mismo sol, el espesor de la capa líquida es directamente proporcional a la velocidad de extracción del proceso elevado a $2/3$.

El proceso de inmersión consiste de cuatro etapas: (1) inmersión del sustrato, (2) extracción a velocidad constante y controlada, (3) drenaje con evaporación de solventes, (4) consolidación de la capa. Finalmente, una vez extraído el sustrato con el recubrimiento es llevado a secado y luego se dispone al tratamiento térmico.

Una de las principales condiciones que debe cumplir el sol para obtener recubrimientos por inmersión son la baja concentración y viscosidad, ya que esto permite que se reduzcan los efectos de borde o imperfecciones superficiales [122].

En la figura 1-30, se puede apreciar el esquema del proceso de consolidación de los recubrimientos mediante inmersión (dip-coating).

Figura 1-30: Esquema del proceso de inmersión dip-coating. [122]



Durante esta etapa de conformado de películas mediante inmersión están presentes varios tipos de fuerzas.

- I. Fuerza de arrastre: esta fuerza aparece entre la solución y el sustrato a medida que se va extrayendo, es proporcional a la viscosidad y a la velocidad de extracción en dirección paralela a la fuerza de extracción.
- II. Fuerza de gravedad: esta fuerza actúa proporcional a densidad del sol y en sentido contrario a la extracción.
- III. La tensión superficial del sol σ_{LV} reduciendo la presión en el menisco cóncavo que forma la capa líquida que es arrastrada por el sustrato con la superficie líquida del baño, p :

$$p = p_{atm} - \frac{\sigma_{LV}}{r}$$

donde p_{atm} es la presión atmosférica y r el radio del menisco. Actúa en el mismo sentido que la gravedad.

La técnica de recubrimiento por inmersión presenta la ventaja de poder ser empleada para recubrir grandes áreas de sustratos simétricos o con geometrías complejas, y no sólo se emplea para la generación de recubrimientos a través de la ruta sol-gel. Un ejemplo es que es el proceso que emplea la empresa Schott para recubrir planchas de 12 m² de área. La

empresa ThyssenKrupp, en su planta de Dortmund, recubre por inmersión en Zinc fundido planchas de acero de 20 metros de longitud, empleadas posteriormente en la industria automovilística. 184]

Este método genera espesores de recubrimientos homogéneos en toda el área superficial del sustrato a recubrir, con la excepción de los bordes, donde el espesor de recubrimiento suele ser mayor. Desde el punto de vista de la generación de recubrimientos de óxidos metálicos con fines de protección contra la corrosión o de aumento de resistencia mecánica de los sustratos, hay que destacar que cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento, más eficaz será la actuación de éste y mayor será su durabilidad. Por el contrario, a mayor espesor de recubrimiento obtenido, mayor es la probabilidad de que éste presente agrietamiento superficial. Esto se debe al aumento de las tensiones residuales en el interior del recubrimiento generadas en las etapas de tratamiento térmico, secado y densificación, que pueden terminar por agrietar el recubrimiento si dichas tensiones son superiores a la resistencia del recubrimiento que se está formando [124]. Sin embargo, aunque esta técnica tiene sus ventajas también presenta algunas desventajas.

Ventajas del método de inmersión (dip-coating).

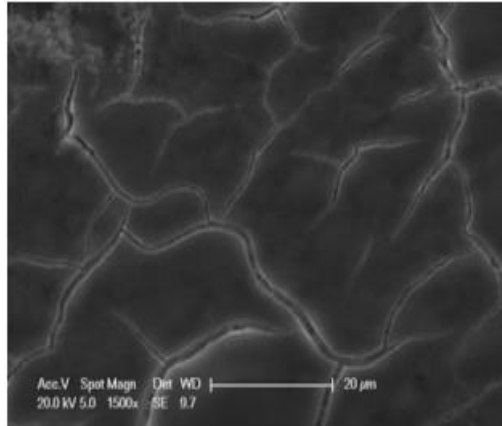
- Esta técnica debido a que la velocidad usada de extracción generalmente empleada es de centímetros por minuto, la alineación de las cadenas poliméricas tridimensionales arrastradas desde la disolución sol-gel es elevada, dando lugar a recubrimientos poco rugosos y con elevada densidad.
- Otra de las ventajas que presenta este método de generación de recubrimientos es la sencillez y economía del equipo utilizado, comparado con otros métodos como PVD, CVD, o la proyección mediante plasma.

Desventajas del método de inmersión (dip-coating).

- Agrietamiento superficial del recubrimiento (figura 1-31), denominado grietas de secado.
- Aparición de mayor espesor de recubrimiento en los bordes inferiores del sustrato debido al escurrido por gravitación del líquido tras el proceso de deposición.

En la figura 1-31 se puede observar una imagen de agrietamiento que suele suceder mediante esta técnica de depósito.

Figura 1-31: Agrietamiento superficial de recubrimiento de sílice generado por inmersión. [124]



1.9.10 Recubrimientos por centrifugación (spin-coating)

Consiste en un proceso que implica el depositar una pequeña cantidad de solución en el centro del sustrato y hacer girar a gran velocidad (generalmente a velocidades entre 2500 y 3000 rpm). La aceleración centrípeta genera a que la gota de solución se extienda por toda la superficie del sustrato, dejando una película delgada.

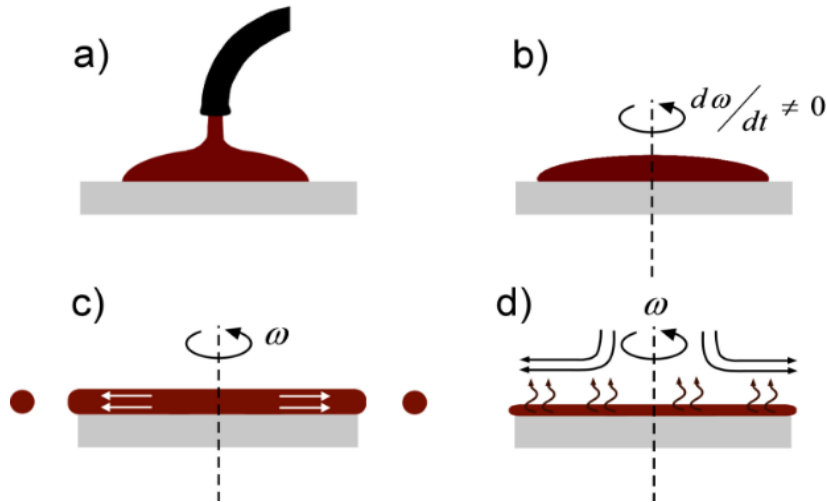
Este proceso de conformación de películas mediante centrifugado (spin-coating) consiste en cuatro pasos como se puede observar en la siguiente figura 1-32.

Existen varios parámetros que influyen en el espesor, y otras propiedades, de la película final, como: viscosidad, velocidad de secado y tensión superficial. Las propiedades de las películas depositadas se definen en función de la aceleración, la velocidad de giro final y extracción de vapores.

La reproducibilidad es uno de los factores más importantes de esta técnica. Variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso de centrifugado pueden dar lugar a

cambios drásticos en la película depositada. Uno de los parámetros más importantes en esta técnica es la velocidad de centrifugado [112].

Figura 1-32: Esquema de conformación películas mediante centrifugado. a) Inicio del depósito de solución. b) depósito del material. c) activación de centrifugado. d) eliminación de vapores [112].



Velocidad de giro: La fuerza radial (centrífuga) aplicada al líquido, así como la velocidad y turbulencia del aire que se encuentra inmediatamente por encima de ella, se ven afectados por la velocidad del sustrato. En particular, la velocidad de centrifugado define el espesor de la película final.

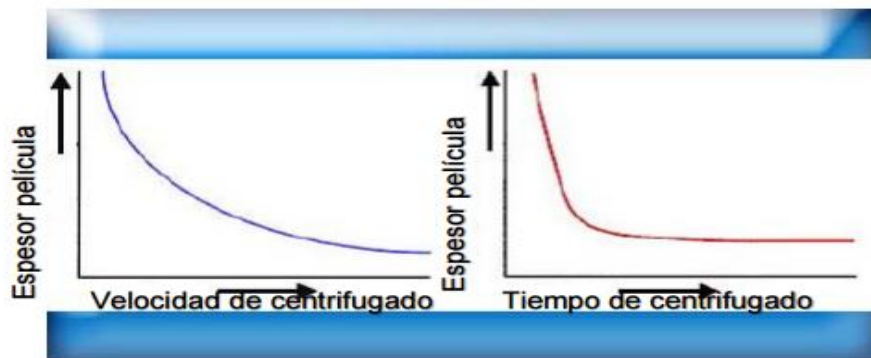
Algunas variaciones relativamente menores de ± 50 rpm pueden llegar a causar cambios resultantes en el espesor de la película de hasta un 10%. El espesor de la película es mayoritariamente un balance entre la fuerza aplicada para eliminar la solución hacia el borde del sustrato y la eliminación de solución que afecta la viscosidad. Debido a la velocidad la solución tiende a secarse y aumentar la viscosidad durante el proceso centrifugo, provocando dificultad para que la solución se pueda llegar a expandir completamente sobre el sustrato.

Aceleración: La aceleración del sustrato es el segundo parámetro más importante, ya que también puede afectar a las propiedades de la película depositada. Dado que la solución comienza a secarse durante la primera parte del ciclo de centrifugado, es importante controlar con precisión la aceleración. En algunos procesos, el 50% de los disolventes de la solución precursora se pierden por evaporación en los primeros segundos del proceso.

El efecto de la velocidad y el tiempo de centrifugado sobre el espesor de la película se muestra en la figura 1-33. Las películas más delgadas se obtienen con mayor velocidad y tiempo de giro. Sin embargo, el espesor de la película se vuelve constante a muy alta velocidad de centrifugado y tiempo de centrifugado largo [124], [126].

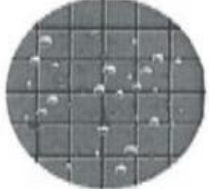
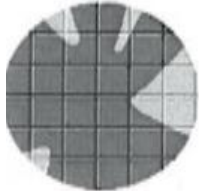


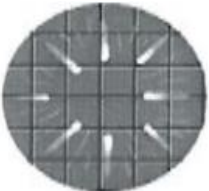

Una de las principales ventajas de este método es el resultado de películas homogéneas, mientras que su principal desventaja es la imposibilidad de escalar la producción a nivel industrial [126].

Figura 1-33: Influencia de la velocidad y tiempo de centrifugado en el espesor de la película en el método “spin coating”. [126]



El proceso de conformado spin-coating como se mencionó anteriormente tiene varios factores los cuales pueden afectar la calidad de las películas, uno de los problemas más comunes son los que se pueden evidenciar en la siguiente tabla 1-2.

Tabla 1-2 Lista de sucesos que pueden ocurrir durante el proceso de spin-coating. [127]

<p><i>Burbujas de aire en la superficie:</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se presenta cuando hay presencia de aire o formación de burbujas en el dispensador del líquido. 	
<p><i>Áreas sin recubrir</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Volumen de dispensación insuficiente 	
<p><i>Remolino</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • El fluido está golpeando la superficie del sustrato fuera del centro. • La velocidad de centrifugado y el ajuste de la aceleración son demasiado altos. • Tiempo de centrifugado demasiado corto 	
<p><i>Círculo central (Chuck Mark)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Si el círculo es del tamaño del disco de giro, es recomendable hacer un chuequeo. 	
<p><i>Cometas, rayas o llamaradas</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de dispensación alta. • Depósito del líquido muchos antes de iniciar el proceso de centrifugado. • Sustrato con partículas extrañas antes de la dispensación. • El fluido no está siendo depositado en el centro. 	
<p><i>Pinchos</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Burbujas de aire • Partículas en el fluido. • Las partículas existen en la superficie del sustrato antes de la dispensación 	

1.9.11 Secado y sinterización de recubrimientos sol-gel.

El proceso de sinterización se describe como el tratamiento térmico para adherir partículas en una estructura predominantemente sólida, a través de transporte de masa que frecuentemente ocurren a escala molecular.

La sinterización o densificación de las películas, es el resultado del movimiento atómico estimulado por una alta temperatura. Existen diversas variables que influyen la velocidad de sinterización. Estas incluyen la densidad inicial, el material, el tamaño de la partícula, la atmósfera de sinterización, la temperatura, el tiempo, y la velocidad de calentamiento. La sinterización puede dividirse en tres estados: inicial, intermedio y final.

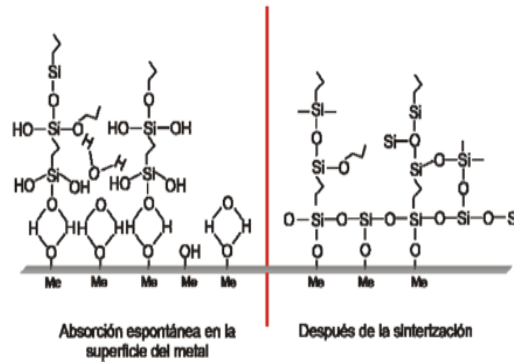
Durante el estado inicial las partículas forman contactos entre ellas. A medida que avanza la densificación, nuevos contactos serán formados; se harán variaciones en el grado de sinterización de punto a punto en la micro-estructura debido a la formación de contactos retardados. Con una sinterización prolongada los poros de la estructura serán pulidos, llevando al estado intermedio.

En el estado intermedio corresponde a un estado abierto, la velocidad de sinterización decrece continuamente y es muy susceptible a la formación de una morfología de poro-grano. El crecimiento del grano ocurre en la siguiente fase de la sinterización, durante la cual los poros se volverán esféricos y aislados. La eliminación de poros aislados es difícil en este punto.

El estado final de la sinterización corresponde al estado cerrado, poros esféricos se encogen lentamente por difusión de vacancia en las fronteras de grano. Tal densificación es susceptible a un relativo tamaño de grano y al acoplamiento de poros a las fronteras de grano. Cualquier aire atrapado en los poros inhibirá la densificación.[107], [122], [124].

La figura 1-34 muestra un esquema simplificado del mecanismo de unión entre las moléculas de silano derivadas de los alcóxidos y alquilalcóxidos con la capa de óxido/hidróxido de las superficies metálicas antes y después de la sinterización de un recubrimiento de este tipo. La temperatura de sinterización debe consolidar el enlace covalente que asegura las propiedades de adherencia del recubrimiento.

Figura 1-34: Esquema del mecanismo de unión entre las moléculas de silano y la capa de óxido/hidróxido de las superficies metálicas. Antes de la condensación: Interfase de enlaces de hidrógeno, y después de la condensación: interfase de enlaces covalentes Me-O-Si [114]



1.9.12 Aplicaciones de los recubrimientos sol-gel

La síntesis de recubrimientos vía sol-gel ha sido de gran interés en diferentes campos tecnológicos que han llevado al desarrollo de diferentes aplicaciones, es así que cabe considerar en qué áreas se encuentran los revestimientos de sol-gel. Estos incluyen recubrimientos ópticos, recubrimientos electrónicos, revestimientos de abrasión, revestimientos protectores, recubrimientos porosos y compuestos [28], [109], [123].

a) Recubrimientos ópticos

- Una de las primeras aplicaciones fue para espejos retrovisores para automóviles de Schott Glaswerk. Estos revestimientos consisten en filtros de interferencia de titanio-sílice-titanio que dan el efecto de la reflectancia total y reemplazan la metalización convencional.
- Otra aplicación temprana era las películas que reflejaban rayos solares para las ventanas.
- Además, existen recubrimientos anti reflectantes de varios tipos. Para esta aplicación se han desarrollado tanto boro silicatos como silicatos de titanio.

b) Recubrimientos electrónicos.

- El óxido de indio de estaño (ITO) ha sido desarrollado para la conducción eléctrica de películas transparentes para pantallas. Se han preparado opto electrónicos y PZT.
- Se han utilizado capas de óxido de hierro para películas magnéticas.
- El Titanato de bario se ha preparado en capas delgadas para condensadores multicapa.
- La ventaja de las películas delgadas de gel es que cuanto más delgada sea la capa, mayor será la capacidad del dispositivo y mayor será la densidad de los dispositivos posibles en un chip.

c) Recubrimientos abrasivos.

- Los recubrimientos de alúmina se han desarrollado debido a que proporcionan una mayor dureza en la superficie de muchos sustratos, en particular acero inoxidable
- En condiciones porosas y densas, una simple aplicación de alúmina en la superficie puede proporcionar resistencia al desgaste.
- La cerámica en general tiene mayor dureza que los metales y los plásticos, esto significa que los revestimientos cerámicos tienen menos tendencias para mostrar arañazos.

d) Recubrimientos protectores.

- Primero, se aplicaron recubrimientos de fosfato a paneles de vidrio de silicato para mejorar su resistencia química al ataque por agua.
- Generalmente, debido a que el gel es amorfo, lo que significa que no hay reglas estequiométricas, cualquier cantidad de óxidos metálicos puede añadirse a una composición. Al ser delgadas, las películas de sol-gel no se de-laminan cuando el sustrato está doblado. Finalmente, debido a que el gel es poroso, es indetectable cuando se aplica una capa de cobertura y el fuego.
- Debido a que permite realizar soluciones de diversas composiciones y reactivos, se presentan como alternativa para mejorar la resistencia a la corrosión.

e) Recubrimientos porosos

- Por supuesto, se pueden obtener óxidos completamente densos a partir de geles con un tratamiento térmico apropiado. Por otro lado, las películas micro porosas encuentran aplicaciones únicas que modifican una propiedad física tal como conductividad térmica o que actúan físicamente como una membrana.

1.10 Corrosión

La corrosión se puede definir como la degradación de un metal o aleación por reacciones químicas o electroquímicas, con el consiguiente deterioro de sus propiedades, limitando su vida en uso y perdiendo eficiencia en las aplicaciones a las que va destinado. La destrucción del metal empieza en la superficie y se va propagando hacia el interior. Normalmente se considera que la corrosión se produce básicamente por dos procesos:

1. *Oxidación directa de la superficie metálica.* Este es un proceso puramente químico en el que la superficie se oxida uniformemente. Este tipo de corrosión es típica cuando el acero está sometido a altas temperaturas, de modo que la capa que se forma queda bien adherida al sustrato e incluso puede hacer de barrera física.
2. *Contacto con un medio líquido agresivo.* (Generalmente una disolución acuosa), que genera sobre el metal zonas con diferente comportamiento. El proceso ocurre mediante un mecanismo electroquímico, y el metal no se corroe de forma uniforme. De esta manera, se crea una pila, con un ánodo y un cátodo, donde es necesario mantener el circuito a través de un electrolito para que progrese la corrosión. Según las definiciones anteriores el deterioro por causas físicas, como son la erosión, cavitación o desgaste, no se consideran como fenómenos de corrosión propiamente dichos, si bien en muchos casos el ataque químico va acompañado de físico.

1.10.1 Corrosión por picadura

Corrosión por picaduras. Es una corrosión localizada y profunda, donde la velocidad de corrosión es mucho mayor en unas áreas que en otras. Es difícil de detectar, dado que el diámetro de las picaduras es muy pequeño, y muchas veces se produce sobre superficies recubiertas. Este tipo de corrosión suele aparecer en aceros inoxidable que están en contacto con disoluciones que contienen iones como Cl^- y SO_4^{4-} . Cuando un metal recubierto sufre una perforación por ataque con iones cloruro, se vuelve más electronegativo y la relación de áreas catódica (correspondiente al recubrimiento) y anódica (metal desnudo) se eleva, disparando la velocidad de corrosión. Por tanto, este tipo de proceso ocurre por ruptura de la película protectora y, una vez iniciada la perforación, el proceso se vuelve auto-catalítico, ya que se provoca una difusión de los iones Cl^- o SO_4^{4-} hacia la picadura, mientras que la hidrólisis de los iones metálicos genera una disolución ácida que facilita cada vez más la disolución del metal.

1.10.2 Tipos de atmosferas.

Las pruebas de campo atmosféricas evalúan el comportamiento general de corrosión de un material o determinan su resistencia a la radiación solar, decoloración del recubrimiento, picaduras, efectos galvánicos, pérdida de resistencia, agrietamiento por corrosión por tensión u otros cambios en las propiedades físicas. Por ejemplo, los productores de aleación han utilizado pruebas de exposición atmosférica al aire libre para evaluar el rendimiento de nuevas aleaciones en una variedad de condiciones atmosféricas. Las pruebas de corrosión atmosférica también se han utilizado para probar recubrimientos metálicos y no metálicos para demostrar su rendimiento en condiciones atmosféricas [128][129].

Una atmósfera industrial: se identifica típicamente con las instalaciones industriales pesadas de la fabricación. Estas atmósferas pueden contener concentraciones de dióxido de azufre, cloruros, fosfatos, nitratos u otras emisiones industriales específicas. Estas emisiones se combinan con la precipitación o el rocío para formar el líquido corrosivo.

Ambiente marino: está cargado de finas partículas de sal marina transportadas por los vientos y depositadas sobre los materiales. La atmósfera marina es generalmente uno de los ambientes atmosféricos más corrosivos.

Atmósfera urbana: es similar al ambiente rural en que está lejos de los complejos industriales. Los materiales expuestos en estas áreas se someten a los patrones normales de precipitación y a los contaminantes urbanos típicos de SO_x y NO_x emitidos por vehículos de motor y combustibles domésticos.

Es por esto que las sales corrosivas más importantes son los cloruros, Cl^- . Muchas aguas subterráneas contienen cloruros provenientes de procesos de contaminación (infiltración de aguas superficiales provenientes de actividades mineras, de tiraderos industriales y de fenómenos de intrusión marina, fundamentalmente), y las aguas superficiales están cada vez más contaminadas por deposiciones antropogénicas. Concentraciones de cloruros superiores a 100 mg/l en aguas de dureza mediana pueden causar problemas de corrosión, crecientes en forma exponencial, de tal manera que concentraciones de iones cloruro de 1 g/l provocan rápidamente la destrucción por corrosión de metales.

En cuanto a los sulfatos, en principio son poco corrosivos, aunque intervienen en el ciclo del azufre S y pueden contribuir a la formación de ácido sulfhídrico. El poder corrosivo de los sulfatos, SO_4^{2-} aumenta al asociarse a los Cl^- , especialmente en aguas blandas, de baja alcalinidad y que no estén saturadas con CaCO_3 . [128][129]

En la tabla 1-3 se enumeran los rangos de actividad típicos de SO_x y Cl^- en los diversos entornos. La corrosividad relativa de diferentes ambientes se compara en la tabla 1-4, que resume las comparaciones de sitios para el comportamiento de corrosión atmosférica del acero.

Tabla 1-3 Intervalos de actividad típicos de SO_x y Cl⁻ medidos en diversas atmósferas. [128].

Rango de actividad mg/dm ² /dia		
Atmosfera	SO _x	Cl ⁻
Industrial	0,5-2	0
Urbana	0,5-4	0
Rural	0-2	0
Marina	0-0,5	25-50

Tabla 1-4. Corrosión relativa en diferentes atmosferas de locaciones [128].

Corrosión relativa de las atmósferas en diferentes lugares		
Locación	Tipo de atmosfera	Perdida de peso de especímenes de hierro en 1 año, mg/cm ²
Singapore	Tropical/marino	0,69
State college, PA	Rural	1,9
Canal de panama	Tropical/Marino	2,28
Kure beach, NC(250m o 800ft)	Marino	2,93
Kearny, NJ	Industrial	3,92
Pittsburg PA	industrial	4,88
Frodingham, UK	Industrial	7,5
Daytona beach, FL	Marino	10,34
Kure beach, NC(250m o 800ft)	Marino	35,68

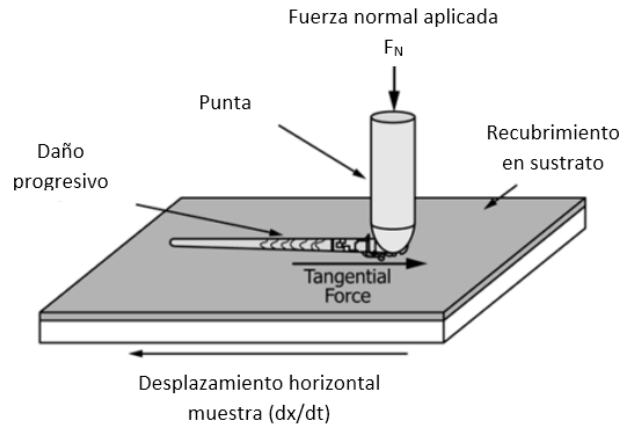
1.11 Técnicas de caracterización mecánica y electroquímica.

1.11.1 Prueba de Rayado

Este ensayo consiste en generar una ralladura con una punta, que normalmente es de diamante o WC, en un área seleccionada de la superficie recubierta bajo carga constante, incremental o progresiva (figura 1-35). En cierta carga crítica el recubrimiento empieza a

fallar. Las cargas críticas normalmente son detectadas de manera precisa por medio de un sensor acústico y pueden ser confirmadas con observaciones en un microscopio óptico.

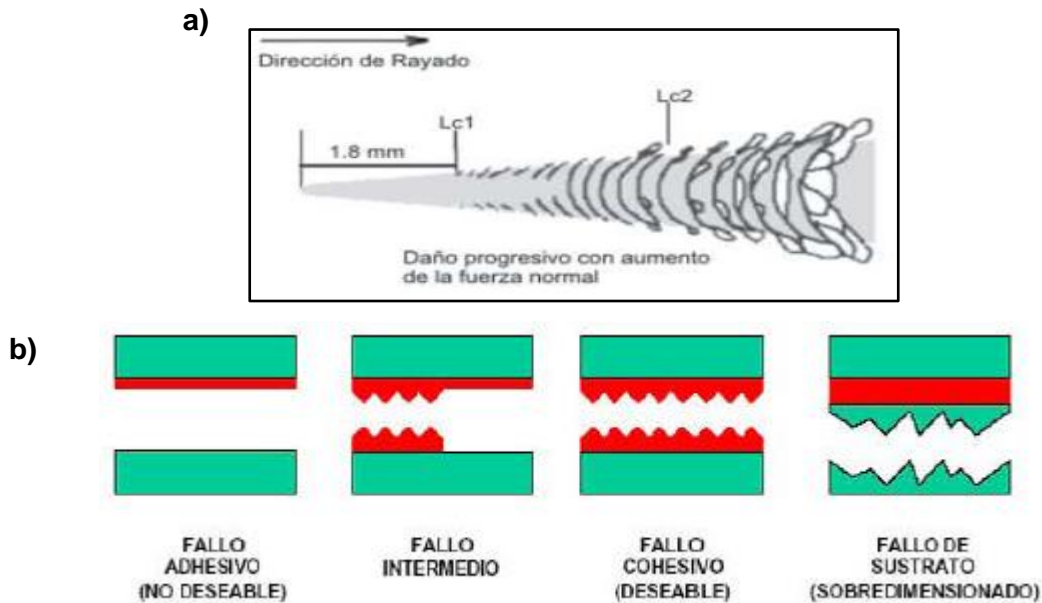
Figura 1-35: Procedimiento del ensayo de rayado. [130]



La norma ASTM C1624 [130] muestra los modos de falla mecánica de recubrimientos cerámicos como carburos, nitruros, óxidos, diamante y DLC en sustratos metálicos o cerámicos como resultado del ensayo de rayado y es comúnmente usado en películas con espesores entre 0.1 a 30 μm .

Un ejemplo de una huella de rayado en el modo de carga progresiva se muestra en la figura 1-36 (a) mostrando diferentes daños progresivos. En este caso se definen las cargas críticas como Lc1 que es asociada con el inicio de agrietamiento Chevron, indicando falla cohesiva en el recubrimiento; Lc2 está asociado con el inicio de falla por desconchado extendiéndose desde las grietas de tensión, indicando falla adhesiva entre el recubrimiento y el sustrato. Ver Figura 1-36(b) posibles formas de falla de adherencia.

Figura 1-36: (a) Carga crítica de rayado en un ensayo de carga progresiva. (b) Mecanismo de falla[130][131]



La resistencia de una unión adhesiva se evalúa realizando un ensayo de rotura de la unión. El fallo puede ocurrir según tres posibles modos:

- **Fallo por cohesión:** cuando se produce la ruptura del adhesivo.
- **Fallo por adhesión:** cuando la separación se produce en la interfase sustrato adhesivo.
- **Rotura del sustrato:** cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato-adhesivo.

Para evaluar la adherencia de las películas depositadas sobre acero 316L y Ti6Al4V se desarrolló la prueba de adherencia con el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. La carga aplicada aumenta progresivamente de 0 a 30N en una longitud de rayado de 8mm, un indentador Rockwell C 200 μm de radio, la velocidad de rayado fue de 10 mm/min. El ensayo se realizó bajo la norma ASTM C1624-05 [126].

Se debe tener presente que la adherencia, dureza y espesor de un recubrimiento son propiedades de gran relevancia práctica. El hecho de que el recubrimiento y el sustrato forman un sistema mecánico único, en el que sus partes están íntimamente ligadas. Por esta razón es difícil y a veces imposible separar el comportamiento mecánico del recubrimiento del sustrato, lo que dificulta la medición de las propiedades. Estrictamente

la adherencia es una propiedad asociada a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento y depende de fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico entre ambos materiales. Sin embargo, considerando el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento-sustrato bajo el efecto de fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir fallas cohesivas (fracturas) tanto en el material del recubrimiento como en el del sustrato, con eventual propagación a la interfase. En consecuencia, una falla de la unión recubrimiento-sustrato, puede resultar en fallas de adherencia a nivel interfacial como de fallas cohesivas del recubrimiento o sustrato que dan lugar a desprendimientos. Existen en la práctica distintos tipos de interfase.

- Abrupta: No existe afinidad química, donde la interfase queda limitada por una región delgada donde dominan las fuerzas de van der Waals que dan por resultado una pobre adherencia.
- Compuesta: Existe reactividad química entre el sustrato y el recubrimiento, usualmente es frágil como resultado de las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos generada por las reacciones químicas. Interfases muy delgadas tienen adherencia satisfactoria.
- Difusiva: Se forma una interfase de difusión, caracterizada por una transición gradual de las propiedades de ambos componentes. Presentan buena adherencia.
- Anclaje mecánico: Si la rugosidad del sustrato es alta se forma un trabado mecánico, generalmente se da en proyección térmica.

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de:

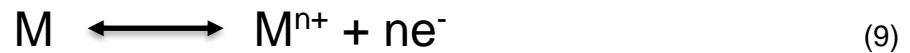
- La fuerza de unión del adhesivo al sustrato
- La fuerza interna del adhesivo o cohesión

Por adhesión se entiende la fuerza de unión en la interfase de contacto entre dos materiales. Las fuerzas físicas de atracción y adsorción, que se describen como fuerzas de van der Waals, tienen una gran importancia en la unión. El rango de estas fuerzas intermoleculares es considerablemente más bajo si el material adhesivo no está en contacto íntimo con las zonas a unir. Este es el motivo por el que el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial y mojar toda la superficie.

La cohesión es la fuerza entre las moléculas dentro del propio adhesivo, manteniendo el material unido. Estas fuerzas incluyen los enlaces interatómicos fuertes de las cadenas poliméricas y los enlaces intermoleculares débiles (fuerzas de Van der Waals) de atracción entre distintas cadenas. La cohesión del adhesivo será por tanto la máxima resistencia esperable en una unión adhesiva.[131]

1.11.2 Polarización Potenciodinámica.

Cuando un metal se pone en contacto con un medio, como por ejemplo el agua de mar o fluidos con concentraciones de sulfuros, estos se exponen a un proceso de corrosión. El metal se oxida en las zonas anódicas según la reacción 9:



al mismo tiempo que se produce la reducción de algunas sustancias del medio que está en contacto con el mismo, en las zonas catódicas. En condiciones de equilibrio el metal se corroe a un potencial característico, que depende de la naturaleza y del medio; ese potencial se denomina potencial de corrosión (E_{corr}). Además, en el equilibrio, en ausencia de cualquier tipo de influencia externa y considerando el principio de electro-neutralidad, la densidad de corriente del proceso anódico (i_a) y del proceso catódico (i_c) son iguales entre sí e iguales a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (10)$$

Este parámetro puede servir como medida de la velocidad de corrosión, considerando que en el equilibrio la velocidad de transformación neta es nula o, lo que es lo mismo, las velocidades de corrosión, de oxidación y de reducción son iguales:

$$v_{oxid} = v_{red} \quad (11)$$

A través de la ley de Faraday, que establece la relación entre la densidad de corriente en el proceso electroquímico y la velocidad del proceso, es posible calcular la velocidad de corrosión:

$$v_{corr} = \frac{iA}{nF} = \frac{i_{oxd}A}{nF} \quad (12)$$

donde A es la masa atómica, n es el número de electrones intercambiados en la reacción y F es la constante de Faraday, 96500 Culombios por mol de electrones.

Según lo descrito sería posible medir la velocidad de corrosión midiendo la intensidad de oxidación o reducción, pero no es posible hacerlo de forma directa ya que lo que en realidad se mide es la densidad de corriente neta, que es la suma de ambas e igual a cero.

La densidad de corriente neta está relacionada con el potencial aplicado a través de la ley cinética de Butler-Volmer según la ecuación 13

$$i_{reacc} = i_0 \left\{ e^{(-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reaccion}} - e^{(1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reaccion}} \right\} \quad (13)$$

- donde i_{reacc} es la corriente anódica o catódica
- β es la barrera de transferencia de carga (coeficiente de simetría) para la anódica o reacción catódica, por lo general cerca de 0.5
- n es el número de electrones que participan. **$n \neq \eta$**
- R es la constante de los gases, es decir, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹
- T es la temperatura absoluta (K)
- F es 96,485 C / (mol de electrones)
- η es el sobre-potencial que corresponde a la diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio y el potencial aplicado.

La ecuación 13 de Butler-Volmer relaciona las ramas catódicas y anódicas respectivamente. Cuando uno de los términos de $\eta_{reaccion}$ tiende a cero se puede obtener las corrientes de reacción para cada una de las ramas.

$$\eta_{reaccion} = \eta_c = b_c \log_{10} \frac{i_c}{i_o} \quad (14)$$

donde b_c es la pendiente de tafel correspondiente a cada una de las ramas, como se puede observar en la figura 2-7.

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (15)$$

b_c , se puede obtener a partir de la pendiente de una gráfica de η contra $\log |i|$, con el intercepto dando un valor para i_o . El mismo procedimiento se puede observar para la rama anódica.

$$b_a = -2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (16)$$

Es así como a partir de las curvas de potencial frente a la densidad de corriente, se pueden calcular las pendientes de la rama anódica (b_a) y de la rama catódica (b_c), también denominadas pendientes de Tafel. Gráficamente se puede determinar la densidad de corrosión de forma aproximada, y es el valor del eje de abcisas en el que corta la vertical trazada desde el punto de corte de las pendientes de Tafel. A partir de estas pendientes y empleando la ecuación 17, propuesta por Stern-Geary y de la R_p obtenida en los ensayos de polarización lineal, se puede calcular la densidad de corriente del proceso corrosivo, a partir de la ecuación 18., método denominado de resistencia a la polarización.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \quad (17)$$

B es una constante empírica resistencia a la polarización que puede ser relacionado con las pendientes anódica b_a y catódica (b_c) de Tafel.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (18)$$

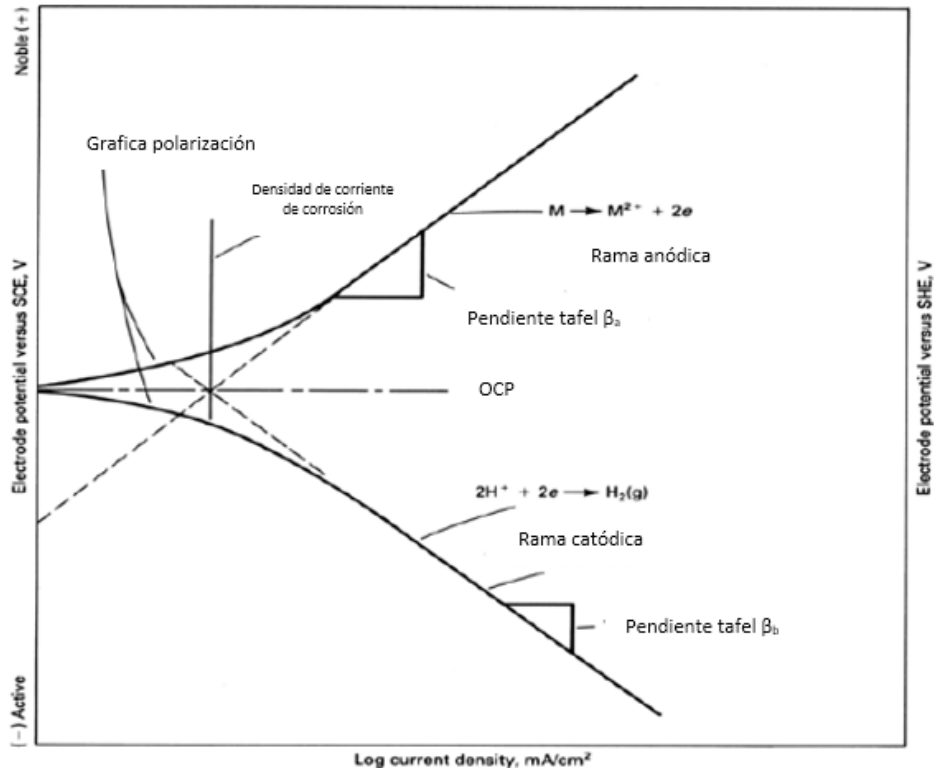
donde **R_p** es la resistencia a la polarización. Se puede entonces decir que la relación entre la resistencia de polarización y la velocidad de corrosión viene dada por la expresión 19: [128], [129], [132]

$$R_p = B \frac{nF}{v_{corr}} \quad (19)$$

Mediante el análisis de las curvas obtenidas por polarización potenciodinámica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada que se describen en la sección 1.11.2 estos parámetros se explican a continuación y se pueden observar en la figura 1-37. Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM G3-14 [133]

- **Potencial de corrosión (E_{corr}):** Potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.
- **Potencial de picadura o ruptura (E_{pic}):** Potencial de ruptura de la película superficial protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada. Se caracteriza por un incremento acusado de la densidad de corriente de corrosión asociada a la disolución anódica masiva del sustrato metálico.
- **Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}):** Densidad de corriente establecida en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo, y que es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión. Su valor se determina a partir de las pendientes de Tafel entorno a +/- 50mV con respecto a E_{corr} .
- **Intervalo de pasivación:** Establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva y se encuentra definido por la diferencia $E_{pic} - E_{corr}$.

Figura 1-37: Curva de polarización potencio-dinámica. [134]



1.11.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las propiedades protectoras de los recubrimientos, y los cambios que éstas sufren en función del tiempo de inmersión, se pueden evaluar mediante la técnica electroquímica denominada espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica se ha convertido en una herramienta muy utilizada para la determinación de las propiedades protectoras de los recubrimientos frente a los procesos corrosivos, al ser capaz de determinar la resistencia de los recubrimientos frente al transporte de especies iónicas.

La técnica EIS utiliza pequeñas señales periódicas para perturbar la superficie de un electrodo y medir su respuesta electroquímica. Esta respuesta es utilizada para obtener información sobre los mecanismos y la cinética del proceso. Habitualmente se aplica un voltaje sinusoidal de 10 a 50 mV a la intercara objeto de estudio, y se mide la señal de corriente resultante a la misma frecuencia de excitación. La relación existente entre la señal

de voltaje y la de corriente están relacionadas con la impedancia mediante la siguiente ecuación 20.

$$Z(w) = \frac{V_w}{I_w} \quad (20)$$

Z(w) es la impedancia compleja, y tiene en cuenta la relación entre las amplitudes de la señal de voltaje y la señal de corriente, así como la diferencia de fase entre ambas. Las medidas de Z(w) se llevan a cabo en un rango discreto de frecuencias, por ello se denomina a la técnica espectroscopia de impedancia. Como resultado del ensayo, los datos obtenidos se representan utilizando los denominados diagramas de Nyquist (representación de la impedancia real frente a la imaginaria) y los diagramas de Bode (representaciones de la impedancia frente a la frecuencia o de la fase frente a la frecuencia).[107], [122], [124]

La resistencia de un circuito eléctrico de corriente continua se calcula a partir de la ley de Ohm (ecuación 21), donde i es la corriente y V es el voltaje de la señal aplicada.

$$V = i \times R \quad (21)$$

para el caso de corriente alterna, se sustituye la resistencia por el parámetro característico de la impedancia, Z

$$V = i \times Z_i \quad (22)$$

donde Zi es la reactancia de la impedancia. La reactancia de un capacitor y de un inductor puede ser expresada en diferentes formas. Sin embargo, la más tradicional es con la notación compleja, de $j = \sqrt{-1}$, donde j significa la parte imaginaria de la expresión en cuestión.

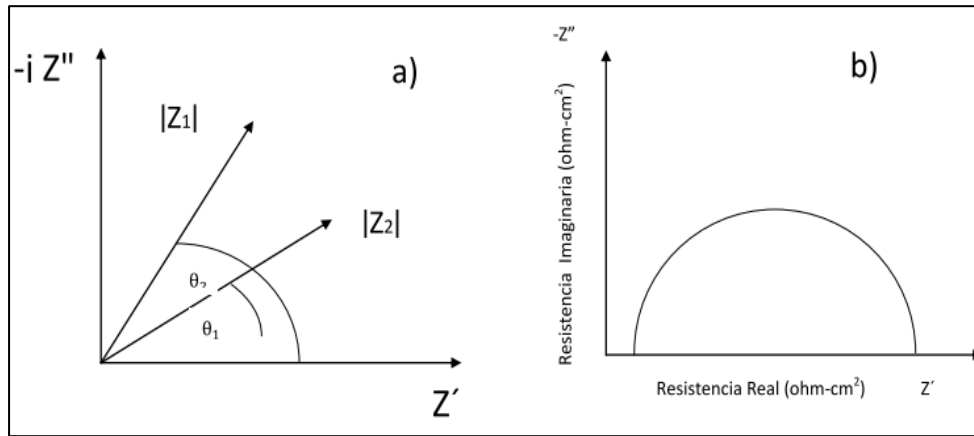
$$\text{Reactancia resistiva: } Z_R = R \quad (23)$$

$$\text{Reactancia capacitiva: } Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (24)$$

$$\text{Reactancia inductiva: } Z_L = j\omega L \tag{25}$$

Donde ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi f$ (s), R es la resistencia (Ohm), C es la capacitancia (Faradios) y L es la inductancia (Henry). La impedancia Z puede ser completamente definida al especificar la magnitud de la impedancia |Z| con su respectivo ángulo. Con esta notación se hace posible representar cualquier reactancia con un vector en el plano real-imaginario en la forma del conocido de Argand. (ver figura 1-38).

Figura 1-38: a) Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, b) Diagrama de Nyquist. [135]



La frecuencia angular de las reactancias inductivas y capacitivas varía conforme cambia la frecuencia de la señal aplicada, por consiguiente, la magnitud y el ángulo del vector impedancia, que representan la respuesta de un circuito de elementos reactivos, también varían con el tiempo (Figura 1-38a). A dicha extensión del diagrama de Argand se le conoce como diagrama de Nyquist (Figura. 1-38b). La impedancia, por lo tanto, al representarse a través de notación compleja puede ser expresada de la siguiente manera.

$$Z'(w) = Z \cos \theta = \text{real} \tag{26}$$

$$Z''(w) = Z \sin \theta = \text{imaginaria} \tag{27}$$

$$Z(w) = Z'(w) + j Z''(w) \tag{28}$$

La impedancia total puede ser denotada como $Z(w)$ y ésta, en principio puede ser descrita por medio de modelos de circuitos eléctricos[133][107][136][137].

Circuitos equivalentes

En la literatura se pueden encontrar gran variedad de circuitos equivalentes usados según las características del sistema, en general se hace referencia a dos circuitos que en muchos de los casos tienen buen ajuste respecto a los datos experimentales, y que además tienen una explicación fenomenológica aceptada por la comunidad científica, estos son el circuito de Randles y de Haruyama.

El primero, figura 1-39, se usa principalmente para recubrimientos nuevos o sin defectos. El segundo circuito de la figura 1-40, aplica especialmente para recubrimientos con algún grado de deterioro o levemente porosos, este circuito además incluye una impedancia de Warburg encargada de explicar la difusión, adsorción o desorción de sustancias electroactivas en la interfase metal/recubrimiento. Este circuito ha sido utilizado exhaustivamente ya que brinda información que puede asociarse fácilmente a fenómenos físicos o químicos verificados experimentalmente, incluso en estudios modernos este circuito sigue siendo la base de muchas aproximaciones y modelos de impedancia. Al modelar el sistema como un circuito de corriente alterna es posible discriminar las contribuciones individuales de los componentes bajo estudio, por ejemplo, es posible hallar la resistencia de un recubrimiento. El modelo más sencillo para caracterizar la interface metal-solución consta de tres elementos: resistencia de la solución (R_s), capacitancia de doble capa (C_{dl}) y resistencia a la polarización (R_p). Cuando se aplica una corriente directa (frecuencia igual a 0) la impedancia del capacitor tiende a infinito; cuando se trata de circuitos en paralelo, el que posea la menor impedancia domina por consiguiente es posible medir la suma de R_s y R_p [137].

Figura 1-39: Circuito de Randles. [137]

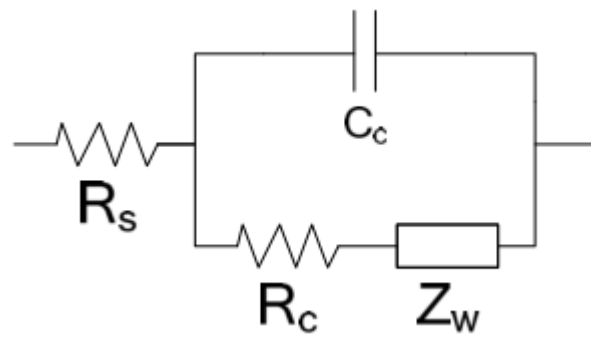
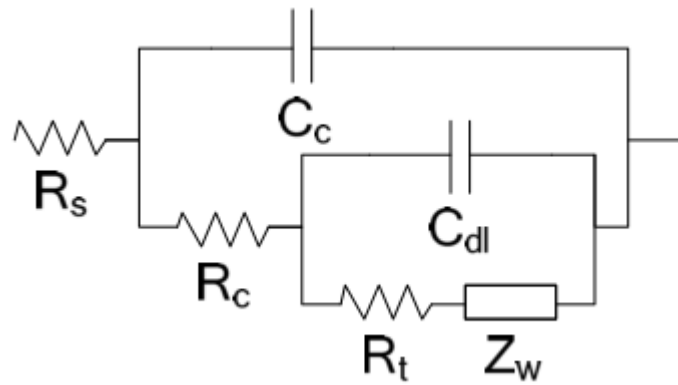


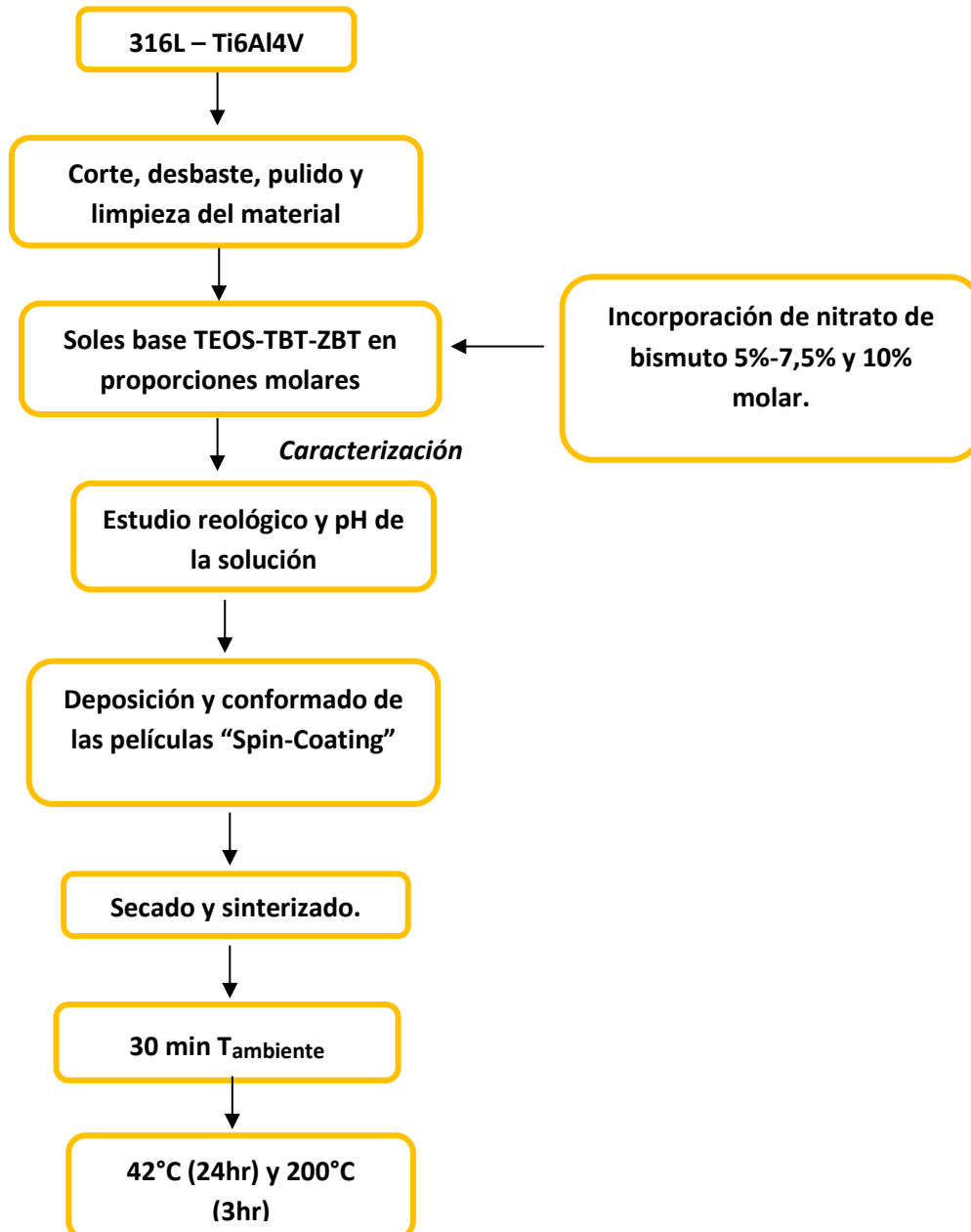
Figura 1-40: Circuito propuesto por Haruyama para explicar el método de frecuencia de ruptura. [137]



2. Capítulo 2

2.1 Procedimiento experimental

Figura 2-1: Desarrollo experimental.



El siguiente capítulo hace referencia al desarrollo experimental llevado a cabo para la ejecución de la presente investigación. En la figura 2-1, se hace una breve descripción del procedimiento realizado.

2.2 Material base

El material usado como objeto de estudio fue la aleación de acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V.

2.3 Síntesis de los soles

A continuación, se describe el procedimiento experimental desarrollado para llevar a cabo la síntesis de las soluciones del sistema $Si_xTi_yZr_zBi_w$, además de los parámetros usados para el proceso. Los precursores usados se relacionan en la tabla 2-1.

Los recubrimientos sol-gel fueron preparados a partir de cuatro precursores con un procedimiento de síntesis que consistió en tres etapas, en donde el precursor TEOS tienen la función de suministrar una estructura polimérica tridimensional base sílice mediante procesos de hidrólisis y condensación. Para dar inicio a este proceso se prepararon tres soluciones por separado, una inicial que contiene la solución del agente del silicio (TEOS), la segunda los precursores de Ti y Zr y finalmente una solución con el nitrato de bismuto. Cabe resaltar que la síntesis de la solución final consiste en la mezcla de las tres etapas.

El orden de síntesis fue el siguiente:

- A) Síntesis de la solución que contiene el nitrato de bismuto.
- B) Síntesis de la solución que contiene el precursor TEOS
- C) Síntesis de la solución que contiene los precursores de Ti y Zr.

Tabla 2-1: Características de los reactivos usados.

Tipo de alcóxido	Pureza/Concentración	Peso molecular (gr/mol)	Densidad (gr/cm ³)
Tetraetil orthosilicato-TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98%	208,33	0,933
Tetrabutoxido de titanio TBT $\text{Ti}(\text{OBU})_4$	97%	340,36	1
Zirconium (IV) butoxide ZBT $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	80% en solución 1-butanol	383,7	1,049
Nitrato de bismuto penta-hidratado. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98%	485,07	2,83
Acido acetico $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100%	60,05	1,049
Etanolamina $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	98%	61,08	1,012
2-etoxi-etanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	98%	90,12	0,93

Preparación de los soles base (Si-Ti-Zr)-Bi:

A) Se da inicio a la síntesis pesando las cantidades de bismuto requeridas y estudiadas previamente para añadir al sistema con el fin de evitar la precipitación del procedimiento, estas cantidades fueron las composiciones molares de 5%, 7,5% y 10% de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ respecto a los precursores, disolviéndose en ácido acético y etanol-amina el cual va actuar como agente regulador del pH. En este punto la solución se mantiene en agitación magnética constante durante 3 horas a 250 rpm y se controla el pH manteniéndolo en 4, de ser necesario se catalizo con ácido nítrico para mantenerlo lo más posible en 4. El nitrato de bismuto esta inicialmente penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para eliminar el exceso de agua fue necesario el uso de un horno a vacío y calentar durante 96 horas a 65°C con el fin de evaporar el agua presente.[138]

B) Para la elaboración de los soles base (Ti-Zr) se preparó una solución que contiene como solvente el 2-etoxi-etanol añadiendo un 50% del volumen total necesario durante

todo el proceso y a continuación, se añade la cantidad completa de (2,4 pentanodiona) el cual ayuda a disminuir los tiempos de reacción del precursor de titanio y finalmente el volumen total de los precursores de titanio $Ti(OBu)_4$, y zirconio ($Zr(OC_3H_7)_4$). La solución se mantuvo en agitación magnética a 250 rpm durante 40 min. Las concentraciones molares de titanio fueron 0,2; 0,4; y 0,7 respectivamente y para el Zr 0,2; 0,5; y 0,7 respectivamente.

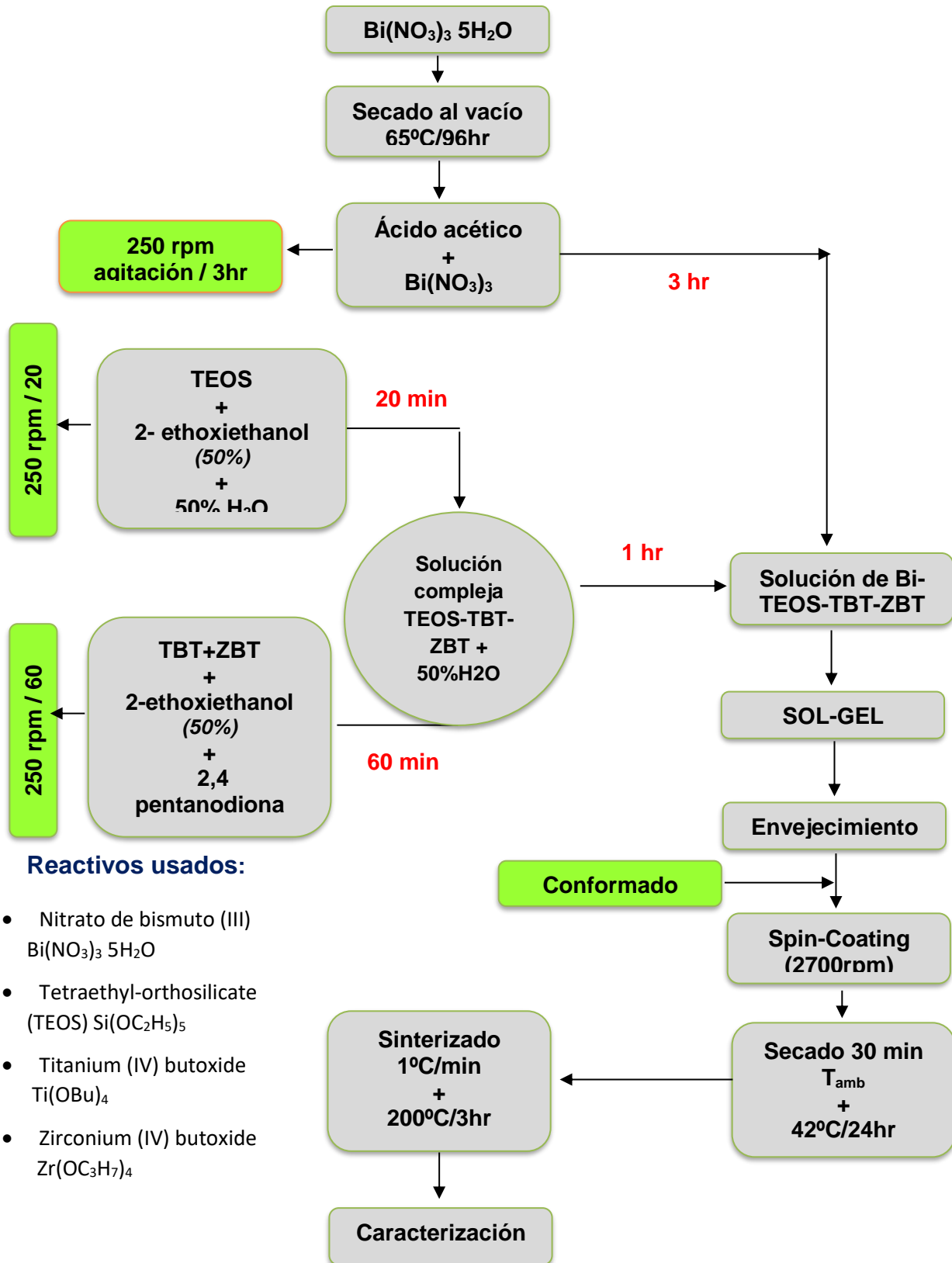
C) Por otro lado, se lleva a cabo la elaboración de una solución que contiene los siguientes aspectos: TEOS, 2-etoxi-etanol (50%) y agua (50%) de las cantidades totales calculadas, con agitación magnética constante a 250 rpm durante 20 minutos. El 2-etoxietanol actúa como solvente para el TEOS y el agua da inicio al proceso de hidrólisis y condensación en donde la concentración molar para el TEOS usada fue de 0,1 molar.

Estas soluciones se mezclaron en el siguiente orden: Añadiendo la solución (C) a la solución (B) considerando que el alcohol es el solvente de los precursores y el acomplejante es la sustancia que va a disminuir la velocidad de hidrólisis y condensación del $Zr(OC_3H_7)_4$ y $Ti(OBu)_4$ y se agregó a la mezcla el 50% del volumen faltante de agua. Esto se realiza una vez pasado los 60 min del proceso completo que corresponden a 60 min de la mezcla (B) y 20 min de la mezcla (C). Durante cada uno de los procesos para favorecer la homogeneidad y la solubilidad se mantuvo con agitación magnética constante a 250 rpm, posteriormente se agregó la solución de (A) al sistema para constituir la mezcla de los cuatro precursores principales. La siguiente etapa de la ruta de síntesis del método sol-gel es el envejecimiento, en donde como se mencionó anteriormente constituye un aspecto fundamental pues da inicio a la formación de las redes tridimensional y así favorecer la formación de las películas sobre los sustratos. La ruta que se usó para la síntesis de los soles corresponde a una adaptación de estudios realizados previamente por autores como Veber y colaboradores [139], Bautista J. [106] y Gulari [140].

Síntesis de soles de (Si-Ti-Zr)-Bi.

En la figura 2-2 se presenta esquemáticamente la ruta de síntesis que se llevó a cabo, desde la preparación de cada una de las etapas de los soles para la síntesis final.

Figura 2-2: Esquema de síntesis sol-gel (autor)



A continuación, en la tabla 2-2 se describen las cantidades y concentraciones de los precursores $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ usados para la síntesis de los soles ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Estas variaciones se realizaron con el fin de observar el efecto que tiene en las características finales de respuesta de las películas.

Tabla 2-2: Variación de la concentración molar de los soles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Fuente (Autor).

SOLES	Concentración molar de Si	Concentración molar de Ti	Concentración molar de Zr	Proporción molar de Bi
Si-Ti-Zr (10-70-20)	0,1	0,7	0,2	5%
Si-Ti-Zr (10-70-20)	0,1	0,7	0,2	7,50%
Si-Ti-Zr (10-70-20)	0,1	0,7	0,2	10%
Si-Ti-Zr (10-40-50)	0,1	0,4	0,5	5%
Si-Ti-Zr (10-40-50)	0,1	0,4	0,5	7,50%
Si-Ti-Zr (10-20-70)	0,1	0,2	0,7	5%

En la tabla 2-3 se indica la cantidad de los precursores usada para la síntesis de las soluciones.

Tabla 2-3: Variación de la concentración molar de los soles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Fuente (Autor)

Razón Molar	TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ml)	TBT $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (ml)	TBZ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (ml)	2,4 Pentanodiona (ml)	H_2O (ml)		EtOH (ml)		$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ml)
Si-Ti-Zr									
10-70-20	0,66	7,1	2,64	2,6	0,8		36,4		7:1
					0,4	0,4	18,2	18,2	
10-20-70	0,52	1,62	7,4	2	0,64		38		
					0,32	0,32	19	19	
10-40-50	0,58	3,6	5,8	2,26	0,676		37,08		
					0,33	0,33	18,5	18,5	

2.4 Sustratos

El material utilizado como objeto de estudio fue la aleación de acero inoxidable AISI/SAE 316L en forma de láminas de 1x1x1 cm y la aleación de titanio Ti6Al4V suministrada por la empresa Orthomac en forma de monedas de 1,5 de diámetro y 3 cm de espesor.

Los sustratos fueron sometidos a una preparación previa a la deposición de los recubrimientos el cual consistía en la preparación superficial hasta acabado espejo y posteriormente una limpieza para eliminar cualquier residuo de suciedad presente.

Los sustratos AISI/SAE 316L y la aleación de Ti6Al4V se sometieron a un proceso de desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, desde una granulometría de 400 hasta 2500, hasta eliminar la mayor cantidad de imperfecciones presentes en el material, seguido de un pulido metalográfico hasta acabado espejo mediante paño impregnado de solución abrasiva de alúmina en agua con tamaño de grano de 0,3 μm para la aleación 316L y para la aleación Ti6Al4V se llevó acabo el mismo proceso, pero con una solución de óxido de magnesio en agua con tamaño de grano de 0,1 μm

Posteriormente los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza mediante ultrasonido que consta de la siguiente secuencia: 1) Inmersión en acetona durante siete minutos. 2) Enjuague en agua destilada. 3) Inmersión en alcohol isopropílico durante siete minutos. 4) Finalmente un secado en horno por 15 minutos a 80°C, para permitir la evaporación de los solventes usados.

2.5 Conformado de los recubrimientos.

El proceso de conformado de los recubrimientos sobre los sustratos se llevó a cabo mediante la técnica de centrifugado (spin-coating). El equipo usado se puede observar en la siguiente figura 2-3.

Figura 2-3: Spin-Coater. a) Encendido on-off b) Pantalla de control. c) Restaurar. d) Arranque. e) Teclado de control. f) Cámara de depósito. g) Porta-sustrato.



El equipo de spin-coating es usado para el depósito de una fracción de 0,5ml de solución sol-gel sobre el sustrato y dar inicio al conformado del recubrimiento sobre el sustrato, el cual se operó bajo las siguientes condiciones: Velocidad angular de 2700 rpm y tiempo de 10 segundos. Estos parámetros se basaron en diversos estudios científicos.[141][31], [138][142].

2.6 Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico es un proceso crítico para el conformado de las películas, ya que a partir de este estarán vinculadas propiedades como adherencia, y morfología.

Cabe recordar cómo se mencionó anteriormente, que un adecuado tratamiento térmico permite llevar a cabo con éxito el proceso de secado y sinterización de los recubrimientos. Debido a la naturaleza húmeda del proceso sol-gel es necesario eliminar los solventes presentes de manera lenta, con el fin de evitar fuerzas de contracción que otorgan

agrietamiento y aumento en la formación de poros que afectan de manera directa la calidad de los recubrimientos disminuyendo la adherencia al sustrato [107], [114], [122].

Luego de la obtención del recubrimiento, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 30 minutos. Seguidamente se realizó un tratamiento térmico de curado-sinterizado que consiste en secar las muestras en un horno a 42 °C durante 24 horas para eliminar los solventes presentes en la película y posteriormente se aumentó la temperatura hasta 200 °C durante 3 horas, estos cambios de temperatura se llevaron a cabo a una tasa de 1 °C/min

La fase de secado-sinterizado de los recubrimientos se llevó a cabo de acuerdo a la información obtenida de los análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC, realizado a cada uno de los soles sintetizados. Esta información permite establecer que los solventes tienden a volatilizarse bruscamente al aumentar la temperatura lo que ocasionaría la formación de poros y grietas fácilmente, por esta razón la velocidad de incremento de la temperatura debe ser lo más lenta posible.

Los rangos de temperatura constante se mantienen con el fin de facilitar el desprendimiento de los grupos orgánicos y la eliminación de poros y favorecer la densificación de la película.

El tiempo de permanencia de la muestra en 200 °C durante 3 horas es debido a que a esta temperatura los sustratos no experimentan dilatación volumétrica apreciable que pueda llegar a ocasionar defectos en el recubrimiento. En cambio, a temperaturas superiores, los recubrimientos pueden agrietarse debido a que las constantes de dilatación del sustrato (acero AISI/SAE 316L y Ti6Al4V) y recubrimiento son diferentes; el sustrato (metal) se expande más que el recubrimiento (cerámico) a temperaturas elevadas ocasionando tensiones de origen térmico que pueden ocasionar la generación de fisuras en la película cerámica [122].

2.7 Caracterización de los soles.

A continuación, se hace una breve descripción de los equipos usados para la caracterización de los recubrimientos obtenidos sobre los sustratos.

2.7.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR

Para la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se empleó un equipo Thermo Nicolet. El software de trabajo fue el OMNIC. TM, modelo FTIR iS10. Las condiciones de trabajo fueron: infrarrojo de 400 a 4000 cm^{-1} , modalidad transmitancia, Resolución 0,4 cm^{-1} y número de escaneos igual 32. El software de trabajo OMNIC.

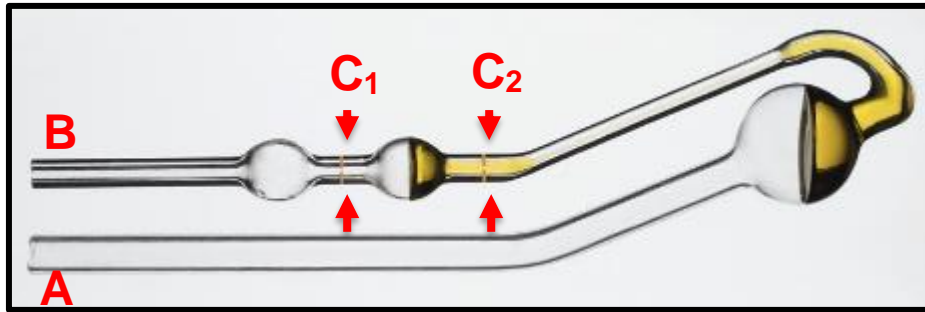
2.7.2 Viscosidad

El comportamiento de la viscosidad se llevó a cabo usando un viscosímetro capilar Cannon-Fenske Routine como el que se observa en la figura 2-4. El viscosímetro usado tiene un rango de valores de viscosidad entre 0,8 cSt y 8cSt.

En el viscosímetro el fluido se desplaza a través del capilar, debido a la fuerza que ejerce la gravedad. El procedimiento para la toma de datos se describe a continuación.

- ❖ Introducir el líquido al cual se va medir la viscosidad a través del orificio de entrada (A).
- ❖ Se eleva el líquido mediante succión desde el orificio posterior (B), el cual debe quedar por encima del nivel (C1).
- ❖ Se elimina la succión para permitir la fluencia de la solución e inmediatamente se inicia la toma del tiempo que demora en recorrer el punto de referencia (C1) hasta (C2).

Figura 2-4: Viscosímetro capilar.



La expresión usada para el cálculo de la viscosidad es:

$$\eta = \eta_o (t^* \rho) / (t_o^* \rho_o)$$

η = viscosidad dinámica del líquido problema.

η_o = viscosidad dinámica líquido patrón.

t = tiempo de paso entre las marcas C_1 y C_2 .

t_o = tiempo de paso entre las marcas C_1 y C_2 del líquido patrón.

ρ = densidad del líquido problema

ρ_o = densidad del líquido patrón.

Sin embargo, la medición de la viscosidad también puede ser realizada mediante una constante K de corrección de la energía cinemática (HC) indicando la cuantía en segundos que proporciona el fabricante, que en este caso corresponde a 0,035.

2.7.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los termogramas DSC se obtuvieron usando un calorímetro de barrido diferencial TA Instruments Q20. Con una velocidad de calentamiento de 5 min^{-1} en el intervalo de 25 a $315 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra se purga con N_2 a una velocidad de flujo de 50 ml min^{-1} . El tamaño de muestra osciló entre 4 y 8 mg.

2.8 Caracterización de los recubrimientos

Una vez conformados los recubrimientos en los sustratos tanto de acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V se realizó una caracterización por medio de las siguientes técnicas.

2.8.1 Perfilometría.

Para medir el espesor se empleó un perfilómetro DEKTAK 150 con repetibilidad de 6 Å. Las mediciones se realizaron con barrido de 1500 µm, con duración de 90 s, aplicando una fuerza de 2,50 mg, con perfil de valles y crestas, y resolución de 0,056 µm/muestra.

2.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica de los recubrimientos se realizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI QUANTA 200 en alto vacío y a un voltaje de 30kV que se encuentra disponible en la Universidad Nacional de Colombia.

2.8.3 Difracción de rayos X

Para el estudio de las estructuras de las películas se empleó un difractómetro tipo Panalytical con la línea Ka del cobre (1,540998 Å). Las mediciones se desarrollaron con una intensidad de corriente de 30 mA, una diferencia de potencial de 40 kV, y con un barrido de 30° a 90° (2θ) configurado con un tiempo por paso de 0,50 segundos y un tamaño de paso de 0,020° (2θ) en modo continuo, en las medidas de DRX se utilizó la configuración geométrica Bragg-Brentano.

2.8.4 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

Los análisis de composición de los recubrimientos fueron realizados mediante pruebas de espectroscopia de fluorescencia de rayos x (XRF). Consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser

bombardeado con rayos X de alta energía, es muy utilizado para análisis elemental y análisis químico, particularmente en la investigación de metales, vidrios, cerámicos y materiales de construcción. El análisis semicuantitativo se realizó con el software IQ, haciendo 11 barridos con el fin de detectar todos los elementos presentes en las muestras. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipad con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4Kw. Se trabajó con una sensibilidad de 200ppm (0,02%) en la detección de los elementos pesados.

2.8.5 Prueba de rayado.

Este ensayo consiste en generar una ralladura con una punta, que normalmente es de diamante o WC, en un área seleccionada de la superficie recubierta bajo carga constante, incremental o progresiva. En cierta carga crítica el recubrimiento empieza a fallar. Las cargas críticas normalmente son detectadas de manera precisa por medio de un sensor acústico y pueden ser confirmadas con observaciones en un microscopio óptico. Para evaluar la adherencia de las películas depositadas sobre acero 316L y Ti6Al4V se desarrolló la prueba de adherencia con el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. La carga aplicada aumenta progresivamente de 0 a 30N en una longitud de rayado de 8mm, un indentador Rockwell C 200 μm de radio, la velocidad de rayado fue de 10 mm/min. El ensayo se realizó bajo la norma ASTM C1624-05 [126].

2.8.6 Curvas de polarización potenciodinámica.

Con el objetivo de evaluar la resistencia a la corrosión localizada que ofrecen los recubrimientos se llevaron a cabo ensayos de corrosión en medio de 3,5% peso NaCl + 0,5 M H_2SO_4 [15][12][143][144] [145]. Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potencio dinámica mediante el uso del potencióstato ACM Instruments facilitado por el grupo de investigación AFIS de la Universidad Nacional de Colombia. Para los ensayos se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia de cloruro de plata (Ag/AgCl), un contra-electrodo u auxiliar de platino, y un electrodo de trabajo, que en este caso fue la muestra a evaluar. Las muestras con un área aproximada

de 0,175 cm² se expusieron a una solución de 3,5% W_t de NaCl + 0,5 M H₂SO₄ inicialmente durante 30 minutos con el fin de estabilizar el sistema. Una vez completado el tiempo de estabilización, se procedió a realizar el ensayo de polarización, en el cual se llevó un barrido de potencial desde -200mV hasta 1000mv con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido de 24mV/min. Mediante el análisis de las curvas obtenidas por polarización potenciodinámica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada, estos parámetros se explican en la figura 1-37. Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM G3-14 [133].

2.8.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS

Los ensayos de espectroscopia impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con el objetivo de evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en función del tiempo. Se desarrollaron en una celda de tres electrodos y bajo estudio de la misma solución electrolítica que se efectuó para los ensayos de polarización potenciodinámica, descritos anteriormente en la sección 2.8.7. Las pruebas se realizaron mediante un barrido de frecuencia desde 100.000 Hz hasta 0.01 Hz aplicando un voltaje de 10mV y diez puntos por década, los ensayos se ejecutaron en un potencióstato/galvanostato Gamry 600 facilitado por la Universidad Nacional de Colombia bajo la norma ASTM G3-14[133].

2.8.8 Diseño de experimentos

Unidades Experimentales.

Las unidades experimentales son muestras de acero 316L, de dimensiones 1 cm * 1 cm * 2.5 mm de espesor, las cuales han sido pulidas hasta obtener un acabado espejo.

Tratamientos del diseño experimental es un diseño factorial con dos factores, sustrato y parámetro de depósito, donde cada factor tiene a, b, c, d, e, f niveles respectivamente, de manera que se tienen a*b*c*d*e*f combinaciones o posibles tratamientos y n observaciones para cada tratamiento. En la tabla 2-4 se presentan los niveles y los factores y en la tabla 2-5 todas las combinaciones y los tratamientos.

Tabla 2-4 Niveles de los factores.

FACTOR	NIVEL
SUSTRATOS	AISI/SAE 316L, Ti6Al4V
RECUBRIMIENTO	(Sistema cuaternario)
PARÁMETRO	Composición de deposito

Tabla 2-5 Combinaciones posibles para cada sustrato (a) 316L (b) Ti6Al4V

Sustrato	Recubrimiento	Composición	Nomenclatura	Tratamiento
316L	Cuaternario	(10-70-20)-5%	(1+++)	1
		(10-70-20)-7,5%	(1++-)	2
		(10-70-20)-10%	(1+--)	3
		(10-40-50)-5%	(1-++)	4
		(10-40-50)-10%	(1---)	5
		(10-20-70)-5%	(1---)	6

Sustrato	Recubrimiento	Composición	Nomenclatura	Tratamiento
Ti6Al4V	Cuaternario	(10-70-20)-5%	(1---)	7
		(10-70-20)-7,5%	(1---)	8
		(10-70-20)-10%	(1-++)	9
		(10-40-50)-5%	(1+--)	10
		(10-40-50)-10%	(1++-)	11
		(10-20-70)-5%	(1+++)	12

Número de réplicas para cada tratamiento.

Fue necesario hacer una prueba piloto para determinar la desviación estándar y así obtener el número de repetición que se debe realizar a la hora de ejecutar los experimentos. En esta prueba piloto, sustratos 316L y Ti6Al4V fueron sometidos a un experimento electroquímico (polarización potenciodinámica) utilizando un equipo Gamry reference 600 y una solución de 3,5% NaCl + 0,5M H_2SO_4 . A partir de este experimento se

halló una corriente de corrosión realizando una extrapolación tafel. Con la siguiente fórmula se hallará el número de repeticiones.

$$n = \frac{s^2 t^2}{(\bar{e} * \alpha)^2}$$

Donde n es el número de repeticiones s es la desviación estándar, t es el valor de la distribución “t”, teniendo en cuenta el nivel de confianza seleccionado y los grados de libertad, \bar{e} es la media de los resultados obtenidos, α es el nivel de precisión, en este caso se toma del 0.05. Los resultados se observan en la Tabla 2-5.

Respuestas

Con el fin de determinar si la frecuencia de depósito tiene un efecto estadísticamente significativo para el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión, se realizó un análisis de varianza factorial.

Modelo de Análisis de Varianza

Las hipótesis estadísticas según el modelo planteado son:

Método de preparación:

H0: Los efectos de la composición de depósito son nulos.

H1: La composición de depósito produce un efecto significativo sobre la respuesta. El nivel de confianza empleado fue del 95%, por tal razón el valor de α será de 0.05 y para comprobar si se acepta la hipótesis nula el p-valor tendrá que ser mayor a 0.05, de lo contrario para un p-valor menor a 0.05 se aceptará la hipótesis alterna.

3. Capítulo 3

3.1 Análisis de resultados.

3.1.1 Caracterización material base.

Los materiales objeto de estudio, el acero inoxidable AISI/SAE 316L cuya composición se observa en la tabla 3-1, se realizó mediante espectrometría de emisión óptica (OES) y la aleación de titanio Ti6Al4V proporcionada por la empresa Orthomac, la composición se realizó mediante análisis de fluorescencia de rayos X (ver tabla 3-2).

Tabla 3-1: Composición porcentaje en peso material base AISI/SAE 316L

Material	Fe	C	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
316L	69,197	0,026	0,022	0,494	1,52	16,491	9,828	1,98

Tabla 3-2: Composición porcentaje en peso aleación Ti6Al4V.

Material	Ti	Al	V
Ti6Al4V	89,81	6,18	3,91

3.2 Caracterización de las soluciones sol-gel

3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR.

A continuación, se observan los espectros infrarrojos para cada sistema de síntesis, con el objetivo de identificar enlaces que confirmen la presencia de los elementos de interés. Se observa que los picos para precursores de Si, Ti, Zr y Bi fueron también caracterizados por diversos autores en sus investigaciones de síntesis de películas sol-gel [146][147][148].

Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-70-20) - 10%

En la figura 3-1 se presenta el espectro infrarrojo para el sistema **(Si-Ti-Zr)-Bi (10-70-20) - 10%**.

Las bandas de $1128\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a Si-O-Si asimétrico disminuyen continuamente con el tiempo de reacción y desaparecen al completar la hidrólisis. Las bandas situadas a 1284 y 1128 cm^{-1} se asignan a la polimerización de los grupos Si-OH formando enlaces Si-O-Si. Ambas bandas aumentan con el tiempo y están presentes en espectros que presentan reticulación de grupos Si-OH, teniendo lugar en el sol para formar el gel. En el gel se han detectado la presencia de grupos Si-OH y enlaces rotos de Si-O por medio de los enlaces situados en 1017 y 930 cm^{-1} respectivamente. Las bandas en 826 cm^{-1} asociadas a las vibraciones simétricas de grupos SiO_4 . Por otro lado, la banda de 3436 cm^{-1} corresponde al enlace de estiramiento del O-H de solventes como el etanol. La banda $\sim 2982\text{-}2914\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C-H que corresponde al CH_3 presente en el etanol y TEOS [149]. Finalmente, una banda muy fina se observa a 444 cm^{-1} que corresponden a la formación de enlaces de O-Si-O del grupo (SiO_2) y se puede asignar también a vibraciones de enlaces Bi-O en unidades BiO_6 a las bandas de 658 cm^{-1} lo cual podría demostrar la formación de especies polinucleares al aumentar la concentración de Bi que favorecen la estabilización del pH y de la viscosidad.

Las bandas $537\text{-}748\text{ cm}^{-1}$ se pueden asociar al grupo funcional Ti-O-Ti, y bandas cercanas a 658 cm^{-1} se pueden asociar al modo vibracional del grupo Ti-O [149], [150][151].

Las intensidades de las bandas de $1380\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones del grupo nitrato (NO_3^-). La aparición de una banda a 945 cm^{-1} demuestra el aumento del grado de reticulación (formación de una red tridimensional formada por la unión de diferentes cadenas poliméricas) por puentes Bi - O - Si [152].

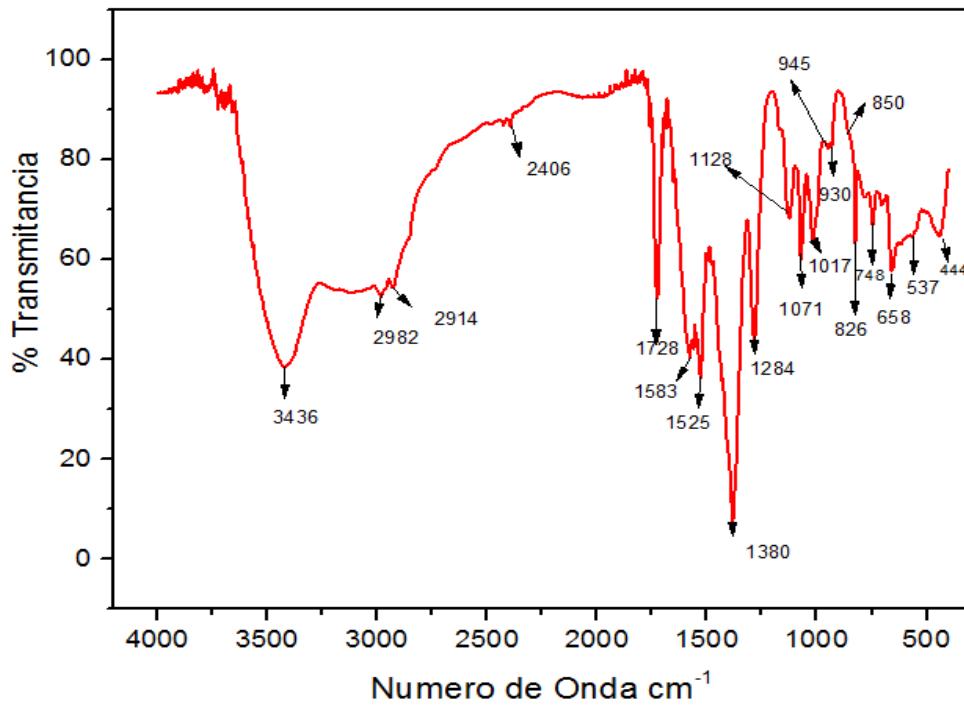
La banda en 1525 cm^{-1} corresponde a la vibración flexión en tijera en el plano, $\delta_s(\text{OH})$. Las bandas características de las vibraciones extensión simétrica $\nu_s(\text{OZrO})$ y asimétrica $\nu_{as}(\text{OZrO})$ de ZrO_2 se presentan en la región de 850 cm^{-1} [153].

En la siguiente tabla se muestra una designación de las frecuencias más importantes evidenciadas en el espectro IR.

Tabla 3-3: Absorciones infrarrojas del sistema Si-Ti-Zr-Bi (10-70-20) - 10%.

Asignación	Frecuencia
O-Si-O banda (SiO ₂)	444 cm ⁻¹
Si-O-Si asimétrico. Estiramiento en estructuras cíclicas.	1284-1128 cm ⁻¹
O-Si-O estiramiento asimétrico	1071 cm ⁻¹
vibración extensión simétrica vs(OH)	3436
flexión en tijera en el plano, δs(OH)	1525 cm ⁻¹
vibraciones extensión simétrica vs(OZrO) y asimétrica vas(OZrO)	850 cm ⁻¹

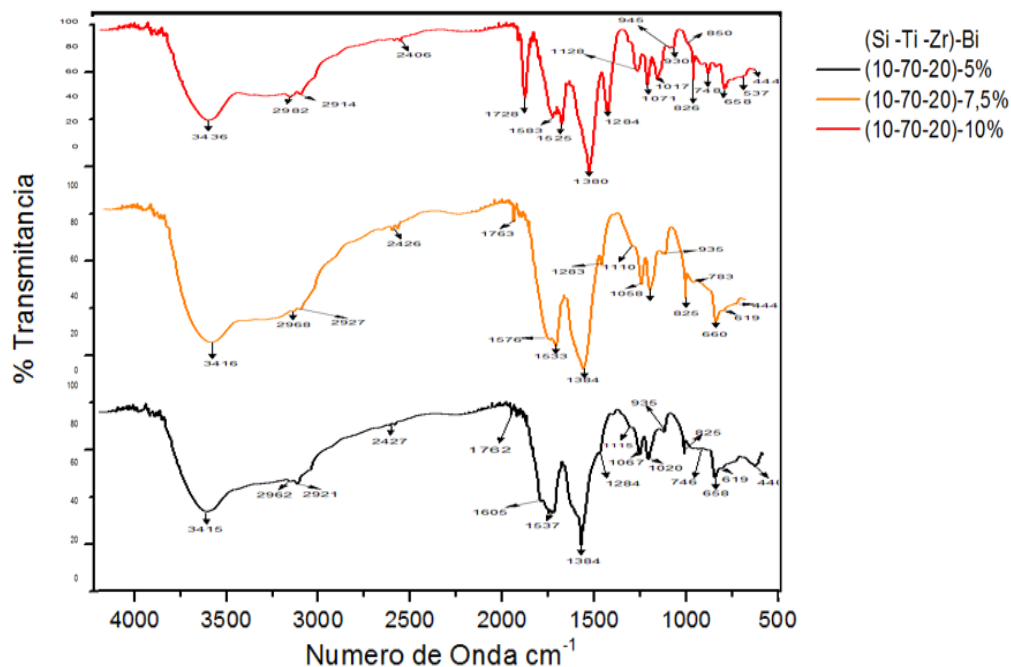
Figura 3-1: Espectro Infrarrojo para la composición Si-Ti-Zr-Bi (10-70-20)-10%



Sin embargo, para las películas (10-70-20) – 5% y (10-70-20) – 7,5% se puede observar que los IR presentan una gran similitud en la mayor parte del espectro, pero también evidencian algunos cambios en ciertos picos como se observa en la figura 3-2.

Por ejemplo, estos picos (figura 3-2) se pueden observar fácilmente y son más agudos a medida que se aumenta la concentración del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, mientras que al disminuir la concentración estos tienden a desaparecer. Las señales IR que tienden a decrecer al disminuir la concentración del precursor de bismuto son: 1128 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} y 1728 cm^{-1} . Las bandas 1128 y 1284 cm^{-1} tienden a desaparecer, esta disminución en la formación de la banda se puede explicar debido a que están relacionadas con la polimerización de los grupos Si-OH formando enlaces Si-O-Si, es decir que concuerda con la disminución de la viscosidad de las soluciones con mayor contenido en Bi. Por otro lado, la banda 1583 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del grupo nitrato (NO_3^-) tienden a ser menos notables a medida que disminuye la cantidad de nitrato de bismuto agregado al sistema. Finalmente, la banda 1728 cm^{-1} presenta mayor señal a mayor concentración de Bi debido a la generación de grupos OH que aumentan con la formación de diversas especies de Bi al aumentar su concentración.

Figura 3-2: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi \rightarrow (10-70-20) – Bi(5%-7,5%-10%)



Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-40-50) - 5% y 7,5%

En la figura 3-3 se puede observar el espectro para el sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-40-50) - 5% y en la figura 3-4 una comparación con el sistema (10-40-50)-7,5%.

En la figura 3-3 el espectro en la parte inicial corresponde al proceso de hidrólisis del TEOS, y después de ésta, se aprecian importantes cambios con el transcurso del tiempo. Así en la zona espectral $4.000-2.800\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas situadas a 3415 , y 2928 cm^{-1} , las dos son debidas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del C-H independiente del tamaño de la molécula, estas bandas son debido a la presencia del TEOS y el EtOH. Una vez que se ha producido la hidrólisis del TEOS y la evaporación del etanol, estas bandas desaparecen. A 1650 y 1560 cm^{-1} aparecen las flexiones de los enlaces O-H y C-H, respectivamente. Otra región espectral en la que ocurren importantes cambios es la comprendida entre 1.200 y 1.000 cm^{-1} , en ella tienen lugar las tensiones asimétricas y simétricas de los enlaces Si-O y C-O.

Las bandas situadas a 1286 y 1121 cm^{-1} se asignan a la polimerización de los grupos Si-OH formando enlaces Si-O-Si. Ambas bandas aumentan con el tiempo y están presentes en espectros que presentan reticulación de grupos Si-OH, teniendo lugar en el sol para formar el gel. En el gel se ha detectado la presencia de grupos Si-OH y enlaces rotos de Si-O por medio de los enlaces situados en 1065 y 952 cm^{-1} respectivamente. Las bandas en 825 cm^{-1} puede estar asociado a las vibraciones simétricas de grupos SiO_4 [149], [154][155].

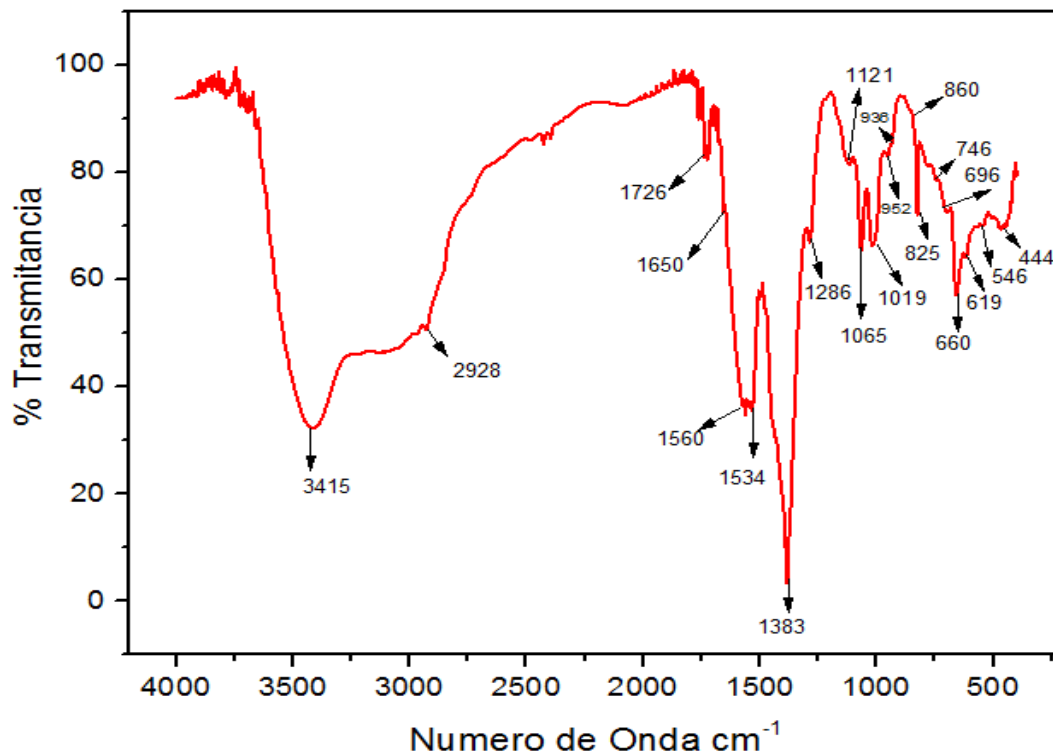
Las bandas características del Ti están ubicadas a 546 y 746 cm^{-1} y se pueden asociar al grupo funcional Ti-O-Ti. La banda a 660 cm^{-1} también se puede asociar al modo vibracional del grupo Ti-O[151].

Las intensidades de la banda de 1383 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del grupo nitrato (NO_3). La aparición de una banda a 936 cm^{-1} demuestra el aumento del grado de reticulación por puentes Bi - O - Si [152].

La banda fuerte a 444 cm^{-1} que se debe a las vibraciones de bandas de las unidades SiO_4 y se puede asignar también a vibraciones de enlaces Bi-O en unidades BiO_6 a las bandas de 619 cm^{-1} lo cual podría demostrar la formación de especies polinucleares al aumentar la concentración de Bi que favorecen la estabilización del pH y de la viscosidad.

La banda en 1534 cm^{-1} corresponde a la vibración flexión en tijera en el plano, $\delta_s(\text{OH})$. Las bandas características de las vibraciones extensión simétrica $\nu_s(\text{OZrO})$ y asimétrica $\nu_{as}(\text{OZrO})$ de ZrO_2 se presentan en la región de 860 cm^{-1} [153], [156].

Figura 3-3: Espectro Infrarrojo para composición Si-Ti-Zr-Bi (10-40-50)-5%



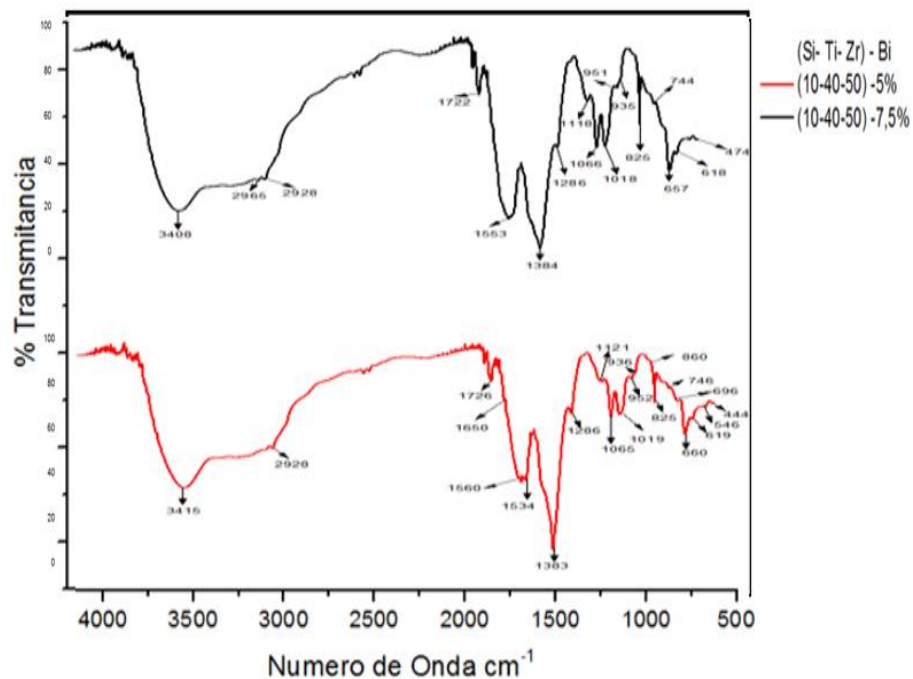
En la siguiente tabla se muestra un análisis de las asignaciones relevantes del espectro.

Tabla 3-4: Absorciones infrarrojas del sistema Si-Ti-Zr-Bi (10-40-50)-5%

Asignación	Frecuencia
vibración extensión simétrica ν_s C-H (CH ₃ en EtOH, TEOS)	3415cm ⁻¹
vibración extensión asimétrica ν_{as} C-H (CH ₂ en EtOH, TEOS)	2928 cm ⁻¹
vibraciones de (NO ₃) ⁻	1383 cm ⁻¹
Enlaces Bi - O - Si	936 cm ⁻¹
Vibraciones de bandas de SiO ₄	444 cm ⁻¹
grupo funcional Ti- O-Ti	546 y 746 cm ⁻¹
vibraciones extensión simétrica ν_s (OZrO) y asimétrica ν_{as} (OZrO) de ZrO ₂	860 cm ⁻¹

Sin embargo, para las películas (10-40-50) – 5% y (10-40-50) – 7,5% los espectros no presentan grandes cambios, además de estar más definido el pico del grupo nitrato debido a la mayor concentración claramente del Bi(NO₃)₃, como se observa la siguiente figura 3-4.

Figura 3-4: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi → (10-40-50) – Bi (5%-7,5%)



Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-20-70) - 5%

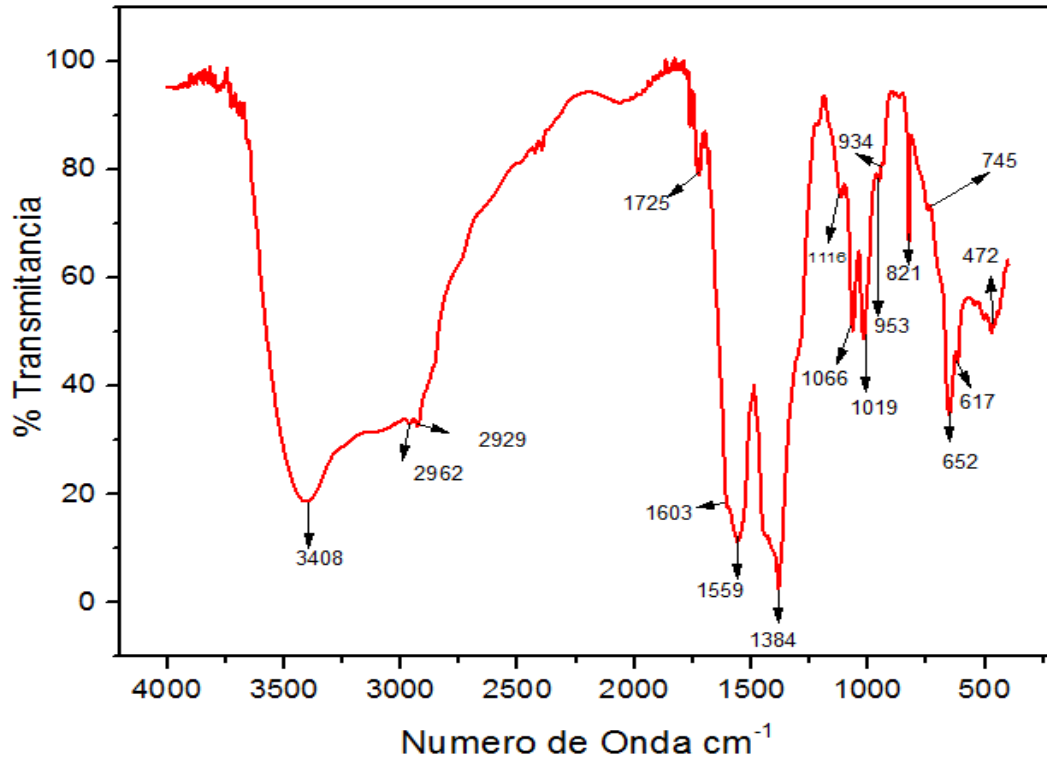
En la figura 3-5 se presenta el sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-20-70) - 5%, donde no se evidencian cambios significativos en el espectro. Se pueden apreciar las bandas en donde se confirman la presencia de los grupos funcionales de interés en el recubrimiento.

Las bandas situadas a $3408 - 2929 \text{ cm}^{-1}$, son debidas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del C-H independiente del tamaño de la molécula, estas bandas son debido a la presencia del TEOS y el EtOH. Una vez que se ha producido la hidrólisis del TEOS y la evaporación del etanol, estas bandas desaparecen. Finalmente, una banda muy fina se observa a 472 cm^{-1} que corresponden a la formación de enlaces de O-Si-O del grupo (SiO_2).

La banda 745 cm^{-1} se puede asociar al grupo funcional Ti-O-Ti, y la banda cercana a 652 cm^{-1} se pueden asociar al modo vibracional del grupo Ti-O [149], [150],[151].

Las intensidades de las bandas de 1384 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del grupo nitrato (NO_3^-). La aparición de una banda a 953 cm^{-1} demuestra el aumento del grado de reticulación por puentes Bi - O - Si [152].

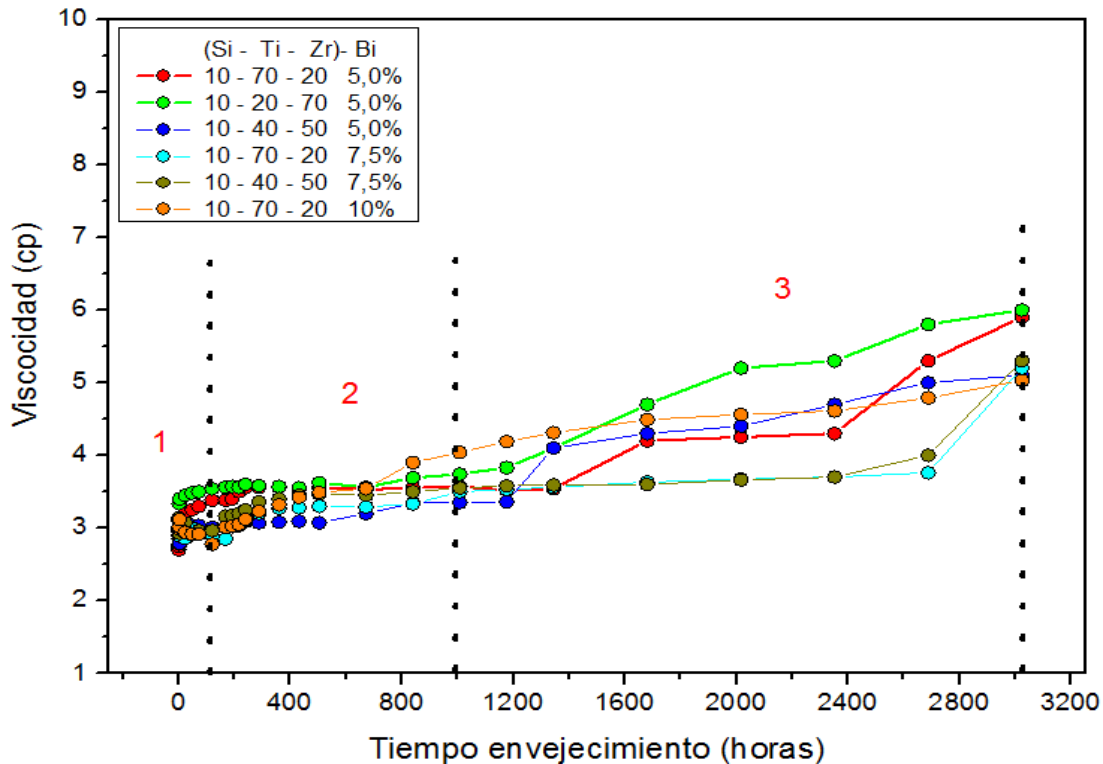
La banda en 1559 cm^{-1} corresponde a la vibración flexión en tijera en el plano, $\delta_s(\text{OH})$. Las bandas características de las vibraciones extensión simétrica $\nu_s(\text{OZrO})$ y asimétrica $\nu_{as}(\text{OZrO})$ de ZrO_2 se presentan en la región de 821 cm^{-1} .

Figura 3-5: Espectro IR de las soluciones (Si-Ti-Zr)-Bi \rightarrow (10-20-70) – Bi(5%)

3.2.2 Caracterización reológica.

La figura 3-6 y 3-7 presenta la evolución de la viscosidad y pH de las soluciones sol-gel en función del tiempo de envejecimiento, para las proporciones molares de (Si-Ti-Zr)-Bi, evaluadas en la presente investigación. La evolución reológica de las soluciones es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta en el desarrollo de la técnica sol-gel, ya que durante este proceso se da lugar a las reacciones de hidrólisis y condensación que como se expresó anteriormente revelan su comportamiento en función del tiempo. Estas reacciones de hidrólisis y condensación que suceden durante el proceso reológico del sol inciden directamente en el tipo de morfologías que se pueden obtener en los recubrimientos y que pueden afectar de forma positiva o negativa su comportamiento sobre el sustrato. Por ejemplo, a muy bajas viscosidades donde la reacción de hidrólisis es dominante no se presenta adherencia al sustrato ya que no hay cadenas poliméricas que conformen la red tridimensional y a altas viscosidades la reacción de condensación puede llevar a películas con grandes espesores que provocan baja adherencia y por ende falla del recubrimiento por delaminación.

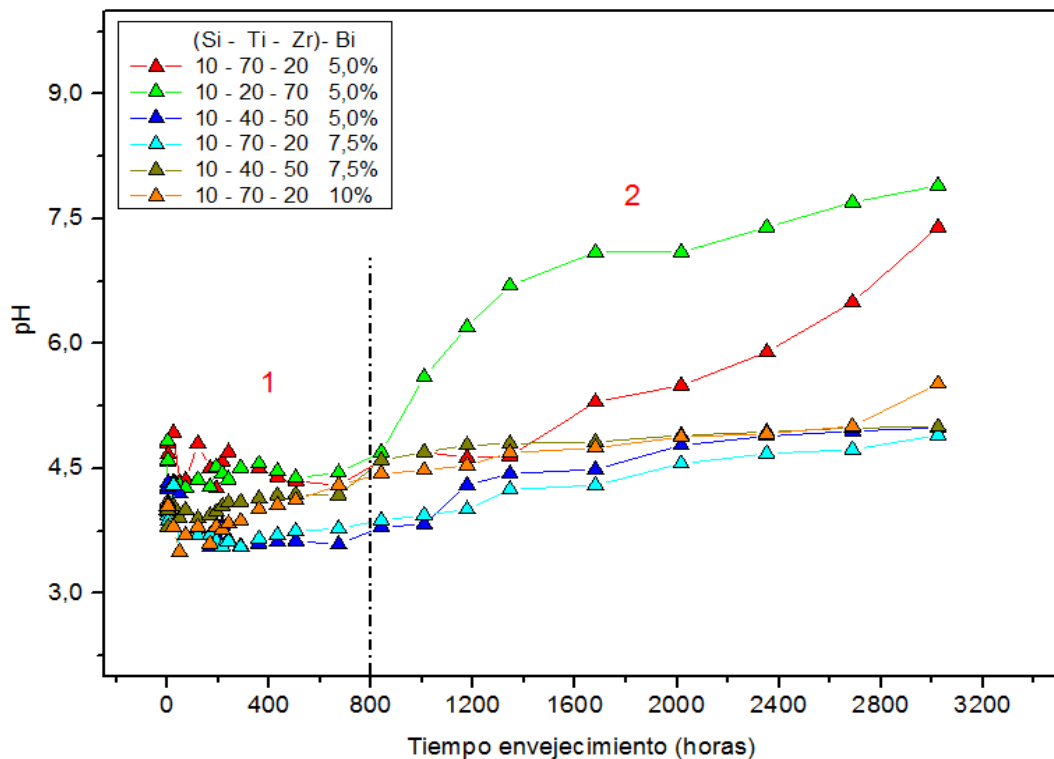
Figura 3-6: Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo para las diferentes composiciones molares de Si-Ti-Zr-Bi



Como se observa en figura 3-6 la evolución del comportamiento de la viscosidad en función del tiempo está definida por tres zonas. 1) Primera zona, que corresponde en promedio para los soles a una viscosidad de inicio de 2,5 cP, y es donde se da inicio a la interacción de las moléculas para el proceso de hidrólisis y formación de cadenas poliméricas. 2) En la segunda zona, se encuentra la etapa de estabilización en donde el equilibrio se hace notable en las reacciones de hidrólisis y condensación ya que la formación de cadenas polimérica no se realiza de forma acusada, propiciando la zona ideal para la formación de los recubrimientos, encontrados en un rango de tiempo entre las 400 - 1000 horas, con una viscosidad de 3.3-4.0 Cp. En esta etapa es donde se favorece la obtención de morfologías continuas y homogéneas. 3) Finalmente se tiene la zona 3 en donde la formación de cadenas poliméricas se comienza hacer más acusada y la reacción de hidrólisis se inhibe en comparación con la reacción de condensación dando inicio a la etapa de gelificación del sol.

Para explicar este comportamiento de los soles se realizó un estudio de la evolución del pH en función del tiempo de envejecimiento como se ilustra en la figura 3-7. Como es bien conocido, cualquier modificación del valor del pH puede afectar significativamente al proceso de hidrólisis y condensación; de tal forma que, cuanto más ácido es el sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones más lentas y controladas. Por otro lado, a medida que se incrementa el valor de pH, se va favoreciendo cada vez más la reacción de condensación, dando lugar a cinéticas de gelificación más rápidas.[122][146].

Figura 3-7: Evolución del pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento.

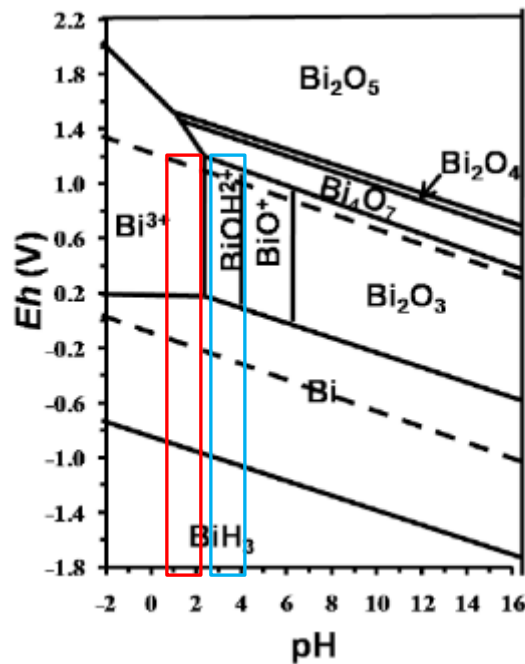


En la figura 3-7 se puede observar que la evolución del pH en los soles presenta dos zonas que se pueden identificar claramente, una primera zona que inicia desde las 0 hasta las 800 horas de sintetizado el sol, con un pH estable entre (3,78-4,79), lo que favorece las cinéticas más lentas y controladas, y es posible relacionar con la zona más apropiada para conformar los recubrimientos. La segunda zona a partir de las 800 horas en donde se aprecia un incremento del pH, donde la conformación de los recubrimientos no sería muy apropiada ya que se tienen cinéticas más rápidas lo que afectaría directamente las

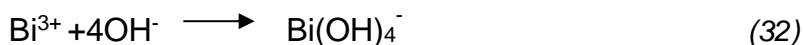
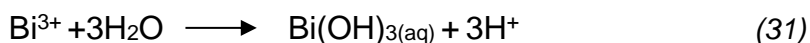
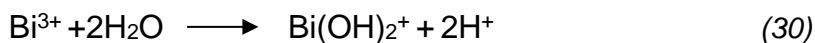
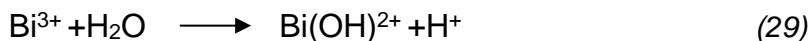
películas aumentando su espesor y afectando su homogeneidad lo cual incrementaría la posibilidad de formación de fallas superficiales como microgrietas durante el secado y sinterizado.

Una posible respuesta de por qué el nitrato de bismuto disminuye el pH y por ende la viscosidad de los soles podría encontrar explicación en el diagrama de Pourbaix para el sistema Bi-H₂O como se observa en la figura 3-8.

Figura 3-8: Diagrama de pourbaix (Eh-Ph) del sistema Bi-H₂O a 25°C : 185]



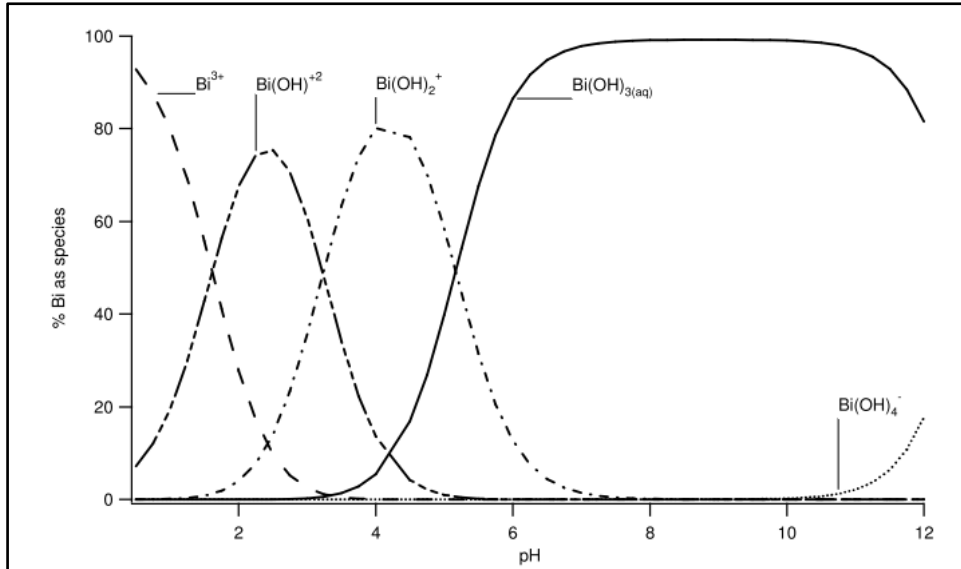
Una vez se disocia el nitrato de bismuto, se libera el catión Bi^{3+} que en función del pH puede ser estable o dar lugar a la formación de hidróxidos. Según los datos reportados y estudios realizados por *Baes and Mesmer* en 1976 [157] el bismuto a temperaturas bajas tiene una alta afinidad por los hidroxilos OH^- , además sus estudios encontraron que a concentraciones de Bi altas se pueden encontrar especies polinucleares que tienden a favorecer la formación de diferentes especies de hidróxidos, y a concentraciones bajas esta formación de hidróxidos no es favorable en gran medida para la solución. El proceso de disminución del pH es debido a las siguientes reacciones del Bi del sistema Bi-OH:



A concentraciones bajas de Bi, en donde la generación de iones hidrógeno (H^+) e hidroxilos (OH^-) es evidente como se puede observar en la ecuación 29 y algo de las ecuaciones 30-32, haciendo que el proceso inicialmente disminuya el pH (2-2,5) y fomenten una zona estable del catión Bi^{3+} , sin embargo, y debido a la baja concentración del Bi esta no favorece la generación en gran medida las reacciones 30-32 lo cual la provoca que la formación de iones hidronio (H^+) sean muy escasos permitiendo que las reacciones de condensación predominen y finalmente se produzca un incremento en el pH $> 4,8$ que está ligado directamente al aumento en la viscosidad.

Por otro lado, al aumentar la concentración de Bi se tiende a favorecer más la formación de iones hidronio (H^+) y de hidroxilos (OH^-) debido a que se pueden favorecer las reacciones (ecuación 29-32) y donde su consumo es equilibrado generando una zona más estable, además que la reacción de hidrólisis del grupo silano ayuda a consumir estos hidroxilos. Sin embargo, a mayores concentraciones de Bi estos complejos siguen una adición escalonada de (OH^-) y que van incrementando el pH de la solución (ver figura 3-9). Pero se observa que esta estabilidad tiende a fracturarse e irse generando un aumento gradual pero menos vertiginosa del pH y es debido a una mayor concentración de Bi, donde también hay mayor probabilidad de formación especies polinucleares como el Bi_6 o Bi_9 que generan mayores cantidades de (OH^-) en comparación con (H^+), y la intervención de las reacciones de condensación del sistema refuerzan la generación de un aumento gradual de pH > 5 en donde el sistema es inestable.

En la figura 3-9 se puede observar que, a concentraciones bajas de Bi, la formación de especies polinucleares es insignificante, sin embargo, a concentraciones mayores se evidencia una formación de especies polinucleares en el rango de pH > 3 .

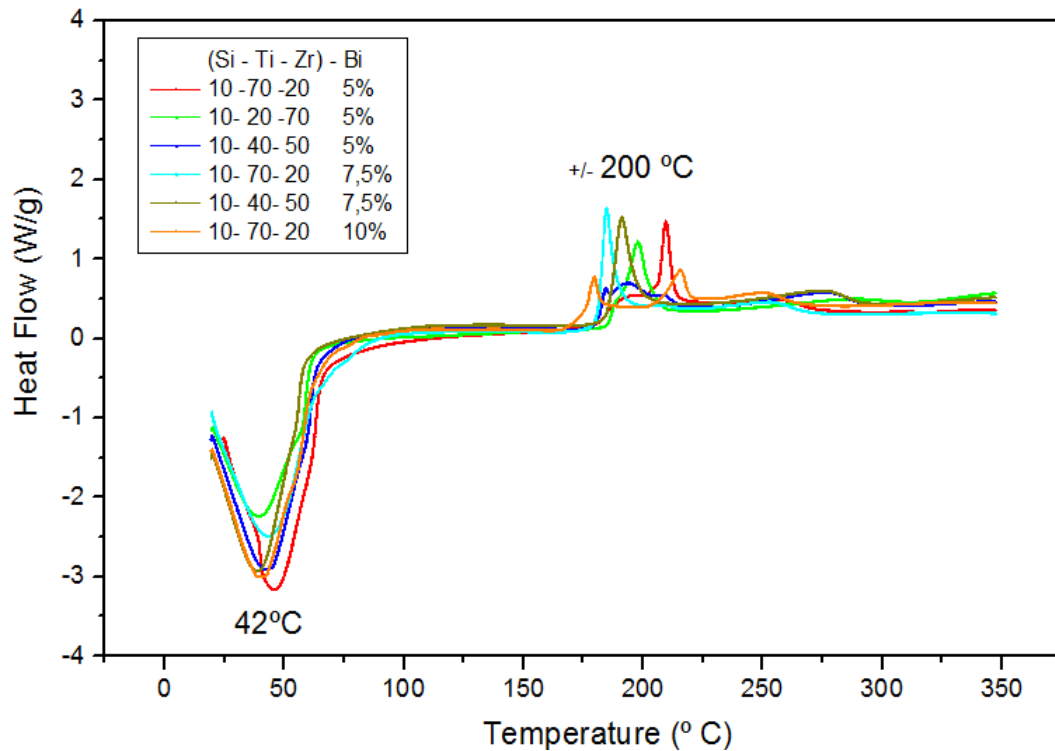
Figura 3-9: Diagrama de especies en equilibrio para Bi. [157]

3.2.3 Caracterización por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Como se ha indicado previamente en el proceso sol-gel para obtener películas libres de imperfecciones como grietas, se debe tener en cuenta una etapa clave para adquirir un resultado satisfactorio, esta etapa es el proceso de secado y sinterizado [65].

Para obtener información sobre los cambios energéticos se realizaron ensayos DSC a cada una de las soluciones para precisar los puntos de inflexión donde se va realizar la evaporación de los solventes y el sinterizado de las películas, forjando la ruta del tratamiento térmico adecuado que permita reducir al máximo los efectos de contracción de las moléculas que puedan generar fractura de las películas [31][93].

En la figura 3-10 se pueden observar el análisis DSC para las diferentes soluciones objeto de estudio.

Figura 3-10: Calorimetría de barrido diferencia (DSC) para las soluciones.

Se pueden observar que los picos de las seis soluciones sol-gel se encuentran en un rango muy cercano uno del otro, siendo esto favorable para llevar a cabo el tratamiento térmico. En un primer pico endotérmico como se puede observar a 42 °C se lleva a cabo la evaporación de los solventes y es un proceso importante ya que es aquí donde se puede iniciar el proceso de fractura del recubrimiento debido al movimiento y vacancias que puedan dejar moléculas que tienden a evaporarse, por esto es importante realizar muy lentamente este proceso, el cual se recomienda a una tasa de 1°C/min [31][93].

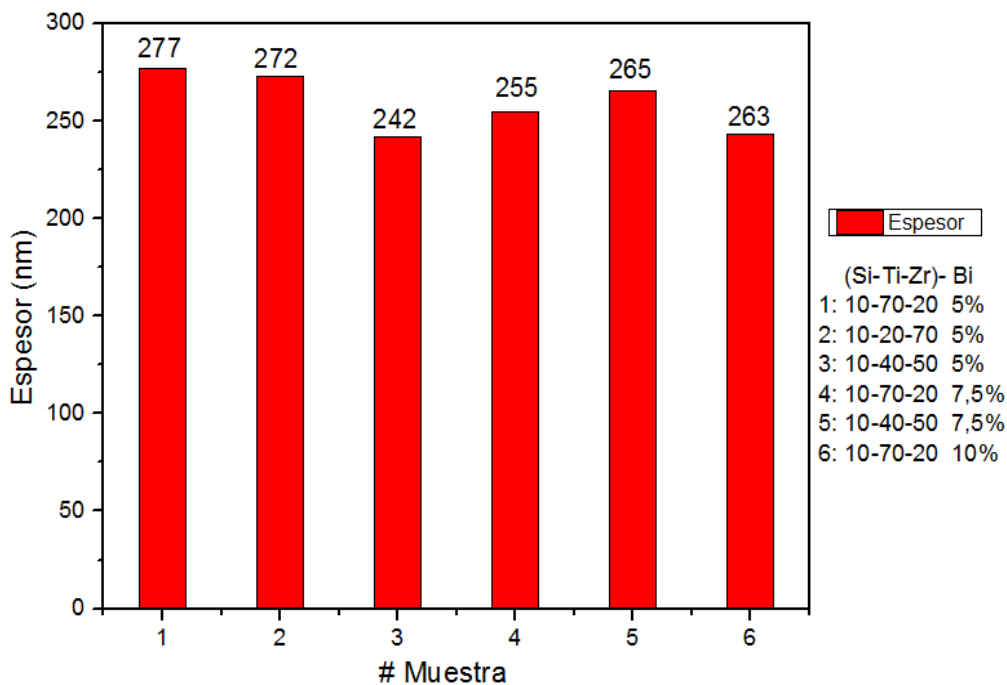
El pico exotérmico, que se observa a una temperatura de 200 °C aproximadamente corresponde al punto donde se genera la sinterización de las moléculas y se compacta la película al sustrato, es sin dudas un proceso importante para finalmente favorecer la adherencia al material. En algunos casos esta temperatura es el punto de cambio en el que un material cambia su estructura amorfa a cristalina, pero sin duda alguna va estar ligado a la composición del recubrimiento.

3.3 Caracterización de los recubrimientos sol-gel

3.3.1 Perfilometría

Los resultados de perfilometría realizados a los recubrimientos muestran que se mantiene un espesor en escala de nanómetros del mismo orden de magnitud para todas las películas. Promediando estos datos se obtienen espesores entre 240 y 270 nm como se puede apreciar en la Fig. 3-11.

Figura 3-11: Espesor de películas obtenidas mediante sol-gel.



En la tabla 3-5 hace referencia a un resumen de diferentes estudios de síntesis de películas sol-gel mediante precursores de Ti, Zr, Si, Bi y los espesores obtenidos sobre diferentes sustratos, permitiendo tener una indicación de los espesores aproximados obtenidos para películas de una capa [27] [65] [142] [94] [158]. Además estudios realizados por *Zhang Q* encontraron que al aumentar la temperatura de sinterizado de las películas de ZrO_2 el grosor disminuye de 160 a 100 nm [94]

Tabla 3-5: Recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión.

Composición y precursores	Sustrato	Método de deposición	Espesor (nm)	Referencia
ZrO ₂	316L	Dip-coating	400-600	[103]
TiO ₂ -SiO ₂				[103]
Al ₂ O ₃ -SiO ₂				[103]
ZrO ₂ -PMMA	316L	Dip-coating	200	[159]
TiO ₂	316L	Dip-coating	500	[100]
SiO ₂	316L	Dip-coating	400	[9]
TiO ₂	Ti6Al4V	Dip-coating	250	[158]
Bi ₂ O ₃	acero inoxidable	Dip-coating	150	[65]
Bi ₂ O ₃	acero inoxidable	Dip-coating	120	[58]
ZrO ₂	316L	Spin-Coating	60	[97]

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 3-12 (3-12.1,3-12.2,3-12.3) se presentan las micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos obtenidos para diferentes relaciones molares tanto de (Si-Ti-Zr) y nitrato de bismuto Bi, y en la figura 3-15 la sección transversal de las películas depositadas sobre la aleación de acero inoxidable 316L y de titanio Ti6Al4V.

Figura 3-12.1 Micrografías de los recubrimientos para la composición 10-70-20 (5, 7,5 y 10 % de Bi)

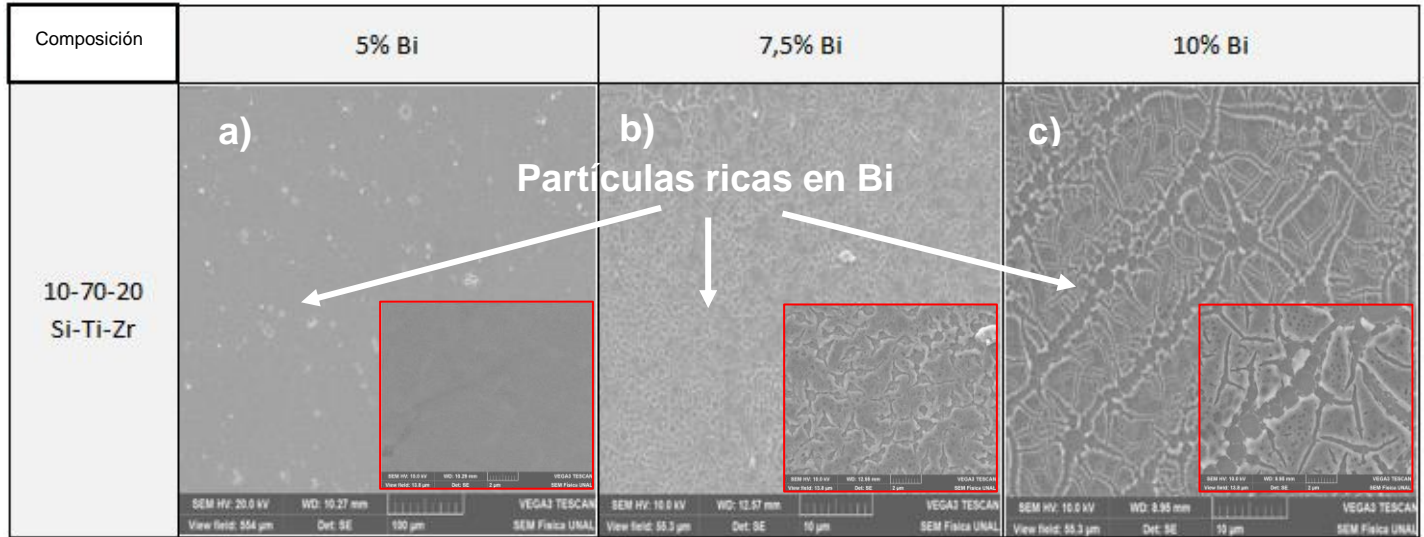


Figura 3-12.2 Micrografías de los recubrimientos para la composición 10-40-50 (5 y 7,5 % de Bi)

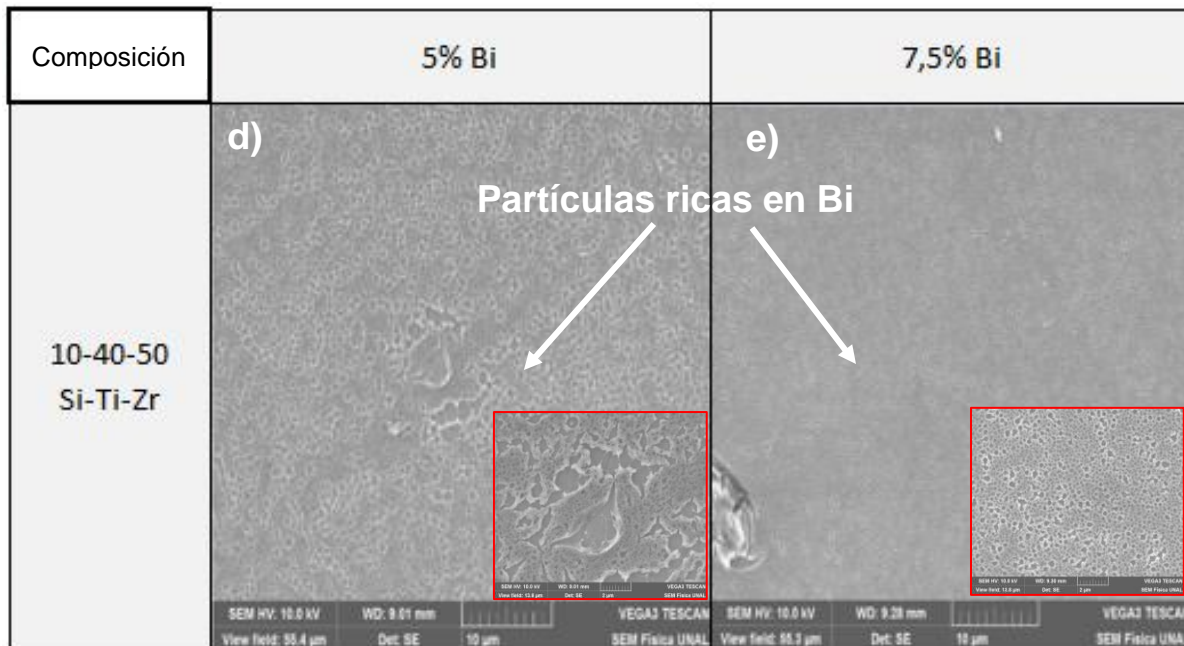
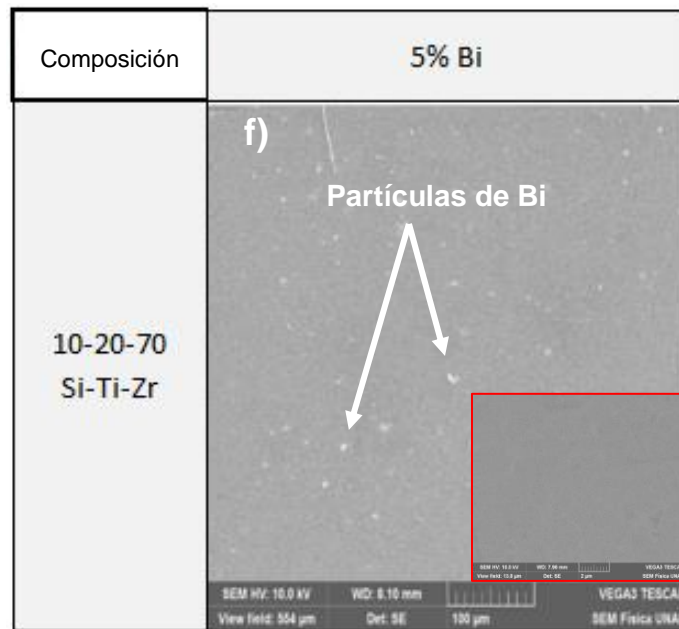


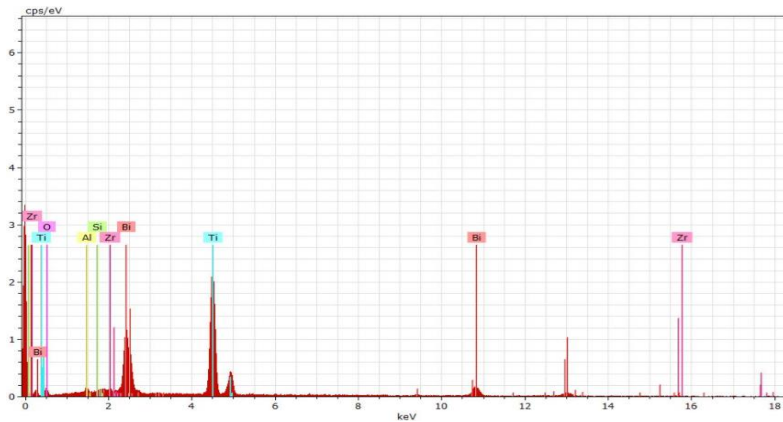
Figura 3-12.3 Micrografías de los recubrimientos para la composición 10-20-70 y (5% de Bi)



En la figura 3-12.1 se evidencia que en la muestra (10-70-20), a medida que aumenta el contenido de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ las películas tienden a formarse unas ramificaciones. Inicialmente con un 5% de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, (ver figura 3-12.1 (a)), se observa una película uniforme y homogénea, con algunas partículas incrustadas en la superficie de color blanco brillante. A medida que aumenta la cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, se observa que se generan unas ramificaciones sobre la película como en la (figura 3.12.1(c)) lo cual no presenta una homogeneidad definida, inicialmente se podría confundir con el agrietamiento de la película, pero se trata de la formación de una red de óxidos mayoritariamente de bismuto, este tipo de morfologías concuerdan con el estudio realizado por *Weidong H et al* [58] en donde sintetizaron películas de óxido de bismuto usando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ como precursor principal mediante la técnica sol-gel. Para confirmar de que se tratan estas partículas finas blancas, como el entramado observado en las figuras 3-12.1 (b y c) se realizó un análisis mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDX) en donde se confirma que estas partículas y entramados blancos son cúmulos ricos en bismuto, como se observa en la figura 3-13 (a). Investigaciones realizadas por *Veber A, et al*, también reportaron que este tipo de apariencia corresponde a componentes de bismuto. [138][31][146]. Por otro lado, el autor *Weidong He et al*, encontraron en películas de óxido de bismuto obtenidas mediante vía

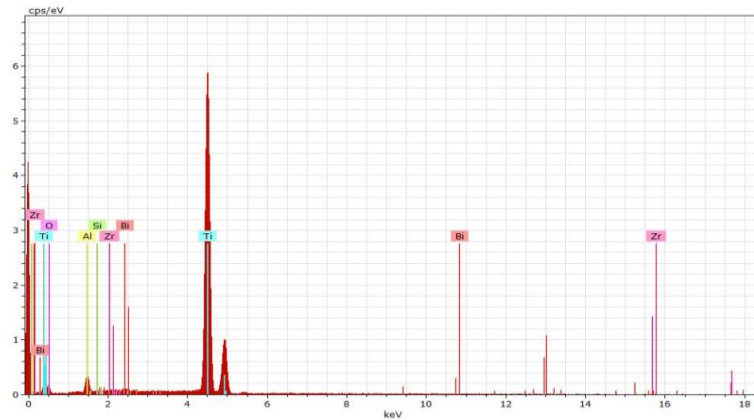
sol gel que la morfología son similares a las encontradas en este trabajo. Ellos reportaron que: “Las partículas sobre las películas recocidas a 450 °C son de tamaños y formas diferentes, y algunos poros irregulares se distribuyen sobre las películas”. Los fenómenos anteriores indican que la cristalización de los óxidos de bismuto recocidos a 450 °C es incompleta. Cuando la temperatura de recocido alcanza los 550 °C, las partículas son casi del mismo tamaño y forma y la cantidad de poros irregulares disminuye. Por lo tanto, la cristalización de los óxidos de bismuto no es completa y las películas son de naturaleza amorfa [58]. La formación de esta porosidad como se observa en la micrografías de los recubrimientos ocurre debido a los compuestos orgánicos (es decir (ácido acético) que permanecen en la película de tipo gel después de la evaporación del disolvente y contribuyen a la formación de estas cavidades superficiales, ya que su temperatura de ebullición es mayor que la del disolvente, dejando así una marca en la película sólida como se lo describe *Duta et al*, en su investigación y concuerda con lo aquí encontrado.[160]

Figura 3-13: (a). Análisis EDX de partículas blancas figuras 3-12.1 (a,b,c)



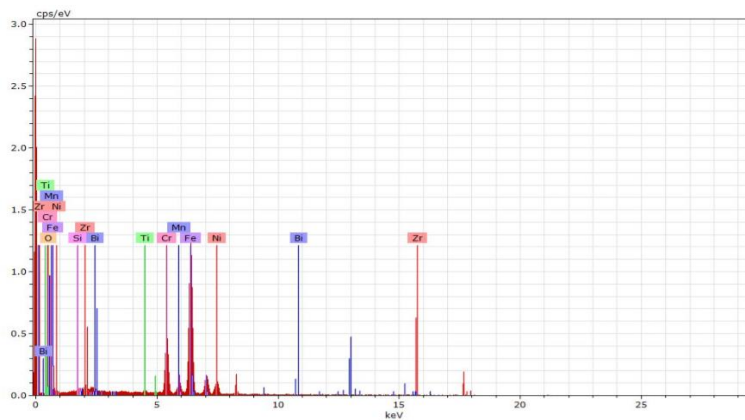
En la figura 3-13 (b) corresponde a un análisis de la superficie de color oscura perteneciente a la base de los recubrimientos, confirmando la presencia de todos los elementos usados para la síntesis.

Figura 3-13 (b). Análisis EDX de zonas oscuras, (base del recubrimiento) de las figuras 3-12.1 (a,b,c)



El comportamiento en la morfología de la composición anterior también se replica en las configuraciones (10-40-50)-5-7,5% y para (10-20-70)-5% como se observa en las micrografías de las figuras 3-12.2 (d y e) y 3-12.2 (f) en donde el análisis mediante espectroscopia de energías dispersivas (EDX) confirma la presencia de los elementos de Si-Ti-Zr y Bi presente en el recubrimiento como se observa en la figura 3-13 y 3-14 respectivamente.

Figura 3-14: Análisis de espectroscopia de energías dispersivas (EDX) para manchas blancas de la figura 3-12.2 (f).

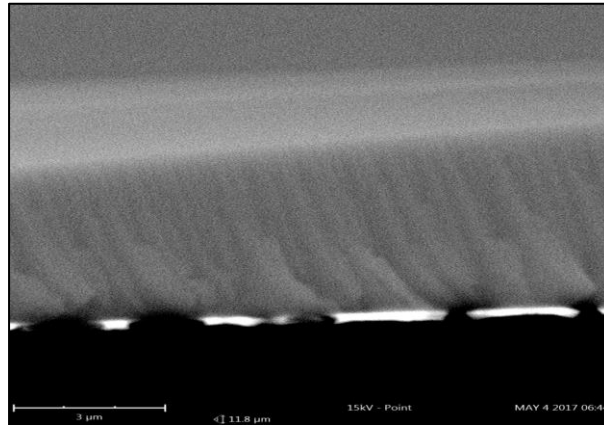


En la figura 3-15 la micrografía de la sección transversal se observa un crecimiento amorfo para los recubrimientos y se asemeja a lo reportado en la investigación realizado por *Duta M et al*, quienes sintetizaron películas de multicapas de TiO_2 , y encontraron que la formación de porosidad en las películas preparadas por sol-gel suele estar relacionada con la evaporación de los orgánicos restantes en el gel durante el tratamiento térmico. El

disolvente, etanol, se evapora a baja temperatura, dejando una película en forma de gel que gradualmente se rigidiza primero en un óxido amorfo y luego cristaliza a altas temperaturas durante el tratamiento térmico. Sus resultados XRD arrojaron que para películas de una capa son de carácter amorfo mientras que las películas de 2 a 10 capas se cristalizaron en estructuras de fase anatasica lo que quiere decir que la formación de una estructura amorfa además de estar influenciada por la naturaleza de los precursores también lo está por la temperatura de sinterizado y el número de capas depositadas sobre el sustrato. [160]. Otros autores también encontraron características similares de crecimiento y morfología de las películas de TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y BiTiO mediante la vía sol-gel. [161][162]. Un comportamiento similar fue descrito por *Wang et al*, en donde afirmaron que el sol-gel depositado en películas de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ cambiará su morfología de granular a columnar después de alrededor de 5 ciclos de recocido debido al cambio en el tamaño de las partículas y el espesor de la película. Además, *Anukunprasert* [163] y otros han mostrado que las películas de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ pueden impedir la transformación de fase de la anatasa al rutilo e inhibir el crecimiento del grano, influenciando adicionalmente la estructura de la película [160]

Esta morfología amorfa, aunque no proporciona caminos de corrosión directos al sustrato presenta defectos que se convierten en un medio para que el electrolito se propague al sustrato, tal como se muestra en la figura 3-15. Por lo tanto, esta morfología puede favorecer el paso del electrolito hasta el sustrato mediante las microgrietas y poros que presentan estos recubrimientos [164]. Una vez el electrolito entra en contacto con la superficie de los sustratos se inicia una interacción con la capa de óxido natural o inherente de cada uno de los sustratos (óxido de cromo o titanio), generándose una pasivación en los sustratos. Por otro lado, estos defectos se pueden convertir en concentradores de esfuerzos que favorece la formación de grietas que reduce su resistencia al rayado o al desgaste.

Figura 3-15 Sección transversal de los recubrimientos depositado sobre obleas de Silicio Si-P(100)



3.3.3 Rugosidad

Las mediciones de rugosidad se muestran a continuación en la tabla 3-6 para cada uno de los recubrimientos sintetizados sobre los dos sustratos.

Tabla 3-6 Mediciones de rugosidad de los recubrimientos.

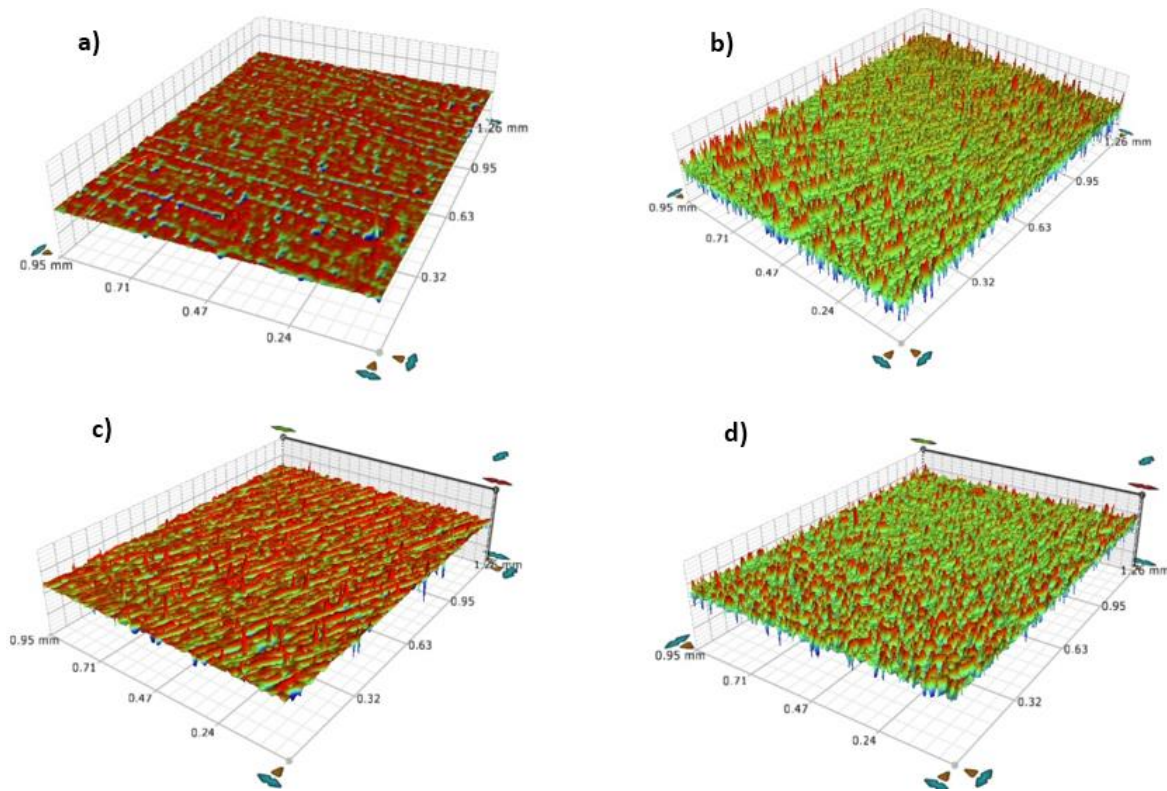
Configuración	Material	Rugosidad (nm)
(10-70-20)-5%	316L	9,23
	Ti6Al4V	20,62
(10-70-20)-7,5%	316L	10,30
	Ti6Al4V	27,95
(10-70-20)-10%	316L	62,30
	Ti6Al4V	72,1
(10-40-50)-5%	316L	11,90
	Ti6Al4V	23,52
(10-40-50)-7,5%	316L	13,60
	Ti6Al4V	20,70
(10-20-70)-5%	316L	13,85
	Ti6Al4V	17,29

Se observa que la rugosidad de las películas aumenta a medida que se incrementa la cantidad del precursor de bismuto y se hace más pronunciada en la aleación de Ti6Al4V al igual que la aleación de acero inoxidable 316L, este aumento en la rugosidad se podría

explicar por un aumento en la formación de diferentes cúmulos de óxidos sobre la superficie de la película que favorece la protección contra la corrosión del material debido a que dificulta la difusión del electrolito hacia el sustrato [65].

Este incremento de la rugosidad se puede apreciar en la morfología de las películas mediante las siguientes imágenes de la figura 3-16, donde se puede valorar el aumento de la cantidad y tamaño de las partículas que favorecen la formación de una superficie de con mayores deformaciones.

Figura 3-16 Perfil de rugosidad de los recubrimientos del sistema (10-70-20)- 5-10%
a) 316L (10-70-20)-5% **b)** 316L (10-70-20)-10% **c)** Ti6Al4V (10-70-20)-5% **d)** Ti6Al4V (10-70-20)-10%

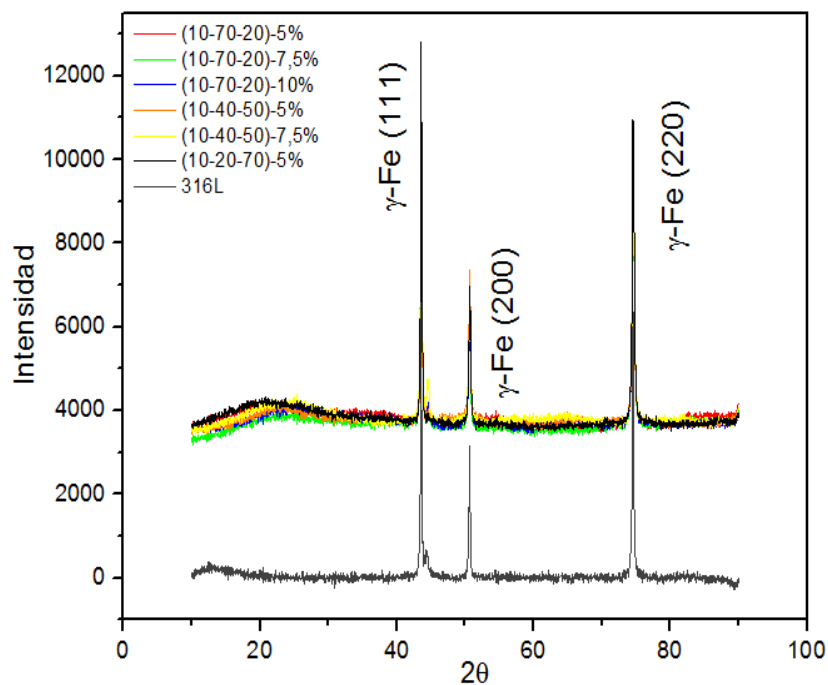


3.3.4 Difracción de rayos X

Los resultados de difracción de rayos X realizados sobre cada una de las películas evidencian una estructura amorfa. Los ensayos DRX de las películas se realizaron sobre el sustrato de acero inoxidable 316L, en donde se identifican tres picos en 2θ a 43.62, 50.67, 74.58, que corresponde a los planos (111), (200) y (220) de austenita respectivamente según la carta JCPD 00-33-0397 y un sector amorfo que corresponde a los diferentes óxidos formados en el recubrimiento.

Los resultados DRX de los recubrimientos de $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{Bi}_w$ sobre el acero 316L se muestra en la figura 3-17.

Figura 3-17. Resultados DRX para los diferentes sistemas de recubrimientos estudiados.



Estos espectros se pueden comparar y se asimilan a los realizados para películas de óxidos de circonio, titanio, silicio obtenidas mediante vía sol-gel en investigaciones previas. [87] [152][153]. Esta fase amorfa de los recubrimientos puede estar asociado a las bajas temperaturas de sinterizado, en donde a mayores temperaturas existe mayor probabilidad que se evidencien fases cristalinas *Duta M, et al*, [160].

3.3.4 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Con el fin de corroborar la presencia de los cuatro elementos en las películas se procedió a realizar un análisis de fluorescencia de rayos X en donde se puede observar la presencia de estos elementos en el recubrimiento garantizando su presencia. Lo cual confirma que la formación de óxidos que corresponde a los cúmulos o montículos observado en la figura 3-16 corresponde al sistema cuaternario generando el aumento de la rugosidad de la película. Se observa que las proporciones de los precursores de Si-Ti-Zr se conservan en ordenes de porcentaje cuantificables similares en cada medición, esto debido a que su esparcimiento sobre la superficie del recubrimiento es homogéneo, mientras que para el bismuto los porcentajes de cuantificación tienden a variar en algunos puntos de la película debido a que como se observó en las imágenes morfológicas este tiende a agruparse y formar ramificaciones. En las tablas 3-7, 3-8 se observa la cuantificación de los elementos que constituyen los recubrimientos cuaternarios de diferentes composiciones depositados sobre cada uno de los sustratos.

Tabla 3-7: Cuantificación mediante análisis XRF de los elementos presentes en los recubrimientos depositados sobre acero 316L *Fuente: Autor*

Elemento y/o compuesto	10-70-20 5% Bi(NO ₃) ₃	10-70-20 7,5% Bi(NO ₃) ₃	10-70-20 10% Bi(NO ₃) ₃	10-40-50 5% Bi(NO ₃) ₃	10-40-50 7,5% Bi(NO ₃) ₃	10-20-70 5% Bi(NO ₃) ₃
Fe	67,40 %	68,54%	67,18%	67,64%	67,49%	67,15%
Cr	16,75%	16,08%	16,05%	16,73%	16,53%	16,94%
Ni	10,66%	10,13%	11,12%	10,66	10,70%	10,83%
Mo	1,82%	1,85%	1,82%	1,82%	1,84%	1,83%
Mn	1,55%	1,39%	1,46%	1,50%	1,59%	1,57%
Si	0,66%	0,71%	0,79%	0,65%	0,64%	0,67%
Ti	0,43%	0,43%	0,59%	0,23%	0,20%	0,14%
Bi	0,19%	0,29%	0,47%	0,16%	0,25%	0,19%
Zr	0,04%	0,05%	0,05%	0,11%	0,11%	0,16%

Tabla 3-8: Cuantificación mediante análisis XRF de los elementos presentes en los recubrimientos depositados sobre la aleación de Ti6Al4V *Fuente: Autor*

Elemento y/o compuesto	10-70-20 5% Bi(NO ₃) ₃	10-70-20 7,5% Bi(NO ₃) ₃	10-70-20 10% Bi(NO ₃) ₃	10-40-50 5% Bi(NO ₃) ₃	10-40-50 7,5% Bi(NO ₃) ₃	10-20-70 5% Bi(NO ₃) ₃
Ti	89,69%	87,82%	89,93%	89,23%	89,55%	89,28%
Al	5,06%	6,70%	4,55%	5,49%	5,07%	5,39%
V	4,63%	4,69%	4,48%	4,50%	4,49%	4,53%
Si	0,33%	0,35%	0,49%	0,28%	0,32%	0,27%
Zr	0,03%	0,03%	0,04%	0,08%	0,08%	0,11%
Bi	0,14%	0,16%	0,33%	0,13%	0,20%	0,13%

3.3.5 Prueba de rayado.

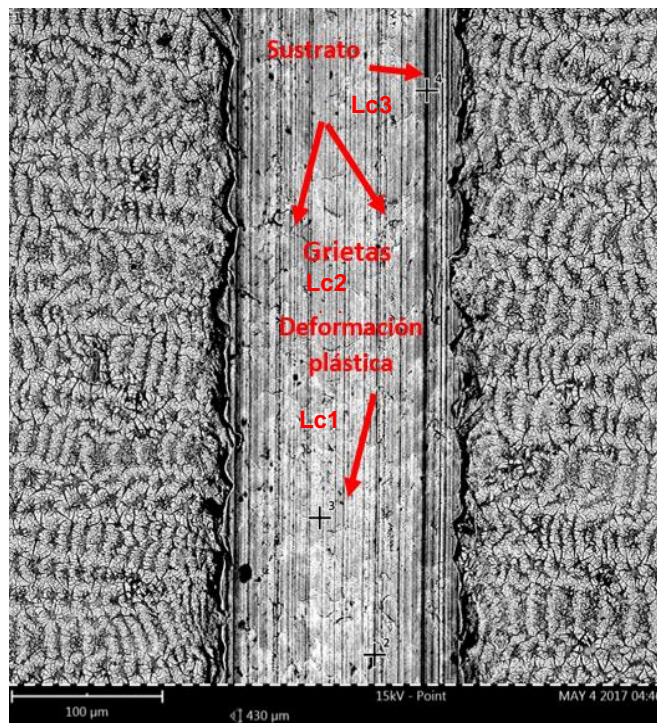
En la siguiente figura 3-18 se observa la prueba de rayado realizado a la película del sistema (10-70-20)-10% sobre acero inoxidable 316L y la aleación de Ti6Al4V. El tipo de falla durante el ensayo de rayado de la película ($Si_xTi_yZr_zBi_w$) fue identificado de acuerdo con el Scratch Atlas mostrado en la norma ASTM C1624 [130].

Como se mencionó anteriormente la viscosidad de la solución tiene un efecto importante en la morfología de las películas ya que puede influir de forma positiva con una mayor adherencia al sustrato o de manera negativa con una delaminación de la película debido al aumento del espesor y por ende una disminución o pérdida en la adherencia del recubrimiento por tal motivo es de vital importancia identificar las zonas de mayor estabilidad reológica. Si la capa se desprende de la base de acero, esto es probablemente debido al hecho de que las fuerzas de adhesión son más débiles que las fuerzas de cohesión en la película gelificante [10]. En este tipo de recubrimientos obtenidos mediante la vía sol-gel es muy común observar tres tipos de fallas que se presentan durante el

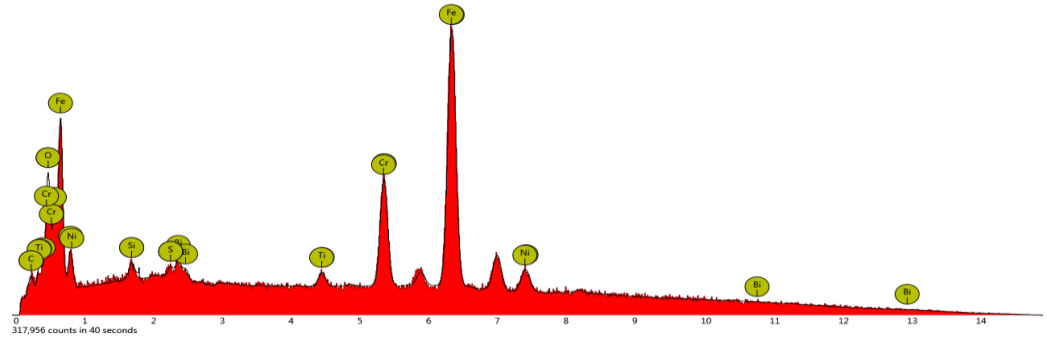
proceso de rallado y los cuales también fueron observados por *Babiarczuk B et al*, para películas de TiO_2 y ZrO_2 sintetizadas mediante vía sol-gel y donde evidenciaron que las deformaciones del revestimiento obtenido eran de naturaleza plástica, lo que demuestra la alta elasticidad de los materiales obtenidos y lo cual tiene una amplia similitud con los resultados encontrados para los recubrimientos evaluados en la presente investigación [146] Estas fuerzas críticas normales corresponden: **a)** fuerzas normales críticas (Lc_1 - asociadas con grietas y deformación plástica del revestimiento, **b)** Lc_2 con el inicio del fracaso de astillado o la espalación interfacial local, **c)** Lc_3 - asociadas con la penetración continua del revestimiento al sustrato. No se debe olvidar que este tipo de recubrimientos son de tipo cerámicos y al ser amorfos tienden a ser frágiles.

Figura 3-18: Huella de rayado de una película de (10-70-20)-10% **a)** fallas películas depositadas sobre 316L. **b)** Análisis de composición **c)** fallas películas depositadas sobre Ti6Al4V **d)** Análisis de composición

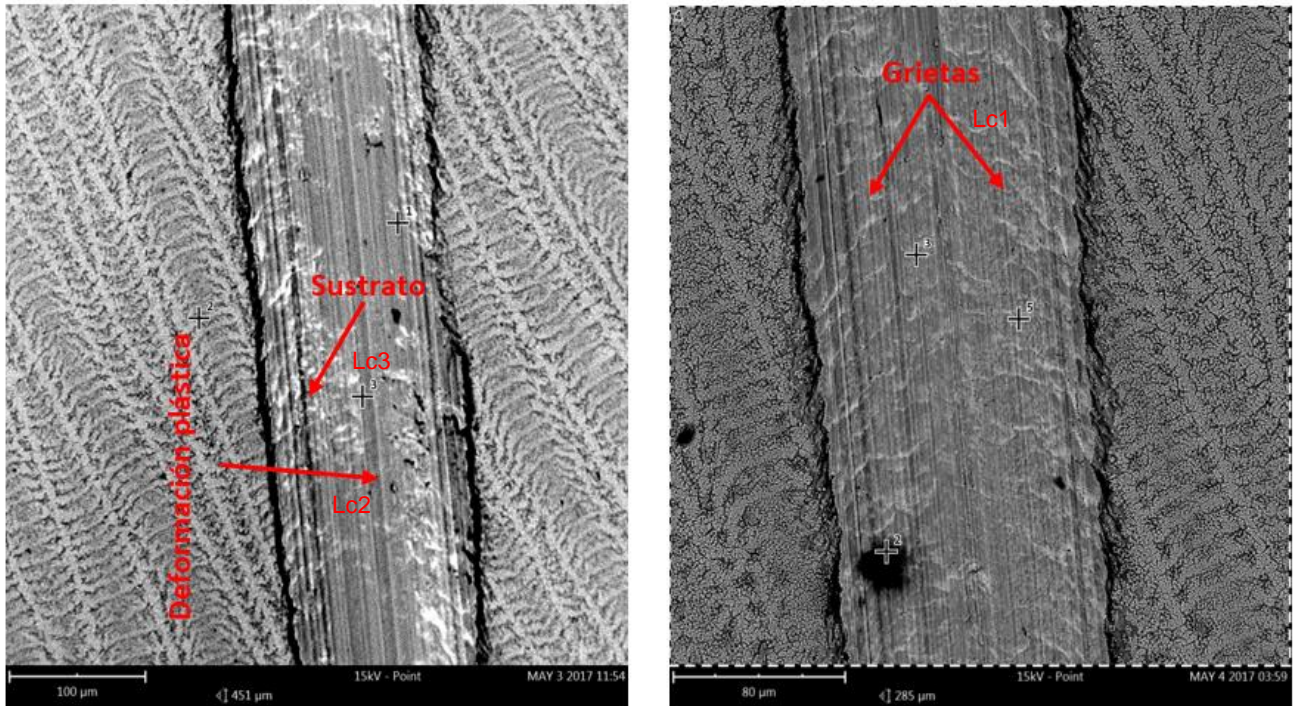
a)



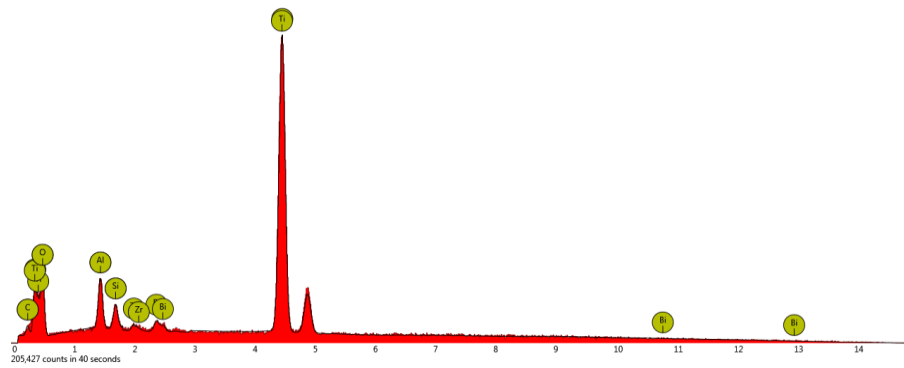
b)



c)



d)



La figura 3-18 (a) muestra la huella de adherencia sobre el recubrimiento en donde se observa un comportamiento que responde a la fuerza aplicada inicialmente, sin embargo, al avance de la huella de rayado se comienza a evidenciar la formación de pequeñas microgrietas y deformaciones plásticas a los costados de la huella Lc1, luego se evidencia el desprendimiento de material del recubrimiento Lc2, y finalmente se lleva a una falla generalizada con el desprendimiento de material constante dejando al descubierto el sustrato Lc3. Este tipo de comportamiento también fue evidenciado en diversas investigaciones entre ellas la realizada *Babiarczuk B, et. al*, donde estudiaron la adhesión y propiedades químicas de películas delgadas de TiO_2 y ZrO_2 sintetizadas mediante la vía sol-gel.[146] Otros estudios relacionadas con películas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [165] al igual que el realizado por *Lee H et al*, en donde llevaron a cabo síntesis de películas de ZrO_2 mediante sol-gel sobre acero inoxidable 316L en donde las fuerzas cohesivas y adhesivas, que se determinaron con base a la carga crítica medida sobre los revestimientos de ZrO_2 y las profundidades onduladas en la interfase $\text{ZrO}_2\text{-316L}$, indican que la carga crítica o la fuerza cohesiva sobre los revestimientos de ZrO_2 aumenta significativamente con el aumento de la temperatura de recocido y es óptimo a 500°C [7]. Finalmente se realiza un análisis químico de composición sobre la huella y fuera de la huella mediante EDX figura 3-18 (b) en la zona de color gris-blanca en donde se evidencia la presencia de compuestos que corresponden al recubrimiento y la presencia de oxígeno que indica la presencia de diferentes óxidos que pueden llegar a favorecer la adherencia de la película al sustrato ya que dificulta el avance del nano-indentador. El porcentaje en peso del oxígeno sobre el recubrimiento corresponde a 18,2 %Wt y sobre la huella 12,6 %Wt.

Por otro lado, para la imagen de la figura 3-18 (c) se presenta una deformación plástica de la película acompañada de formación de grietas que finalmente se hace más pronunciada y conlleva al desprendimiento del recubrimiento. Al realizar un análisis químico mediante EDX figura 3-18 (d) sobre la región de carga crítica se confirma la presencia de material correspondiente al recubrimiento depositado y la presencia de oxígeno en el recubrimiento que corresponde al 36 %Wt y sobre la huella de rayado de 23,1%Wt porcentaje en peso. Esta cantidad de oxígeno sobre la superficie del recubrimiento y sobre la huella de rayado puede llegar a incidir en un leve aumento en la adherencia de la película al sustrato, y concuerda con los resultados de rugosidad presentados anteriormente en donde se

evidencia que hay un aumento progresivo de la rugosidad debido a la formación de cúmulos o montículos atribuidos a la formación de óxidos.

Los resultados de las películas depositadas sobre el sustrato de Ti6Al4V se asocia bien al estudio realizado por *Catauro et al*, donde depositaron películas de TiO₂/PLC obtenidas mediante sol-gel. Ellos observaron que la adherencia de las películas presenta fallas debido a deformaciones plásticas y agrietamientos la cual están asociadas a la morfología de las películas similares a las obtenidas en la presente investigación [166]. En la tabla 3-9 se muestran los datos de carga crítica a los cuales el recubrimiento falla y se puede observar que el valor de Lc1 aumenta ligeramente a medida que aumenta la cantidad de precursor de bismuto en cada una de las configuraciones, debido a la formación de óxidos que se observan en forma de cúmulos sobre las superficies morfológicas que favorecen la adherencia y dificultan que indentador penetre la película generando que los esfuerzos se puedan dispersar y retrasen el proceso de falla.

En la tabla 3-9 se presentan los datos de la carga crítica del recubrimiento sobre las películas.

Tabla 3-9: Resultados de prueba de adherencia.

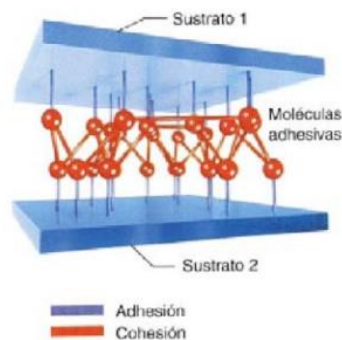
Configuración	Material	Lc1(N)	Lc2(N)	Lc3(N)
(10-70-20)-5%	316L	6,7	9,8	13
	Ti6Al4V	3,7	6	8,2
(10-70-20)-7,5%	316L	6,9	9,6	13
	Ti6Al4V	4,1	6,4	8
(10-70-20)-10%	316L	7,2	14,1	20,6
	Ti6Al4V	5,3	10,2	16,3
(10-40-50)-5%	316L	6,0	7	8,2
	Ti6Al4V	3,5	-	-
(10-40-50)-7,5%	316L	6,7	8,5	10
	Ti6Al4V	3,5	6	8,1
(10-20-70)-5%	316L	4,5	6,3	8,25
	Ti6Al4V	4,5	5,2	7,8

La adherencia es luego una propiedad fundamental para evitar la corrosión. Conforme sea mayor la unión interatómica entre la superficie del metal y el recubrimiento, éste actuará más como un aislante eléctrico, eliminando así la formación de microsistemas cátodo-

ánodo. Un recubrimiento no neutraliza las reacciones químicas, sino que entre más enlaces químicos haya entre el recubrimiento y el metal, más firme será la adherencia.

Debe tenerse en cuenta que el mecanismo de falla más significativo de un recubrimiento es la delaminación del mismo, es decir: su desprendimiento del sustrato. Éste ocurrirá como consecuencia de la pérdida de adherencia, por lo que bien puede considerarse esta propiedad como la más importante de la película plástica [167]. Sin embargo, en la figura 3-19 se observa el mecanismo de falla de adherencia y tal como se puede evidenciar mediante las micrografías de las figuras 3-18, inicialmente se presenta una falla de tipo cohesivo en donde hay un desprendimiento parcial del material, esto tipo de falla ocurre en la primera parte del ensayo de rayado sobre el recubrimiento que finalmente termina fallando por adhesión en donde se observa un desprendimiento completo del material dejando expuesto el sustrato metálico. Cuando se presenta este fallo por adhesión se debe a que el rango de las fuerzas entre las películas y el sustrato es considerablemente más bajo; si el material no está en contacto íntimo con las zonas a unir, una vez se penetra la totalidad de la rugosidad de la superficie ocurre el desprendimiento adhesivo. Estas fallas por adhesión se pueden atribuir a diferentes causas como por ejemplo esfuerzos de compresión o tracción laterales en la capa tales como deformación posiblemente debido al proceso de sinterizado (tratamiento térmico) [168]. Las posibles interfases que se presentan en los recubrimientos son interfases compuestas y de difusión, aunque en menor proporción que la anterior.

Figura 3-19: Mecanismo de adherencia adhesivo-cohesivo entre dos sustratos. [167]



Sustrato 1: Indentador

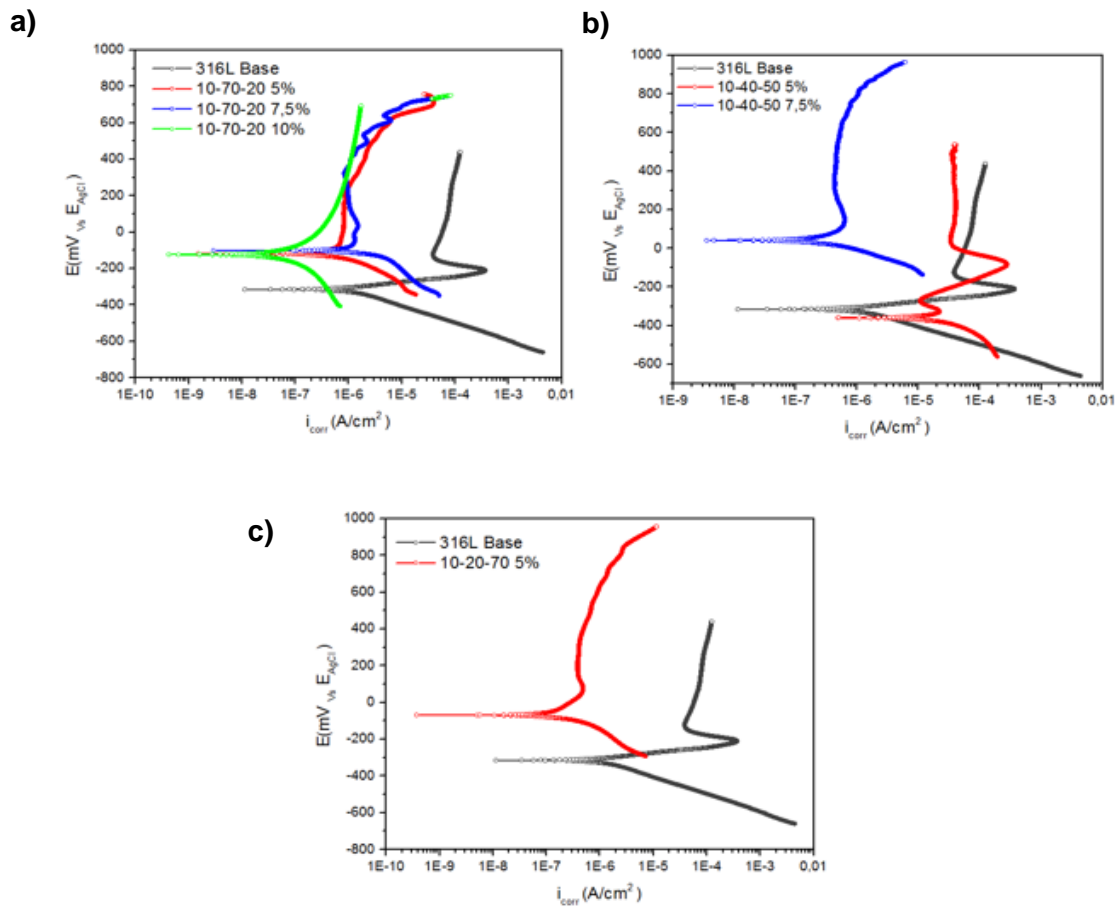
Sustrato 2: Material base.

3.3.6 Curvas de polarización potenciodinámica.

En las siguientes figuras se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización potenciodinámica tanto de la aleación base como recubierta con película sol-gel evaluadas en un electrolito de 3,5% NaCl + 0,5M H₂SO₄. [11].

3.3.7 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sobre acero inoxidable AISI/SAE 316L

Figura 3-20: Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi sobre la aleación de acero inoxidable AISI/SAE 316L. **a)** (10-70-20) – 5%, 7,5% y 10% **b)** (10-40-50)-5%,7,5% **c)** (10-20-70)-5%



En la figura 3-20 (a) se muestran las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos sol-gel depositadas sobre el sustrato 316L. Los recubrimientos evidencian una mejora de la resistencia a la corrosión respecto al material base, en donde las densidades de corriente de corrosión que se pueden asociar a la velocidad de corrosión disminuyen hasta en un orden de magnitud para el caso de las tres películas evaluadas, además aumenta la nobleza del material y por ende disminuye su pérdida gradual por año. Conjuntamente, se puede observar que las películas crean una zona de pasividad mayor comparado con el sustrato que consiste en la diferencia del Epic-Ecorr, aumentado el rango de este intervalo.

Por otro lado, en la figura 3-20 (b) al variar las cantidades de (Ti-Zr)-Bi se evidencia que para el porcentaje de 7,5% en bismuto la resistencia a la corrosión se incrementa, este comportamiento está asociado a las morfologías de las películas en donde formación de distintos óxidos como se observa en las imágenes de interferómetro dificultan la difusión del electrolito hacia el sustrato lo que finalmente tiende a favorecer la resistencia contra la corrosión de la película respecto al material base del material base. Caso contrario ocurre con la película (10-40-50)-5% en donde la formación de cúmulos de óxidos es menor (menor rugosidad) y la resistencia a la corrosión de la película al sustrato no se expresa de manera positiva.

La figura 3-20 (c), el sistema en donde la concentración de Ti es menor, la de Zr es mayor y la cantidad de nitrato de bismuto es la menor, se puede evidenciar que la película ofrece una barrera contra la corrosión respecto al sustrato metálico, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión en un orden de magnitud comparado con el sustrato. La curva de polarización potenciodinámica muestra como resultado que el recubrimiento ofrece una resistencia a la corrosión manifestando un intervalo de pasivación que permite que el material resista más los ataques agresivos del electrolito. Estos resultados se asimilan a los reportados por las diversas investigaciones de películas sintetizadas mediante vía sol-gel de diversos óxidos como de ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 y Bi_2O_3 esta última mediante la técnica RF magnetron sputtering ya que no se reportan investigaciones sobre la resistencia a la corrosión de películas de bismuto obtenidas mediante vía sol-gel, y se puede observar que las películas tienen un comportamiento de resistencia a la corrosión respecto al material

base objeto de estudio[9][5] [30][169]. En las siguientes tablas se muestran los valores obtenidas de los ensayos de polarización potenciodinámica y la disminución en la pérdida de material gracias a las características y morfologías de las películas que brinda una capa extra de protección al sustrato prolongando su vida útil. Se puede concluir que los recubrimientos disminuyen hasta en un orden de magnitud la densidad de corriente de corrosión respecto a la del material base.

Tabla 3-10: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (a).

corrosión configuración	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	mpy (mills/year)
316L Sustrato	1,068E-6	-314,391	7,715
(10-70-20)-%5	6,097E-7	-118,811	0,1056
(10-70-20)- 7,5%	7,864E-7	-103,509	0,2215
(10-70-20)-10%	1,327E-7	-122,846	0,0233

mpy: milésimas de pulgada/año

Tabla 3-11: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (b).

corrosión configuración	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	mpy (mills/year)
316L Sustrato	1,068E-6	-314,391	7,715
(10-40-50)-%5	1,241E-7	-358,868	18,116
(10-40-50)- 7,5%	1,690E-7	41,950	0,02679

mpy: milésimas de pulgada/año

Tabla 3-12: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-20 (c).

configuración	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	mpy (mills/year)
316L Sustrato	1,068E-6	-314,391	7,715
(10-20-70)-%5	1,214E-7	-69,029	0,1055

mpy: milésimas de pulgada/año

Estos resultados concuerdan con los encontrados en investigaciones realizadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L de recubrimientos obtenidos mediante vía sol-gel en donde sintetizaron diferentes clases de óxidos como (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Bi₂O₃). [96][5][162]

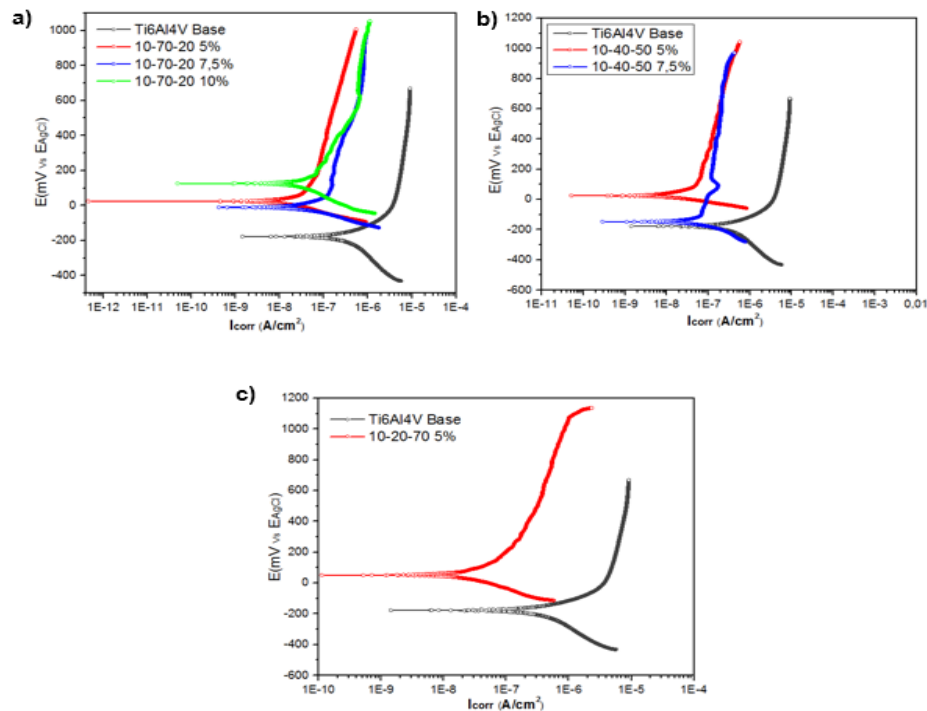
3.3.8 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sobre la aleación de Ti6Al4V

En las siguientes figuras se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización potenciodinámica tanto de la aleación base como recubierta con película sol-gel evaluadas en un electrolito de 3,5% NaCl + 0,5M H₂SO₄. [11]. En las siguientes figuras se observa que el comportamiento de los recubrimientos ofrece una barrera de protección contra la corrosión al sustrato para cada una de las condiciones evaluadas sobre la aleación de Ti6Al4V.

En la figura 3-21 (a) se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos sol-gel depositadas sobre el sustrato Ti6Al4V para el sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-70-20) – 5%, 7,5% y 10% en donde se puede apreciar que las películas ofrecen resultados que favorecen la protección contra la corrosión del material base, las tres películas evidencian un comportamiento positivo disminuyendo la densidad de corriente de corrosión y aumentan el potencial de corrosión E_{corr} , estrechando la actividad o la facilidad del material para oxidarse y por el contrario aumenta su nobleza siendo menos reactivo

dificultando la formación de centros activos que puedan dar lugar a los aumentos locales de pH que generan la migración de cationes que provocan el inicio de la corrosión por picadura. Para las figuras 3-21 (b) y (c) en donde la configuración de síntesis del recubrimiento es distinta se observa que los recubrimientos ofrecen protección al sustrato lo cual significa que sirven como barrera anticorrosiva y una posible explicación a este resultado es que, debido a la naturaleza porosa de los recubrimientos obtenidos mediante la vía sol-gel hay una mayor exposición de la capas pasivantes de TiO_2 .[15] propia del sustrato y que se encuentra en la interfase metal-recubrimiento con excelentes propiedades anticorrosivas lo cual podría explicar la naturaleza del porqué de los resultados favorables de estos recubrimientos, sin dejar atrás la morfología de las películas y la formación de óxidos que favorecen y retasan los comportamientos degenerativos del material. Los resultados obtenidos se asimilan a los obtenidos Tao F et al, donde evaluaron la resistencia a la corrosión de TiO_2 sobre la aleación de Ti6Al4V en donde las muestras de recubrimiento mejoran notablemente la resistencia a la corrosión en comparación con el sustrato [158]

Figura 3-21: Sistema (Si-Ti-Zr)-Bi sobre la aleación de titanio Ti6Al4V. **a)** (10-70-20) – 5%, 7,5% y 10% **b)** (10-40-50)-5%,7,5% **c)** (10-20-70)-5%



En las siguientes tablas se observan los resultados obtenidos del ensayo de polarización potenciodinámica realizado a cada una de las películas sobre la aleación de Ti6Al4V.

Tabla 3-13: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21 (a).

corrosión configuración	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	mpy (mills/year)
Ti6Al4V Sustrato	3,521E-7	-176,766	0,1117
(10-70-20)-%5	1,316E-8	24,298	0,00372
(10-70-20)- 7,5%	3,088E-8	-9,863	0,00935
(10-70-20)-10%	1,996E-8	126,312	0,0100

mpy: milésimas de pulgada/año

Tabla 3-14: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21(b).

corrosión configuración	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	mpy (mills/year)
Ti6Al4V Sustrato	3,521E-7	-176,766	0,1117
(10-40-50) -%5	8,234E-9	24,897	0,0032
(10-40-50) - 7,5%	5,072E-8	-146,885	0,0019

mpy: milésimas de pulgada/año

Tabla 3-15: Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámica de la figura 3-21 (c).

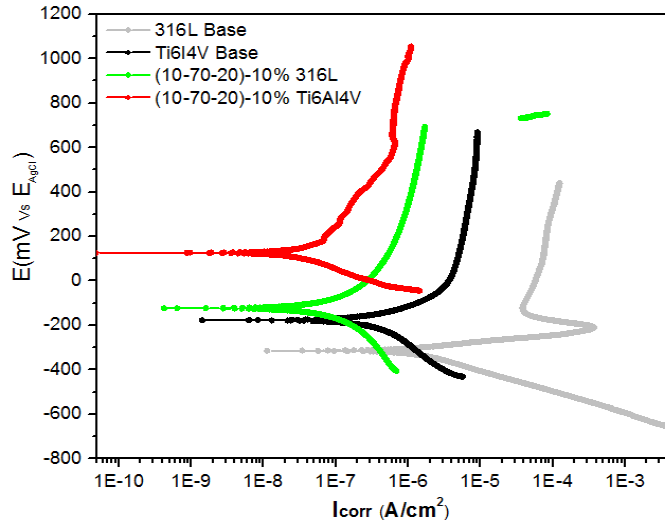
corrosión configuración	$i_{\text{corr}} \text{ (A/cm}^2\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV)}$	mpy (mills/year)
Ti6Al4V Sustrato	3,521E-7	-176,766	0,1117
(10-20-70) -5%	1,772E-8	51,331	0,0075

mpy: milésimas de pulgada/año

Finalmente, se puede advertir que los recubrimientos evaluados en las aleaciones resaltan las siguientes películas las cuales obtuvieron un excelente resultado en cuanto a la disminución de la densidad de corriente de corrosión, lo cual se puede relacionar con las morfologías observadas en las figuras 3-12.1(c) y 3-12.2 (d) porque son las presentan una mayor formación de entramados blancos que son asociados a la formación de óxidos de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Bi_2O_3 como se observa en la imágenes del interferómetro y donde la rugosidad de las película se hacen más evidentes lo cual que generan que exista una barrera más resistente y de mayor adherencia al sustrato lo cual termina brindando menos espacios para que el electrolito ataque al sustrato y lo proteja de ataques que puedan generar picadura de corrosión. Estos resultados de polarización potenciodinámica se asemejan a los encontrados por diferentes investigaciones.[158][166] En la figura 3-22 se observa la comparación de estas curvas respecto a su respectivo sustrato.

Según estos resultados, se procedió a evaluar su comportamiento en función del tiempo mediante ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las pruebas se realizaron cada 24 horas de la siguiente manera. 0,24,48,72 y 168 horas.

Figura 3-22: Comparación de los mejores resultados de polarización potenciodinámica respecto al sustrato metálico respectivamente.



La resistencia a la corrosión de estas películas se debe a la formación de óxidos sobre la superficie la cual evita que se lleven a cabo aumentos locales de pH sobre el sustrato y las reacciones de corrosión por picadura estén más controladas. El proceso de corrosión que se lleva a cabo es el siguiente.

El cloruro de sodio está completamente disociado: $\text{NaCl} = \text{Cl}^- + \text{Na}^+$ (33)

Ánodo: $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (34)

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^{-1} = \text{FeCl}_2$ (35)

Cátodo: $\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ (36)

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}(\text{OH}) \rightarrow$ completamente disociado. (37)

Superficie de la ampolla: $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$ (38)

en donde los cloruros producto de la disociación del ácido clorhídrico, vuelven a la semicelda aniónica reiniciando el proceso. El hierro divalente se oxidará si las condiciones proveen oxígeno.



El óxido férrico hidratado muy poco soluble, no disociado que precipita en la superficie de la ampolla. Por este proceso el hierro disuelto en el anodo es constantemente retirado de la zona anodica y depositado como herrumbe en la superficie de la ampolla, en donde el proceso se hace continuo y la picadura avanza hasta perforar el metal una vez el recubrimiento falle. Este proceso de corrosion se vuelve mas agresivo una vez se mezcla con H_2SO_4 ya que se producen mas moleculas de HCl que se disocian y favorecen dicho proceso como se observa en la ecuacion (42)



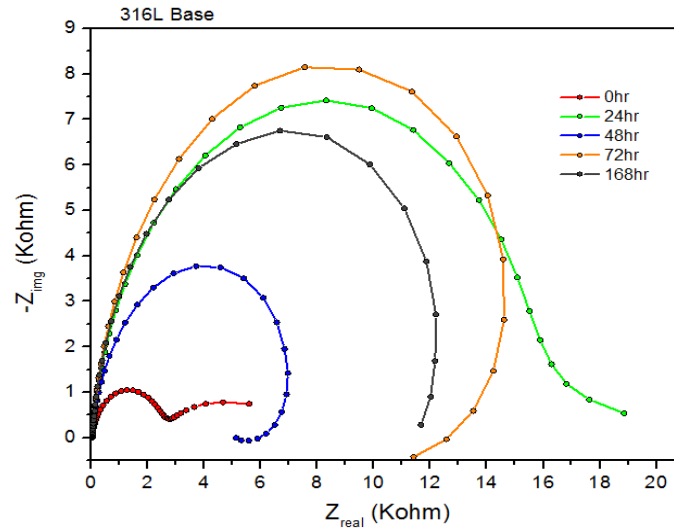
3.3.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para evaluar la resistencia a la corrosión en función del tiempo se realizaron pruebas EIS para las películas depositadas sobre los sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de titanio Ti6Al4V que mostraron los mejores resultados de resistencia a la corrosión obtenidos mediante los ensayos de polarización potenciodinámica. Los resultados y análisis se muestran para 168 horas de inmersión.

La técnica de impedancia ha sido utilizada en el estudio de la corrosión localizada del hierro, acero inoxidable, de aleaciones de Fe-Cr y del aluminio y sus aleaciones entre otras. Sin embargo, no existe un modelo concluyente que permita explicar los resultados de impedancia de forma satisfactoria. La diferente preparación superficial del acero inoxidable y el carácter aleatorio de la formación de picaduras hacen en ocasiones, difícil comparar resultados de procedencia distinta, pero son una fuente de información del comportamiento de las películas[170].

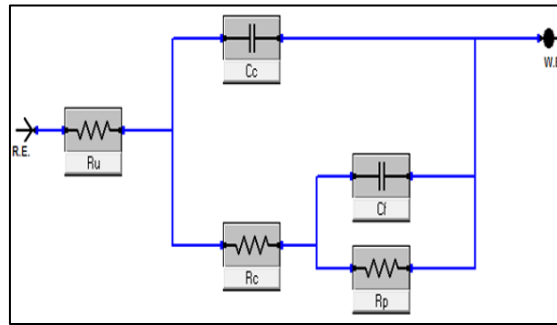
En la figura 3-23 se puede observar los diagramas de Nyquist para el acero inoxidable 316L evaluado en tiempos de inmersión de 0,24,48,72,168 horas, como se puede apreciar inicialmente para el diagrama que corresponde a 0 horas de inmersión en la solución, el esquema muestra un comportamiento capacitivo con un semicírculo bien definido, que corresponde a un proceso de transferencia de carga característico para aceros evaluados en soluciones que contienen NaCl como lo descrito por la investigación realizada por *J. Polo y colaboradores* en donde estudiaron la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en solución de NaCl al 5% donde los diagramas de impedancia el potencial de corrosión y la región pasiva muestran un comportamiento capacitivo. [170] Por otro lado, para bajas frecuencias se presenta un fenómeno de control por difusión que corresponde a evoluciones características del acero inoxidable 316L en soluciones de H_2SO_4 como consecuencia de los productos precipitados sobre el electrodo (transporte de masa) [136] [171].

Figura 3-23: Diagrama de Nyquist (plano complejo) para el acero inoxidable 316L en función del tiempo (0-24-48-72-168 horas) en solución electrolítica de 3,5% NaCl + 0,5M H₂SO₄



El sustrato con tiempos de ensayos prolongados tiende a generar películas pasivas que ofrecen inicialmente una protección al material pero que rápidamente se disuelven permitiendo la actividad corrosiva como se puede observar para el ensayo de 24 horas a 48 horas e igualmente para la evaluación de 72 horas y 168 horas. Esto concuerda bien con los resultados de *Hernández M* para películas obtenidas mediante sol-gel y depositadas sobre 316L en donde las películas evaluadas mostraron un comportamiento con un descenso progresivo en los valores de impedancia a medida que aumenta el tiempo de exposición durante las primeras 10 horas y a las 24 horas se observa una ligera recuperación de las impedancias del sistema [172].

Figura 3-24: a) Diagrama del circuito equivalente para el acero inoxidable 316L.

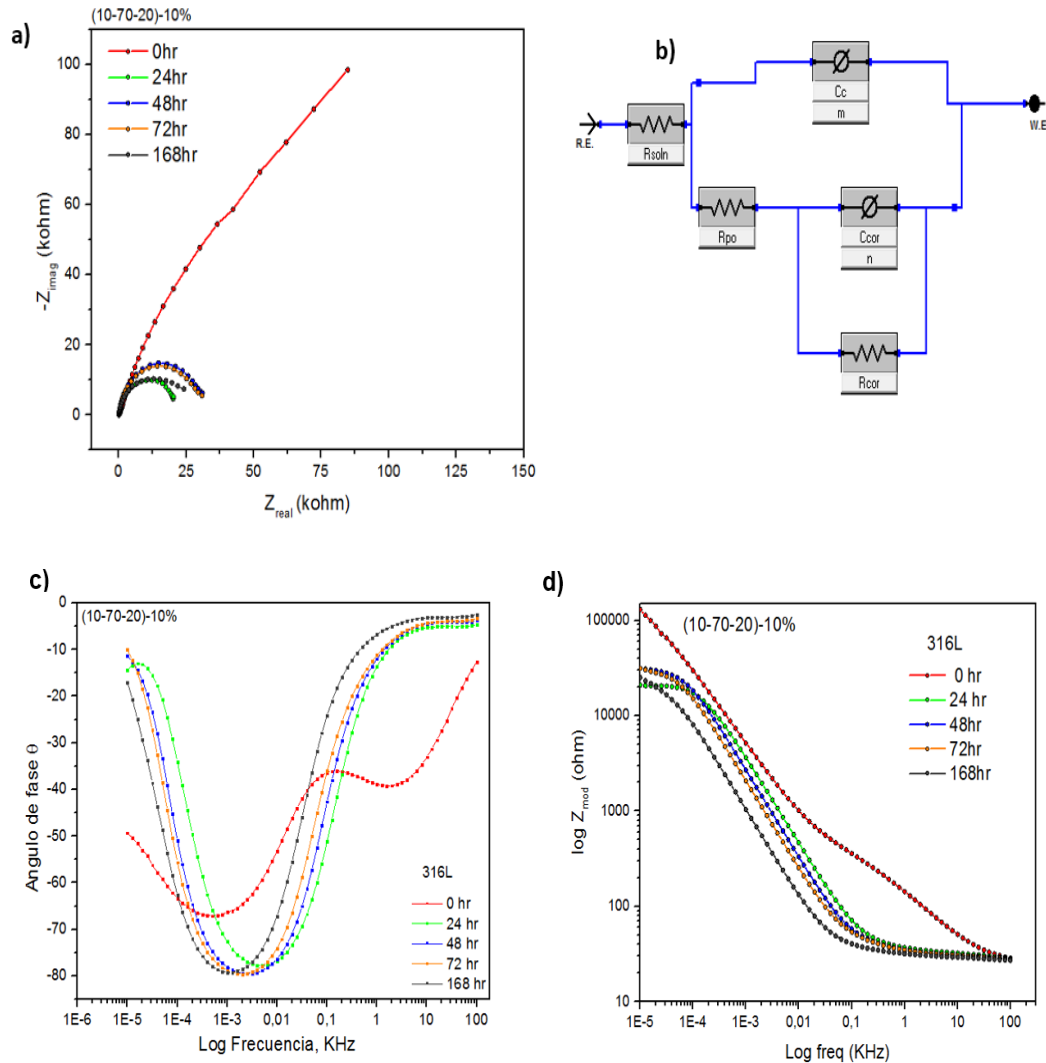


La figura 3-24 se presenta el circuito electroquímico que representa el proceso de corrosión del acero, este circuito es del tipo $R_s\text{-(}Q_1\text{/(}R_1\text{-(}Q_2\text{/}R_2\text{)))}$ el cual indica que el sustrato presenta una subcapa externa porosa y luego una subcapa interna más densa, esto se puede relacionar con la formación de productos pasivantes como se indicó anteriormente, una formación de una capa de óxidos que brindan en medida una protección al material [135][173].

En la figura 3-25 se ilustra el comportamiento de la película del sistema (Si-Ti-Zr)-Bi (10-70-20)-10% evaluadas sobre el acero inoxidable 316L en función del tiempo mediante ensayos EIS obteniendo los siguientes diagramas de Nyquist y de Bode, así como el correspondiente circuito equivalente que simula el comportamiento de la película. Se puede observar que inicialmente en el diagrama de Nyquist para primera prueba a 0 horas ocurre el inicio de un proceso de difusión que se produce en recubrimientos con algún grado de deterioro o porosidad. En esta etapa se genera absorción o desorción de sustancias electro-activas, que en este caso ocurre con los iones del electrolito en la interface metal/recubrimiento que es característica de las películas sol-gel [137].

Ahora bien, con el paso del tiempo se presenta que los semicírculos son bien definidos, y que el radio del semicírculo en el diagrama de Nyquist sufre una reducción considerable, lo cual se traduce en una disminución de la resistencia de polarización (R_p) a las 168 horas comparada con 48 horas y 72 horas de inmersión del ensayo.

Figura 3-25 a) Diagrama de Nyquist para el sistema (10-70-20)-10% evaluado sobre el acero inoxidable 316L. **b)** Circuito equivalente del sistema a 168 horas. **c)** Diagrama de bode (θ vs f) del sistema (10-70-20)-10% en función del tiempo. **d)** Diagrama de bode (Z vs f)



El circuito equivalente propuesto para este sistema electroquímico que se muestra en la figura 3-25(b) es en general el que se recomienda para recubrimientos porosos mediante la técnica sol-gel [97][159][174] López *et al*, propuso un circuito eléctrico equivalente similar para describir el comportamiento del recubrimiento híbrido de metacrilato de sílice de múltiples capas sobre acero inoxidable. [175].

Por otro lado, en la figura 3-25 (d) que corresponde a los diagramas de Bode (Z vs f) se puede observar que inicialmente en la primera prueba (para las 0 horas) de ensayo la

película muestra un alto valor de impedancia a una frecuencia de 0.01 Hz, sin embargo, se evidencia el mismo efecto a través del diagrama de Nyquist, en donde existe una pasivación de las películas a medida que se realiza el ensayo. Es decir, existe la posibilidad que el nitrato de bismuto actúe como un inhibidor de corrosión y se provoque una migración de óxidos de bismuto a las zonas donde se presentan aumentos locales de pH contrarrestando los proceso de corrosión sobre la superficie del material, además de la formación de productos de corrosión que se van depositando sobre la superficie generando un efecto de relleno en los sitios donde se presentan inicio de picaduras y se genere una pasivación del sustrato, es por esto que se observa que la impedancia presenta un aumento y una disminución con el transcurso del tiempo.[176][8][100][177]. En las siguientes tablas (3-16, 3-17(a y b)) se presentan los resultados obtenidos. En la figura 3-25(c) se observan dos constantes de tiempo lo que indica que el electrolito ha conseguido generar canales de comunicación hasta el sustrato, iniciado el proceso corrosivo.[124][178]

Tabla 3-16: Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente para el acero inoxidable AISI/SAE 316L a 168hrs

Muestra	Ru (ohm)	Rp (ohm)	Cf (F)	Cc (F)	Rc (F)	%Error
316L	24,09	1,33E+04	6,91E-05	6,06E-05	190,5	4,57E-03

En donde Ru corresponde a la resistencia a la solución, Rp resistencia a la polarización, Cf capacitancia del metal expuesto, Cc capacitancia del recubrimiento, Rc resistencia de carga a través de los poros.

Tabla 3-17 a) Resultados del circuito equivalente para la película (10-70-20)- 10% evaluada sobre el acero inoxidable AISI/SAE 316L
 b) Resultados obtenidos a 168 horas para las demás películas evaluadas.

a)

316L	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc (S*sΛa)	m	%Error	(10-70-20)-10%
	0	23,98	3,945E+05	5,35E+02	2,53E-05	8,35E-01	2,28E-05	6,49E-01	7,42E-04	
	24	28,34	7,215E+04	8,681	4,32E-05	9,13E-01	7,64E-06	8,70E-01	1,48E-03	
	48	31,31	9,223E+04	9,18E+02	2,11E-06	1,00E+00	6,74E-05	9,13E-03	4,49E-03	
	72	30,5	3,099E+04	4,14E+01	2,94E-05	1,00E+00	5,57E-05	8,81E-01	1,80E-03	
	168	28,46	2,668E+04	11,52	1,27E-04	9,31E-01	4,77E-05	9,04E-04	1,06E-03	

b)

316L	Tiempo (hr)	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-5%
	168	28,67	2,04E+04	7,16E-05	9,02E-01	9,26E+05	3,29E-05	8,39E-01	3,53E-04	
316L	Tiempo (hr)	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-7,5%
	168	27,95	2,44E+04	2,02E-03	5,09E-01	2,41E+04	1,66E-04	9,53E-01	2,93E-04	
316L	Tiempo (hr)	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-40-50)-5%
	168	26,22	1,04E+04	8,15E-03	3,60E-01	2,32E+04	1,69E-04	9,86E-01	9,18E-04	
316L	Tiempo (hr)	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-40-50)-7,5%
	168	26,38	1,34E+04	4,16E-03	5,69E-01	3,21E+04	1,68E-04	9,55E-01	2,21E-04	
316L	Tiempo (hr)	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc	m	%Error	(10-20-70)-5%
	168	25,42	1,57E+04	1,28E+04	1,42E-04	1,00E+00	1,51E-04	9,62E-01	2,84E-03	

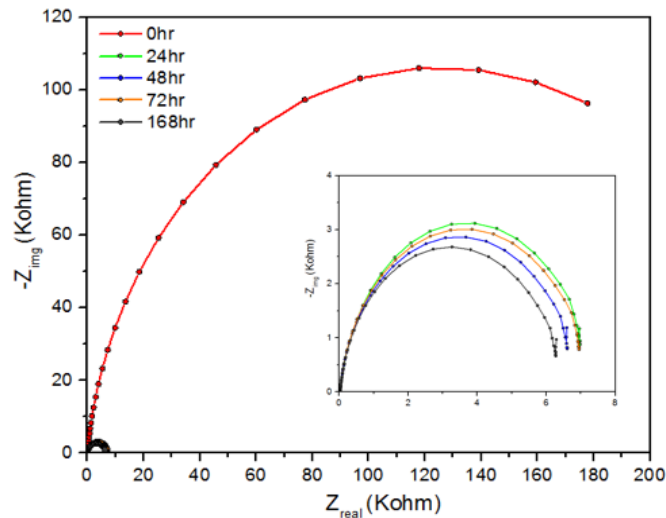
Donde R_{sol} corresponde a la resistencia a la solución, R_{cor} : resistencia a la corrosión, R_{po} : resistencia de carga a través de los poros, C_{cor} : capacitancia de corrosión efecto doble capa (CPE), n : exponente CPE, C_c : Capacitancia del recubrimiento (CPE) y m : exponente CPE.

En la figura 3-25 (b) incluye los elementos conectados en paralelo (R_{cor} ; C_{cor}) que corresponden a las resistencia y capacitancia del sustrato del acero respectivamente. En serie con estos elementos se encuentra R_{por} que corresponde a la resistencia eléctrica del poro a la corriente iónica a través de los poros y C_c representa la capacitancia del recubrimiento.

Como se puede observar en los datos obtenidos, se evidencia una mejora en la resistencia a la corrosión que ofrece la película respecto al sustrato metálico, en donde la resistencia a la polarización R_p , es mayor. Se puede concluir entonces que una concentración mayor de bismuto ofrece la posibilidad de promover una mayor cantidad de óxidos que se interponen y dificulta la migración del electrolito al sustrato lo cual se ve reflejado en aumentar resistencia a la corrosión al sustrato del acero inoxidable 316L.[58], [65]

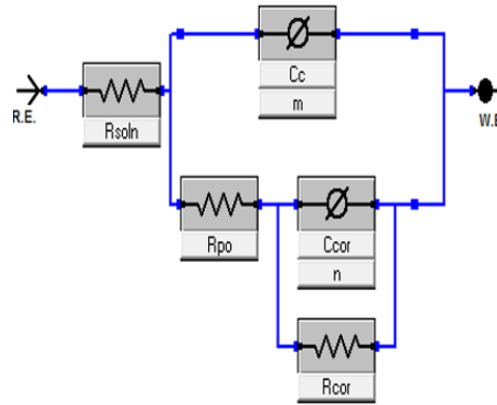
A continuación, se presentan los ensayos EIS realizados a las películas depositadas sobre la aleación de titanio Ti6Al4V que mostraron mejores resultados de resistencia a la corrosión obtenidos mediante ensayos de polarización potenciodinámica. Resultados y análisis se obtienen para 168 horas de inmersión.

Figura 3-26 Diagrama de Nyquist (plano complejo) para la aleación de Ti6Al4V en función del tiempo (0-24-48-72-168 horas) en solución electrolítica de 3,5% NaCl + 0,5M H₂SO₄



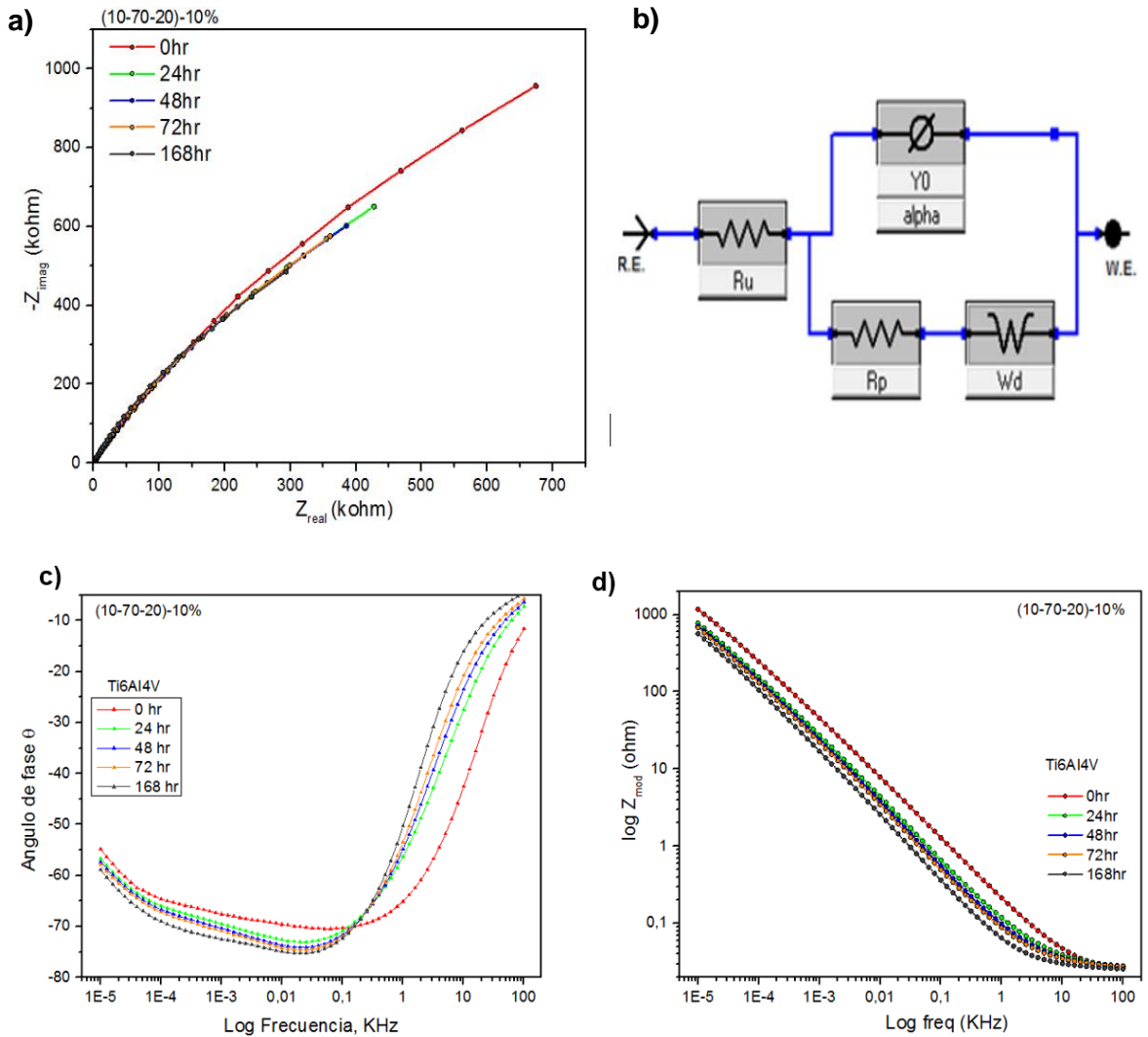
En la figura 3-26 se puede evidenciar y acorde a otros estudios se aprecia que inicialmente el sustrato presenta una capa pasivadora de óxido de titanio que le permite mantener un resistencia al inicio del proceso de corrosión, sin embargo al intervalo del ensayo esto no se mantiene constante y el sustrato queda expuesto a ataques corrosivos lo que evidencia una disminución considerable en sus propiedades anticorrosivas, como se aprecia en la disminución del radio de los semicírculos de Nyquist [145]. El diagrama de Nyquist del Ti6Al4V evaluado a las 168 horas de inmersión muestra un comportamiento capacitivo con un semicírculo bien definido, que corresponde a un proceso de transferencia de carga.

En la figura 3-27 se relaciona el circuito eléctrico equivalente que se ajusta al sistema electroquímico del sustrato. En este caso, un buen ajuste se obtiene empleando un circuito equivalente del tipo $R_s-(Q_1/(R_1-(Q_2/R_2)))$ lo que indica que el sustrato presenta una subcapa externa porosa y luego una subcapa interna más densa de óxido de titanio TiO₂, [135][179].

Figura 3-27: Circuito equivalente del sistema de la aleación Ti6Al4V.

La figura 3-28 se aprecian los resultados del ensayo EIS en función del tiempo para la película (10-70-20)-10% evaluada sobre la aleación de Ti6Al4V. Se ve claramente una amplitud mayor en las curvas que representan el comportamiento de la película en función del tiempo respecto al material base, lo que describe un mejor comportamiento capacitivo, que corresponde a una capa protectora pasiva. Este comportamiento también fue descrito en diversas investigaciones realizadas en recubrimientos sol-gel sobre la aleación de Ti6Al4V por autores como *Criado M.* y *Fajardo S.* [173][179][180].

Figura 3-28 a) Diagrama de Nyquist para el sistema (10-70-20)-10% evaluado sobre la aleación Ti6Al4V. b) Circuito equivalente del sistema a 168 horas. c) Diagrama de bode (θ vs f) del sistema (10-70-20)-10% en función del tiempo. d) Diagrama de bode (Z vs f) del sistema evaluado



Se puede observar en la figura 3-28 (a) que corresponden a los diagramas de Nyquist donde las curvas que se asemejan a semicírculos incompletos se ven claramente una amplitud mayor en las curvas al inicio del ensayo lo que describe un mejor comportamiento capacitivo, una capa protectora pasiva mejor. La figura 3-28 (d) se observa el diagrama de Bode (Z vs f) en donde las películas ofrecen una resistencia al material contra la corrosión, en la figura 3-28(d) a bajas frecuencias (0,01 Hz) la impedancia del sistema es alta y disminuye levemente a medida a que aumenta el tiempo de inmersión en la solución lo que

quiere decir que el recubrimiento conserva sus propiedades de protección. Además, gracias a la porosidad propias de los recubrimientos sol-gel y a la presentada sobre la aleación de Ti6Al4V como se puede evidenciar en la tabla 3-21 (porosidad) se crea una interacción y una exposición con la película pasiva de TiO₂ propia del material que añade una protección extra al sustrato durante la interacción con el electrolito. La interacción de esta capa de óxido concuerda con los resultados concuerdan bien por los encontrados por *Cvijovi et al*, [181] investigaron el comportamiento electroquímico de las aleaciones Ti13Nb13Zr y Ti6Al4V mediante espectroscopia de Impedancia electroquímica e indicaron que en esta última aleación se formó una película pasiva más estable y, por ende, presenta una alta resistencia a la corrosión. También concuerdan se asemejan a los resultados por *Fekry* [181] que analizó el comportamiento electroquímico de la aleación Ti6Al4V en una solución de ácido oxálico con el fin de evaluar la influencia de la concentración de iones Cl⁻ y SO₄⁻² y la temperatura en la velocidad de corrosión. Sus resultados indicaron que el incremento en la concentración de estos iones conduce a un aumento en la velocidad de corrosión pero que su capa pasiva de TiO₂ ofrece una protección al sustrato. En la figura 3-28 (c) se puede observar que el ángulo de fase se aproxima a cero grados a frecuencias muy altas. Esto indica que la impedancia está dominada por la resistencia de la solución en este rango de frecuencia. Una ligera caída en el ángulo de fase en las frecuencias más bajas mostró la contribución de la resistencia de la película a la impedancia.

En la tabla 3-18 se muestran los resultados obtenidos de impedancia. Las simulaciones fueron realizadas mediante el software (Echem Analyst).

Tabla 3-18 Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente a) Sustrato de la aleación de Ti6Al4V para 168hrs b) Recubrimiento (10-70-20)-10% c) Resultados obtenidos a 168 horas para las demás películas evaluadas.

a)

Muestra	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor(S*sΛa)	n	Cc(S*sΛa)	m	Wd	Yo	%Error
Ti6Al4V	26,28	2,46E+03	6,31E+03	2,23E-02	1	5,30E-05	9,08E-01	-	-	2,64E-01

b)

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc (S*sΛa)	m	Wd	Yo	%Error	(10-70-20)-10%
	0	24,12	1,132E+07	3,63E+03	1,33E+06	4,95E-01	4,34E-06	7,99E-01			1,31E-04	
	24	28,54	6,132E+06	-	-	-	-	-	2,59E-06	8,45E-06	1,57E-03	
	48	28,4	4,105E+06	-	-	-	-	-	2,76E-06	9,22E-06	1,57E-03	
	72	28,73	1,542E+06	-	-	-	-	-	2,83E-06	9,85E-06	1,41E-03	
	168	26,58	1,242E+06	-	-	-	-	-	3,29E-06	1,24E-06	9,32E-04	

c)

Ti6Al4V	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-5%
	168	24,93	1,10E+06	2,67E-05	7,51E-01	4,63E+06	1,63E-05	8,49E-01	1,92E-04	

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc (S*sΛa)	m	%Error	(10-70-20)-7,5%
	168	27,61	1,11E+06	2,18E+02	3,02E-13	6,69E-03	1,21E-05	8,01E-01	1,14E-03	

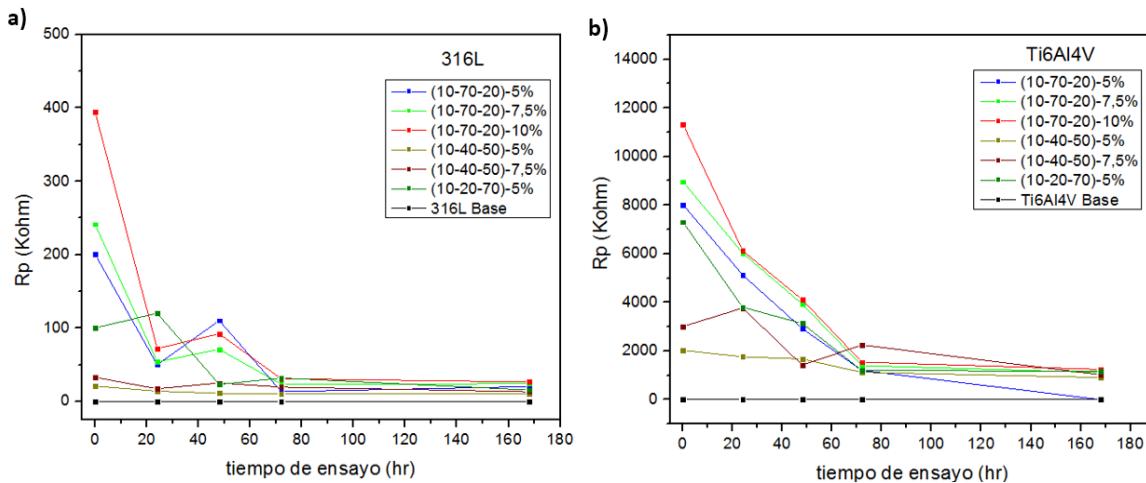
Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-40-50)-5%
	168	28,53	9,13E+05	3,83E-13	9,39E-06	7,78E-03	

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-40-50)-7,5%
	168	26,53	1,02E+06	2,19E-07	9,81E-06	1,23E-03	

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-20-70)-5%
	168	22,09	1,16E+06	4,44E-13	9,04E-06	3,89E-04	

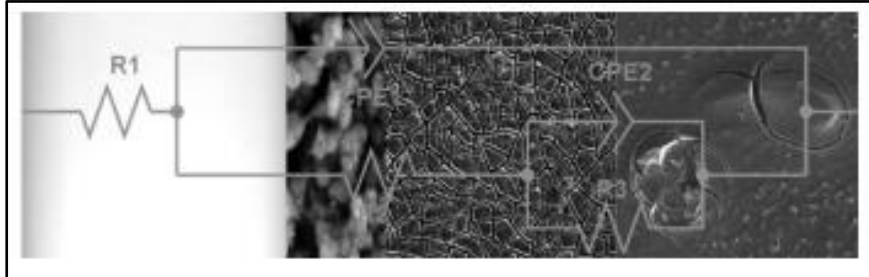
En la figura 3-29 se observa la variación de la resistencia a la polarización en el acero 316L y la aleación de Ti6Al4V con la variación del tiempo, confirmando claramente que la película que muestra el mejor comportamiento de resistencia a la corrosión corresponde a la película del sistema (10-70-20)-10% y concuerda con los resultados de polarización potenciodinámica.

Figura 3-29 Resistencia a la polarización de los recubrimientos en función del tiempo de ensayo EIS (a) 316L (b) Ti6Al4V



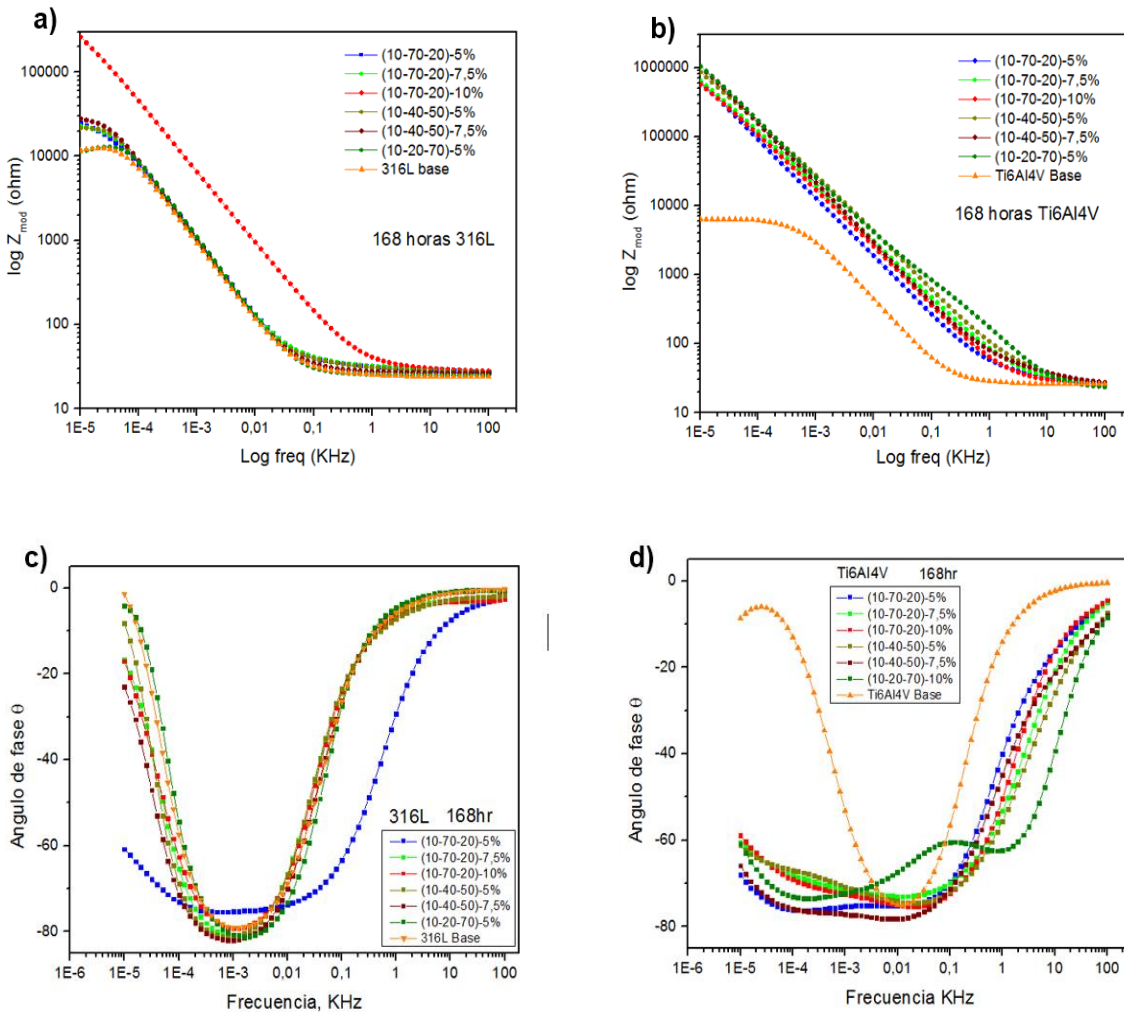
Posteriormente, y de acuerdo a los datos obtenidos mediante los ensayos EIS el comportamiento de los recubrimientos sobre los sustratos ocurre de la siguiente manera como se ilustra en la figura 3-30, inicialmente una resistencia de la película a la solución, seguido una interacción entre el recubrimiento y la película pasiva del sustrato que para la aleación de titanio corresponde a óxido de titanio (TiO_2) y para la aleación de acero inoxidable óxido de cromo (Cr_2O_3) generando el efecto doble capa que también brindan una protección al sustrato pero que debido a microporos terminando siendo penetrado por el electrolito y finalmente la interacción con el sustrato [179]. Estos resultados coinciden con el mecanismo propuesto por los autores *Custodio V et al*, [179].

Figura 3-30 Circuito equivalente propuesto para explicar el comportamiento de las películas[179].



Por otro lado, la figura 3-31, muestra los resultados de los diagramas de bode (Z Vs f) y (θ vs f), en donde se evidencia la resistencia a la polarización de los recubrimientos tanto para el sustrato 316L como para la aleación de Ti6Al4V evaluada al final del ensayo que corresponde a 168 horas de inmersión en la solución.

Figura 3-31 Diagrama de bode (Z vs f) **a)** 316L **b)** Ti6Al4V y (θ vs f) **c)** 316L **d)** Ti6Al4V para los recubrimientos ensayos a 168 horas de inmersión.



Los diagramas de bode (Z vs f) de la figura 3-31 (a y b) muestran el comportamiento de los recubrimientos luego de 168 horas de inmersión. La impedancia en frecuencias altas y bajas generalmente representa la respuesta de revestimientos en la solución y la resistencia de reacción junto con capacitancia de doble capa, respectivamente. En el diagrama bode para el 316L y Ti6Al4V se observan tres regiones diferentes: una región de alta frecuencia que indica las propiedades de resistencia de la solución, una región de frecuencia media que indica el comportamiento capacitivo y una frecuencia baja que explica el proceso de transferencia de carga en la interfaz solución / electrodo [178]. Se

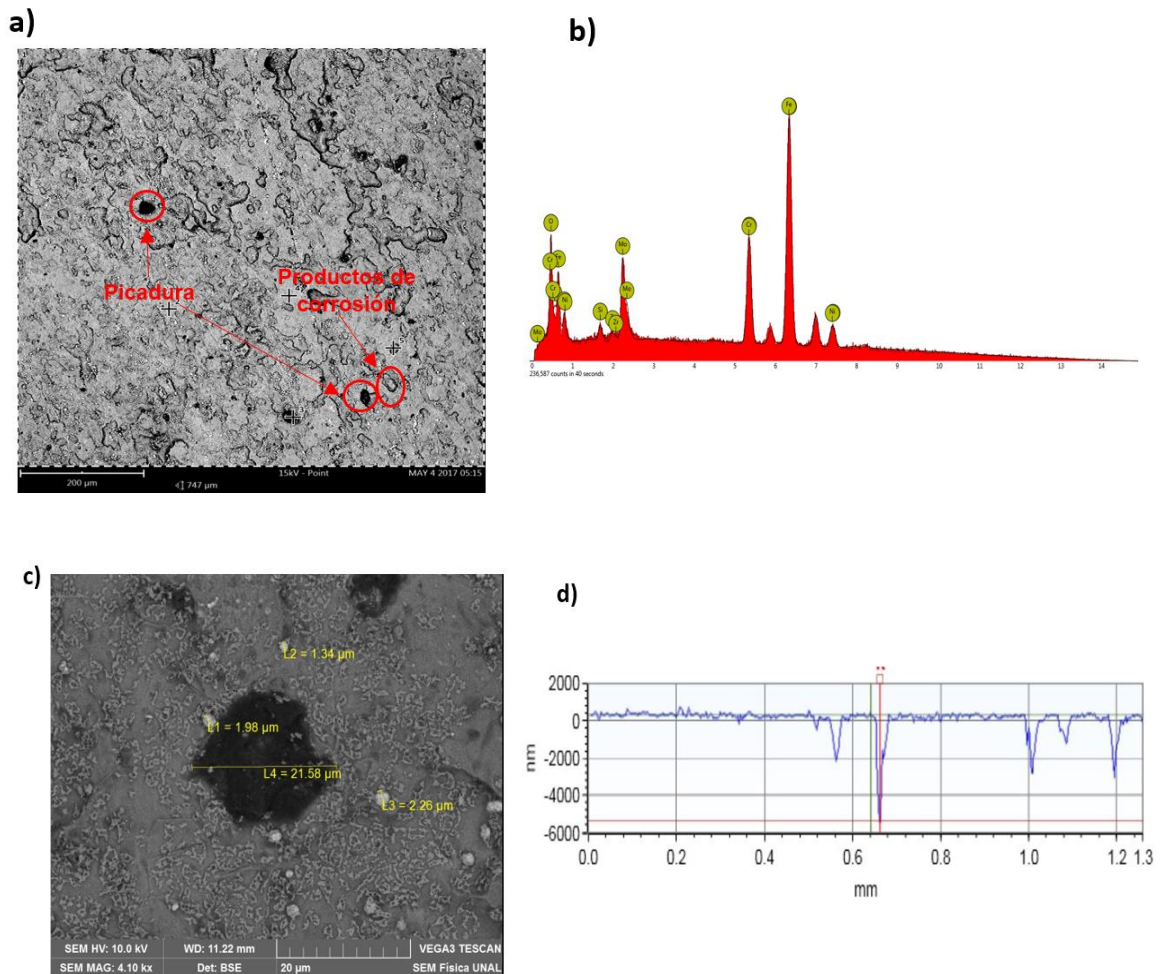
aprecia que en general todas las películas tienen alta impedancia a bajas frecuencias (0.01 Hz) lo que quiere decir una resistencia a la corrosión sobre el sustrato aumentado hasta en un orden de magnitud la impedancia para las películas sobre el acero 316L y hasta en tres órdenes de magnitud sobre la aleación de Ti6Al4V. No obstante, al comparar las gráficas se ve que claramente que existe una variación en la impedancia en bajas frecuencias. Para la figura 3-31 (a) se aprecia que la película que muestra un alto comportamiento y resistencia a la corrosión respecto al material base (316L) corresponde al sistema (10-70-20)-10% lo cual se debe a la formación en gran cantidad de cúmulos de óxidos que propician que la difusión del electrolito hacia el sustrato sea más ardua y su llegada al sustrato sea más lenta y que las demás películas puedan presentar una mayor número de defectos que facilita la difusión del electrolito al sustrato. Bajo esta situación se añade una malla que describe al sustrato (C_{cor} , R_{cor}) al circuito mostrado en la figura 3-25 (b). Por otro lado, en la figura 3-31 (b) se aprecia la poca diferencia entre los valores de impedancia en frecuencias de 0.01 Hz, y esta leve disminución se debe a la formación de poros en la película que una vez se degrada por acción de la solución electrolítica se generen puntos localizados de corrosión, que no pueden ser usados por el electrolito para difundirse y atacar al sustrato gracias a que los productos de corrosión generados y la capa pasivadora de TiO_2 ofrecen una barrera extra de protección al sustrato que dificultan la difusión del electrolito. Los revestimientos de la figura 3-31 (c y d) muestran un comportamiento capacitivo con un gran ángulo de fase ($75^\circ - 80^\circ$) entre las regiones de baja y media frecuencia, que puede correlacionarse con la propiedad de aislamiento del recubrimiento. La figura 3-31 (d) se puede observar que el ángulo de fase se aproxima a cero grados a frecuencias muy altas. Esto indica que la impedancia está dominada por la resistencia de la solución en este rango de frecuencia. Una ligera caída en el ángulo de fase en las frecuencias más bajas mostró la contribución de la resistencia de la película a la impedancia. También se puede observar que la fase de Ti6Al4V sin recubrir permanece sobre el rango de frecuencia mostrando una respuesta casi capacitiva del electrodo en el rango de potencial de medición de impedancia. Este es un rasgo característico típico de película fina de óxido pasivo en la superficie.[5] Este comportamiento se asimila muy bien a los resultados encontrados por *Tiwari S.K et al*, [178] donde evaluaron el comportamiento electroquímico de recubrimientos de ZrO_2 en 3,5% NaCl los cuales brindaban una protección al sustrato de acero evaluado. Estos resultados de EIS tienen concordancia con los resultados de polarización potenciodinámica en donde la película con mejores propiedades de barrera anticorrosiva corresponde al sistema (10-70-20)-10%

3.3.10 SEM después de ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En las figuras 3-32 y 3-33 se muestran las micrografías de SEM obtenidas en la superficie de las películas de $\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{Bi}_w$ depositadas sobre las aleaciones de acero inoxidable 316L y de titanio Ti6Al4V después de realizar las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a 168 horas de inmersión en la solución electrolítica usada como medio de ensayo, en donde se puede observar productos de corrosión, corrosión localizada debido a la prueba realizada. Este fenómeno se puede explicar debido a que ocurren aumentos locales de pH sobre el recubrimiento que favorecen el inicio de la corrosión localizada, además se produce un par galvánico debido por la diferencia en el potencial de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato y el ataque de la solución corrosiva. Las diferencias de potencial están caracterizadas por la disolución anódica del material del sustrato con una alta densidad de corriente anódica en los lugares de defectos, lo que conduce a la pérdida de adhesión del revestimiento.

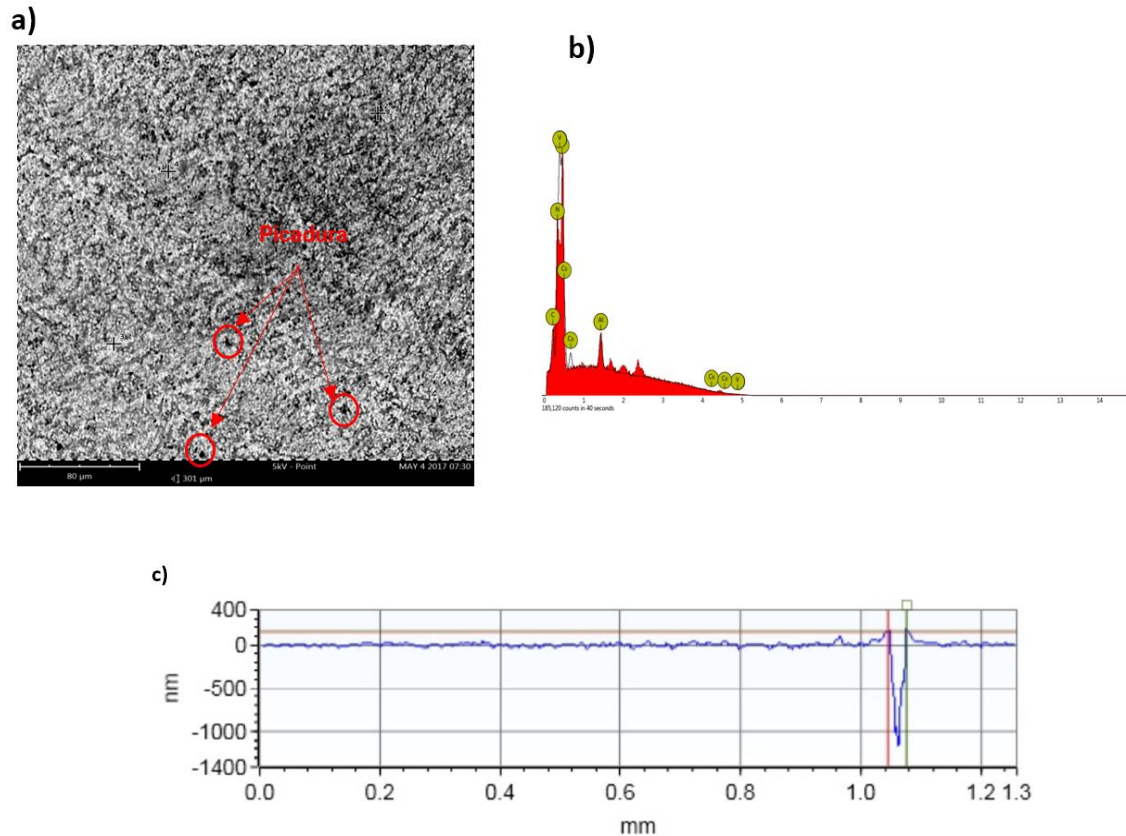
En la micrografía de la figura 3-32 (a) se aprecia que una vez realizada las pruebas electroquímicas (EIS) se forman una gran cantidad de productos de corrosión y una generalización de picaduras en el recubrimiento, lo cual fue confirmado mediante análisis EDX en donde la composición en estos puntos corresponde en su mayoría a la del sustrato metálico del acero inoxidable 316L como se observa en la imagen de la figura 3-32 (b). En la imagen de la figura 3-32 (c) se puede apreciar con una magnificación de la imagen (a) la formación de la corrosión localizada o "pitting" la cual tiene un diámetro en promedio de 21,58 μm de radio y una profundidad en promedio de que van desde 1 hasta 5 μm como se observa en la figura 3-32(d), lo cual indica la gran interacción que ocurrió entre la solución electrolítica y la capa del recubrimiento hasta llegar al sustrato. También se pueden observar la formación de productos de corrosión que están expresados en pequeñas acumulaciones dispersas en la superficie del sustrato con un tamaño entre 1-3 μm como se puede observar en la imagen de la figura 3-32(a y c).

Figura 3-32 Micrografía SEM después de las pruebas de (EIS) sobre las películas de (10-70-20) 10% sobre el sustrato. **a)** 316L **b)** Análisis EDS de la película sobre 316L. **c)** aumento en zona de picadura **d)** Perfil de picadura.



Por otro lado, en la imagen de la figura 3-33 que corresponde a las micrografías después de los ensayos (EIS) a 168 horas de la película (10-70-20)-10% sobre la aleación de Ti6Al4V se logran observar las fallas del recubrimiento y la generación de puntos de corrosión localizada sobre el sustrato como se observa en la micrografía 3-32 (a-c) con puntos de picadura con una profundidad en promedio entre 1-2 μm. En el análisis de composición química EDX realizado sobre estas picaduras evidencian que corresponde a la composición del sustrato metálico, lo cual confirma la degradación del recubrimiento luego del ensayo ver (figura 3-33 (b)).

Figura 3-33: Micrografía SEM después de las pruebas de (EIS) sobre las películas de (10-70-20) 10% sobre el sustrato. **a)** Ti6Al4V **b)** Análisis EDX de la película sobre Ti6Al4V. **c)** Perfil de picadura



También se puede apreciar en las micrografías la presencia de productos de corrosión en la superficie de las películas la cual se pudo comprobar mediante una composición química EDX como se estima en la figura 3-34, este análisis se realizó sobre el producto de corrosión que se indica en la figura 3-32 (a) y 3-33 (a). La composición química en porcentaje en peso se reportó en las tablas 3-19, donde se observa un alto contenido de Na, S, O y no se observa contenidos de elementos del recubrimiento lo cual evidencia la pérdida o degradación del mismo para el análisis de la película depositada sobre el sustrato de acero inoxidable 316L, mientras que para la película depositada sobre la aleación de Ti6Al4V aún hay presencia de los elementos precursores estudiados que brindan una protección al sustrato.

Figura 3-34 Espectro EDX sobre los productos de corrosión generados sobre las películas. a) 316L y b) Ti6Al4V después de la prueba electroquímica (EIS)

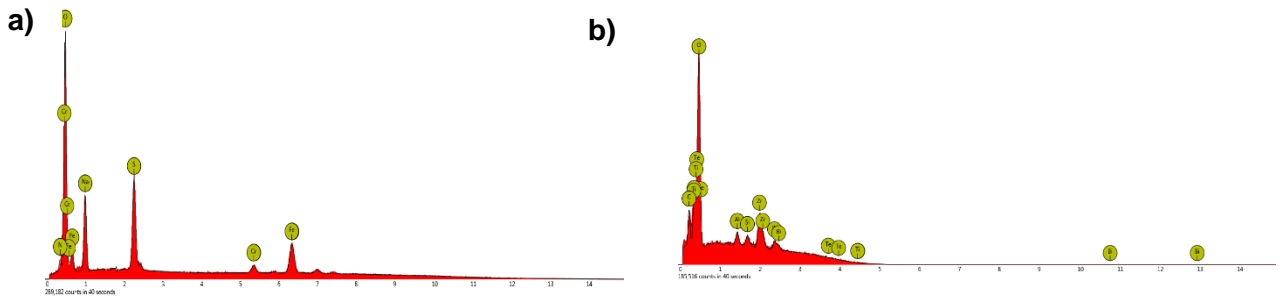


Tabla 3-19 Composición química obtenida por EDX sobre el producto de corrosión después de (EIS) a) 316L b) Ti6Al4V

Elemento Químico	Peso atómico (%)
O	5,2
S	9,5
Na	20,0
Fe	14,0
Cr	2,1
N	2,1

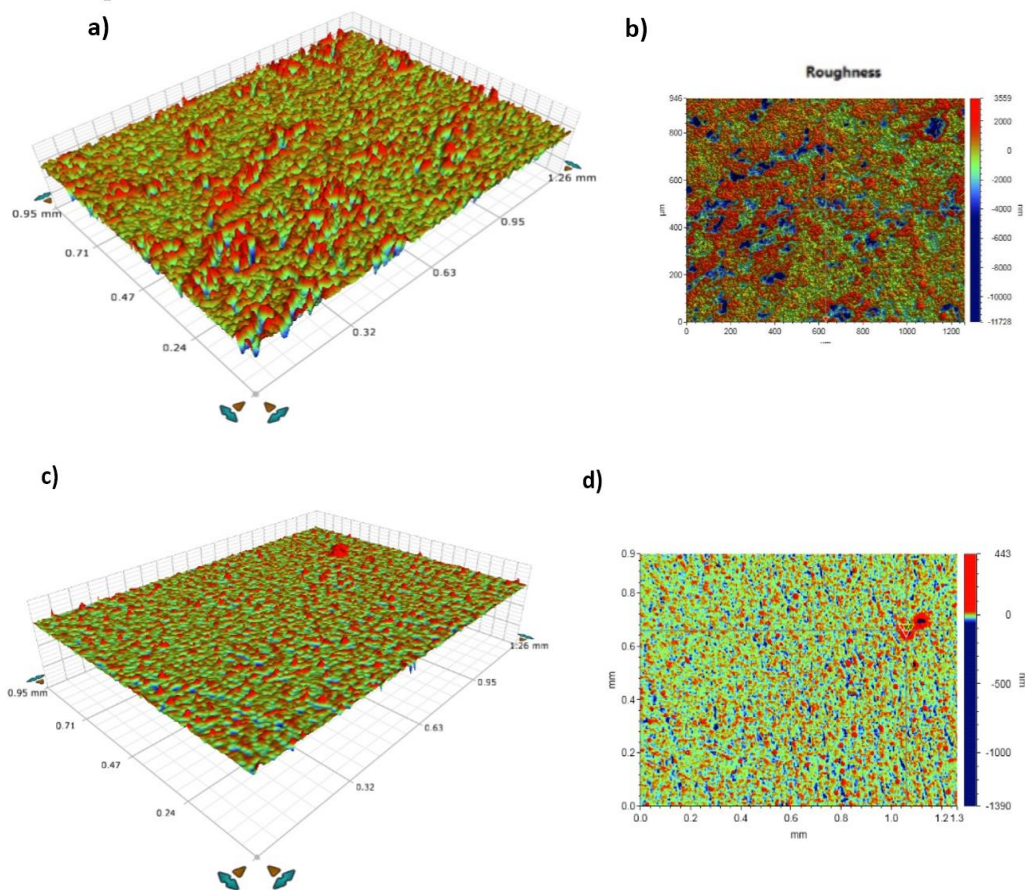
Elemento Químico	Peso atómico (%)
Na	13,9
Ti	46,2
Zr	8,8
Al	0,7
Bi	7,1
Si	0,7

3.3.11 Rugosidad después de ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica.

En las siguientes imágenes de la figura 3-35 y 3-36 se observa la morfología de la película (10-70-20)-10% y (10-40-50)-5% que corresponde a los recubrimientos que mostraron mejor y menor respuesta de resistencia a la corrosión respectivamente sobre los dos sustratos evaluados en donde se puede ver el aumento en la rugosidad sobre las superficies que favorece que las películas puedan brindar un carácter de protección contra la corrosión al sustrato, este aumento en la rugosidad corresponde a dos factores. a) La formación de picaduras producto del proceso de corrosión localizada, la cual genera rebordes al alrededor de la hendidura. b) A la generación de los diferentes productos de

corrosión que modifican la superficie de la película y brindan una protección extra de película pasiva.

Figura 3-35 Morfología del recubrimiento (10-70-20)-10% después del ensayo EIS. Imagen 3D y 2D (a y b) sobre acero inoxidable 316L. (c y d) sobre Ti6Al4V.

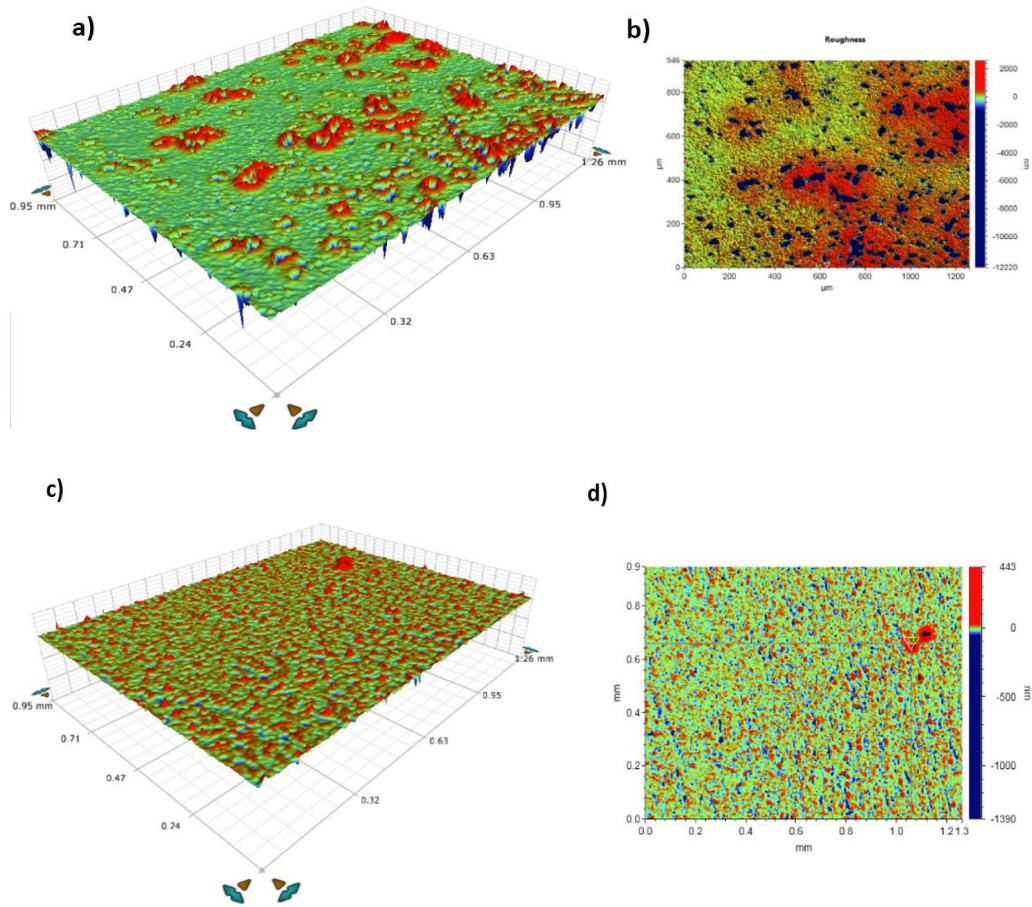


En la figura 3-35, se observa que el recubrimiento evidencia formación de zonas de profundidad lo cual corresponde a las áreas de formación de hendiduras de corrosión y la rugosidad se incrementa de manera importante.

Por otro lado, para las películas con un contenido más bajo en nitrato de bismuto el recubrimiento (10-40-50) -5% en donde la formación de óxidos se realiza de forma menos acusada tal y como se evidencia por medio del interferómetro, se muestra más susceptible a los ataques corrosivos. El aumento gradual de la rugosidad luego de los ensayos electroquímicos se debe a la formación de productos de corrosión que para algunas películas puede ser mayor o menor, debido a la capacidad de formación de óxidos sobre

la película y a hendiduras correspondientes a corrosión localizada, como se puede observar en la figura 3-36.

Figura 3-36 Morfología del recubrimiento (10-40-50)-5% después del ensayo EIS. Imagen 3D y 2D **(a y b)** sobre acero inoxidable 316L. **(c y d)** sobre Ti6Al4V.



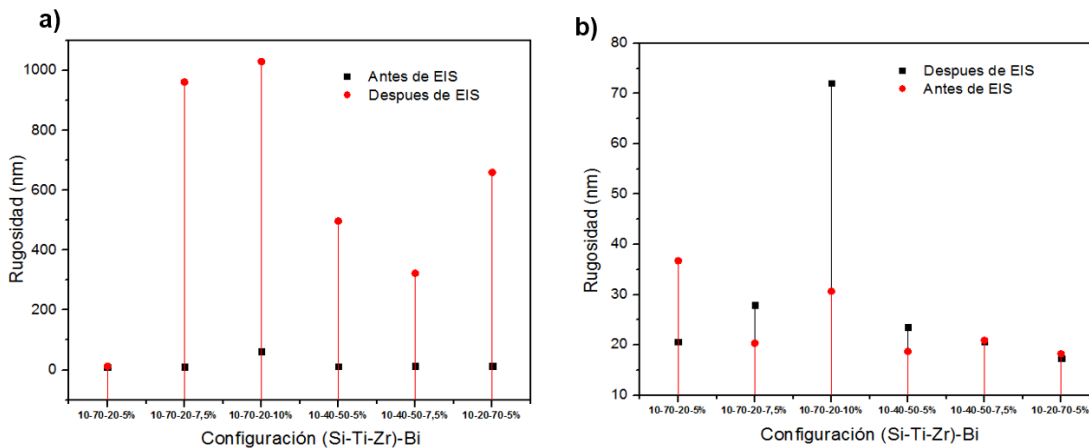
En la tabla 3-20 se expresan los valores obtenidos de rugosidad para cada uno de los recubrimientos depositados sobre cada uno de los sustratos después de realizado el ensayo electroquímico espectroscopia de impedancia (EIS).

Tabla 3-20 Valores de rugosidad después de realizado el ensayo de (EIS).

Configuración	Material	Rugosidad (nm)
(10-70-20)-5%	316L	12,327
	Ti6Al4V	36,76
(10-70-20)-7,5%	316L	961,68
	Ti6Al4V	20,313
(10-70-20)-10%	316L	1029,54
	Ti6Al4V	30,6575
(10-40-50)-5%	316L	496,95
	Ti6Al4V	18,69
(10-40-50)-7,5%	316L	323,14
	Ti6Al4V	20,90
(10-20-70)-5%	316L	659,67
	Ti6Al4V	18,204

En la figura 3-37 se hace una comparación en los cambios de rugosidad de las películas antes y después de los ensayos de electroquímica (EIS) que corresponden a los datos tabulados en la tabla 3-20 y 3-6 en donde se observa un amplio aumento de la rugosidad para los sistemas que tienen una mayor formación de óxidos que corresponde como por ejemplo los recubrimientos con la configuración (10-70-20)-7,5% y 10% para los dos sustratos evaluados debido a los factores mencionados anteriormente como son la formación de óxidos y productos de corrosión que forman una película pasiva, lo cual fomentan o brindan carácter anticorrosivo de los recubrimientos.

Figura 3-37 Aumento de rugosidad de las películas depositadas sobre el sustrato a) 316L b) Ti6Al4V



3.3.12 Porosidad.

El comportamiento de los recubrimientos está relacionado con el aumento o disminución del potencial de corrosión respecto al material base, y estos cambios de potencial indican que una película pueda tener un mayor o menor efecto de protección contra la corrosión, sus cambios pueden estar relacionados con las porosidades de la película. La porosidad de los revestimientos se determinó usando los resultados de las mediciones electroquímicas. La porosidad corresponde a la relación de la resistencia a la polarización de las aleaciones no revestidas respecto a las recubiertas mediante la siguiente ecuación: [10][182]

$$\%P = \frac{R_{P,U}}{R_{P,C}} * 100 \quad (33)$$

Dónde: P es la porosidad total del recubrimiento, $R_{p,u}$ es la resistencia a la polarización de la aleación no recubierta, y $R_{p,c}$ es la resistencia a la polarización medida del sustrato recubierto. En la tabla 3-21 se presentan los datos relacionados para las películas evaluadas que presentaron mejor comportamiento de resistencia a la corrosión.

Tabla 3-21 Porcentaje de porosidad de las películas de (10-70-20)-10% evaluadas en las aleaciones de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V **(a)** Rp de materiales base a 0 horas. **b)** %P para la película en función del tiempo para las películas evaluadas.

a)

	Sin-recubrir
	Rp (ohm)
316L	2,504E+03
Ti6Al4V	1,898E+05

Sintetizar y caracterizar la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI/SAE 316L y de titanio Ti6Al4V.

b)

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-70-20)-10%	316L	3,945E+05	0,635	7,215E+04	3,471	9,223E+04	2,715	3,099E+04	8,080	2,668E+04	9,385
	Ti6Al4V	1,132E+07	1,677	6,132E+06	3,095	4,105E+06	4,624	1,542E+06	12,309	1,242E+06	15,282

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-70-20)-5%	316L	2,00E+05	1,249	5,01E+04	5,000	1,10E+05	2,270	1,36E+04	18,425	2,04E+04	12,305
	Ti6Al4V	8,02E+06	2,367	5,13E+06	3,700	2,92E+06	6,500	1,20E+06	15,816	1,10E+06	17,250

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-70-20)-7,5%	316L	2,41E+05	1,037	5,41E+04	4,630	7,11E+04	3,523	2,36E+04	10,615	2,44E+04	10,283
	Ti6Al4V	8,96E+06	2,119	6,03E+06	3,148	3,92E+06	4,842	1,40E+06	13,557	1,11E+06	17,095

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-40-50)-5%	316L	2,10E+04	11,896	1,41E+04	17,784	1,13E+04	22,159	1,06E+04	23,735	1,04E+04	24,193
	Ti6Al4V	2,02E+06	9,380	1,77E+06	10,754	1,67E+06	11,358	1,12E+06	16,946	9,13E+05	20,795

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-40-50)-7,5%	316L	3,29E+04	7,611	1,73E+04	14,441	2,53E+04	9,886	1,96E+04	12,776	1,34E+04	18,631
	Ti6Al4V	3,01E+06	6,304	3,77E+06	5,041	1,42E+06	13,366	2,25E+06	8,435	1,02E+06	18,603

		0 horas		24 horas		48 horas		72 horas		168 horas	
		Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P	Rp (ohm)	%P
(10-20-70)-5%	316L	1,00E+05	2,499	1,20E+05	2,083	2,34E+04	10,692	3,20E+04	7,835	1,57E+04	15,949
	Ti6Al4V	7,30E+06	2,598	3,80E+06	4,993	3,13E+06	6,062	1,20E+06	15,799	1,16E+06	16,346

Se puede observar que el porcentaje de porosidad de la película depositada sobre la aleación de acero inoxidable 316L presenta fluctuaciones a medida que aumenta el tiempo de inmersión, lo cual está relacionado con la formación de películas pasivas debido a productos de corrosión en donde ocurren aumentos locales de pH relacionados al inicio del proceso corrosivo por picadura, además estas porosidades dejan expuesta la películas pasivas de óxido de cromo en el caso del acero inoxidable 316L y de óxido de titanio de la aleación de Ti6Al4V siendo otra barrera que ayuda a disminuir la velocidad difusión del electrolito al sustrato.

Sin embargo, para la película depositada sobre la aleación de Ti6Al4V el porcentaje de porosidad tiende a aumentar en función del tiempo. Para el tiempo evaluado este aumento no llega afectar el nivel de protección contra la corrosión del recubrimiento al sustrato, debido a la formación de productos de corrosión que se generan, y a la interacción que se pueda presentar entre película pasivante de TiO_2 natural de este tipo de aleación que dificulta la difusión del electrolito.

No obstante, en el caso de los biomateriales es un efecto ventajoso y deseable, porque una mayor porosidad de la superficie promueve una conexión directa, estructural y funcional entre el hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga funcional, es un proceso denominado osteointegración descrito en la investigación realizada por *Barbara B et al*, de recubrimientos Ca dopados con TiO_2 para aplicaciones biomédicas [182]. En otro estudio realizado por *Zhang Q et al*, donde sintetizaron películas e ZrO_2 sobre sustratos de vidrios, evidenciaron que la porosidad de las películas finas disminuyó del 59% al 54% después del tratamiento térmico a $500^\circ C$. [94]

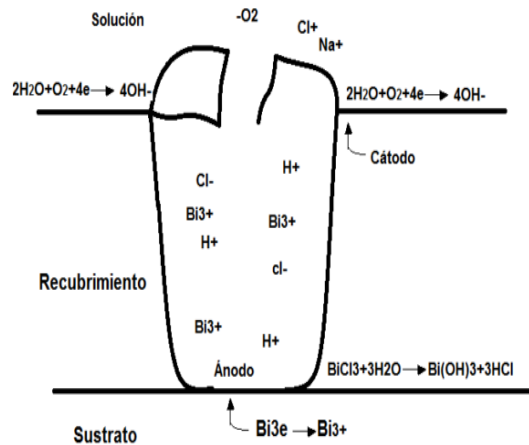
3.3.13 Mecanismo de corrosión.

Se propone un posible mecanismo de corrosión por el cual las películas cuaternarias de $Si_xTi_yZr_zBi_w$ podrían presentar fallas frente al fenómeno de corrosión en un ambiente corrosivos con incorporación de iones de Cl^- y de SO_x . Para esto se debe considerar que los recubrimientos depositados mediante la técnica sol-gel presentan defectos como una alta porosidad y altos esfuerzos residuales como consecuencias de la evaporación de los

solventes que pueden causar micro grietas que facilitan la difusión del electrolito hacia el sustrato y así promover el inicio del proceso de corrosión como se puede observar en las imágenes de la figura 3-32 y 3-33 y en el mecanismo propuesto de la figura 3-39.

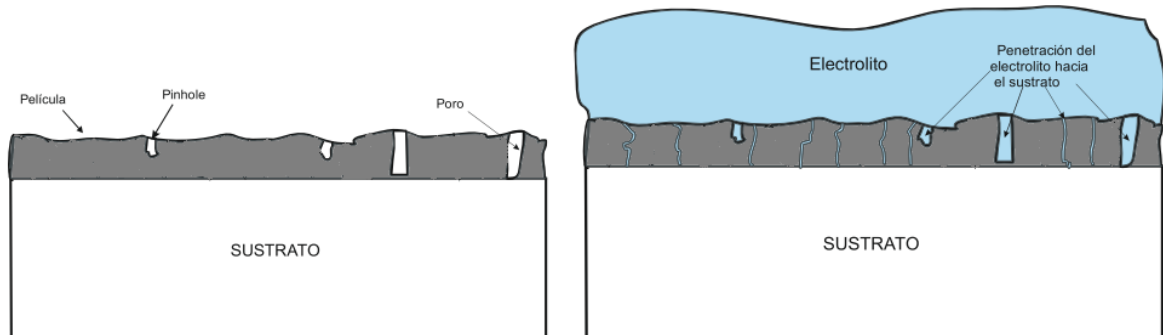
En la figura 3-38 se muestran las reacciones químicas producidas en un poro de una película de bismuto. El proceso de corrosión y los productos de corrosión que se acumulan en los defectos de la película lo cual pueden causar fallas en los recubrimientos.

Figura 3-38 Reacciones químicas del proceso de corrosión de una película de bismuto en una solución 0.9 NaCl [183]



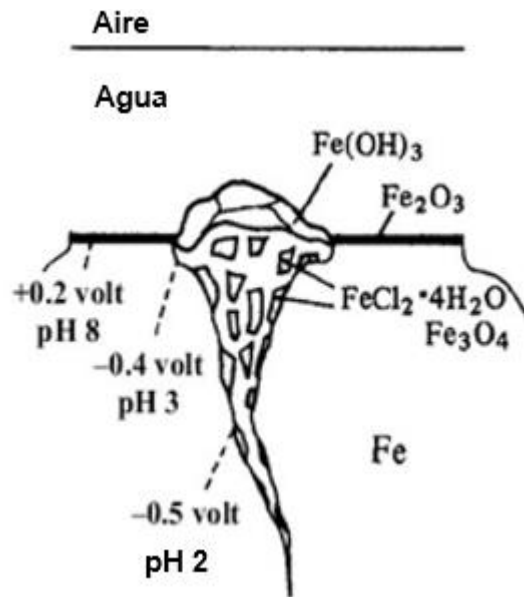
El mecanismo de corrosión que puede describir la difusión de electrolito sobre la película amorfa que se refleja en la micrografía de la figura 3-15 es el siguiente como se refleja en la figura 3-39

Figura 3-39 Posible mecanismo de corrosión que presentan en el recubrimiento permitiendo el paso del electrolito hacia el sustrato.



Finalmente, una vez el electrolito ha penetrado el recubrimiento y las capas pasivantes del material, llega al sustrato y lo ataca generando la corrosión localizada. Este proceso ocurre de manera similar como se ilustra en la figura 3-40 y como se explicó en la sección 3.3.8 ecuaciones (33)-(41)

Figura 3-40 Mecanismo de corrosion por picadura sobre el sustrato [172]



4. Capítulo 4

4.1 Conclusiones.

- ❖ Mediante la técnica sol-gel se logró conformar la mezcla cuaternaria mediante la incorporación de los compuestos de $(Si_xTi_yZr_zBi_w)$ bajo condiciones que permitieron obtener una solución cristalina, estable y libre de precipitados con un comportamiento reológico con pequeñas variaciones en la viscosidad para tiempos de envejecimiento entre las 400 y 1000 horas, con formación de óxidos que brindan una protección al sustrato.
- ❖ Para las configuraciones en donde las relaciones molares del precursor de circonio y de bismuto son altas (10-40-50)-10% y (10-20-70)-7.5%-10% debido a los cambios bruscos en el pH la estabilidad del sol se ve afectada evidenciándose precipitados de nitrato de bismuto, por lo que la mezcla presenta un aspecto lechoso y no es apta para conformar recubrimientos.
- ❖ Los recubrimientos en su mayoría ofrecen una barrera de protección frente a la corrosión para los sustratos. Sin embargo, para el sistema (10-40-50)-5% en acero inoxidable 316L sus características anticorrosivas no son buenas, esto se debe a la poca formación de óxidos, que incide en la baja adherencia y mayor facilidad al rayado y los bajos valores de R_p que dejan la superficie expuesta a los ataques corrosivos por parte de los iones Cl^- y SO_x .
- ❖ La incorporación de nitrato de bismuto favorece la formación de óxidos cerámicos de bismuto que junto con los óxidos de silicio, circonio y titanio protegen al sustrato a ataques corrosivos. Así, se evidencia mediante los ensayos electroquímicos realizados a los recubrimientos y en especial para la configuración (10-70-20)-10%, lo cual está afín con morfologías continuas y uniformes debido a la formación y crecimiento de estos óxidos que se realiza de manera pronunciada y homogénea como se observa en las imágenes obtenidas mediante el interferómetro, y donde la porosidad favorece que la capas pasivas de Cr_2O_3 y TiO_2 de los sustratos dificulten

la comunicación del electrolito al sustrato y aumente la formación de productos de corrosión sobre la superficie.

- ❖ Tribológicamente las películas presentan buenos resultados de adherencia a pesar de la naturaleza cerámica y frágil de los recubrimientos en donde para la aleación de 316L se evidencia una mayor resistencia al rayado de las películas lo cual puede estar influenciado por una mayor fuerza intermolecular entre el sistema sustrato-recubrimiento generando una mayor cohesión comparado los resultados sobre la aleación de Ti6Al4V que presento menor adherencia.

4.2 Recomendaciones

- ❖ Realizar pruebas de biocompatibilidad ya que los sustratos de acero inoxidable 316L y de Ti6Al4V siguen siendo los más usados en el campo de implantes ortopédicos y gracias a la porosidad de las películas se podría presentar un efecto ventajoso y deseable, siendo que a mayor porosidad de la superficie se promueve una conexión directa y estructural entre el hueso vivo y la superficie de un implante sometido a carga, favoreciendo el proceso de osteointegración
- ❖ Estudiar la posibilidad de realizar un tratamiento térmico a más altas temperaturas con objetivo de favorecer la formación de estructuras cristalinas en las películas.

A. Anexo: Resultados impedancia electroquímica sobre acero inoxidable 316L

316L	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-5%
	0	18,54	2,00E+05	4,78E-05	5,29E-01	1,44E+07	4,19E-05	8,38E-01	5,66E-04	
	24	22,58	5,01E+04	1,82E-02	1,74E-01	1,49E+06	2,89E-05	8,64E-01	3,25E-04	
	48	18,57	1,10E+05	3,47E-02	8,30E-02	3,12E-06	2,86E-05	8,56E-01	1,46E-04	
	72	29,31	1,36E+04	2,97E-05	8,66E-01	9,64E+03	5,59E-04	6,66E-01	6,66E-04	
	168	28,67	2,04E+04	7,16E-05	9,02E-01	9,26E+05	3,29E-05	8,39E-01	3,53E-04	

316L	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-7,5%
	0	24,21	2,41E+05	5,13E-06	7,64E-01	3,90E+05	6,47E-05	7,49E-01	3,13E-04	
	24	21,64	5,41E+04	1,45E-04	5,00E-01	2,01E+04	4,54E-05	8,97E-01	1,98E-03	
	48	20,29	7,11E+04	5,34E-04	3,76E-01	2,28E+04	6,53E-05	9,34E-01	2,81E-04	
	72	25,57	2,36E+04	1,30E-04	5,82E-01	2,16E+04	8,94E-05	9,37E-01	3,26E-04	
	168	27,95	2,44E+04	2,02E-03	5,09E-01	2,41E+04	1,66E-04	9,53E-01	2,93E-04	

316L	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-40-50)-5%
	0	28,41	2,10E+04	8,51E-05	7,36E-01	1,35E+04	1,65E-04	8,89E-01	1,98E-03	
	24	26,65	1,41E+04	5,40E-05	9,49E-01	8,19E+01	8,65E-03	3,52E-01	7,77E-04	
	48	27,14	1,13E+04	7,27E-05	9,76E-01	1,72E+02	5,25E-03	3,96E-01	1,87E-03	
	72	27,71	1,06E+04	4,32E-03	4,18E-01	2,64E+04	9,19E-05	9,89E-01	1,58E-03	
	168	26,22	1,04E+04	8,15E-03	3,60E-01	2,32E+04	1,69E-04	9,86E-01	9,18E-04	

316L	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-40-50)-7,5%
	0	21,49	3,29E+04	1,21E-05	6,83E-01	4,76E+05	2,32E-05	7,88E-01	1,65E-03	
	24	26,35	1,73E+04	4,40E-05	8,83E-01	2,95E+03	8,09E-03	1,00E+00	1,05E-02	
	48	22,19	2,53E+04	1,84E-04	4,27E-01	2,30E+04	7,21E-05	9,28E-01	1,04E-04	
	72	27,24	1,96E+04	1,41E-03	5,68E-01	2,35E+04	1,01E-04	9,33E-01	3,45E-04	
	168	26,38	1,34E+04	4,16E-03	5,69E-01	3,21E+04	1,68E-04	9,55E-01	2,21E-04	

316L	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc	m	%Error	(10-20-70)-5%
	0	21,39	1,00E+05	3,10E+03	1,66E-05	7,61E-01	5,19E-06	6,87E-01	2,57E-03	
	24	28,08	1,20E+05	2,89E+02	7,05E-06	9,51E-01	6,77E-06	7,98E-01	1,10E-03	
	48	26,21	2,34E+04	1,20E+01	3,72E-05	9,27E-01	1,59E-05	7,31E-01	1,71E-03	
	72	26,77	3,20E+04	9,46E+00	5,80E-05	8,47E-01	3,53E-05	1,00E+00	4,52E-04	
	168	25,42	1,57E+04	1,28E+04	1,42E-04	1,00E+00	1,51E-04	9,62E-01	2,84E-03	

B. Anexo: Resultados impedancia electroquímica sobre Ti6Al4V

Ti6Al4V	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-5%
	0	24,79	8,02E+06	3,65E-06	7,86E-01	2,18E+04	1,54E-04	1,00E+00	5,30E-04	
	24	24,27	5,13E+06	5,76E-06	9,13E-01	7,69E+09	1,29E-05	7,78E-01	1,00E-03	
	48	24,99	2,92E+06	1,18E-05	8,13E-01	9,84E+06	1,42E-05	8,14E-01	1,87E-04	
	72	24,77	1,20E+06	2,85E-05	7,33E-01	5,24E+06	1,51E-05	8,28E-01	4,03E-05	
	168	24,93	1,10E+06	2,67E-05	7,51E-01	4,63E+06	1,63E-05	8,49E-01	1,92E-04	

Ti6Al4V	Tiempo	HRF (ohm)	Rf-cathode (ohm)	Yo-cathode (S*sΛa)	a-cothode	Rf-anode (ohm)	Yo-anode (S*sΛa)	a-anode	%Error	(10-70-20)-7,5%	
	0	25,27	8,96E+06	2,53E-05	7,84E-01	4,57E+06	6,90E-06	7,93E-01	1,87E-04		
			Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Rpo (ohm)	Ccor (S*sΛa)	n	Cc (S*sΛa)	m	%Error	
	24	25,49	6,03E+06	1,04E+06	4,62E-06	8,79E-01	7,70E-06	7,84E-01	2,43E-04		
	48	25,9	3,92E+06	2,41E+06	2,18E-13	5,56E-01	9,03E-06	7,89E-01	1,31E-03		
	72	26,58	1,40E+06	7,30E-10	1,19E-06	8,82E-01	8,83E-06	7,70E-01	1,12E-03		
168	27,61	1,11E+06	2,18E+02	3,02E-13	6,69E-03	1,21E-05	8,01E-01	1,14E-03			

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-40-50)-5%
	0	28,01	2,02E+06	1,24E-06	4,80E-06	2,29E-04	
	24	27,25	1,77E+06	1,04E-10	7,21E-06	6,61E-03	
	48	29,56	1,67E+06	1,46E-06	6,57E-06	1,76E-03	
	72	29,78	1,12E+06	1,55E-06	6,20E-06	2,67E-03	
	168	28,53	9,13E+05	3,83E-13	9,39E-06	7,78E-03	

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-40-50)-7,5%
	0	21,99	7,30E+06	7,03E-07	1,44E-06	3,70E-03	
	24	24,49	3,80E+06	2,90E-13	5,15E-06	5,42E-03	
	48	27,33	3,13E+06	2,77E-13	6,73E-06	4,33E-03	
	72	28,47	1,20E+06	1,04E-12	7,90E-06	2,33E-03	
	168	26,53	1,16E+06	2,19E-07	9,81E-06	1,23E-03	

Ti6Al4V	Tiempo	Rsol (ohm)	Rcor (ohm)	Wd	Yo	%Error	(10-20-70)-5%
	0	27,27	7,35E+05	1,90E-06	2,67E-06	1,50E-03	
	24	24,36	2,70E+04	2,19E-06	2,95E-06	5,48E-04	
	48	21,98	3,39E+04	1,63E-06	4,37E-06	9,22E-04	
	72	19,75	1,51E+03	5,94E-02	6,59E-06	1,10E-03	
	168	22,09	4,62E+02	4,44E-13	9,04E-06	3,89E-04	

C. Anexo: Imágenes de adherencia para las configuraciones estudiadas.

Figura C.1 Sistema (10-70-20) 5% 316L

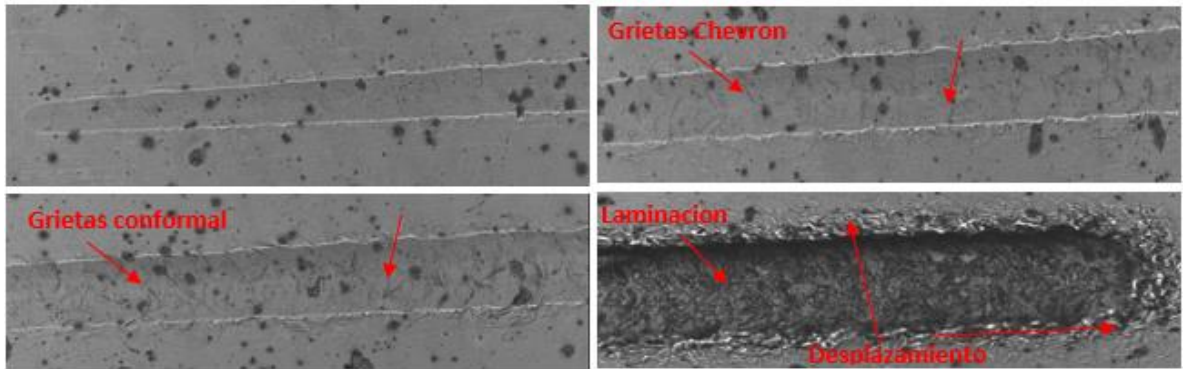


Figura C.2 Sistema (10-70-20) 5% Ti6Al4V

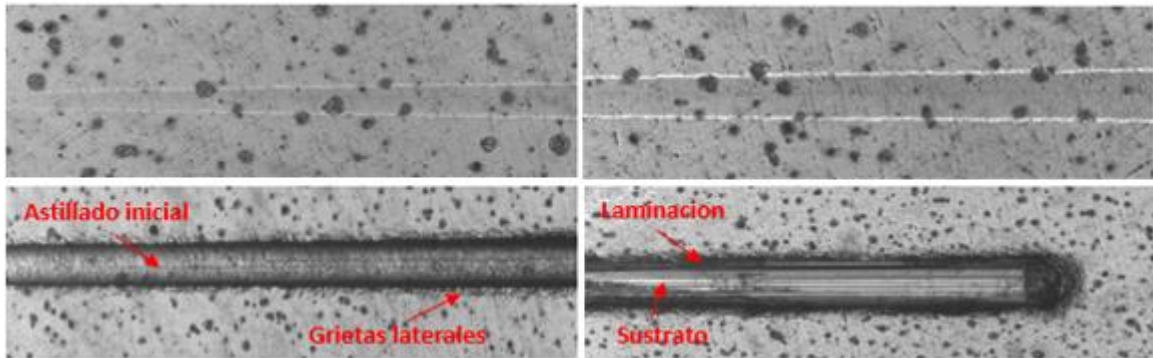


Figura C.3 Sistema (10-70-20) 7,5% 316L

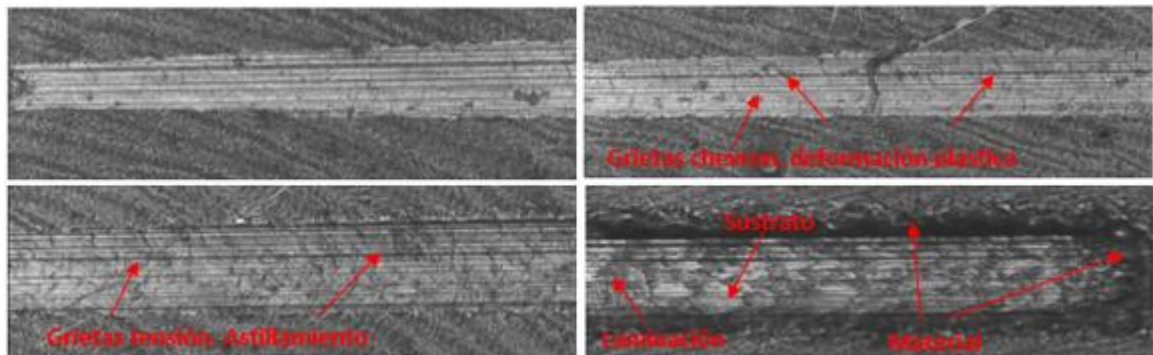


Figura C.4 Sistema (10-70-20) 7,5% Ti6Al4V

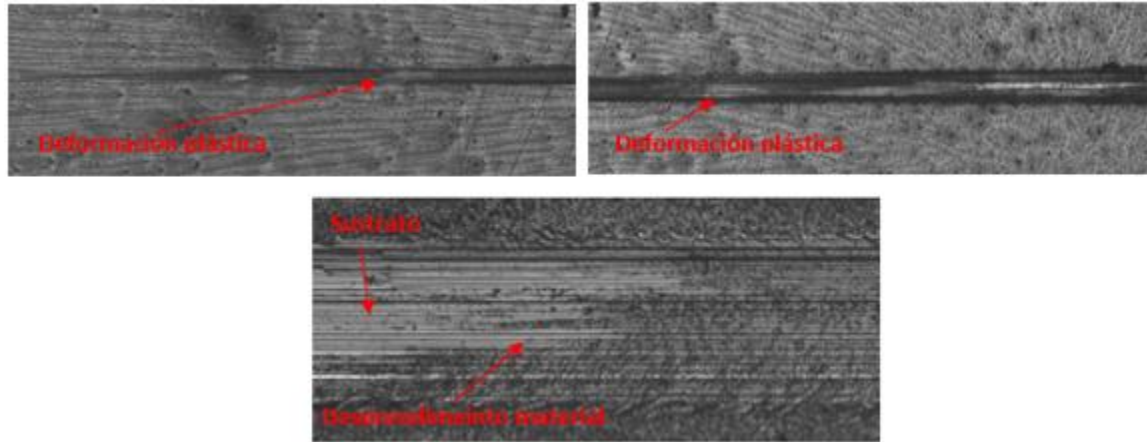


Figura C.5 Sistema (10-40-50) 5% 316L

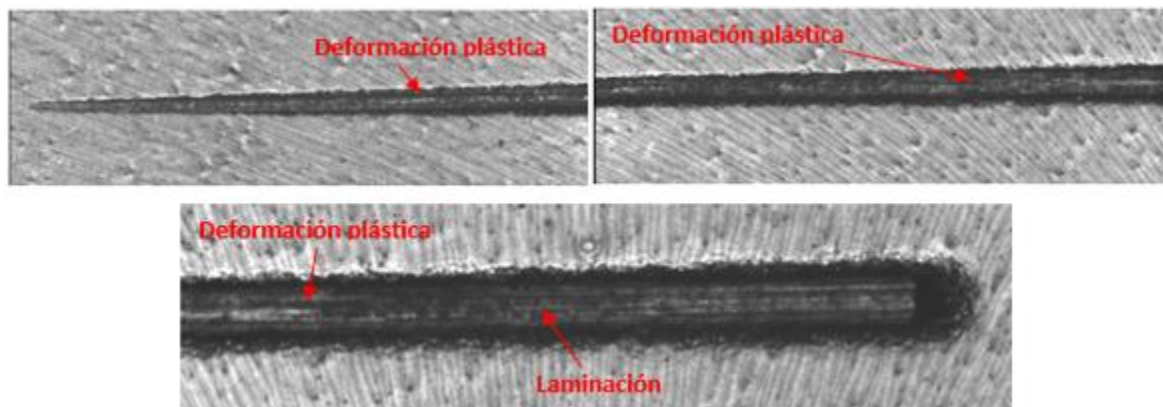


Figura C.6 Sistema (10-40-50) 5% Ti6Al4V

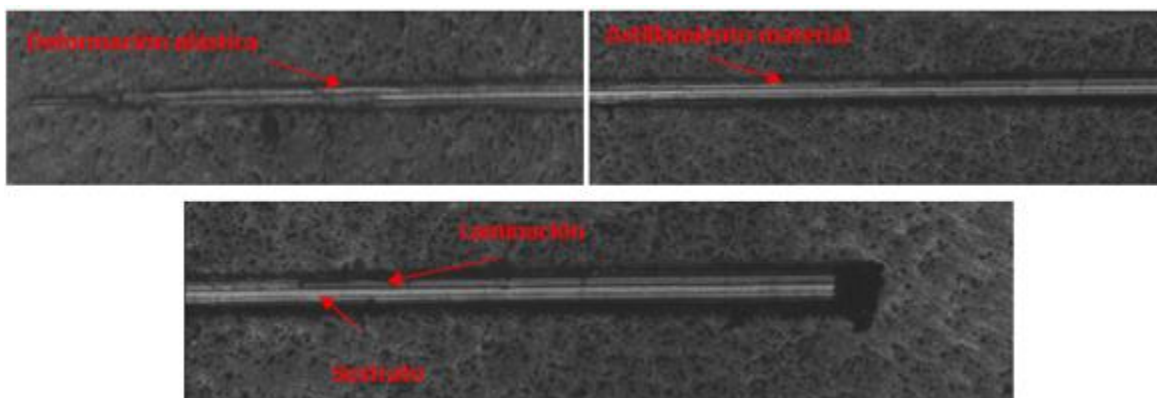


Figura C.7 Sistema (10-40-50) 7,5% 316L

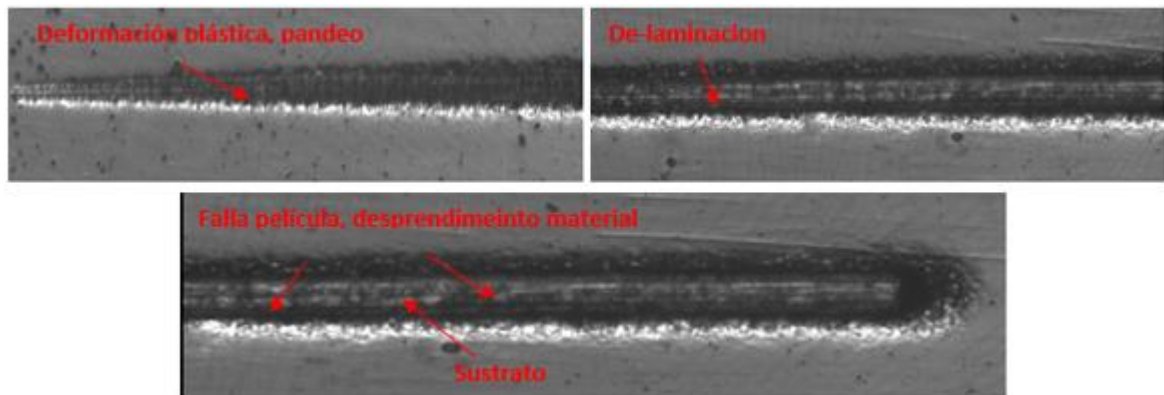


Figura C.8 Sistema (10-40-50) 7,5% Ti6Al4V

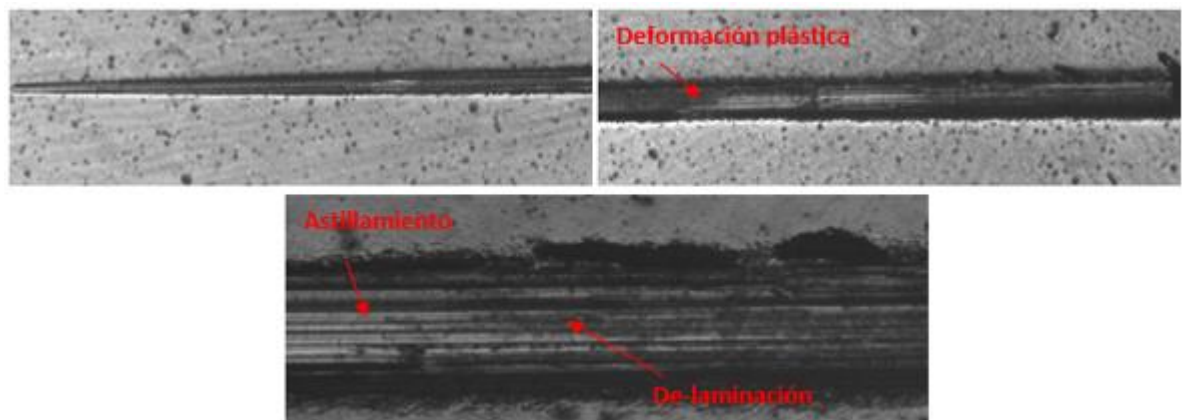


Figura C.9 Sistema (10-20-70) 5% 316L

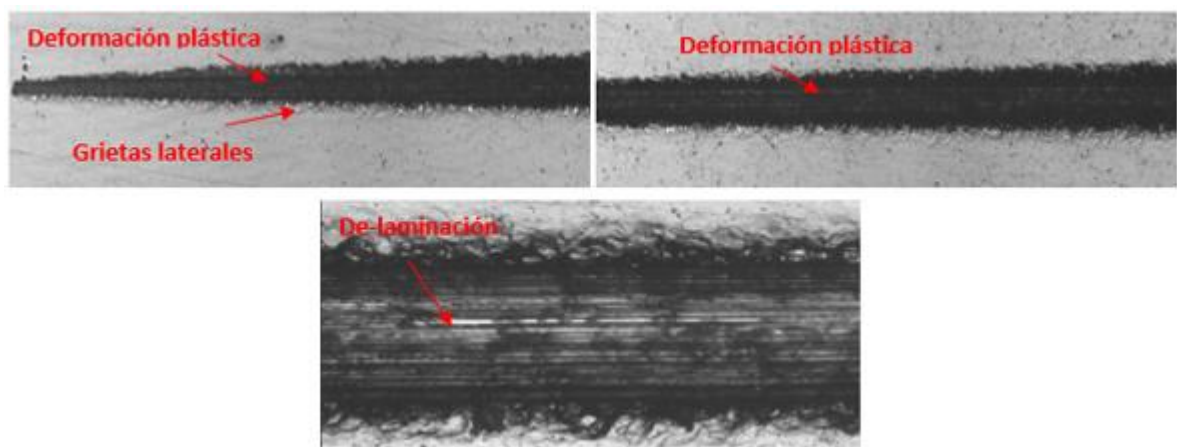
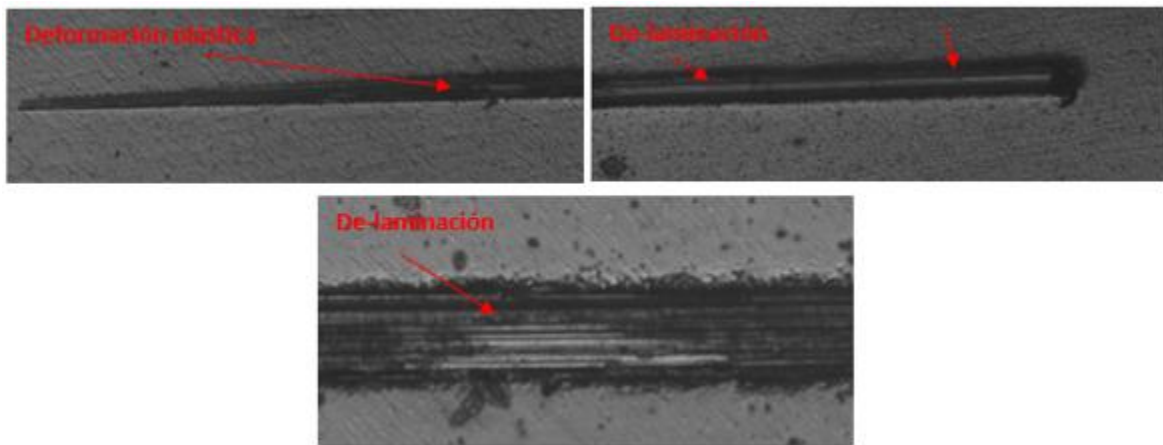


Figura C.10 Sistema (10-20-70) 5% Ti6Al4V



Bibliografía

- [1] H. Cheraghi, M. Shahmiri, and Z. Sadeghian, "Corrosion behavior of TiO₂-NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 289-296, Nov. 2012.
- [2] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzieski, K. Nitsch, and P. Gluszek, "Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1-2, pp. 186-190, Jul. 1999.
- [3] S. K. Tiwari, T. Mishra, M. K. Gunjan, A. S. Bhattacharyya, T. B. Singh, and R. Singh, "Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16-17, pp. 7582-7588, May 2007.
- [4] A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, "Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 24-25, pp. 3138-3143, Oct. 2005.
- [5] S. K. Tiwari, J. Adhikary, T. B. Singh, and R. Singh, "Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4502-4508, Jun. 2009.
- [6] S. M. Hosseinalipour, A. Ershad-langroudi, A. N. Hayati, and A. M. Nabizade-Haghighi, "Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications," *Prog. Org. Coatings*, vol. 67, no. 4, pp. 371-374, Apr. 2010.
- [7] H. Lee *et al.*, "Annealed thin-film zirconia coating adhered on 316L stainless steel as a bio-inert indwelling needle," *Mater. Des.*, vol. 88, pp. 651-658, Dec. 2015.
- [8] J. Gallardo, A. Durán, and J. J. de Damborenea, "Electrochemical and in vitro

- behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 795–806, Apr. 2004.
- [9] S. Pourhashem and A. Afshar, "Double layer bioglass-silica coatings on 316L stainless steel by sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 993–1000, Jan. 2014.
- [10] J. G. Chęćmanowski and B. Szczygieł, "Effect of nanosilica type on protective properties of composite ceramic coatings deposited on steel 316L by sol-gel technique," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 15–16, pp. 1786–1795, Mar. 2008.
- [11] D. G. Li, J. D. Wang, D. R. Chen, and P. Liang, "Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 448–456, Dec. 2014.
- [12] G. Meng, Y. Li, Y. Shao, T. Zhang, Y. Wang, and F. Wang, "Effect of Cl^- on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 253–258, Mar. 2014.
- [13] A. F. Yetim, A. Celik, and A. Alsaran, "Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 320–324, Oct. 2010.
- [14] C. Yu, S. Zhu, D. Wei, and F. Wang, "Amorphous sol-gel SiO_2 film for protection of Ti6Al4V alloy against high temperature oxidation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 12, pp. 5967–5972, Mar. 2007.
- [15] C. E. B. Marino, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, and N. Bocchi, "Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 28, pp. 6580–6583, Sep. 2006.
- [16] R. Raju, M. Duraiselvam, V. Petley, S. Verma, and R. Rajendran, "Microstructural and mechanical characterization of Ti6Al4V refurbished parts obtained by laser metal deposition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 643, pp. 64–71, Sep. 2015.

- [17] S. L. Campanelli, G. Casalino, M. Mortello, A. Angelastro, and A. D. Ludovico, "Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of Ti6Al4V Alloy Fiber Laser Welds," *Procedia CIRP*, vol. 33, pp. 428–433, 2015.
- [18] F. Viejo *et al.*, "Performance of Al alloys following excimer LSM - Anodising approaches," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 4, pp. 252–257, 2010.
- [19] T. M. Yue, L. J. Yan, C. P. Chan, C. F. Dong, H. C. Man, and G. K. H. Pang, "Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 179, no. 2–3, pp. 158–164, 2004.
- [20] F. Viejo, A. E. Coy, F. J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 2179–2187, 2010.
- [21] N. Metals, "Corrosion properties of AZ31 magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodize dP coatings," *Corrosion*, vol. 17, pp. 502–508, 2007.
- [22] S. Saketi, J. Stby, and M. Olsson, "Influence of tool surface topography on the material transfer tendency and tool wear in the turning of 316L stainless steel," *Wear*, vol. 368–369, pp. 239–252, 2016.
- [23] S. A. Naghibi, K. Raeissi, and M. H. Fathi, "Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 3, pp. 614–623, 2014.
- [24] A. Iwa *et al.*, "Prediction of the properties of PVD/CVD coatings with the use of FEM analysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 281–287, 2016.
- [25] F. Ye, Y. Li, X. Sun, Q. Yang, C. Y. Kim, and A. G. Odeshi, "CVD diamond coating on WC-Co substrate with Al-based interlayer," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 308, pp. 121–127, 2016.
- [26] H. M. Martínez, J. Torres, L. D. López Carreño, and M. E. Rodríguez-García, "Effect of the substrate temperature on the physical properties of molybdenum tri-oxide thin

- films obtained through the spray pyrolysis technique," *Mater. Charact.*, vol. 75, pp. 184–193, 2013.
- [27] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.
- [28] C. Barry Carter and N. Grant Norton, "Sols, Gels, and Organic Chemistry," *Ceram. Mater. Sci. Eng.*, pp. 411–422, 2013.
- [29] A. Lukowiak and W. Strek, "Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 201–215, 2009.
- [30] E. Nouri, M. Shahmiri, H. R. Rezaie, and F. Talayian, "Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 21–22, pp. 5109–5115, Aug. 2011.
- [31] A. Veber, Š. Kunej, R. Cerc Korošec, and D. Suvorov, "The effects of solvents on the formation of sol-gel-derived Bi₁₂SiO₂₀ thin films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 12, pp. 2475–2480, 2010.
- [32] I. Pavlovska, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, and M. Karpe, "Hard TiO₂-SiO₂ sol-gel coatings for enamel against chemical corrosion," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 206–210, Nov. 2014.
- [33] R. B. R. Garcia, F. S. da Silva, and E. Y. Kawachi, "New sol-gel route for SiO₂/ZrO₂ film preparation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 436, pp. 484–488, Sep. 2013.
- [34] M. P. H. Gerhardus H. Koch and N. G. T. Y. P. V. J. H. P. Brongers, "Corrosion costs and preventive strategies in the United States," *Summ. Shute. Inst.*, pp. 1–12, 2002.
- [35] J. Cuervo Tafur, J. Delgado Lastra, F. J. Herrera builes, and C. E. Arroyave Posada, "Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia." p. 38, 1998.

- [36] Universia, "Más de 26 mil millones de pesos pierde la industria colombiana debido a la corrosión de materiales," ., pp. 1–6, 2013.
- [37] P. J. Sadler, H. Li, and H. Sun, "Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 185–186, pp. 689–709, 1999.
- [38] A. Martínez, "Growth and characterization of bismuth and antimony thin films," *J. Cryst. Growth*, vol. 174, no. 1–4, pp. 845–850, 1997.
- [39] N. Yang and H. Sun, "Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 251, no. 17–20, pp. 2354–2366, 2007.
- [40] L. Kumari, S. J. Lin, J. H. Lin, Y. R. Ma, P. C. Lee, and Y. Liou, "Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 5931–5938, 2007.
- [41] D. Mar and B. Ingeniera, "Estudio de propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos nano- estructuradas de bismuto y oxido de bismuto Study of electrical and optical properties of nanostructured coatings of bismuth and bismuth oxide," 2014.
- [42] X. Hu, D. Pan, H. Han, M. Lin, Y. Zhu, and C. Wang, "Preparation of bismuth-based microrods and their application in electroanalysis," *Mater. Lett.*, vol. 190, pp. 83–85, 2017.
- [43] A. Dauscher, M. O. Boffou, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, and H. Scherrer, "Unusual growth of pulsed laser deposited bismuth films on {Si}(100)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138–139, no. 1–4, pp. 188–194, 1999.
- [44] M. . Boffoué, B. Lenoir, a Jacquot, H. Scherrer, a Dauscher, and M. Stölzer, "Structure and transport properties of polycrystalline Bi films," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 12, pp. 1979–1983, 2000.
- [45] Y. Song, S. Wang, I. S. Roy, P. Shi, A. Hallen, and Z. Lai, "Molecular beam epitaxy growth of $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ thin films," *J. Cryst. Growth*, vol. 378, pp. 323–328, 2013.
- [46] E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus, "Semimetal–

- semiconductor transition in thin Bi films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 10, pp. 3411–3415, 2008.
- [47] N. Z. El-Sayed, “Physical characteristics of thermally evaporated Bismuth thin films,” *Vacuum*, vol. 80, no. 8, pp. 860–863, 2006.
- [48] H. Song *et al.*, “Rapid thermal evaporation of Bi₂S₃ layer for thin film photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 146, pp. 1–7, 2016.
- [49] A. Iljinas and L. Marcinauskas, “Formation of bismuth oxide nanostructures by reactive plasma assisted thermal evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 594, pp. 192–196, 2015.
- [50] X. Duan, J. Yang, W. Zhu, X. Fan, and C. Xiao, “Structure and electrical properties of bismuth thin films prepared by flash evaporation method,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 22, pp. 4341–4343, 2007.
- [51] X. Zhang, W. Ren, F. Xin, and P. Shi, “Structures and electric properties of cubic bismuth based pyrochlore thin films grown by pulsed laser deposition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 80–86, 2014.
- [52] J. Li *et al.*, “Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films,” *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 153–157, 2013.
- [53] A. Iljinas and V. Stankus, “Structural and ferroelectric properties of bismuth ferrite thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 106–110, 2016.
- [54] P. L. Popa, S. Sonderby, S. Kerdsonpanya, J. Lu, H. Arwin, and P. Eklund, “Structural, morphological, and optical properties of Bi₂O₃ thin films grown by reactive sputtering,” vol. 624, pp. 41–48, 2017.
- [55] L. Li, D. Xu, S. Yu, H. Dong, Y. Jin, and H. Zheng, “Effect of substrate on the dielectric properties of bismuth magnesium niobate thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 109, pp. 21–25, 2014.

- [56] D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta-Castañeda, and E. Haro-Poniatowski, "Bismuth–titanium oxide nanopowders prepared by sol–gel method for photocatalytic applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 172, pp. 11–19, Apr. 2016.
- [57] R. Kasada and P. Dou, "Sol-gel composite coatings as anti-corrosion barrier for structural materials of lead-bismuth eutectic cooled fast reactor," *J. Nucl. Mater.*, vol. 440, no. 1–3, pp. 647–653, 2013.
- [58] H. Weidong, Q. Wei, W. Xiaohong, D. Xianbo, C. Long, and J. Zhaohua, "The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5362–5365, 2007.
- [59] W. Xiaohong, Q. Wei, and H. Weidong, "Thin bismuth oxide films prepared through the sol – gel method as photocatalyst," vol. 261, pp. 167–171, 2007.
- [60] Y. Ahn, Y.-H. Kim, S.-I. Kim, and K.-H. Jeong, "Thickness dependent surface microstructure evolution of bismuth thin film prepared by molecular beam deposition method," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 1518–1522, 2012.
- [61] A. Agarwal, P. Aghamkar, and B. Lal, "Structural and multiferroic properties of barium substituted bismuth ferrite nanocrystallites prepared by sol – gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, no. September 2016, pp. 800–805, 2017.
- [62] P. Hofmann, "The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 81, no. 5, pp. 191–245, 2006.
- [63] L. Gao, S. Jiang, and R. Li, "Effect of sputtering pressure on structure and dielectric properties of bismuth magnesium niobate thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 603, pp. 391–394, 2016.
- [64] A. Osman, S. Kaya, A. Aktag, E. Budak, and E. Yilmaz, "Structural and electrical characterizations of BiFeO₃ capacitors deposited by sol – gel dip coating technique," *Thin Solid Films*, vol. 590, pp. 7–12, 2015.
- [65] H. Weidong, Q. Wei, W. Xiaohong, and N. Hailong, "Thin bismuth oxide films prepared through the sol – gel method," vol. 61, pp. 4100–4102, 2007.

- [66] Q. Qiao, Y. W. Li, J. Z. Zhang, Z. G. Hu, and J. H. Chu, "Experimental investigations of the bismuth oxide film grown by atomic layer deposition using triphenyl bismuth," vol. 622, pp. 65–70, 2017.
- [67] J. C. Medina, M. Bizarro, C. L. Gomez, O. Depablos-rivera, and R. Mirabal-rojas, "Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material," *Catal. Today*, vol. 266, pp. 144–152, 2016.
- [68] A. Dussan, "Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM," vol. 61, no. April, pp. 105–111, 2015.
- [69] V. S. Rudnev, M. S. Vasilyeva, M. A. Medkov, P. M. Nedozorov, and K. N. Kilin, "Fabrication of oxide coatings containing bismuth silicate or bismuth titanate on titanium," *Vacuum*, vol. 122, pp. 59–65, Dec. 2015.
- [70] H. Wang, "Growth and polarization feature studies on rapid thermally processed preferentially c-axis-oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films on Si by sol-gel," vol. 111, pp. 64–68, 2004.
- [71] H. Zhang *et al.*, "Preparation and photocatalytic property of perovskite Bi₄Ti₃O₁₂ films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 2–3, pp. 716–721, 2009.
- [72] M. Yamaguchi, K. Kawanabe, T. Nagatomo, and O. Omoto, "Preparation and characterization of highly c-axis-oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 41, no. 1, pp. 138–142, 1996.
- [73] J. Patricia, Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de Bi₄Ti₃O₁₂. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. 2014
- [74] S. A. Dargham, F. Ponchel, Y. Zaatar, J. Assaad, D. Remiens, and D. Zaouk, "Synthesis and Characterization of BNT Thin Films Prepared by Sol-gel Method," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 3, pp. 810–815, 2016.
- [75] M. García-Guaderrama, M. E. Botello-Zubiate, A. Márquez-Lucero, J. A. Matutes-

- Aquino, and L. E. Fuentes-Cobas, "Síntesis por rutas químicas y estructura cristalina de la fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 50, no. SUPPL., pp. 42–45, 2004.
- [76] S. Supriya, "Effect of sintering temperature and micro structural analysis on sol-gel derived silver bismuth titanate ceramics," *Mater. Res. Bull.*, no. 2016, pp. 1–6, 2017.
- [77] J. Schwarzkopf and R. Fornari, "Epitaxial growth of ferroelectric oxide films," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 52, no. 3, pp. 159–212, 2006.
- [78] A. Iljinas and V. Stankus, "Influence of deposition temperature on structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 381, pp. 2–5, 2016.
- [79] J. K. Kim, J. Kim, T. K. Song, and S. S. Kim, "Effects of niobium doping on microstructures and ferroelectric properties of bismuth titanate ferroelectric thin films," *Thin Solid Films*, vol. 419, no. 1–2, pp. 225–229, Nov. 2002.
- [80] Y. Chen, G. Zhao, H. Liang, and W. Xia, "sol – gel method," *Mater. Lett.*, vol. 66, no. 1, pp. 357–359, 2012.
- [81] M. Yamaguchi and T. Nagatomo, "Preparation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films grown at low substrate temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 348, no. 1–2, pp. 294–298, Jul. 1999.
- [82] A.-D. Li, J.-B. Cheng, H.-Q. Ling, D. Wu, and N.-B. Ming, "Effect of an in-situ applied electric field on growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films by sol–gel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 3, pp. 1154–1159, Nov. 2006.
- [83] T. Nakamura, R. Muhammet, M. Shimizu, and T. Shiosaki, "Preparation of C-axis-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, pp. 4086–4088, 1993.
- [84] N. V. Giridharan, S. Madeswaran, and R. Jayavel, "Structural, morphology and electrical studies on ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by sol–gel technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 237–239, pp. 468–472, Apr. 2002.
- [85] J. Antonio and M. Pastor, "José Antonio Moreno Pastor," 2000.

- [86] U. Queretaro, "Estructura de bandas del Si y del SiO₂," 2004.
- [87] R. S. Dubey, Y. B. R. D. Rajesh, and M. A. More, "Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 4–5, pp. 3575–3579, 2015.
- [88] S. Vives and C. Meunier, "Mixed SiO₂-TiO₂ (1:1) sol-gel films on mild steel substrates: Sol composition and thermal treatment effects," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2374–2378, Feb. 2008.
- [89] L. Ye *et al.*, "Sol-gel preparation of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ broadband antireflective coating for solar cell cover glass," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 111, pp. 160–164, Apr. 2013.
- [90] W. Dou, P. Wang, D. Zhang, and J. Yu, "An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO₂ film by sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 167, pp. 69–72, Mar. 2016.
- [91] M. Simões, O. B. G. Assis, and L. A. Avaca, "Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 273, no. 1–3, pp. 159–163, 2000.
- [92] Y. L. Bruni, "Compositos del sistema ZrO₂-CaO-Al₂O₃ obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina," p. 221, 2013.
- [93] M. Lariza, A. Guel, L. D. Jiménez, D. Alicia, and C. Hernández, "Ultrasonics Sonochemistry Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO₂," vol. 35, pp. 514–517, 2017.
- [94] Q. Zhang, J. Shen, J. Wang, G. Wu, and L. Chen, "Sol-gel derived ZrO₂-SiO₂ highly reflective coatings," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 319–323, Sep. 2000.
- [95] L. Paussa *et al.*, "ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 2, pp. 311–319, Jun. 2012.

- [96] A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, "Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 26–27, pp. 4202–4205, Sep. 2003.
- [97] M. Norouzi and A. Afrasiabi Garekani, "Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by a sol-gel spin coating method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 2857–2861, Mar. 2014.
- [98] M. Atik and M. A. Aegerter, "Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 813–819, Jan. 1992.
- [99] R. Con, N. D. E. Carbono, and O. Mecanicamente, "Revista Colombiana de Materiales N.5 pp. 93-99 Edición Especial Artículos Cortos," *Rev. Colomb. Mater.*, pp. 93–99, 2012.
- [100] G. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin, "Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 130–136, Oct. 2005.
- [101] C. Leyva-Porras *et al.*, "Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 627–636, Oct. 2015.
- [102] C.-L. Lai, H.-L. Huang, J.-H. Shen, K.-K. Wang, and D. Gan, "The formation of anatase TiO₂ from TiO nanocrystals in sol-gel process," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 5041–5048, Apr. 2015.
- [103] M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, and M. A. Aegerter, "Sol-gel thin films for corrosion protection," *Ceram. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 403–406, 1995.
- [104] W. Cheng, C. Li, X. Ma, L. Yu, and G. Liu, "Effect of SiO₂-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO₂ films on 304 stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 126, pp. 155–161, 2017.
- [105] "Caracterización mecánica de materiales cerámicos avanzados a altas velocidades de deformación tesis doctoral," 1999.

- [106] Orjuela F. Resistencia a la corrosión en recubrimientos de carburo de vanadio y carburo de niobio depositados con la técnica TRD. Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestría . 2013.
- [107] M. Yolanda and C. Martín, "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel," 2003.
- [108] Gil. M. Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos de bismuto con estructura tipo perovskita por el método citrato. Tesis de Maestría" Universidad Nacional de Colombia 2011
- [109] M. Guglielmi, "Sol-gel coatings on metals," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 443–449, Feb. 1997.
- [110] E. C. Today, "Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method," vol. 35, pp. 269–292, 1997.
- [111] I. Universidad, N. De Mar, and C. Juan, "OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE POR SOL-GEL SOBRE," pp. 871–877, 2000.
- [112] G. Owens *et al.*, "Sol-gel Based Materials for Biomedical Applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, Jan. 2016.
- [113] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, Oct. 2010.
- [114] L. Em, E. Civil, and P. Coligativas, "Departamento de química," pp. 73–76, 2011.
- [115] M. A. Domínguez-Crespo, A. García-Murillo, A. M. Torres-Huerta, F. J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante, and C. Yáñez-Zamora, "Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2932–2940, Apr. 2009.
- [116] A. Díaz-Parralejo, A. Macías-García, J. Sánchez-González, M. Á. Díaz-Díez, and E. M. Cuerda-Correa, "Influence of the experimental parameters on the synthesis

- process of yttria-doped zirconia sol–gel films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 14, pp. 2257–2261, Apr. 2010.
- [117] A. Elfanaoui *et al.*, “Optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by sol–gel spin coating,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 4130–4133, Mar. 2011.
- [118] S. Islam, N. Bidin, S. Riaz, S. Naseem, and F. M. Marsin, “Correlation between structural and optical properties of surfactant assisted sol–gel based mesoporous SiO₂–TiO₂ hybrid nanoparticles for pH sensing/optochemical sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 225, pp. 66–73, Mar. 2016.
- [119] D. B. Mahadik, R. V. Lakshmi, and H. C. Barshilia, “High performance single layer nano-porous antireflection coatings on glass by sol–gel process for solar energy applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 61–68, Sep. 2015.
- [120] S. V Lamaka *et al.*, “Novel hybrid sol – gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy,” vol. 53, pp. 4773–4783, 2008.
- [121] Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C. Chu, and J. H. Osborne, “Inorganic / organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates,” vol. 41, pp. 226–232, 2001.
- [122] M. A. Ambrós, P. Alicia, D. Carrera, C. Superior, and D. I. Científicas, “Departamento de Química Inorgánica,” 2011.
- [123] L. C. Klein, “Solgel Coatings,” pp. 1–4, 2006.
- [124] U. Rey, J. Carlos, A. Julio, and L. Galisteo, “Comportamiento Frente a Corrosión Y Sol-Gel Sobre Material Compuesto Tesis Doctoral,” 2007.
- [125] M. Mihelčič *et al.*, “Novel sol–gel based selective coatings: From coil absorber coating to high power coating,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 232–248, Sep. 2015.
- [126] P. Andrea and G. Constaín, “TESIS DOCTORAL Producción de cintas superconductoras nanoestructuradas por métodos químicos.”

- [127] "Spin coating theory," no. October, 2013.
- [128] J. R. Davis, *Edited by*. 2000.
- [129] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*. 2007.
- [130] A. Ceramics, "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of," vol. 5, no. Reapproved 2015, pp. 1–29, 2017.
- [131] I. Mec, P. Patrocinate, and E. Z. Delgado, "Propiedades Superficiales Y Evaluacion De Adherencia Mecanica - Quimica De Laminados Metal- Polimero," 2006.
- [132] R. Pierre, *Principles and Practice*. .
- [133] W. Conshohocken, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements," pp. 1–9, 2016.
- [134] T. A. Adler, D. Aylor, and A. Bray, "Corrosion :"
- [135] T. Doctoral *et al.*, "Universidad politécnica de valencia," 2007.
- [136] J. M. Flores, R. D. Romero, and J. G. Llongueras, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión," *Inst. Mex. Pet.*, pp. 1–33, 2002.
- [137] F. E. Bedoya Lora and J. A. Calderón Gutiérrez, "Análisis De Los Parámetros Determinados Por Espectroscopia De Impedancia Electroquímica Para La Evaluación Del Desempeño De Pinturas," *Rev. Colomb. Mater.*, pp. 1–16, 2012.
- [138] A. Veber, Š. Kunej, and D. Suvorov, "Synthesis and microstructural characterization of Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) thin films produced by the sol-gel process," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 1, pp. 245–250, 2010.
- [139] A. Veber, Š. Kunej, and D. Suvorov, "Synthesis and microstructural characterization of Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) thin films produced by the sol-gel process," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 1, pp. 245–250, 2010.
- [140] N. Thanabodeekij, E. Gulari, and S. Wongkasemjit, "Bi₁₂TiO₂₀ synthesized directly from bismuth (III) nitrate pentahydrate and titanium glycolate and its activity," *Powder*

- Technol.*, vol. 160, no. 3, pp. 203–208, 2005.
- [141] M. M. EI-NAHASS, M. H. ALI, and A. EI-DENGLAWAY, “Structural and optical properties of nano-spin coated sol–gel porous TiO₂ films,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 12, pp. 3003–3011, Dec. 2012.
- [142] R. Roest, B. A. Latella, G. Heness, and B. Ben-Nissan, “Adhesion of sol–gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodised pure titanium and titanium (Ti6Al4V) alloy substrates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 11, pp. 3520–3529, Feb. 2011.
- [143] X. FANG, H. ZHOU, and Y. XUE, “Corrosion properties of stainless steel 316L/Ni–Cu–P coatings in warm acidic solution,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 8, pp. 2594–2600, Aug. 2015.
- [144] N. Aouina *et al.*, “Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of SO₄²⁻ and ClO₄⁻ anions,” *Electrochim. Acta*, vol. 104, pp. 274–281, Aug. 2013.
- [145] M. Fazel, H. R. Salimijazi, M. A. Golozar, and M. R. Garsivaz jazi, “A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 751–756, 2015.
- [146] B. Babiarczuk, A. Szczurek, A. Donesz-Sikorska, I. Rutkowska, and J. Krzak, “The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO₂ and ZrO₂ sol–gel thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 285, pp. 134–145, Nov. 2015.
- [147] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, R. Giovanardi, and P. Veronesi, “Corrosion behavior and mechanical properties of bioactive sol-gel coatings on titanium implants,” *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 43, pp. 375–82, Oct. 2014.
- [148] M. Aparicio *et al.*, “Corrosion Protection of AISI 304 Stainless Steel with Melting Gel Coatings,” *Electrochim. Acta*, Dec. 2015.
- [149] F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, “A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS),” vol. 7010, no. March, 2017.

- [150] M. J. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide . Study by FT- IR Spectroscopy," vol. 7010, no. March, 2017.
- [151] M. Andrea, V. Urbano, Y. O. Fernández, P. Mosquera, J. Enrique, and R. Páez, "sintetizadas por métodos químicos Nanoparticles of TiO₂ , anatase phase , synthesized by chemical methods," 2011.
- [152] Y. Dimitriev, M. Krupchanska, Y. Ivanova, and A. Staneva, "SOL-GEL SYNTHESIS OF MATERIALS IN THE SYSTEM Bi₂O₃ - SiO₂," pp. 39–42, 2010.
- [153] "J. Bautista. Produccion y caracterizacion de capas ceramicas SiO₂-TiO₂-ZrO₂ sintetizadas por el metodo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas. Tesis de Maestria. Universidad Tecnologica y Pedagogica de Colombia. 2006
- [154] J. Limpo, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato," vol. 32, pp. 31–35, 1993.
- [155] J. R. Martínez, F. Ruiz, and Y. V Vorobiev, "Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel," vol. 7511, 1998.
- [156] K. Alhooshani, T. Kim, A. Kabir, and A. Malik, "Sol – gel approach to in situ creation of high pH-resistant surface-bonded organic – inorganic hybrid zirconia coating for capillary microextraction," vol. 1062, pp. 1–14, 2005.
- [157] B. Tooth, "The Hydrothermal Chemistry of Bismuth and A Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy of Blake Tooth," no. January, 2013.
- [158] T. FU, J. SUN, Z. ALAJMI, and F. WU, "Sol-gel preparation, corrosion resistance and hydrophilicity of Ta-containing TiO₂ films on Ti6Al4V alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 2, pp. 471–476, Feb. 2015.
- [159] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [160] M. Duta *et al.*, "Nb-doped TiO₂ sol–gel films for CO sensing applications," *Mater. Sci.*

- Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 397–404, Feb. 2016.
- [161] F. Miao, B. Tao, and P. K. Chu, “Synthesis, microstructure, and electronic band structure properties of nanocrystalline neodymium-doped bismuth titanate ferroelectric films fabricated by the sol-gel method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 238–244, 2015.
- [162] M. Yaz, O. O. O. O., “Effect of sol aging time on the wear properties of TiO₂/SiO₂ composite films prepared by a sol-gel method,” *Tribol. Int.*, vol. 104, pp. 175–182, 2016.
- [163] T. Anukunprasert, C. Saiwan, and E. Traversa, “The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure of Nb-TiO₂,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 359–363, 2005.
- [164] F. D. E. G. E. Historia, *Universidad complutense de madrid*. 2011.
- [165] R. Taurino, L. Barbieri, and F. Bondioli, “Surface properties of new green building material after TiO₂-SiO₂ coatings deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 4866–4874, Mar. 2016.
- [166] M. Catauro, F. Bollino, R. Giovanardi, and P. Veronesi, “Modification of Ti6Al4V implant surfaces by biocompatible TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating: Structural characterization, mechanical and corrosion behavior,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 74, pp. 501–507, 2017.
- [167] C. E. Sánchez, “Evaluación de recubrimientos orgánicos por métodos potencioestáticos en ensayos de corrosión,” p. 93, 2010.
- [168] M. A. Gómez Botero, “Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros,” 2006.
- [169] S. Anne Pauline, U. Kamachi Mudali, and N. Rajendran, “Fabrication of nanoporous Sr incorporated TiO₂ coating on 316L SS: Evaluation of bioactivity and corrosion protection,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 1, pp. 27–36, Oct. 2013.
- [170] J. L. Polo Sanz, C. L. Torres, E. Cano, and J. M. Bastidas, “Estudio de impedancia

- de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura,” *Rev. Metal.*, vol. 35, no. 6, pp. 368–378, 2010.
- [171] M. Criado and S. Fajardo, “Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad,” *Corros. y Preserv. la Infraestruct. Ind.*, pp. 11–32, 2013.
- [172] T. Doctoral and M. Hern, “Desarrollo de recubrimientos híbridos osteoinductores para implantes dentales,” 2011.
- [173] J. C. Sarmiento, “Análisis de la biocompatibilidad de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 LVM basado en efectos de pH , aplicando criterios de la norma ASTM F2129 Analysis of the biocompatibility of Ti6Al4V and stainless steel 316 LVM,” vol. 25, pp. 95–105, 2017.
- [174] L. C. Córdoba, M. F. Montemor, and T. Coradin, “Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid,” *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 152–161, Mar. 2016.
- [175] D. A. López, N. C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, and S. Ceré, “Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 10, pp. 2194–2201, Feb. 2008.
- [176] S. T. Döşlü, B. D. Mert, and B. Yazıcı, “Polyindole top coat on TiO₂ sol–gel films for corrosion protection of steel,” *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 51–58, Jan. 2013.
- [177] Q. Li, B. Chen, S. Xu, H. Gao, L. Zhang, and C. Liu, “Structural and electrochemical behavior of sol–gel ZrO₂ ceramic film on chemically pre-treated AZ91D magnesium alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 544–549, Jun. 2009.
- [178] S. K. Tiwari, M. Tripathi, and R. Singh, “Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method,” *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 334–341, Oct. 2012.
- [179] C. V. Q, D. Y. P. B, M. X. B. V, J. C. R, and H. A. E. D, “Obtención de superficies bioactivas sobre Ti6Al4V mediante patronamiento por ablación láser Obtaining of

- bioactive surfaces on Ti6Al4V by laser ablation patterning,” pp. 40–45, 2013.
- [180] Y. E. Greish, A. S. Al Shamsi, K. Polychronopoulou, and A. I. Ayesh, “Structural evaluation, preliminary in vitro stability and electrochemical behavior of apatite coatings on Ti6Al4V substrates,” *Ceram. Int.*, 2016.
- [181] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, J. Bajat, and M. Rakin, “Composition and processing effects on the electrochemical characteristics of biomedical titanium alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 83, pp. 245–254, 2014.
- [182] B. Burnat *et al.*, “Surface characterization, corrosion properties and bioactivity of Ca-doped TiO₂ coatings for biomedical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 280, pp. 291–300, Oct. 2015.
- [183] M. F. Ortiz Bastos, “Recubrimientos de bismuto depositados por la técnica sputtering D.C. pulsado,” p. 149, 2012.
- [184] Boston, S. L., Seay, W. R., & Coleman, R. A. (1991). U.S. Patent No. 5,023,113. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [185] Stampler, E. S. (2008). Rational synthesis of multifunctional mixed metal oxides by hydrothermal techniques. ProQuest.