



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – CORROSIÓN

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE ACERO
INOXIDABLE 316L CON APLICACIONES BIOMÉDICAS A PARTIR DE SOL-GEL**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CORROSIÓN

PRESENTA:

JHOVANY LARA NAVA

TUTOR PRINCIPAL

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. ENERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dr. Arturo Barba Pingarron
Secretario	Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez
Vocal	Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala
1^{er}. Suplente	Dra. Ana Lilia Ocampo Flores
2^{do}. Suplente	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Corrosión 211, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Edificio D, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

FIRMA

Resumen

El efecto corrosivo de los fluidos corporales produce una degradación de los aceros inoxidable austeníticos utilizados como prótesis en el organismo. Existen tecnologías en desarrollo a partir de la generación de recubrimientos cerámicos que mejoran la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable en contacto con tejidos vivos, como el dióxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa.

En este trabajo, se estudió el efecto del dióxido de titanio con agregaciones de Cerio (IV) como inhibidor, depositados mediante la técnica sol-gel por el proceso de inmersión controlada, sobre la superficie de acero inoxidable 316L, seguido de un tratamiento térmico para la formación de la fase anatasa. Las variables de proceso estudiadas fueron: velocidad de inmersión y extracción en el sol-gel, tiempo de envejecimiento del sol-gel, agregaciones de Cerio (IV) y número de capas depositadas.

Se realizaron estudios de potencial de corrosión a circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), resistencia a la polarización (RP) y curvas de polarización, en una solución isotónica, donde se obtuvieron velocidades de corrosión y propiedades de las películas con agregaciones de Cerio (IV). Adicionalmente, se caracterizó la superficie mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

Se determinó que mediante la aplicación de este proceso, se puede realizar el depósito de películas de dióxido de titanio sobre la superficie de acero inoxidable 316L. Se determinó que la menor velocidad de corrosión y un mayor efecto capacitivo con respecto al blanco, es a una velocidad de inmersión de 1.2 cm/min, un tiempo de envejecimiento del sol-gel de 20 h, en una sola capa y sin la adición de Cerio (IV).

Abstract

The corrosive effect of body fluids produces a strong degradation of austenitic stainless steels used as body prostheses. A technological development exists for the generation of ceramic coatings in order to improve the corrosion resistance of stainless steels. A ceramic coating that is being used to improve the corrosion resistance on stainless steel in contact with living tissues is titanium dioxide (TiO_2) in anatase phase.

In this work the effect of titanium dioxide with Cerium (IV) aggregations as an inhibitor was studied, it was deposited by the sol-gel technique with a dip-coating process over the 316L stainless steel surface, followed by an annealing in order to have an anatase phase. The process variables studied were as follows: dip-coating speed, sol-gel aging time, cerium (IV) additions and number of layers deposited.

Studies were made on open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves in isotonic solution, where corrosion rates were obtained besides film properties which suggest the formation of porous layers with Cerium (IV) aggregations. The surface was also characterized by the scanning electronic microscope (SEM), x-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM) techniques.

By applying this process the deposit of titanium dioxide films has been promoted on the 316L stainless steel surface. It was determined that the aging time of the sol-gel with a lower corrosion rate and a higher capacitive effect with respect to the blank is 20h with a dip-coating rate of 1.2 cm/min, in one single layer and without Cerium additions.

ÍNDICE

OBJETIVO	I
HIPÓTESIS	I
METODOLOGÍA	I
PERSPECTIVAS FUTURAS	II
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS	1
1.1 BIOMATERIALES	1
1.1.1.- <i>CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES</i>	2
1.2 ACEROS INOXIDABLES	4
1.2.1 <i>PRINCIPALES ELEMENTOS ALEANTES</i>	5
1.2.2 <i>CLASIFICACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES</i>	5
1.3 RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS	10
1.4 PROCESO DE SOL-GEL.....	11
1.4.1 <i>ETAPAS DEL PROCESO</i>	11
1.4.1.1 <i>PREPARACIÓN DEL SOL</i>	11
1.4.1.2 <i>GELIFICACIÓN</i>	11
1.4.1.3 <i>ENVEJECIMIENTO</i>	12
1.4.1.4 <i>TRATAMIENTO TÉRMICO</i>	12
1.5 SOL-GEL HÍBRIDO	14
1.6 PROCEDIMIENTOS HIDROLÍTICOS Y NO HIDROLÍTICOS	17
1.6.1 <i>RUTA HIDROLÍTICA</i>	17
1.6.2 <i>RUTA NO HIDROLÍTICA</i>	17
1.7 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE SOL-GEL.....	18
1.7.1 <i>INMERSIÓN CONTROLADA (DIP COATING)</i>	18
1.8 RECUBRIMIENTOS DE TiO ₂	20
1.9 INCORPORACIÓN DE CERIO	22
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	25
2.2 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL	25
2.3 DEPÓSITO DE TiO ₂ SOBRE EL SUSTRATO	26
2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO	27
2.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	27
2.5.1 <i>POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO</i>	27
2.5.2 <i>RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP)</i>	27
2.5.3 <i>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)</i>	27
2.5.4 <i>CURVAS DE POLARIZACIÓN</i>	28
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE CONVERTIDA	28
2.6.1 <i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)</i>	28
2.6.2 <i>MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (MFA)</i>	29
2.6.3 <i>CRISTALOGRAFÍA POR RAYOS X</i>	29
2.6.4 <i>ANÁLISIS DE SECCIÓN TRANSVERSAL</i>	29
CAPÍTULO 3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31

3.1 ACERO INOXIDABLE AISI 316L	31
3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE	31
3.1.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO	31
3.1.1.2 METALOGRAFÍA DEL ACERO	32
3.1.2 POTENCIAL CONTRA TIEMPO	33
3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	35
3.1.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN	35
3.1.4 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	37
3.2. TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO DEL SOL-GEL	40
3.2.1 DIFRACCIÓN POR RAYOS X	40
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	42
3.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	43
3.2.4 POTENCIAL CONTRA TIEMPO	44
3.2.5 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	46
3.2.6 CURVAS DE POLARIZACIÓN	48
3.2.7 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	50
3.2.8 ANÁLISIS DE SECCIÓN TRANSVERSAL	53
3.3 SOLGEL CON CERIO	55
3.3.1 POTENCIAL CONTRA TIEMPO	56
3.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN	58
3.3.3 IMPEDANCIA	61
3.4 SISTEMA MULTICAPAS	66
3.4.1 POTENCIAL CONTRA TIEMPO	66
3.4.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN	68
3.4.3 IMPEDANCIA	72
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	78
CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA	79
ÍNDICE DE TABLAS	83
ÍNDICE DE FIGURAS	85
ANEXO A	89
ANEXO B	96

Objetivo

Mejorar la resistencia a la corrosión en implantes quirúrgicos de acero inoxidable 316L, aplicando películas delgadas de dióxido de titanio a partir de sol-gel, mediante inmersión controlada y con curado en horno.

Hipótesis

Se ha encontrado que algunos recubrimientos cerámicos como el TiO_2 mejoran la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables en diversas soluciones que simulan los fluidos corporales, por lo que el depósito de recubrimientos tipo sol-gel sobre estos aceros es una alternativa viable con variables controlables.

Metodología

Se planteó la experimentación con aplicaciones de dióxido de titanio con agregaciones de cerio (IV), mediante la técnica de inmersión controlada en sol-gel, controlando las 4 variables siguientes:

1. **Velocidad de inmersión y extracción:** Con esta variable se pretende controlar el espesor de la película depositada.
2. **Envejecimiento del sol-gel:** Se estudiará el momento más conveniente para hacer la inmersión y así obtener, una capa homogénea que no precipite
3. **Número de capas:** Se manejarán de una a tres capas depositadas con diferentes velocidades de inmersión y extracción, para conocer cual espesor total ofrece mejor protección a la corrosión.
4. **Intervalo de horneado:** Entre cada capa depositada, se tendrá una exposición en horno a una temperatura de 500°C . Así mismo se experimentará con una sola exposición final al horno después de haberse depositado todas las capas.

Para analizar y determinar el grado de protección contra la corrosión que ofrecen los recubrimientos obtenidos, se utilizaron las siguientes técnicas electroquímicas:

- **Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)**, para conocer el comportamiento capacitivo que se está obteniendo, además que se podrán diferenciar las capacitancias de las capas que se estén formando y separarlas de la capa protectora que ofrecen los aceros inoxidables.
- **Resistencia a la polarización (R_p)**, para determinar la velocidad de corrosión. Estas pruebas potencioestáticas se realizaron con una variación de ± 10 mV siguiendo los lineamientos de la norma (ASTM G-59).
- **Curvas de polarización**, para determinar la velocidad de corrosión y conocer las pendientes anódicas y catódicas, y profundizar en el mecanismo.

Con el fin de obtener repetitividad y reproducibilidad para cada variable involucrada, se realizan las diferentes evaluaciones electroquímicas por triplicado en una misma placa previamente preparada.

Perspectivas futuras

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis, las perspectivas de trabajos futuros se orientan hacia un análisis con diferentes inhibidores de corrosión en distintas concentraciones, que pudieran aumentar la resistencia a la corrosión en medios fisiológicos. Los inhibidores con poca solubilidad en el sol-gel no son recomendables, ya que pudiesen generar películas con mayores defectos y porosidades.

Otra de las posibilidades, es la aplicación de dichos inhibidores, luego de haber depositado el sol-gel en el sustrato ó durante la preparación superficial de la muestra, para así evitar la influencia de estos sobre el sol-gel.

También sería interesante realizar un estudio del comportamiento electroquímico de las muestras, tras largos periodos de inmersión en medio fisiológico, para simular en lo posible la situación de trabajo de una prótesis o implante. Complementario a este estudio, se podrían hacer pruebas de adherencia del recubrimiento, que ayuden a conocer las propiedades mecánicas del implante, tras una exposición prolongada en el organismo.

De cara a una posible aplicación industrial, sería necesario realizar un estudio de la biocompatibilidad a largo plazo, de las muestras con dióxido de titanio, tanto in vitro como in vivo.

Finalmente, al tener un área superficial con un buen perfil de anclaje, se podría pensar en el estudio de un sistema de pintura biocompatible, donde inclusive se pudiera incluir un inhibidor de corrosión.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 BIOMATERIALES

Desde hace casi un siglo, se desarrollaron los primeros biomateriales a partir de aleaciones metálicas, capaces de reemplazar alguna parte o función del organismo y desde entonces, se han realizado investigaciones en biomateriales metálicos, que proporcionen una resistencia mecánica y al desgaste suficiente, para permanecer dentro del organismo por tiempos prolongados, sin ser dañinos para la salud^[1,2].

Idealmente, una prótesis implantada debe funcionar satisfactoriamente durante toda la vida del paciente, de manera que no sea necesario su reemplazo. Sin embargo, en los diseños actuales, la vida de las prótesis varía entre 10 y 15 años para el caso de la prótesis total de cadera, por lo que existe un gran interés en desarrollar prótesis de mayor durabilidad, que eviten una segunda intervención quirúrgica.

Dentro de las aleaciones que se han desarrollado, las que han tomado gran importancia no sólo en aplicaciones médicas para implantes quirúrgicos, sino en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, son las base titanio y en especial la aleación Ti -6% Al-4% V. Esta aleación se sitúa como una buena alternativa a las aleaciones base cobalto y al acero inoxidable, debido a sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Sin embargo, tiene una resistencia baja al desgaste, así como un costo elevado. Esta aleación ha sido modificada, intercambiando el Vanadio por el Niobio, lo cual ha dejado una notable mejora en la biocompatibilidad^[3].

A pesar de que las investigaciones han ayudado a descubrir mejores aleaciones para prótesis biomédicas, la gran mayoría tendrá un costo comercial muy elevado. Por tal motivo, un factor importante es el costo de la aleación a utilizar, ya que en los países en vías de desarrollo, el acceso a servicios de salud es un tema crucial para la aplicación de estas tecnologías^[4], con lo que se abre un amplio campo de trabajo para el desarrollo de biomateriales económicos, pero igualmente eficaces que los hagan accesibles para estos países.

Las exigencias cada vez son mayores para estos materiales, debido a que además de ser económicos, se deben desarrollar materiales biocompatibles, resistentes a la corrosión en ambientes fisiológicos, bioadherentes (crecimiento de hueso en contacto),

biofuncionales (que cumplan con funciones específicas para el organismo), además de ser resistentes a los fluidos corporales manteniendo sus propiedades a lo largo de la vida del paciente ^[5].

1.1.1.- CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

Pequeños cambios en la composición de un biomaterial pueden afectar significativamente sus características, siendo posible que un material cambie su respuesta en el organismo al estar en contacto con los tejidos orgánicos ^[6]. De acuerdo a la respuesta del tejido vivo, se pueden clasificar en:

Tóxico:

Cuando el tejido circundante muere; es importante que ningún material implantado provoque una respuesta tal que mate a las células de los tejidos circundantes o bien que libere químicos que causen un daño al organismo.

No tóxico y bioinerte:

Ningún material de los utilizados hasta ahora en los implantes puede considerarse inerte, ya que todos producen una respuesta en el tejido vivo. Los materiales bioinertes reciben este nombre al no reaccionar de manera apreciable con el tejido (considerados química y biológicamente inactivos) ^[5], permitiendo la formación de una capa de tejido fibroso no adherente de espesor variable alrededor del material de implante ^[7,8]. En la tabla 1.1 se resumen las principales aplicaciones y propiedades de los biomateriales bioinertes utilizados para implantes ^[5].

Tabla 1.1 Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes ^[72].

Materiales	Aplicaciones	Propiedades
Aleación Co-Cr	Vástago, bola y copa de las prótesis de cadera.	Rígido, duro y resistente al desgaste.
Aleación de titanio	Vástago, recubrimiento poroso, soporte para el UHMWPE.	Baja rigidez.
Titanio puro (c.p)	Implantes dentales, recubrimiento poroso.	Excelente osteointegración.
Hidroxiapatita	Recubrimiento.	Rápida osteointegración, degradación a largo plazo.
Alúmina	Bola y copa.	Dura, frágil, elevada resistencia al desgaste.
Zirconia	Bola.	Alta tenacidad, elevada resistencia al desgaste.
UHWPE	Copa y plato de la tibia en prótesis de rodilla.	Frágil, baja resistencia a la tracción, baja resistencia a fatiga.
PMMA	Fijación con cemento óseo.	Frágil, baja resistencia a la tracción, baja resistencia a fatiga.

Los metales, los cerámicos y la mayoría de los polímeros bio-compatibles se pueden clasificar como bioinertes. En las aleaciones de titanio, alúmina o zirconio la capa fibrosa que se forma es usualmente muy delgada, mientras que en materiales más reactivos, como las aleaciones Co-Cr o el acero inoxidable se forman capas de mayor espesor. Esto es consecuencia de la reactividad superficial, a mayor reactividad, mayor será el tiempo que le toma a la capa fibrosa lograr un equilibrio químico entre la superficie del implante y el tejido circundante.

El acero inoxidable es sin duda el más representativo de los biomateriales bioinertes para el reemplazo de hueso, siendo también el primer material metálico utilizado con relativo éxito para este propósito, sin embargo, su composición química y propiedades superficiales pueden dar lugar a reacciones adversas del tejido circundante, debido a la liberación de iones al medio o de residuos en forma de partículas. Las aleaciones base Co-Cr, tienen mayor resistencia al desgaste que los aceros inoxidables y las aleaciones de titanio, por lo cual son más adecuadas para prótesis de la cabeza ^[5].

No tóxico y bioactivo:

Los biomateriales bioactivos tienen un comportamiento intermedio entre los reabsorbibles y los bioinertes, y se caracterizan por estimular reacciones favorables en el tejido receptor, con lo que logran un enlace químico directo con él, produciéndose una fijación denominada “fijación bioactiva”. Formalmente, un material bioactivo se define como aquel que no es tóxico y que es biológicamente activo, a diferencia de los biomateriales bioinertes que se consideran no tóxicos y biológicamente no activos ^[5]. Una definición más completa de material bioactivo fue propuesta por Hench y Wilson ^[6]: Un material bioactivo es aquel que genera una respuesta biológica específica en la interacción del material con el tejido resultando en un enlace entre ambos.

Se ha demostrado que ciertas composiciones de vidrios, cerámicas, vitro-cerámicas y compositos tienen la capacidad de desarrollar uniones mecánicamente fuertes con el hueso, aunque existen otras composiciones de vidrios bioactivos que forman unión tanto con el hueso como con los tejidos blandos. La característica común entre ellos, es la modificación superficial cinética dependiente del tiempo que ocurre sobre el implante. La superficie forma una capa química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso, que permite la unión interfacial con los tejidos ^[6]. El enlace interfacial formado imita el tipo de interfaz que se forma cuando los tejidos se auto-reparan o regeneran de forma natural ^[7].

Reabsorbible:

Los biomateriales reabsorbibles están diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y, por tanto, para ser reemplazados por el tejido receptor. La composición del material debe ser tal que pueda ser disuelto químicamente por los fluidos fisiológicos. Estos biomateriales se utilizan para inducir la regeneración del tejido en lugar de sustituir a un órgano ^[9], y a pesar de que este es el concepto ideal para el reemplazo de cualquier tejido, el desarrollo de biocerámicos reabsorbibles funcionalmente óptimos presenta una

serie de complicaciones, ya que se deben de ajustar las velocidades de reabsorción, con las de sustitución por tejido nuevo, además que se debe mantener la resistencia y la estabilidad interfacial durante el periodo de degradación [5].

En la tabla 1.2 se muestra otra clasificación de los biomateriales, a partir del material utilizado en su fabricación [10].

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de los biomateriales más utilizados en implantes [77].

Material	Ventajas	Desventajas
POLÍMEROS: Nylon, Silicón, PTFE, UHMWPE	Resistente, fácil de fabricar	No es fuerte, se deforma con el tiempo, puede degradarse
METALES: Titanio, Acero inoxidable, aleaciones Co-Cr, oro	Fuerte, duro, dúctil	Puede corroerse, densidad alta
CERÁMICOS: Óxido de aluminio, carbón, hidroxiapatita, óxido de titanio	Alta biocompatibilidad, inerte, alto módulo y resistente a la compresión, buena estética	Frágil, difíciles de hacer, poca resistencia a la fatiga
COMPUESTOS: Varias combinaciones	Fuertes, hechos a la medida	Difíciles de hacer, pueden llegar a ser caros

1.2 ACEROS INOXIDABLES

En los países más desarrollados, el acero inoxidable es utilizado únicamente para implantes temporales, debido a que su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos no es tan buena como otras aleaciones. Sin embargo, el empleo de aleaciones de aceros inoxidables para implantes permanentes en países en vías de desarrollo es habitual, por lo que se requiere una mejora en ellas para poder ser utilizadas en plazos de tiempo mayores, sin perder sus propiedades [11].

El acero inoxidable es una aleación primordialmente de Fe-Cr, que se diferencia de otras aleaciones base hierro debido a su resistencia a la corrosión, la cual obtiene gracias a la presencia de Cr y otros elementos aleantes que poseen una gran afinidad por el oxígeno, ya que al reaccionar con éste se forma una capa de óxido protectora, la cual evita la corrosión del acero [12, 13].

Los aceros inoxidables tienen diferentes concentraciones de cromo a partir del 11% en peso, aunque la máxima protección se obtiene en un rango arriba del 30% en peso (Figura 1.1), complementado con otros elementos aleantes como el Ni, Mo y Mn que tienen el objetivo de mejorar las propiedades del acero inoxidable para así generar una mayor resistencia a la corrosión [12,13,14].

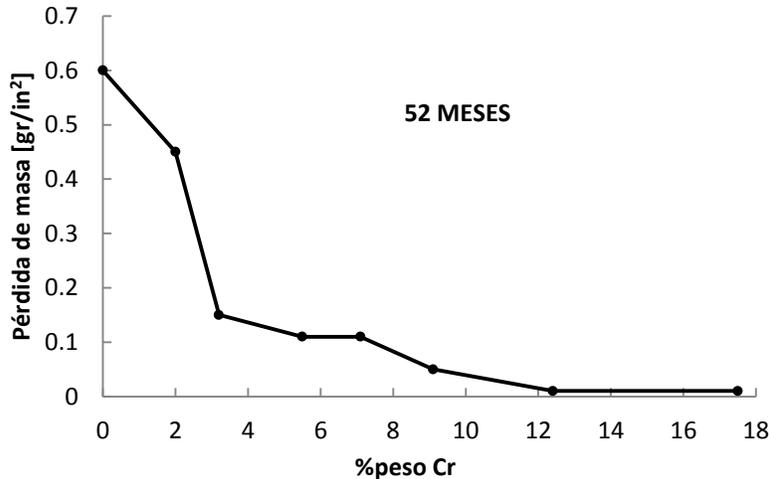


Figura 1.1 Influencia del cromo en la corrosión atmosférica del acero al bajo carbono ^[14].

Una serie de factores también influyen en el aumento de la resistencia a la corrosión del acero inoxidable; como el tratamiento térmico, las condiciones de la superficie y el proceso de fabricación ^[12]. Otro modo de aumentar la resistencia a la corrosión en estos aceros, es mediante el uso de recubrimientos, que ayuden a proteger al metal, mediante un efecto barrera, además del uso de inhibidores que reduzcan la filtración de iones a la superficie del metal.

1.2.1 PRINCIPALES ELEMENTOS ALEANTES

Los elementos aleantes más comunes del acero inoxidable son ^[12, 13]:

- **Cromo:** Ayuda a la formación de capas pasivas por su afinidad con el oxígeno. A mayor concentración de Cr mayor protección (entre 25% y 30% en peso concentración óptima).
- **Níquel:** Estabiliza a la austenita en el acero, favorece la repasivación en medios alcalinos y ayuda contra la corrosión por fatiga.
- **Manganeso:** Estabiliza la fase austenítica, no tienen gran influencia en la resistencia a la corrosión y en presencia de azufre forma sulfuros.
- **Molibdeno:** Combinado con el Cr ayuda a estabilizar la capa pasiva en presencia de cloruros. Ayuda contra la corrosión por picaduras y cavidades.
- **Azufre y fósforo:** No mejoran la resistencia a la corrosión, incrementan la corrosión de este en ácidos. El fósforo fragiliza al acero y hace que sea más fácil su maquinado.

1.2.2 CLASIFICACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables se dividen en tres tipos principales de acuerdo a su microestructura, estos son ^[14]:

- **Martensítico:** Se caracteriza primordialmente por ser magnético y tener una estructura tetragonal o cúbica de cuerpo centrado.

- **Ferrítico:** Se caracteriza por ser magnético y tener una estructura cúbica de cuerpo centrado.
- **Austenítico:** Se caracteriza por ser no magnético y tener una estructura cúbica de cara centrada.
- **Dúplex:** Este acero es una mezcla del acero inoxidable ferrítico y austenítico.

El Instituto americano del hierro y el acero (AISI por sus siglas en inglés) designó los grados estándar del acero inoxidable mediante tres dígitos. Al grado austenítico se designan los números de la serie 200 y 300, mientras al ferrítico y martensítico se les designa los números de la serie 400 ^[14]. Por ejemplo, algunos de los aceros austeníticos más comunes son identificados como tipo 201, 301, 304, 316, y 310, los ferríticos como tipo 430 y 436, y los martensíticos como tipo 410, 420 y 440C.

Cuando se habla de resistencia a la corrosión en ambientes relativamente severos, es mayormente aceptado que los aceros inoxidables del tipo austenítico son superiores. En ambientes menos agresivos, los aceros inoxidables del tipo ferrítico pueden tener una resistencia a la corrosión adecuada, mientras los martensíticos, son considerados útiles en ambientes poco agresivos, donde una alta dureza y resistencia son requeridas ^[14]. Es importante destacar, que incluso los aceros inoxidables austeníticos más altamente aleados, no podrán resistir entornos altamente agresivos, que causan corrosión localizada; como picaduras y cavidades.

Aceros inoxidables martensíticos y ferríticos (Serie 400)

La serie 400 está formada por el acero inoxidable martensítico y ferrítico. Los aceros inoxidables martensíticos de esta serie son: 403, 410, 414, 416, 416Se, 420, 420F, 431, 440A, 440B, 440C. Estos tienen la mínima resistencia a la corrosión requerida para los aceros inoxidables ^[15].

Los aceros inoxidables ferríticos de esta serie son: 405, 409, 429, 430, 430F, 430eF, 434, 436, 442 y 446. Este tipo de acero es casi igual en su resistencia a la corrosión como los austeníticos en algunos medios, pero al igual que los martensíticos de esta serie, tienen la mínima resistencia a la corrosión que requieren los aceros inoxidables en medios agresivos ^[15].

Martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos contienen más del 11.5% de cromo y tienen una estructura austenítica a temperaturas elevadas, que puede ser transformada a martensita mediante el enfriamiento adecuado. Por definición, los aceros inoxidables martensíticos se encuentran en el rango de cromo de 11.5 % a 18 %, con el límite inferior regido por la resistencia a la corrosión y el superior por la necesidad de transformar la aleación totalmente en austenita en el calentado. Los aceros endurecidos por la transformación a martensita, deben ser templados para obtener propiedades mecánicas aptas para aplicaciones ingenieriles ^[14].

El grado martensítico más comercializado es el acero inoxidable 410 con un contenido de cromo de 12 %, con utilidad para diversas formas de forjado, en arena y en piezas moldeadas en fundición. Los aceros inoxidables martensíticos son muy usados en componentes para turbina, partes de válvulas, cubiertos, cinturones de seguridad y en partes para maquinaria. Entre las aplicaciones relacionadas con la resistencia a la corrosión son utilizados en la manipulación del carbón y equipo de minería, ya que posee gran resistencia a la abrasión combinada con una resistencia a la corrosión moderada ^[14].

Ferríticos

Se puede obtener una estructura predominantemente ferrítica, cuando el contenido de cromo exceda del 12 %, especialmente si se añaden otros estabilizadores de esta fase. Por ejemplo, en el tipo 405, se añade 0.2 % de aluminio con un bajo nivel de carbono (alrededor de 0.05%) para asegurar una estructura ferrítica. Nitrógeno, titanio y columbio pueden ser agregados para controlar el crecimiento del grano ^[14].

El grado ferrítico más popular ha sido el 430, con un contenido de cromo en un rango entre 16 % y 18 %, otorgando así diferentes propiedades. Con un bajo contenido de cromo dentro de este rango, se ayuda a la soldabilidad, resistencia al impacto y dureza, pero se sacrifica la resistencia a la corrosión. Con un alto contenido de cromo dentro del mismo rango, se obtiene una mejora en resistencia a la corrosión, especialmente en ácido nítrico, pero se pierden propiedades mecánicas, particularmente la resistencia al impacto ^[14].

Aceros inoxidables austeníticos (serie 300)

La serie 300 de aceros inoxidables viene de la clase de acero inoxidable 18/8 (18 % Cr – 8 % Ni), el cual fue uno de los aceros más populares por su resistencia a la corrosión durante unos 70 años. A este acero se le hicieron algunas modificaciones en su composición para obtener la actual serie 300 de aceros inoxidables. Las modificaciones más importantes que mejoran su resistencia a la corrosión son ^[14]:

- La adición del Mo y N para mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras o cavidades.
- Disminución de la concentración de C o estabilizándolo con Ti o Nb más Ta para reducir la corrosión intergranular.
- Adición de Ni y Cr para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.
- La adición de Ni para mejorar la resistencia a la corrosión por fatiga.

Esta serie es llamada austenítica debido a que la fase que presenta a temperatura ambiente es la austenita, estable en el acero de 910 °C a 1400 °C. El níquel estabiliza esta fase a temperatura ambiente; otros elementos aleantes estabilizadores de la fase austenítica pueden ser agregados. Como ya se mencionó antes, esta fase es cúbica centrada en las caras y no magnética ^[16, 17].

Este acero presenta una resistencia a la corrosión mayor que los aceros inoxidables martensíticos, ferríticos o los endurecidos por precipitación. A la vez que existe una gran variedad con respecto a la resistencia a la corrosión en la clase de los aceros inoxidables austeníticos. Estos pueden ser divididos en 4 clases (A, B, C y D).

- **Clase A:** En esta clase están los aceros inoxidables 301, 302, 303, 303Se, 304, 304L, 304N, 321, 347 y 348.
- **Clase B:** En esta clase se encuentran únicamente el 305 y 384. Estas dos aleaciones tiene un alto contenido de níquel (12 y 15% respectivamente).
- **Clase C:** En esta clase se encuentran las aleaciones 302B, 308, 309, 310S y 314.
- **Clase D:** Está conformada por 304L, 316, 316L, 316F, 316N, 317 y 317L.

En la figura 1.2 se muestran algunas de las aleaciones que conforman a los aceros inoxidables austeníticos y cómo se forman otros aceros inoxidables con la adición de elementos aleantes ^[14].

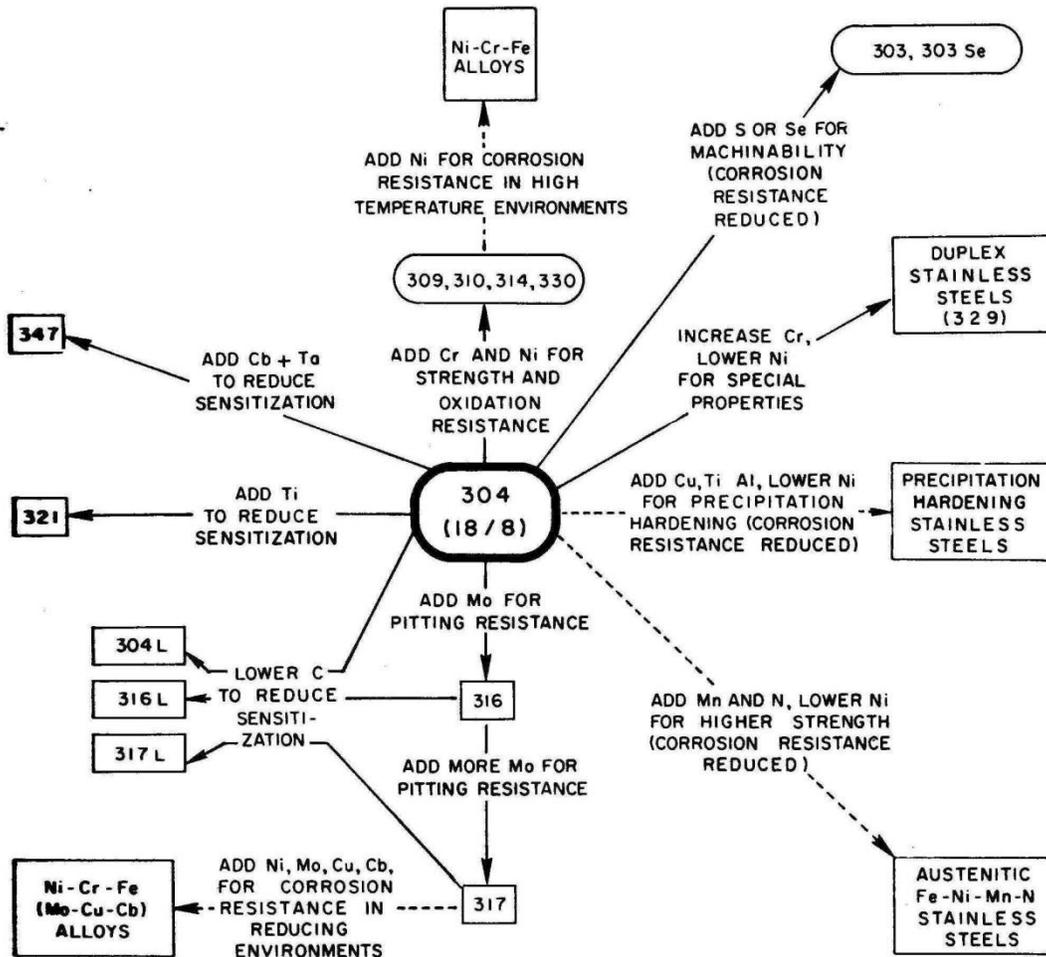


Figura 1.2 Esquema de aleaciones que conforman a los aceros inoxidables austeníticos ^[14].

La fase austenita se forma con bajos contenidos de carbono, con un enfriamiento rápido a temperatura ambiente como se muestra en el diagrama de fase en la figura 1.3. En este diagrama, se muestra que un contenido de carbono de 0.03 % a 0.7 % dará como resultado una estructura de austenita, alfa ferrita y carburo. La austenita que contenga menos del 0.03 % de carbono, debería ser estable y si sobrepasa este valor, precipitará en alfa ferrita y carburos ^[14].

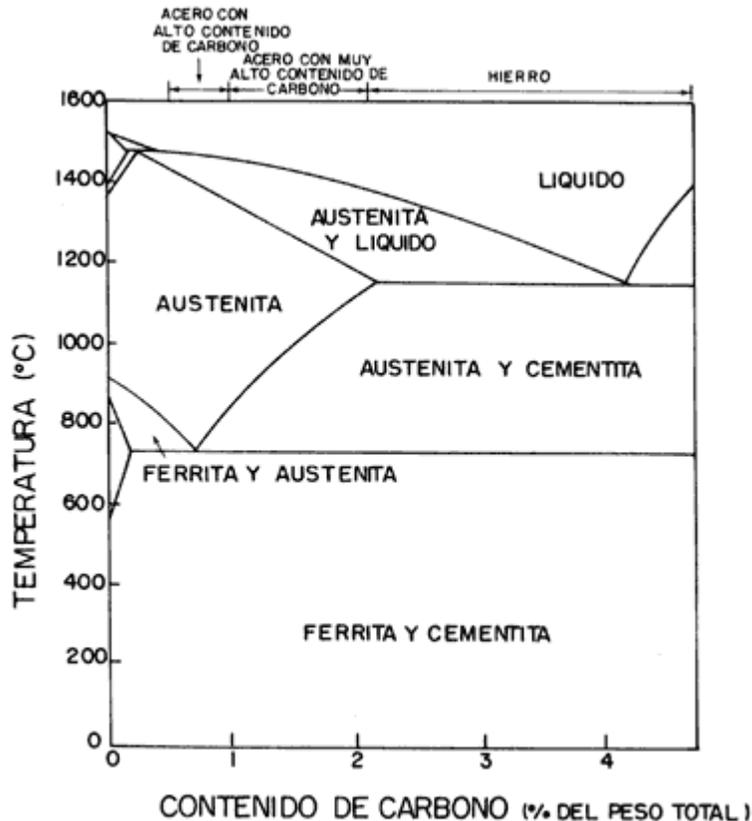


Figura 1.3 Diagrama de fases del sistema hierro-carbono ^[14].

En los grados 304L y 316L, el contenido de carbono es reducido a 0.035 % (máximo) con el objetivo de mejorar la resistencia a la sensibilización, que podría causar ataque localizado en los límites de grano, luego de exponerse a altas temperaturas o soldaduras ^[14].

El acero inoxidable austenítico es considerado el acero inoxidable más resistente a atmósferas industriales y medios ácidos ^[12, 18]. Debido a esto los aceros inoxidables austeníticos son ampliamente usados en la industria química y biomédica, especialmente en aplicaciones que involucran atmósferas corrosivas. Se ha encontrado que algunos recubrimientos cerámicos tales como TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 mejoran la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables ^[19, 20].

El acero inoxidable 316L, es el más utilizado en prótesis biomédicas en la actualidad, ya que su buena resistencia a la corrosión en medios agresivos, combinada con el bajo

contenido de carbono y su bajo costo, lo hacen una buena opción para ser utilizado en el organismo. El acero inoxidable 316L no tiene un tratamiento térmico de endurecido, es laminado dándole un tratamiento de recocido entre 1038 °C y 1149 °C, para después ser enfriado rápidamente ^[18].

1.3 RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

En las últimas décadas se ha incrementado el uso de recubrimientos para prótesis que brinden mayor protección a la corrosión en el organismo. Aunque muchos de los sistemas más efectivos contra la corrosión en metales contienen recubrimientos con cromo hexavalente como inhibidor, se ha demostrado que este puede ser lixiviado lentamente en exposición con medios acuosos, haciendo que entre al organismo, pudiendo causar daños al ADN y cáncer, además de una serie de efectos toxicológicos de otros tipos que lo hacen incompatible con el organismo. Debido a esto, existe un estricto control y regulaciones ambientales para el uso de Cr (VI), abriendo un campo importante de investigación y desarrollo para nuevas tecnologías que sean compatibles con el organismo ^[21].

La búsqueda de alternativas más ecológicas a la protección de estructuras metálicas mediante el proceso de cromatado ha llevado al desarrollo de distintos tipos de recubrimientos no tóxicos y amigables con el ambiente ^[21]. Una alternativa que se ha estudiado son los recubrimientos de tipo cerámicos ya que presentan una mayor resistencia al calor, a la corrosión y al agua, que el sustrato metálico ^[20, 22].

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 el depósito y sinterización de estos recubrimientos, ya que pueden ser aplicadas sobre sustratos metálicos a temperatura ambiente o cercana a ésta. Además, estas películas químicamente inertes presentan una alta adherencia tanto en sustratos metálicos como en orgánicos y en recubrimientos superiores o acabados de tipo orgánico (pinturas) ^[20,21].

El proceso sol-gel está siendo estudiado para un diverso rango de aplicaciones incluyendo recubrimientos, capas de pasivación, materiales ferroeléctricos, sensores y membranas ^[43]. Este proceso permite la síntesis de recubrimientos cuya eficacia como barrera protectora contra la corrosión de sustratos metálicos ha quedado demostrada, además de ser un proceso ecológico, debido a que es un recubrimiento no tóxico y amigable con el ambiente ^[20, 23]. A partir de estos recubrimientos, es posible la modificación de las propiedades superficiales de diversas aleaciones metálicas, en busca de mejorar su resistencia química, además del grado de bio-compatibilidad cuando están expuestas a ambientes fisiológicos ^[20].

1.4 PROCESO DE SOL-GEL

En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido “sol”, a una fase sólida denominada “gel”. Definiendo “sol”, como una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos con tamaño nanométrico, que se encuentra en esta condición, gracias al movimiento browniano y definiendo “gel”, como un sólido lleno de solvente, constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida, formando así una red continua de polímeros ^[21, 24, 25].

El movimiento browniano de las partículas en un líquido, se debe a las desproporcionalidades instantáneas en las fuerzas ejercidas, por las pequeñas moléculas líquidas sobre la partícula ^[26].

1.4.1 ETAPAS DEL PROCESO

El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en cuatro grandes etapas fundamentales, que son:

- Preparación del sol
- Gelificación
- Envejecimiento
- Secado y tratamiento térmico

1.4.1.1 PREPARACIÓN DEL SOL

Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. En los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol.

1.4.1.2 GELIFICACIÓN

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos agregados en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad. También ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

Existen dos teorías que tratan de explicar la gelificación: la teoría clásica y la teoría de percolación. La primera se basa en la distribución de los pesos molares de las especies que forman el sol, pero resulta errónea, porque no considera la formación de estructuras cíclicas en el crecimiento de los agregados, por lo tanto según este modelo la gelificación, produce un aumento de densidad. La segunda permite predecir la evolución de las propiedades del sistema, de manera consistente con los resultados experimentales, explica la transición sol-gel a densidad constante.

1.4.1.3 ENVEJECIMIENTO

Luego de la gelificación, el sistema continua reaccionando, produciendo cambios químicos y nano-estructurales. El solvente se extrae del gel dejándolo secar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual (figura 1.4).

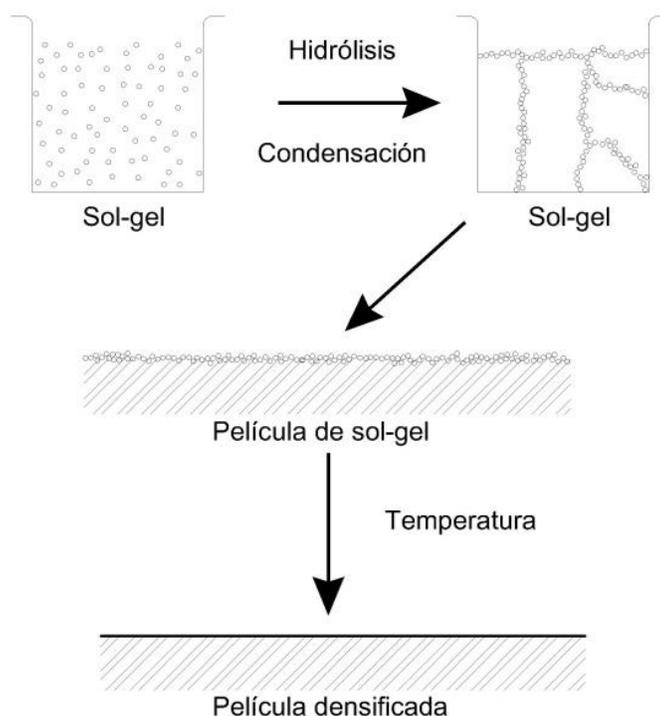


Figura 1.4 Proceso de envejecimiento de sol-gel para su depósito en metal [28].

Un factor importante desde el punto de vista de la preparación del recubrimiento es la estabilidad del sol sintetizado. El envejecimiento del sol-gel lleva a una mayor condensación y reticulación entre las moléculas de los polímeros. Donley *et al* encontraron que ocurren cambios dramáticos en la solución sol-gel en las primeras 24 horas. Después de este tiempo, la reacción de condensación se hace más lenta. Sin embargo un estudio de la evolución del sistema sol-gel mostró que los procesos de condensación ocurren en los geles aún después de largos periodos de tiempo ($t = 100$ h) [22]. La adición de alcóxidos de metal al sistema sol-gel causa la formación de geles con una menor porosidad, que puede mejorar la propiedad barrera de los recubrimientos preparados con dichos sistemas sol-gel [21, 27].

1.4.1.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general quedan cantidades de solvente y agua dentro del material, además que el tamaño de poro es grande. La solución a esto es un tratamiento térmico de secado, del cual se obtiene una película delgada [28].

Durante el tratamiento térmico, ocurren una serie de cambios físicos y químicos que modificarán las propiedades específicas del recubrimiento. Estos cambios pueden ser manipulados, mediante la variación de la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima alcanzada.

Antes del secado, la fase líquida constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo (70 % a 90 %) y cuando ésta se evapora, se observa una contracción acompañada del endurecimiento del gel, formando así una red tridimensional que constituye al sólido.

Durante el secado se debe reducir el riesgo de fractura y preservar la estructura del gel ^[29], por lo que existen dos maneras comúnmente usadas para el tratamiento térmico de secado de los recubrimientos formulados para acero inoxidable. El primer tipo de tratamiento de post-depósito de la película derivada de sol-gel es el secado a alta temperatura. Durante este proceso el sustrato recubierto es calentado a altas temperaturas (alrededor de 900 °C) con aire ^[21].

Diferentes procesos ocurren durante el calentamiento de los recubrimientos de sol-gel a alta temperatura:

- Evaporación del solvente y poli-condensación continua, ocurre en un rango de 100 °C a 200 °C
- Descomposición oxidacional de orgánicos y el colapso de poros pequeños, que ocurre de 300 °C a 500 °C
- El colapso de poros más grandes ocurre luego de calentar las películas cerámicas derivadas hasta el rango de 700 °C a 900°C.

En algunos trabajos, se ha encontrado que el aumento de la temperatura de secado influye, en una menor resistencia a la corrosión en recubrimientos de sistemas sol-gel base silicio, zirconia y alúmina debido a las grietas, inducidas por los esfuerzos que aparecen durante el sinterizado a altas temperaturas ^[21].

El segundo tipo de tratamiento, es el secado con nitrógeno a bajas temperaturas (menores a 200 °C). No solo ocurre la evaporación del solvente durante esta etapa, sino también la gelificación y contracción del gel formado. Se pueden formar películas libres de grietas en la parte superior de los sustratos metálicos, usando este procedimiento, dependiendo del espesor y composición del recubrimiento ^[30].

El secado a baja temperatura es normalmente aplicado para el curado de recubrimientos derivados del sol-gel híbrido que se ha modificado orgánicamente ^[31, 32]. Sin embargo, la propiedad barrera de estos recubrimientos, no son suficientes para lograr una buena protección contra las especies corrosivas, debido a la formación de recubrimientos no compactos con una gran cantidad de microporos ^[21].

Otro aspecto importante es la rapidez de calentado, ya que es un factor que puede influenciar, tanto la estructura interna, como las propiedades anti corrosivas de las películas finales. Disminuyendo la rapidez de calentado es posible obtener recubrimientos más compactos, con mejores propiedades de efecto barrera ^[21].

El efecto de la temperatura de secado es opuesto para las propiedades mecánicas. El sinterizado de las películas en vacío o con atmósferas de nitrógeno, muestra un aumento de las propiedades anticorrosivas en comparación con los recubrimientos en aire. Estos últimos recubrimientos, no dan buena protección a la corrosión y se utilizan como capas resistentes o barreras, contra la oxidación a alta temperatura de los sustratos metálicos [21]. Los recubrimientos de óxidos mezclados, son menos resistentes a la corrosión húmeda, debido a la formación de macro poros durante el proceso de sinterizado.

Un nuevo intento de densificación de los recubrimientos de sol-gel es el uso de rayos UV, los cuales han mostrado una resistencia a la corrosión alrededor de 2.5 veces más alta que las películas convencionales secadas a 300 °C. El incremento de la resistencia a la corrosión puede ser atribuido a la formación de capas de sol-gel mucho más densas [21].

Como ya se ha mencionado, la preparación de recubrimientos gruesos base sol-gel, induce a la formación de grietas durante el secado. El rompimiento de los recubrimientos en sitios aislados, causa corrosión por picaduras del aluminio y acero inoxidable después del contacto con las especies corrosivas [21].

Los recubrimientos libres de grietas son muy delgados (cerca de los 100 nm) o no compactos. Estas películas pueden ser agrietadas durante el secado de los recubrimientos superiores, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica, de las películas derivadas de sol-gel y los sustratos metálicos. El coeficiente de expansión del acero es el doble que el del dióxido de titanio. Por lo tanto, el espesor crítico del recubrimiento (sin formación de grietas) es mayor para el dióxido de titanio, que para los sustratos de acero [21].

1.5 SOL-GEL HÍBRIDO

Los primeros procesos sol-gel se basaron principalmente en precursores de sales metálicas inorgánicas, obteniendo productos cerámicos o inorgánicos de tipo cristalinos. Sin embargo, debido a la baja temperatura requerida para la reacción, se pudieron introducir grupos orgánicos en los materiales inorgánicos, llevando a una nueva clase de recubrimientos, los compuestos metal-orgánicos (alcóxidos), que combinan las propiedades de los materiales orgánicos poliméricos y los cerámicos [21].

Los alcóxidos causan la formación de geles con menor porosidad que pueden mejorar la propiedad barrera de los recubrimientos. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas (1 a 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals. Los enlaces de Van der Waals tienen lugar entre las moléculas de polímero y la superficie metálica. Estos enlaces pueden ser transformados a enlaces covalentes estables Me-O-Si o Me₁-O-Me₂ durante la etapa de secado de la película [21].

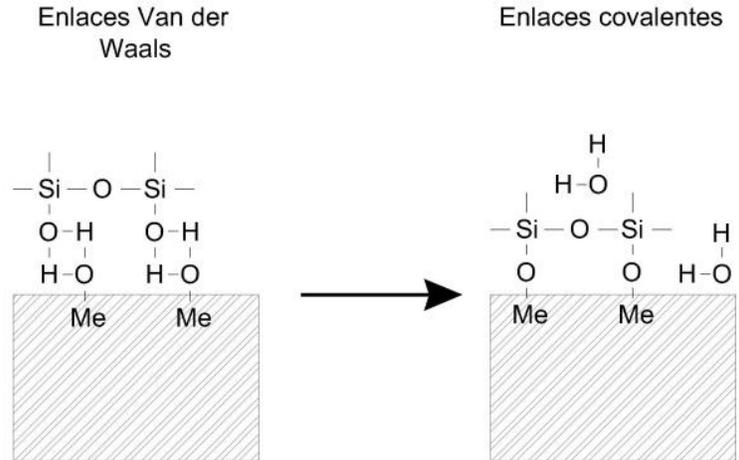


Figura 1.5 Formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película de sol-gel base silicio ^[21].

Los componentes inorgánicos contribuyen a una mayor resistencia a los rayones, durabilidad y adherencia al sustrato metálico, mientras el componente orgánico aumenta la densidad, flexibilidad, compatibilidad y adhesión de películas delgadas híbridas de sol-gel a recubrimientos de acabado orgánicos (sistemas de pinturas), además de disminuir las temperaturas necesarias para que se dé la densificación del recubrimiento ^[20, 33].

Uniones químicas son posibles entre la película de sol-gel y el recubrimiento final, dando una mejorada adhesión en comparación con los pre-tratamientos base cromatos, donde la adhesión está basada en enclavamiento mecánico (perfil de anclaje, rugosidad), fuerzas de dispersión y enlaces de hidrógeno ^[21].

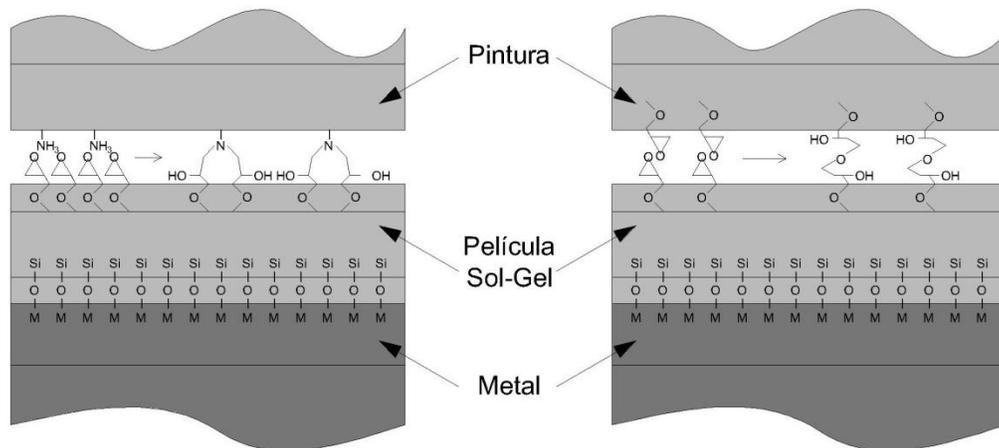


Figura 1.6 Mejora en compatibilidad de los sistemas de pintura epóxicos con un recubrimiento sol-gel híbrido ^[21].

Los componentes orgánicos provocan un decremento en la resistencia al desgaste y en las propiedades mecánicas de los recubrimientos sol-gel, incluyendo la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [20, 33]. Sin embargo las propiedades de estos recubrimientos pueden ser cambiadas continuamente para formar un recubrimiento óptimo [21, 34].

Una ventaja de los sistemas sol-gel modificados orgánicamente es la posibilidad de preparar recubrimientos delgados libres de grietas [35,36]. También se encontró que las películas híbridas tienen una buena bio-compatibilidad para aplicaciones biomédicas [37]. Los compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos de sol-gel pueden ser preparados de dos maneras: Los grupos inorgánicos y orgánicos pueden ser ligados por enlaces químicos estables, o se puede incrustar el componente orgánico en un material inorgánico [21].

La presencia de óxidos producidos en la interfase metal-recubrimiento es crítica, ya que éstos generan esfuerzos que promueven la formación de micro-grietas. El número de defectos o micro-grietas se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, y estas irregularidades en la capa protectora inician la difusión de especies iónicas, que al entrar en contacto con el material base, generan la formación de óxidos que ocasionan el desprendimiento del recubrimiento. Algunas mezclas de óxidos permiten variar el coeficiente de expansión térmica de las capas protectoras, de tal forma que se minimicen los esfuerzos residuales durante el tratamiento térmico de densificación. La tabla 1.4 resume algunas características de recubrimientos depositados por sol-gel [20]. Se pueden mejorar las propiedades físicas al reducir el tamaño del dominio hasta la nano-escala, incrementando el área interfacial de la superficie [21].

Tabla 1.4 Espesor de recubrimientos depositados mediante el método sol-gel [9].

Composición	Tratamiento térmico	Espesor	Procedimiento de ensayo
ZrO ₂	(700-800) °C	(35-55) nm	SEM, Corrosión
SiO ₂	(400-800) °C	(0,2-1,1) μm	SEM, IR, Corrosión
TiO ₂	(450-700) °C	(0,3-0,5) μm	SEM, DRX, IR, Corrosión
Al ₂ O ₃	(500-850) °C	(2-3) μm	SEM, Corrosión
TiO ₂ -SiO ₂	800 °C	(0,4-0,9) μm	DRX, SEM, IR, Corrosión
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	800 °C	(0,4-0,6) μm	DRX, SEM, IR, Corrosión
ZrO ₂ -CeO ₂	500 °C	150 nm	DRX, TGA, SEM
ZrO ₂ -PMMA	200°C	(5-75) μm	AFM, SEM, Corrosión
SiO ₂ -Partículas	450 °C	---	SEM, Corrosión
HA	(300-400) °C	(0,2-0,3) μm	DRX, SEM, DTA

Un punto crítico en la producción de los recubrimientos es el espesor, debido a que al aumentar éste, se incrementa el número de defectos durante el tratamiento de densificación, ya que los cambios volumétricos asociados son mayores. La incorporación de compuestos orgánicos en los recubrimientos, permite aumentar los espesores de las capas y disminuyen la temperatura necesaria para que se dé la densificación del recubrimiento, pero disminuyen la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [20].

El espesor de los recubrimientos depende de factores como la concentración de material sólido en el “sol”, la temperatura de densificación del “gel”, además de la composición química de los precursores utilizados en la preparación del “sol” [20].

1.6 PROCEDIMIENTOS HIDROLÍTICOS Y NO HIDROLÍTICOS

Los recubrimientos de sol-gel pueden ser preparados usando procedimientos hidrolíticos y no hidrolíticos en medios orgánicos o acuosos. Variando diferentes parámetros influyentes en el proceso se pueden cambiar las propiedades de los recubrimientos finales [21].

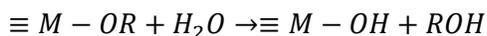
Los alcóxidos de silicio y de algunos metales como el titanio pueden ser usados como precursores de la síntesis común del sol-gel. Alcoxisilanos, como el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrametoxisilano (TMOS), y alcóxidos de zirconio, titanio, cerio, estaño y aluminio son comúnmente usados en la preparación del sol-gel para recubrimientos anticorrosivos [21].

1.6.1 RUTA HIDROLÍTICA

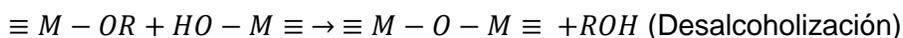
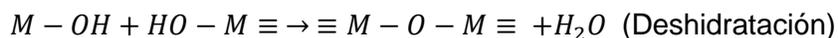
Durante el proceso de hidrólisis, los grupos alcóxidos (-OR) son remplazados por grupos hidroxilos (-OH) debido a la interacción de las moléculas de los alcóxidos con el agua. La segunda parte del mecanismo del sol-gel es la condensación de dos grupos -OH o un grupo -OH con uno -OR, que produce enlaces M-O-M y agua o alcohol [38, 39]. La velocidad de reacción de la hidrólisis, es por lo regular más rápida que la velocidad de los procesos de condensación. La naturaleza y concentración del solvente tiene una gran influencia en la estructura y en el grosor de las capas formadas con sol-gel. Un cambio en la concentración de agua y del agente acomplejante puede modificar las propiedades del sol-gel final [21].

Reacción común en el proceso sol-gel:

- Hidrólisis



- Condensación



1.6.2 RUTA NO HIDROLÍTICA

Los soles de óxidos inorgánicos pueden ser preparados también usando una ruta no hidrolítica. Este proceso se basa en la reacción de condensación entre los cloruros de metal y los donantes de oxígeno (alcóxidos, éteres o aldehídos). La síntesis de los óxidos en este caso es más controlable y ocurre bajo condiciones de reacción más suaves. Los

sol-gel preparados son por lo regular más homogéneos. Por ejemplo, óxidos binarios de sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio y otros más son preparados utilizando procedimientos no hidrolíticos ^[40,41].

1.7 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE SOL-GEL

Existen en la actualidad diversas técnicas de depósito de sol-gel sobre sustratos metálicos. El método del sol-gel aplicando las técnicas de inmersión controlada, roció pirolítico o rotación controlada para depositar películas de TiO₂ tiene muchas ventajas, como el bajo costo, una sencilla instalación de aparatos y la posibilidad de controlar las propiedades de la película a través de la composición de la solución ^[42, 39].

1.7.1 INMERSIÓN CONTROLADA (DIP COATING)

Es la forma comercial más vieja para la aplicación de la tecnología sol-gel. La primer patente basada en este proceso fue de Schott & Genossen en 1939, para películas de sílice ^[43]. Por medio de esta técnica es posible controlar el espesor de las capas depositadas, variando la velocidad de extracción ^[20].

La técnica de inmersión controlada consiste en sumergir verticalmente un sustrato en el sol-gel y retirarlo a una velocidad constante y controlada, con la ventaja de poder variar el número de capas, y por tanto se puede tener control sobre los espesores de estas ^[43, 44]. Otra forma de controlar el espesor, es variando la velocidad de extracción del sustrato. Este método de aplicación produce generalmente películas de espesores sub micrométricos ^[20].

Esta técnica es recomendada únicamente para el depósito del recubrimiento sobre una superficie plana, ya que para el caso de formas complejas es difícil alcanzar recubrimientos uniformes ^[21].

Para mejorar la adhesión de los recubrimientos en distintos trabajos se ha reportado una preparación de superficie con abrasivos a presión, generando una rugosidad superficial de 3 μm sobre los sustratos ^[20]. Para depositar los recubrimientos, se han reportado distintas velocidades de inmersión y extracción de los sustratos en el sol-gel, esta velocidad puede variar de 0.4 a 5 cm/min. La sinterización de estas capas de recubrimiento puede ser realizada a temperaturas entre 375 °C y 500 °C, obteniendo recubrimientos con 0.6 μm de espesor ^[20]. El aumento de la temperatura de tratamiento térmico mejora el grado de cristalinidad, pero genera la formación de microgrietas en la película ^[45]. Las pruebas de adhesión mostraron que la eficiencia de estos recubrimientos es superior a la obtenida al depositarlas sobre acero inoxidable por medio de roció pirolítico ^[46, 47]. Estas capas aumentan la resistencia a la corrosión de los sustratos de acero inoxidable ^[20].

La microestructura y propiedades de la película dependen del tamaño y estructura de las especies inorgánicas del sol-gel, la magnitud de la presión capilar ejercida durante el secado y las velocidades relativas de condensación y secado. Controlando estos parámetros es posible variar la porosidad de la película en un amplio rango ^[43]. Durante la

preparación del sol-gel es muy utilizado el ultrasonido como una forma de activación y homogenización de la solución [20].

El único requerimiento para un depósito por el proceso de inmersión controlada es que la fase condensada permanezca dispersa en el fluido, que la gelificación macroscópica sea evitada y que el sol-gel esté suficientemente diluido, de modo que en el depósito no se exceda el espesor crítico de agrietamiento [43].

En la figura 1.6 a) se muestra un esquema del proceso de extracción a velocidad controlada. Al sustrato en movimiento se incorpora líquido en una capa límite viscosa que se separa en dos en la superficie libre, regresando la capa externa al baño. Ya que el solvente se está evaporando y drenando, el fluido incorporado adquiere una forma aproximadamente de cuña que termina en una bien definida línea de secado como se muestra en la figura 1.6 b) [43].

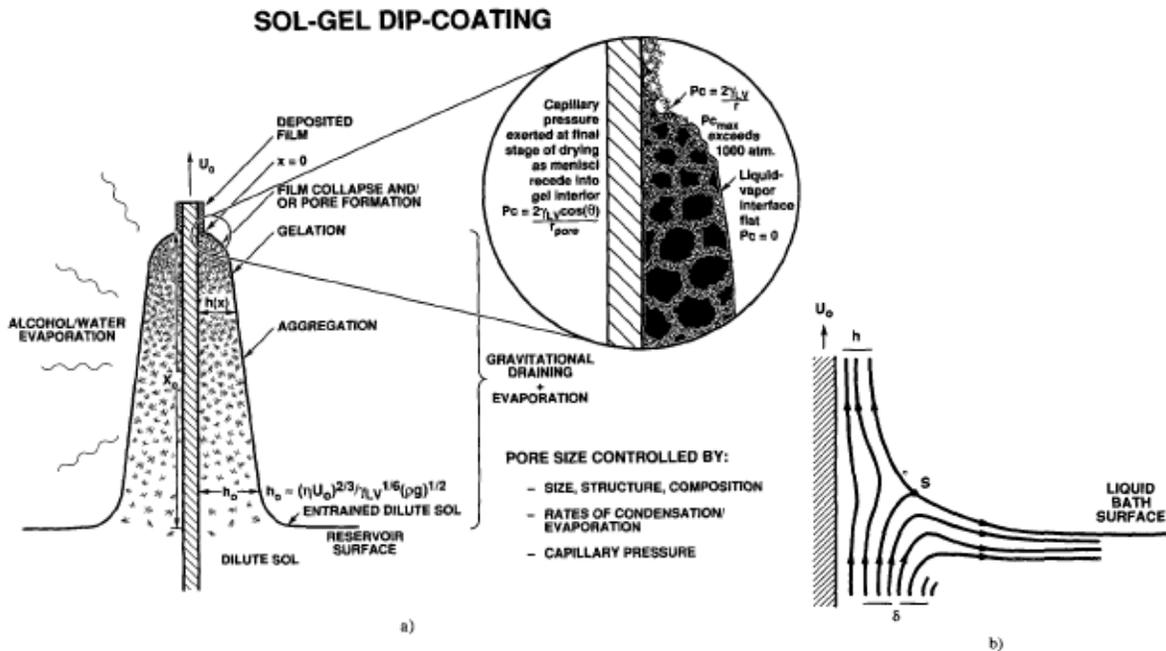


Figura 1.7 Esquema en estado estacionario del proceso de inmersión controlada [43].

Por encima del punto de estancamiento, cuando el flux de movimiento hacia arriba es balanceado debido a la evaporación, la posición de la película y forma del perfil de la película permanece estable con respecto a la superficie del baño de recubrimiento [43]. Conforme la película se seca, el volumen se comprime. Una vez que la película está adherida al sustrato y sin posibilidades de reducir el volumen en dicha dirección, la reducción en volumen se transforma totalmente en reducción de espesor. Cuando la película ha solidificado y los esfuerzos no pueden ser liberados por flujo, se desarrollan esfuerzos de tensión en el plano del sustrato [43].

Dentro de la película delgada, las especies inorgánicas son concentradas progresivamente por evaporación, llevando al estado de agregación, gelificación y secado final para formar un tipo de gel seco o xerogel [43].

1.8 RECUBRIMIENTOS DE TiO₂

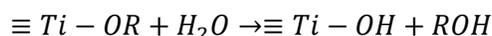
El TiO₂ ha sido estudiado extensivamente en los últimos años por sus aplicaciones versátiles en superficies auto limpiadoras, esterilización, purificación de agua y aire, celdas solares y dispositivos biocompatibles [55-57]. Krishna *et al* prepararon recubrimientos de TiO₂ sobre acero inoxidable y encontraron una mejor resistencia a la corrosión [58, 62]. Shen *et al* reportaron la protección a la corrosión del acero inoxidable 316L, debida al recubrimiento uniforme con nanopartículas de TiO₂, preparados por el método de sol-gel. Ellos encontraron que los recubrimientos de TiO₂ muestran una muy buena resistencia a la corrosión al actuar como una barrera protectora en la superficie del metal [56, 60].

En los últimos años se han estudiado las aleaciones de titanio, como una alternativa a los biomateriales, debido a que presentan una gran biocompatibilidad. Esta propiedad del titanio, es adjudicada a la presencia de una delgada película de TiO₂, que se forma espontáneamente en su superficie, en contacto con un ambiente oxidante [61]. Dado la necesidad, de mejorar las propiedades superficiales de las aleaciones metálicas, en contacto con tejidos vivos, se ha recurrido al uso de recubrimientos cerámicos como el TiO₂, ya que como se ha mencionado, presentan mayor resistencia al calor, a la corrosión y al agua en comparación con el sustrato metálico [20, 62]. Los recubrimientos de TiO₂ se pueden producir por medio de diferentes técnicas y se han reportado muy buenos resultados al utilizar la técnica de sol-gel [63, 64].

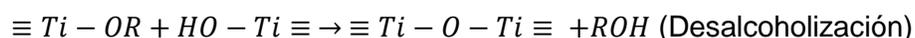
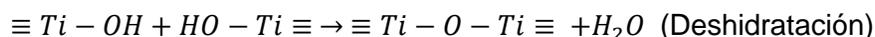
Estos recubrimientos pueden ser preparados por inmersión controlada a 0.5 cm/min y sinterizados a 450°C. Bajo estas condiciones de síntesis, las capas se encuentran libres de defectos y con espesores de 0.5 μm aproximadamente. Ensayos electroquímicos realizados en solución Ringer mostraron un buen comportamiento de las capas de TiO₂ como barrera contra la corrosión [65]. Dado que la adherencia es importante en la fabricación de películas, una forma de aumentar esta propiedad para los recubrimientos de TiO₂, es por medio de la adición de isopropanol al sol-gel de titanio [20, 66].

Formación de TiO₂ mediante el método hidrolítico [44]:

Hidrólisis



Condensación



El TiO₂ presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo α-PbO₂. Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres octaedros. Para el rutilo y el TiO₂ de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados

compartidos por octaedros ^[67]. El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente ^[25, 68].

La anatasa y el rutilo son las fases cristalinas del TiO_2 obtenidas con tratamientos térmicos de los materiales con bajas y altas temperaturas respectivamente. La anatasa se puede obtener para el caso de materiales sol-gel de titanio puro, con temperaturas del orden de los 350 °C a 400°C; mientras que el rutilo comienza a generarse a partir de los 600°C ^[28, 69].

M.A. Alterach *et al* observaron variaciones en el color de las películas de TiO_2 de acuerdo a las características del proceso como son la velocidad de inmersión, el tiempo de envejecimiento del sol-gel y la cantidad de capas depositadas ^[61]. Este efecto se debe a la interferencia de la luz al incidir en los recubrimientos con distintos espesores ^[70].

En la figura 1.8 se observa la variación en el color de probetas de una sola capa luego del tratamiento térmico, obtenidas a diferentes velocidades y tiempos de envejecimiento del sol-gel utilizado para recubrir el sustrato de Titanio ^[61].

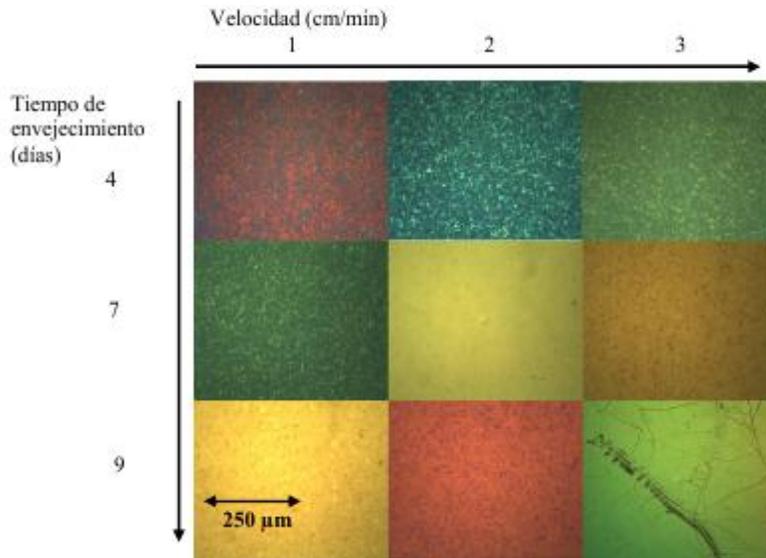


Figura 1.8 Colores obtenidos en la zona central de probetas de una capa, en función del tiempo de envejecimiento y de la velocidad de inmersión ^[61].

M.A. Alterach *et al* reportaron valores de espesor máximos de aproximadamente 200 nm para todas las capas de TiO_2 depositadas y mediante un análisis de difracción de rayos X, se determinó la presencia de la fase anatasa, debida al tratamiento térmico. El tratamiento térmico consta de un calentamiento a 10 °C/min hasta llegar a 500 °C, y se mantiene esta temperatura durante una hora para luego dejar enfriar las probetas en horno ^[61].

1.9 INCORPORACIÓN DE CERIO

Las películas híbridas de sol-gel proporcionan una barrera densa para los agentes corrosivos, sin embargo el recubrimiento por sí solo no es suficiente para proteger al sustrato metálico de la corrosión. Debido a que el recubrimiento contiene microporos, grietas, y áreas de baja densidad reticular que generan un camino para la difusión de especies corrosivas como el agua, oxígeno e iones cloruros a la interfase recubrimiento/metal. Por tanto un recubrimiento sol-gel solamente dará una protección adecuada al sustrato cuando no tenga defectos mecánicos.

La incorporación de nano partículas inorgánicas, puede ser una forma de insertar inhibidores de corrosión, formando una reserva de inhibidores para la “auto-reparación” con propiedades de liberación controlada, que pueden mejorar significativamente la protección contra la corrosión ^[71]. Khramov *et al* reportaron, que las propiedades de protección anticorrosiva de los recubrimientos híbridos de sol-gel nano estructurado en sustratos de aluminio, pueden ser mejoradas considerablemente, por medio del encapsulamiento de inhibidores de corrosión, dentro de la matriz del recubrimiento ^[72].

Se ha encontrado que los componentes fosfatos, vanadatos, boratos, cerio y molibdeno tienen un efecto inhibitor sobre los procesos de corrosión en diversos sustratos metálicos. Algunos de los inhibidores más efectivos y amigables con el ambiente son derivados de sales de cerio ^[73, 74, 75]. Los resultados de varios trabajos, han mostrado que la incorporación de adyuvantes de cerio en los recubrimientos sol-gel, puede ser una alternativa para tratamientos de cromado, en el caso de aleaciones de aluminio y acero galvanizado ^[73, 76, 77].

La concentración crítica del inhibidor de cerio es en el rango de 0.2 % a 0.6 % en peso. Concentraciones más elevadas podría llevar a la formación de defectos en la red de la película de sol-gel ^[76]. Con el fin de mantener la estabilidad de la matriz híbrida, los iones cerio son introducidos en nanopartículas de óxido. Las partículas juegan un papel de nanoreservas, guardando y lentamente soltando los iones cerio cuando un defecto se forma en la película de sol-gel ^[78].

La figura 1.9 presenta el posible mecanismo del efecto de “auto reparación”, cuando nano reservas de inhibidores dopados, son incorporados a la matriz híbrida ^[21]. El inhibidor liberado, puede actuar cuando el recubrimiento está parcialmente dañado, proveyendo un gran efecto de auto reparación, que protege el sustrato metálico de la corrosión ^[21].

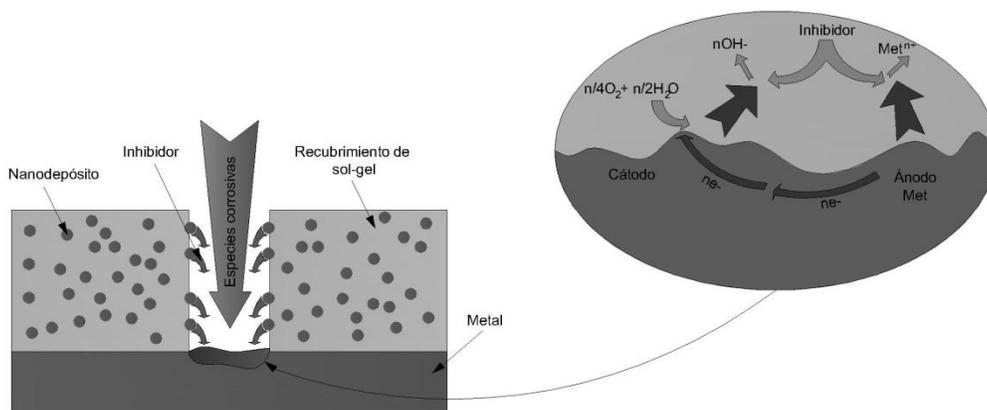


Figura 1.9 Auto-reparación de un defecto, con inhibidores liberados lentamente de los nanodepósitos en recubrimientos sol-gel [21].

Recubrimientos sol-gel nano estructurado

Trabajos recientes han demostrado, que la red de polímero base sol-gel puede ser reforzada, al dispersar partículas inorgánicas en la matriz híbrida. Las partículas con un diámetro en el rango de los nanómetros, son usadas como refuerzos para recubrimientos híbridos de sol-gel, ya que las suspensiones que contienen partículas de diámetros de más de 500 nm, no son estables y la preparación de las películas no es posible [21].

La incorporación de estas nanopartículas en el sol-gel híbrido, lleva a un mejoramiento de la propiedad de efecto barrera, debido a un espesor óptimo y baja habilidad de agrietamiento de estas películas [17].

Existen diferentes estrategias para la introducción de nano partículas, como la adición de nano polvos en el sistema sol-gel y el diseño de materiales funcionales nanoestructurados, a través del uso controlado de las interfases híbridas orgánicas – inorgánicas [21].

Al agregar mecánicamente, nano polvos a soles híbridos para incrementar la protección contra la corrosión, no se favorecen los enlaces químicos entre la matriz híbrida y las nano-partículas. Por lo tanto la síntesis directa de nano partículas de óxido durante el proceso de sol-gel es una mejor opción [21].

La hidrólisis y condensación de la mayoría de los alcóxidos metálicos, puede llevar a la formación de un sol-gel con partículas, dependiendo de las condiciones de preparación. Estos tipos de sol-gel pueden ser estabilizados, cambiando el pH por las fuerzas de repulsión electrostáticas [21].

Otro tipo de estabilización, puede ser alcanzada utilizando agentes acomplejantes, que influyen sobre la estructura del sol-gel sintetizados. Los agentes acomplejantes, establecen enlaces químicos con los átomos metálicos, localizados en la superficie de la

partícula de óxido, actuando como estabilizador de superficie y permitiendo la formación de nano partículas, de una manera más controlada ^[21].

La variación del pH y la concentración de los agentes acomplejantes, puede ser utilizado para la preparación de sol-gel con un tamaño de partícula establecido. El tamaño y la forma de estas partículas pueden ser controlados, con el uso de ensamblajes coloidales tales como plantillas ^[21].

El componente organosiloxano, es añadido para preparar dichos óxidos particulados y formar una matriz híbrida, alrededor de las partículas de óxido. La superficie de las nanopartículas preparadas, puede ser químicamente modificada antes de mezclar, con la introducción de componentes, que formen enlaces químicos con los óxidos ^[21].

La incorporación de nano partículas inorgánicas, puede ser el camino para insertar inhibidores inorgánicos, formando una reserva de inhibidores para la “auto reparación” con propiedades de liberación controladas ^[21]. Los inhibidores orgánicos pueden ser incorporados en la matriz sol-gel, con el objetivo de mejorar la protección contra la corrosión de los sustratos metálicos ^[21].

CAPÍTULO 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo, se realizaron depósitos de películas de TiO_2 a partir de sol-gel sobre acero inoxidable 316L, mediante el método de inmersión a velocidad controlada (dip-coating). Se consideraron cuatro variables a optimizar, para obtener las diversas películas con diferentes propiedades:

1. Velocidad de inmersión/extracción
2. Tiempo de reposo del sol-gel
3. Agregación de Ce (IV) como inhibidor
4. Número de capas depositadas en el sustrato

La preparación superficial fue igual para todas las muestras. Una vez depositadas las capas se sometieron a tratamiento térmico a 500°C para lograr una película de TiO_2 en fase anatasa. Todas las muestras fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas, para saber cuáles son las que tienen una mejor resistencia a la corrosión.

2.1 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

A partir de una lámina de acero inoxidable AISI 316L, se cortaron placas de 2 cm x 5 cm x 0.1 cm. Posteriormente fueron desbastadas con lija de diferente granulometría, empezando por la más gruesa y terminando con la más fina (240, 320, 400, 600, 1200 y 1500 partículas/pulgada²), con el objetivo de eliminar los contaminantes, tener una superficie homogénea y de crear un perfil de anclaje para que el sol-gel tenga buena adherencia con el sustrato. Luego se hizo una limpieza por ultrasonido en 2-propanol, con el fin de evitar que las partículas desprendidas de la lija y la grasa, queden sobre la superficie del sustrato. Finalmente se secaron las muestras con aire a presión y se les dejó reposar a temperatura ambiente en un desecador.

2.2 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL

Para preparar el sol-gel se tuvo cuidado de tener totalmente seco y limpio todo el material y equipo a utilizar, debido a que el sol-gel “gelifica” en contacto con el oxígeno disuelto en el agua y con el oxígeno del aire, por lo que todo el material utilizado fue antes enjuagado con 2-propanol. Una vez teniendo el material limpio y seco se procedió a preparar el sol-gel, el cual requiere de un solvente, un precursor, un catalizador y un agente de hidrólisis:

1. 2-propanol (Solvente)
2. Isopropóxido de titanio (Precursor)
3. Ácido acético (Agente de hidrólisis)
4. Ácido clorhídrico (Catalizador)

Se vertieron en un matraz 50 ml de 2-propanol y se agitó en una atmósfera inerte, burbujando N_2 y manteniendo agitación durante 10 min a temperatura ambiente. Sin dejar de burbujear N_2 , se adicionaron 20 ml de isopropóxido de titanio agitando nuevamente durante 10 min. Posteriormente, se adicionaron 4 ml de ácido acético y esta vez se dejó en agitación durante 5 min. Finalmente se agregaron 6 ml de ácido clorhídrico (0.005 M) agitando otros 5 min; De ser el caso, se hicieron agregaciones de Cerio IV en el ácido clorhídrico antes de verterlo en la solución, donde tendrá una concentración de (10 ppm). Se deja envejecer el sol-gel preparado ya sin burbujear N_2 a temperatura ambiente, el tiempo requerido antes de la inmersión.

2.3 DEPÓSITO DE TiO_2 SOBRE EL SUSTRATO

Para la inmersión/extracción del acero inoxidable AISI 316L en el sol-gel, se fabricó un dispositivo, que permitiera controlar la velocidad con que la placa entra y sale del sol-gel en un rango de (0.42 a 4.9) cm/min. El dispositivo permite el burbujeo de N_2 para lograr un ambiente inerte evitando así tener un tiempo corto de gelificación. Antes de la inmersión, una cara de la placa se protege con cinta adhesiva, para evitar el depósito de una película sobre esa cara, con la finalidad de garantizar un buen contacto eléctrico para las posteriores pruebas electroquímicas. Una vez sumergida la placa en el sol-gel se deja reposar durante 10 min con el fin de garantizar el depósito del sol-gel (Figura 2.1). Pasado este tiempo se extrae la placa a la misma velocidad de inmersión. Finalmente se deja reposar la placa durante una hora al aire a temperatura ambiente para posteriormente someterla a un tratamiento térmico de recocido.



Figura 2.1 Sistema de inmersión controlada fabricado en la UNAM.

2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

Una etapa importante en el depósito de recubrimientos por sol-gel, es el curado de la película, por lo que se cuidó apegarse al método descrito por Alterach *et al* [61]. El método indica un calentamiento a razón de 10 °C/min partiendo de la temperatura ambiente hasta llegar a los 500 °C, luego se mantiene esta temperatura durante una hora para finalmente apagar el horno y dejarlo enfriar con la puerta cerrada. A las muestras multicapas se les aplicó el tratamiento térmico de dos maneras; la primera fue luego de cada depósito y la segunda fue luego de haber hecho todos los depósitos.

2.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Se realizaron diversas pruebas electroquímicas por triplicado para la caracterización de las muestras obtenidas, las cuales se mencionan a continuación:

2.5.1 POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO

Estas pruebas se realizaron con un potenciostato-galvanostato marca Biologic teniendo como electrodo de referencia el de calomel saturado, tomando lecturas de potencial cada 5 s hasta tener un potencial de corrosión estable. Las pruebas de potencial a circuito abierto se realizaron sobre acero inoxidable 316L desnudo, usando el sol-gel como electrolito, para determinar el tiempo de estancia adecuado que será aplicado en la inmersión/extracción del sustrato en el sol-gel. También se midió el potencial a circuito abierto antes de realizar cualquier otra prueba electroquímica, sobre la muestra sin recubrir y ya recubierta, utilizando como electrólito NaCl al 0.9% en masa (Solución isotónica) a temperatura ambiente.

2.5.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACION (RP)

Se realizaron pruebas de resistencia a la polarización (Rp) con un potenciostato-galvanostato marca Biologic, conectado a una computadora y de acuerdo con la norma ASTM G-95-97, utilizando como electrólito NaCl al 0.9 % en masa a temperatura ambiente. Se aplicó una polarización de ± 20 mV a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s. La celda electroquímica utilizada para las pruebas de resistencia a la polarización fue de tres electrodos, teniendo como electrodo de referencia el de calomel saturado y como contra electrodo una barra de grafito, además de un área de exposición del electrodo de trabajo de 1.2 cm² (Figura 2.2).

2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

Estas pruebas se realizaron usando un potenciostato-galvanostato marca Biologic conectado a una computadora, utilizando como electrólito NaCl al 0.9 % en masa a temperatura ambiente. Se aplicó un barrido de frecuencia de 10 000 Hz a 0.0001 Hz con una amplitud de señal de 10 mV rms y obteniendo 7 puntos por década de frecuencia. La celda electroquímica utilizada para las pruebas de EIE fue de tres electrodos, teniendo como electrodo de referencia el de calomel saturado y como contra electrodo, una barra

de grafito, además de un área de exposición del electrodo de trabajo de 1.02 cm^2 (Figura 2.2).

2.5.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas se realizaron con un potenciostato-galvanostato marca Biologic conectado a una computadora, utilizando como electrólito NaCl al 0.9 % en masa a temperatura ambiente. El barrido de potencial fue de -300 mV a 500 mV con el objetivo de poder ver los desplazamientos y cambios de pendiente en la parte anódica y catódica. Se utilizó una velocidad de barrido de 60 mV/s . La celda electroquímica utilizada para las pruebas fue de tres electrodos, teniendo como electrodo de referencia el de calomel saturado y como contra electrodo, una barra de grafito, además de un área de exposición del electrodo de trabajo de 1.02 cm^2 .

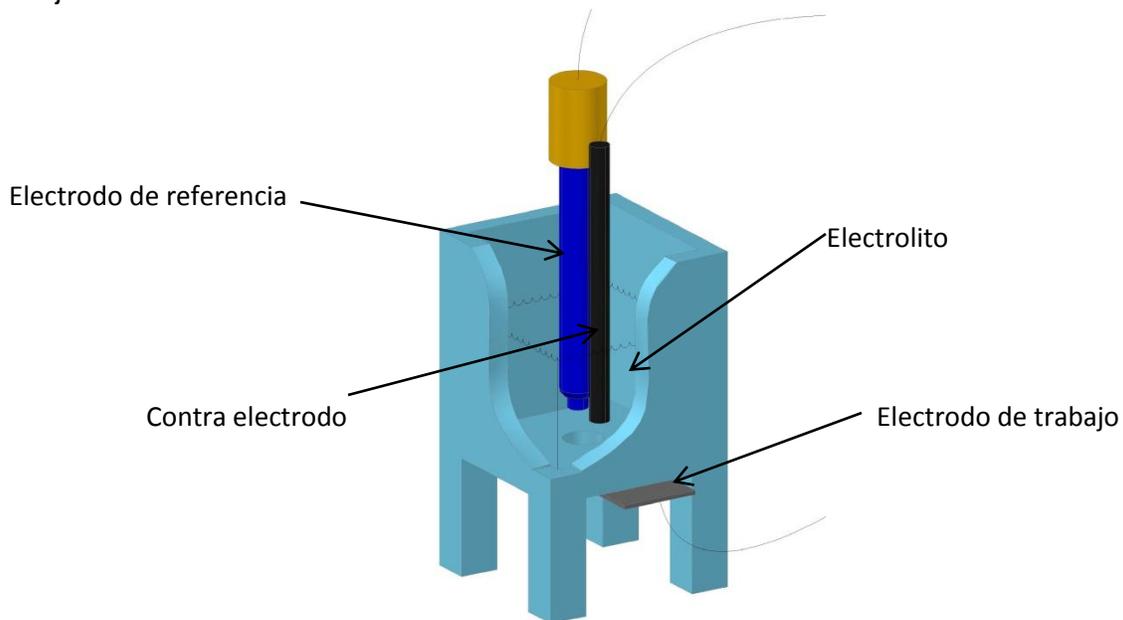


Figura 2.2 Celda electroquímica de tres electrodos.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE CONVERTIDA

Se realizaron diferentes técnicas de microscopía, con el objetivo de caracterizar al acero inoxidable AISI 316L y las películas depositadas sobre la superficie del sustrato y conocer el tamaño de las partículas depositadas, además poder revelar su estructura.

2.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido Jeol – 5900 LV se obtuvieron imágenes de las películas depositadas, así como del acero inoxidable AISI 316L. Además se realizaron micro análisis químicos sobre la superficie mediante un espectroscopio acoplado EDS Oxford ISIS y mapeos de la distribución de los elementos hierro y titanio para las muestras con películas depositadas.

2.6.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM – 4210 mediante la técnica de tapping (contacto intermitente) con puntas de media micra μmash (puntas de alta resolución DPIS / Hi Res / ATBS) a fin de obtener imágenes de la topografía y rugosidad de las películas, además de poder determinar el tamaño de la partícula depositada y su acomodo estructural.

2.6.3 CRISTALOGRAFÍA POR RAYOS X

Se realizaron pruebas de cristalografía por rayos X en un equipo (D8 Advance), para determinar la fase en que se encuentran los cristales en las películas depositadas, luego de un tratamiento térmico. Este método tiene la limitación de trabajar solo con sistemas cristalinos, por lo que las pruebas se realizaron sobre muestras de polvos equivalentes a las películas depositadas de TiO_2 y TiO_2+Ce .

2.6.4 ANÁLISIS DE SECCIÓN TRANSVERSAL

Una vez depositado el TiO_2 sobre la placa de acero inoxidable AISI 316L, se realizó una micro cavidad de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ escalonada a una profundidad de $3\ \mu\text{m}$ (figura 2.3), mediante el bombardeo de iones de galio. Se realizó un análisis EDS en cada escalón, para conocer los cambios a diferentes profundidades. Además, se modificó el ángulo de inclinación de los rayos X, hasta que fuese visible la pared de la cavidad realizada para realizar una análisis en la sección transversal de la muestra.

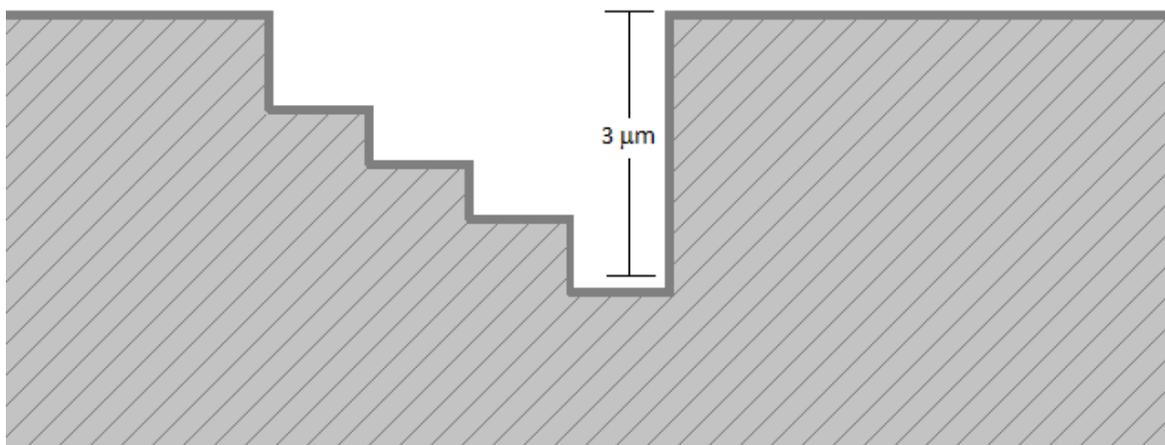
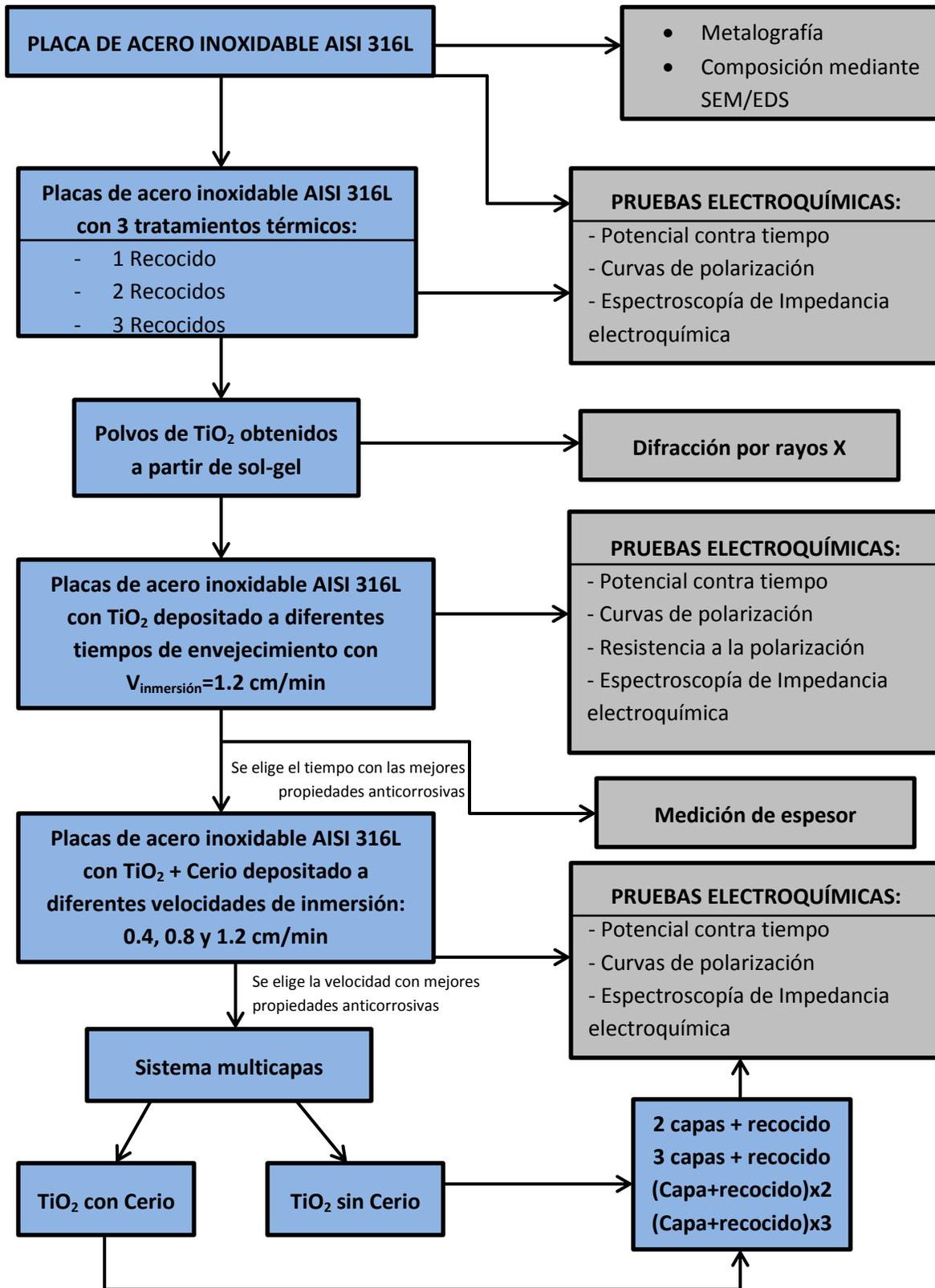


Figura 2.3 Corte de cavidad en escalón realizada mediante bombardeo de iones de galio.

DIAGRAMA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL



CAPÍTULO 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ACERO INOXIDABLE AISI 316L

Se realizaron pruebas al acero inoxidable sin recubrir con el fin de tener una referencia para evaluar las probetas con recubrimientos, estas placas sufrieron el mismo tratamiento superficial que aquellas que fueron recubiertas, además de ser el caso, recibieron tratamiento térmico para igualar las condiciones de las placas con sistemas mono y multicapa.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE

Se caracterizó el acero inoxidable a partir de su composición química y metalografías sin tratamiento térmico y con tres tratamientos térmicos de recocido, para igualar las propiedades de las placas recubiertas con sistemas mono y multicapa.

3.1.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACERO

El análisis reportado en el Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) se muestra en la tabla 3.1, donde se dio lectura a los elementos aleantes principales para el acero inoxidable austenítico a fin de poder ser comparados en el ASM Metals Handbook con la aleación correspondiente.

Tabla 3.1 Composición química de principales elementos aleantes del acero inoxidable obtenida por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X (SEM/EDS).

	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn
% masa*	72,5	15,37	9,481	1,86	0,03	0,789
% masa**	68,4-63,4	16-18	10-14	≤2,00	≤ 0,035	≤ 2,00

*Composición obtenida para el sustrato estudiado

**Composición estándar del acero inoxidable AISI 316L

En la tabla anterior, se presentan valores fuera de rango para el sustrato estudiado en los elementos Hierro (Fe), Cromo (Cr) y Níquel (Ni) en comparación con los valores estándar del acero inoxidable 316L reportados en el ASM Metals Handbook, sin embargo, esta diferencia de los elementos aleantes principales, se puede considerar dentro de la clasificación de acero inoxidable AISI 316L, debido a la poca diferencia entre los valores y al bajo contenido de carbono. Los elementos Molibdeno (Mo) y Manganeseo (Mn) se encuentran dentro de los rangos estándar.

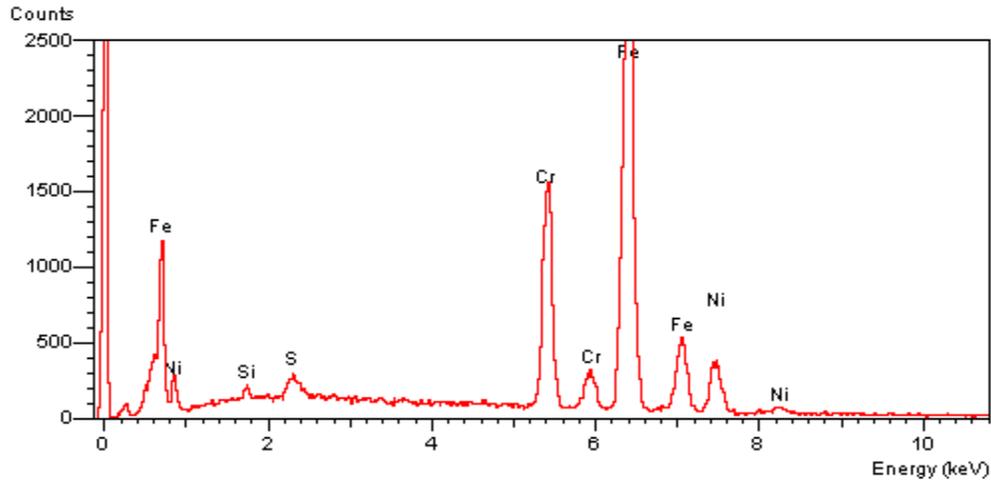
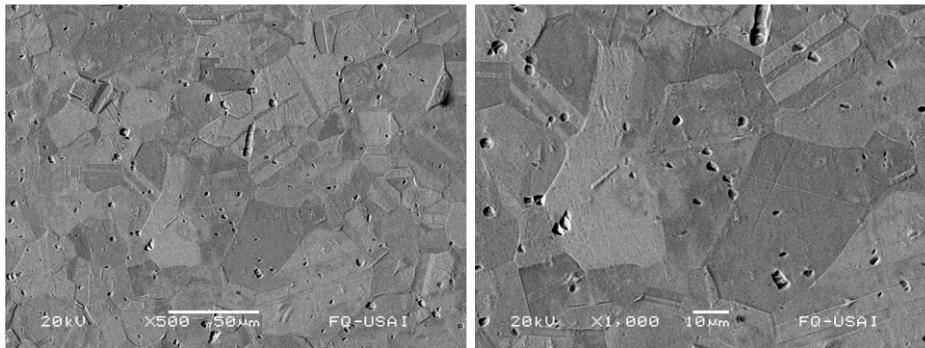


Figura 3.1 Análisis EDS de elementos aleantes en sustrato estudiado.

Mediante un análisis EDS (espectrómetro de dispersión de energía), figura 3.1, se identificó la cantidad de elementos aleantes presentes en la superficie de la muestra, donde se aprecia una mayor presencia de Fe y Cr, además los picos característicos correspondientes al Ni; los picos del Mo y Mn no se aprecian, pero se encuentran presentes.

3.1.1.2 METALOGRAFÍA DEL ACERO

En la figura 3.2 se muestra la metalografía realizada a una muestra de acero inoxidable AISI 316L con una preparación superficial con lija de hasta 1500 partículas/pulgada² seguido de un ataque electroquímico en ácido oxálico, con un potencial de 10 V y una corriente impresa de 4 A, con el fin de poder revelar la microestructura del metal.



a) **b)**

Figura 3.2 Metalografía del acero inoxidable AISI 316L a) 500x b) 1000x

La microestructura revelada a partir del ataque electroquímico, muestra formas geométricas definidas en el grano, característica de los aceros austeníticos, además de diversos tamaños de grano, desde los 5 μm hasta los 50 μm, característicos del acero inoxidable.

3.1.2 POTENCIAL CONTRA TIEMPO

Se tomaron lecturas del potencial a circuito abierto, con respecto a un electrodo de referencia saturado de calomel (ESC) durante 80 minutos, en una solución isotónica (Cl^- al 3 % en masa), con el fin de tener una referencia en la respuesta de la interfase del acero inoxidable 316L sin tratamiento térmico.

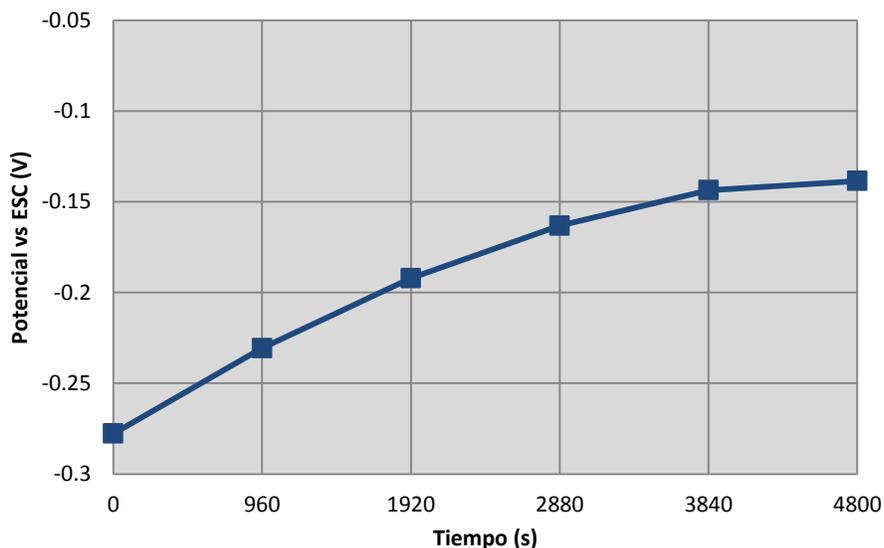


Figura 3.3 Curva representativa del potencial con respecto al tiempo para superficie de acero inoxidable AISI 316L sin recubrimiento en solución isotónica.

En la figura 3.3 se observa la curva representativa de potencial con respecto al tiempo, con lecturas cada 16 minutos (0, 960, 1920, 2880, 3840 y 4800 segundos), para acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento térmico. Presenta una estabilización cercana a los -0.14 V luego de transcurridos 4800 segundos, lo cual sugiere que la interacción del electrólito con el sustrato se ha estabilizado.

Con el fin de conocer el desplazamiento en el potencial de estabilización del acero inoxidable AISI 316L, se realizaron mediciones de potencial en placas, luego de someterse al tratamiento térmico descrito en el punto 2.4 de esta tesis, con 1, 2 y 3 repeticiones del proceso de recocido.

Se observa un decremento en el potencial de corrosión, luego de transcurridos 4800 s en comparación con la curva representativa sin tratamiento térmico. Esto sugiere que la estructura del acero se ha modificado, luego de someterse a dicho tratamiento, dando como resultado un cambio en el potencial mixto (Figura 3.4).

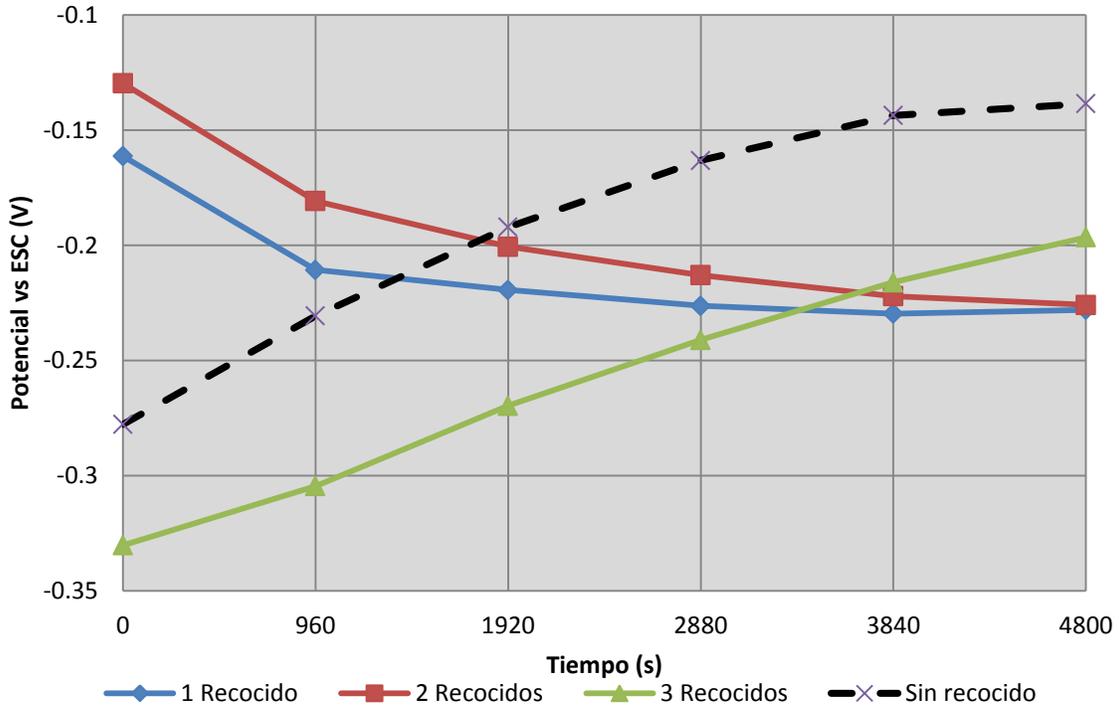


Figura 3.4 Curvas representativas del potencial con respecto al tiempo para superficies de acero inoxidable 316L con 1, 2 y 3 recocidos sin recubrimiento en solución isotónica.

En la siguiente tabla se muestran los valores representativos de potencial de circuito abierto para cada tratamiento térmico y para el acero que no ha sufrido recocido alguno.

Tabla 3.2 Valores de potencial (V) con respecto a ESC a diferentes tiempos con 3 tratamientos térmicos.

Tratamiento térmico	Tiempo (s)					
	0	960	1920	2880	3840	4800
1 Recocido	-0,161	-0,210	-0,219	-0,226	-0,229	-0,228
2 Recocidos	-0,129	-0,180	-0,200	-0,212	-0,222	-0,225
3 Recocidos	-0,330	-0,304	-0,269	-0,241	-0,216	-0,196
Sin	-0,277	-0,230	-0,192	-0,163	-0,143	-0,138

En esta tabla se observan valores de potencial para placas con tratamiento térmico muy distintos en un tiempo 0, sin embargo conforme transcurre el tiempo, estos marcan una tendencia cercana a un potencial de -0.2 V. En comparación con el potencial para una placa sin tratamiento térmico, varía en forma significativa, lo cual pudiese ser provocado por un reacomodo intergranular del acero inoxidable AISI 316L debido al recocido. La variación en los valores de potencial iniciales se atribuye a diferencias en la superficie de cada placa, a pesar de haber recibido el mismo tratamiento superficial.

Estas curvas representativas del potencial de estabilización para cada tratamiento térmico, sirven como referencia para los sistemas mono y multicapa que requieren de 1 a 3 recocidos, donde los cambios en la superficie pueden ser observados.

3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

A continuación se presentan las imágenes obtenidas a 1,500 aumentos para las placas de acero inoxidable AISI 316L mediante la técnica de MEB, luego de someterse al tratamiento térmico descrito en el punto 2.4 de esta tesis, con 1, 2 y 3 repeticiones del proceso de recocido. En la figura 3.5 se observa el efecto de la preparación superficial del sustrato realizada mediante desbaste mecánico en todas las muestras, sin embargo no es posible observar un cambio físico entre los diferentes tratamientos térmicos.

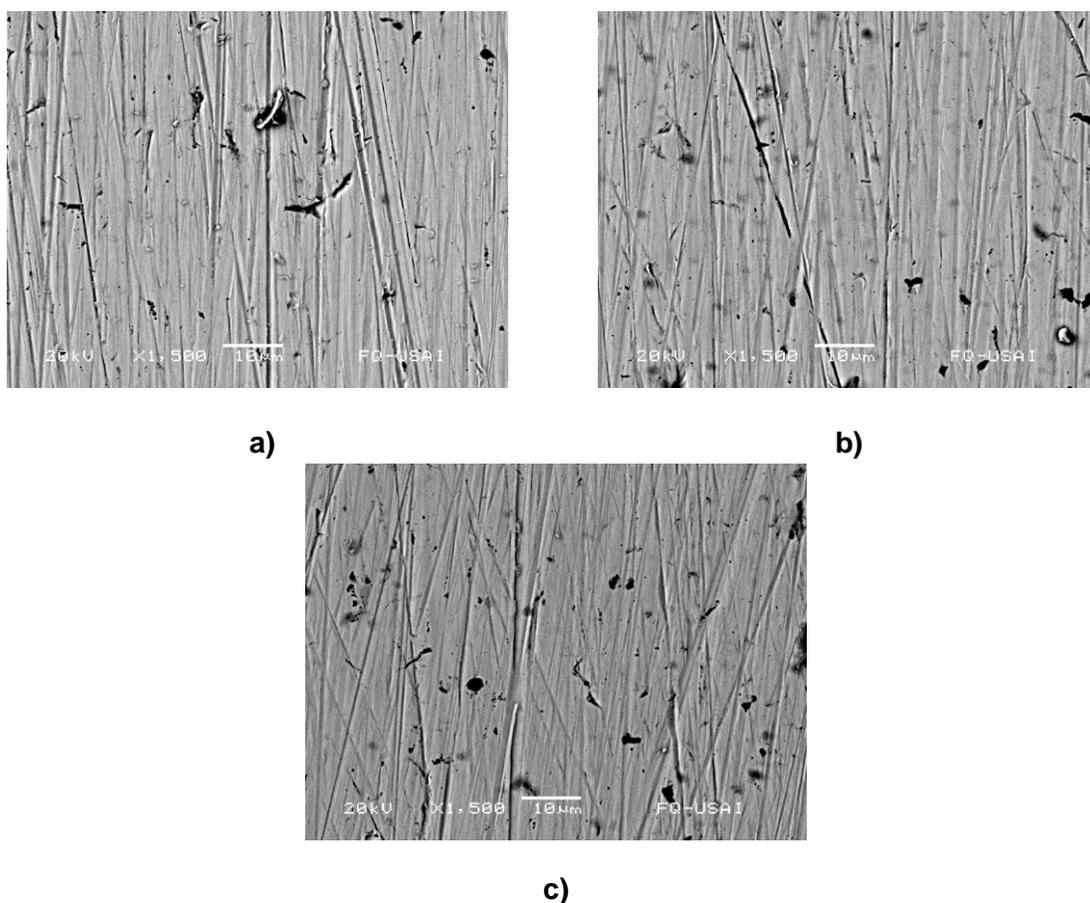


Figura 3.5 Micrografía de acero inoxidable AISI 316L a) Un horneado a 500°C, b) Dos horneados a 500°C y c) Tres horneados a 500°C

3.1.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Se realizaron curvas de polarización con respecto a un electrodo de referencia saturado de calomel (ESC), con el objetivo de conocer el cambio de densidad de corriente de las placas que sufren un tratamiento térmico. A partir de estos valores se podrán comparar

con placas recubiertas de TiO₂, que debido al proceso de cristalización, requieren de tratamiento térmico.

En la figura 3.6 se presentan las curvas de polarización representativas en forma de logaritmo de la densidad de corriente, contra el sobre-potencial aplicado, con respecto al potencial de corrosión de la placa en contacto con la solución isotónica de NaCl.

En la figura 3.6 se observa un aumento en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de casi un orden de magnitud en la parte anódica, en las placas que sufrieron algún tratamiento térmico, contra el acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento térmico, por lo que se espera una mayor velocidad de corrosión en aquellas que han sufrido 1, 2 ó 3 recocidos.

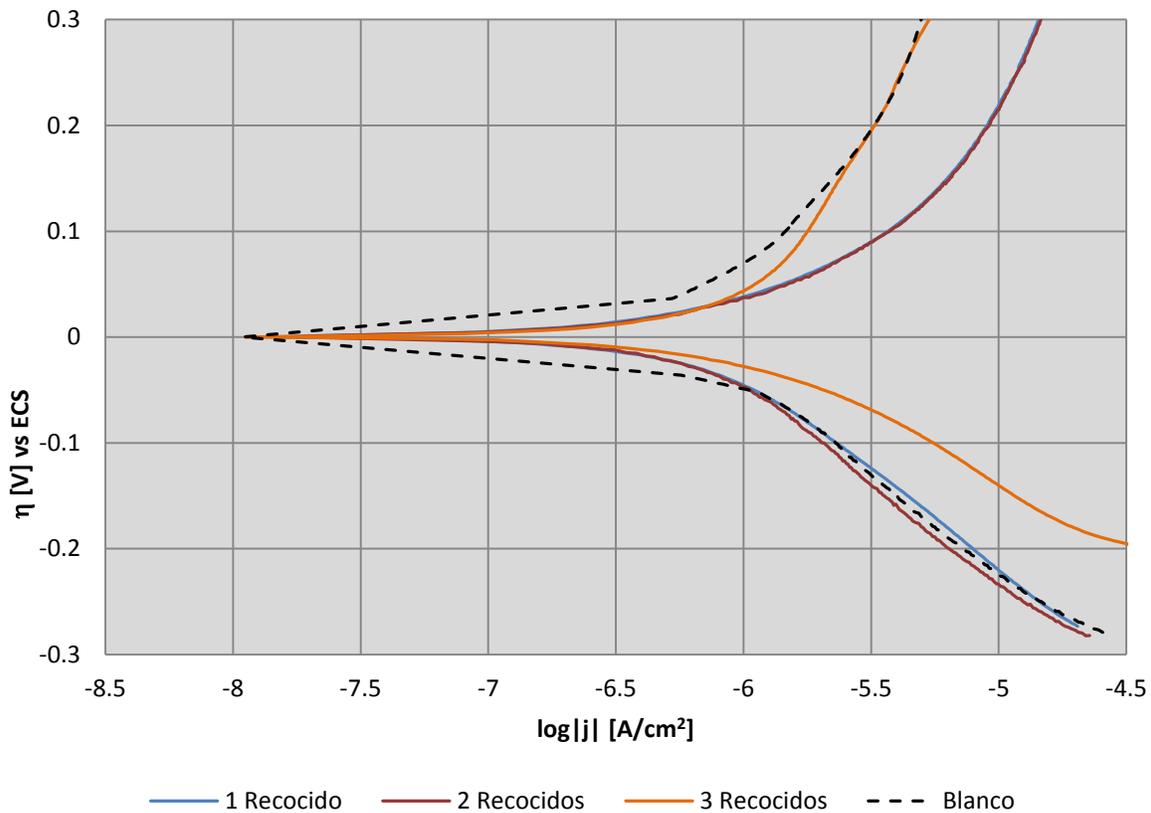


Figura 3.6 Curvas de polarización representativas para acero inoxidable 316L con 1, 2 y 3 recocidos vs placas sin tratamiento térmico en solución isotónica de NaCl.

En la rama catódica los cambios en la densidad de corriente son muy cercanos y no parece haber injerencia del tratamiento térmico. Entre las placas con 1 y 2 recocidos no se percibe una diferencia en la curva anódica, por lo que se podría pensar que en el primer recocido se ve modificada la estructura en la superficie del acero inoxidable AISI 316L, pero que al someter las placas a recocidos posteriores no existen efectos significativos en la estructura ni en la superficie, lo cual pudiera explicarse debido a que la temperatura máxima en estos recocidos posteriores es la misma. Sin embargo al someter las placas a un tercer recocido, existe una disminución en la densidad de corriente

anódica, lo cual sugiere un cambio en su superficie, reflejándose en valores más cercanos al acero sin tratamiento térmico.

La tabla 3.3 muestra los valores obtenidos de potencial de corrosión (E_{corr}) para cada tratamiento térmico; así como la información de pendientes anódica y catódica (b_a y b_c), densidad de corriente de corrosión anódica y catódica (i_{corra} e i_{corrC}) y velocidad de corrosión en milímetros por año obtenida mediante la aproximación de Tafel.

Tabla 3.3 Valores obtenidos a partir de curvas de polarización en solución isotónica de NaCl para acero inoxidable AISI 316L con distintos tratamientos térmicos.

Tratamiento térmico	E_{corr} [V]	Catódica			Anódica			Intersección	
		b_c [V/dec]	$\log i_{corrC} $ [A/cm ²]	V_{corrC} [mm/año]	b_a [V/dec]	$\log i_{corra} $ [A/cm ²]	V_{corra} [mm/año]	$\log i_{corra} $ [A/cm ²]	V_{corra} [mm/año]
1 Recocido	-0,232	-0,193	-6,138	8,45E-03	0,446	-5,499	3,68E-02	-5,692	2,36E-02
2 Recocidos	-0,229	-0,194	-6,356	5,12E-03	0,470	-5,462	4,00E-02	-5,724	2,19E-02
3 Recocidos	-0,405	-0,154	-5,898	1,46E-03	0,409	-5,989	1,19E-02	-5,964	1,26E-02
Sin (Blanco)	-0,238	-0,054	-6,899	1,47E-03	0,472	-5,916	1,99E-03	-6,017	1,12E-02

A partir de estos valores se puede observar la velocidad de corrosión mayor, donde para todos los casos es la correspondiente a la rama anódica, siendo este valor desde el punto de vista de protección, el que nos brindará un rango de seguridad más amplio. Sin embargo, los valores obtenidos a partir de la intersección de ambas ramas, dan un dato más aproximado al real, ya que es en esta intersección es donde se observará la contribución, tanto de la rama catódica como de la anódica.

Para todos los casos, se seleccionó el valor calculado a partir de la contribución de la rama anódica y catódica (intersección), donde se observa un aumento en la densidad de corriente con respecto al blanco, lo que implica que el tratamiento térmico podría estar acelerando la reacción de oxidación.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

A partir de estas pruebas, se es posible obtener un circuito eléctrico equivalente, que se comporte de manera similar al proceso electroquímico estudiado, en la interfase sustrato-electrolito. Se realizó esta prueba para los diferentes tratamientos térmicos y se obtuvieron los valores capacitivos-resistivos, además de un diagrama eléctrico equivalente.

La figura 3.7 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100 kHz a 100 mHz para los sustratos con tratamiento térmico, contra el sustrato sin tratamiento térmico. En este diagrama se observa una tendencia a formar un semicírculo bien definido por parte de las placas que han recibido un tratamiento térmico, a diferencia del blanco, que presenta un fenómeno cuasi difusivo con un alto ángulo de fase, característico de los sistemas capacitivos, lo cual indica que al someter el acero inoxidable AISI 316L al tratamiento térmico correspondiente, tendrá una disminución en el

efecto barrera, es decir, una disminución en la resistencia a la transferencia de carga en la doble capa electroquímica.

En la figura 3.7 b) se muestran únicamente altas frecuencias, correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar una tendencia a formar un pequeño semicírculo, en aquellas curvas correspondientes a los sustratos que han recibido tratamiento térmico, en comparación con el blanco, que presenta un ángulo de fase constante y mayor desde el comienzo del barrido de frecuencias. Así mismo, es posible distinguir una disminución en la resistencia al electrolito en la interfase, lo cual indicaría una menor protección por parte del sustrato cuando ha recibido un tratamiento térmico.

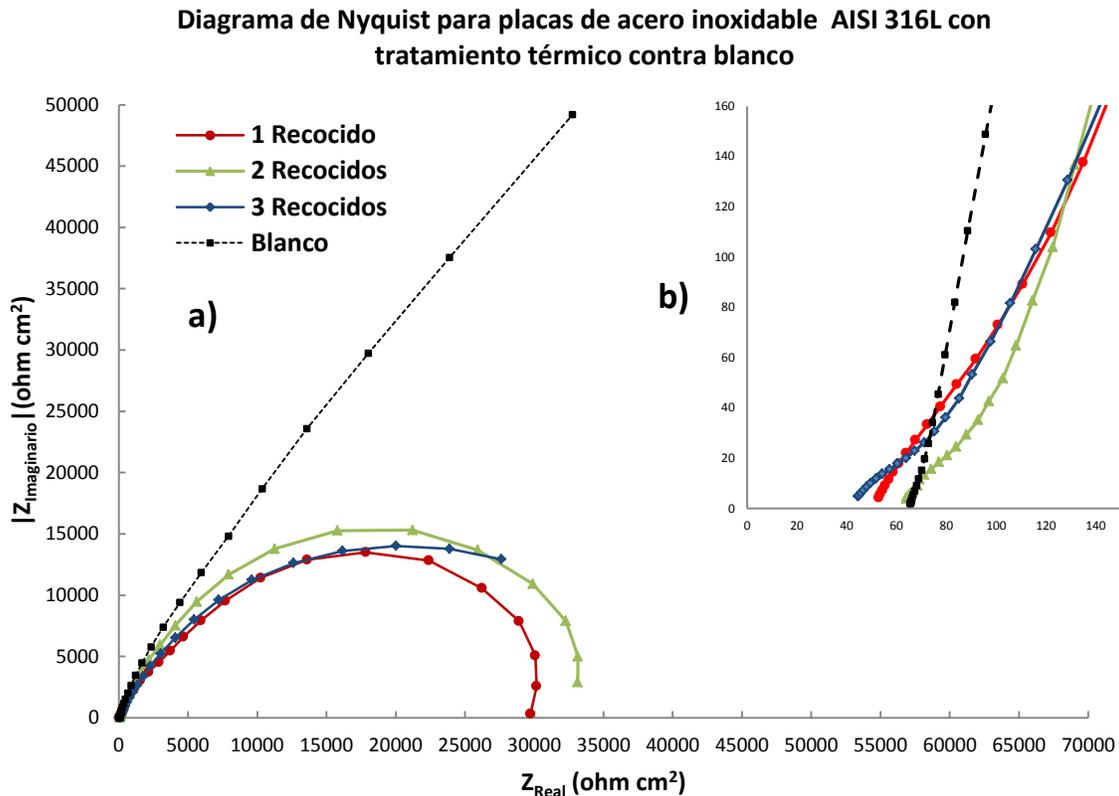


Figura 3.7 a) Diagrama de Nyquist para placas de acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs Blanco b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

En la figura 3.8 se presenta el diagrama de Bode, ángulo y módulo de la impedancia del comportamiento del acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento térmico y con tres distintos tratamientos térmicos, donde se observa un mismo comportamiento; una sola constante de tiempo en altas frecuencias, que está asociada a la capa pasiva y una segunda, relacionada a una doble capa electroquímica en frecuencias menores. Sin embargo, el sustrato que ha sufrido tratamiento térmico, presenta un cambio en el ángulo de fase en altas frecuencias, en comparación con el sustrato sin tratamiento, es decir, que un tratamiento térmico de recocido, generará un cambio en la pendiente y una menor protección frente al electrolito, lo cual puede ser provocado por defectos en la capa pasiva, generados en el proceso de recocido.

El diagrama de Bode presenta un cambio importante en el ángulo de fase a bajas frecuencias, en comparación con el sustrato sin tratamiento térmico, lo que sugiere una disminución en el comportamiento capacitivo correspondiente a una doble capa electroquímica, lo que concuerda con lo observado en el diagrama de Nyquist.

Diagrama de Bode para placas de acero inoxidable 316L con tratamiento térmico

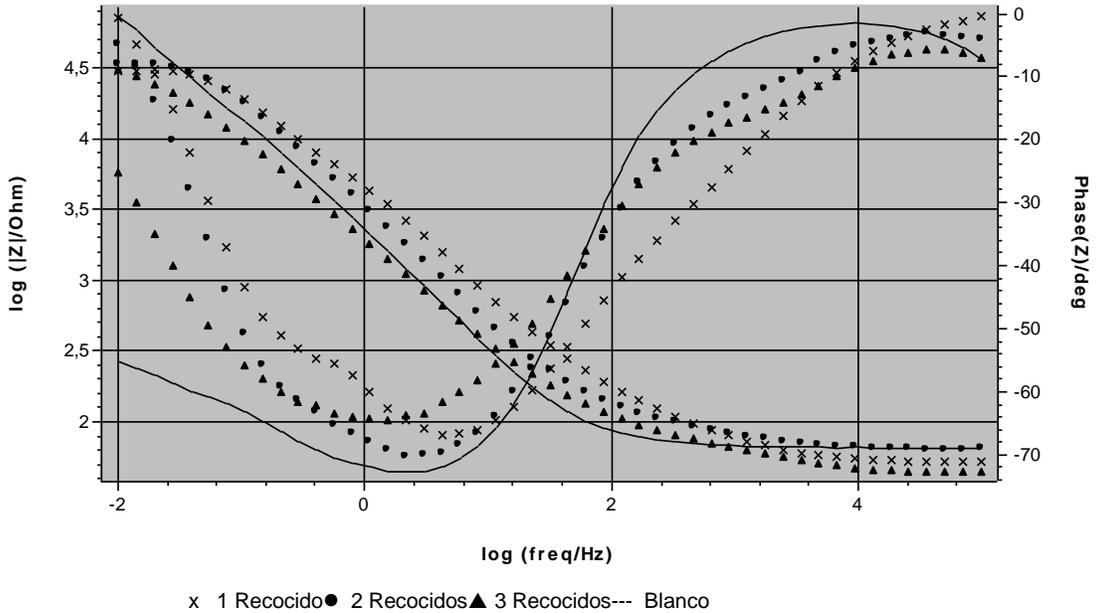


Figura 3.8 Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs Blanco.

En la figura 3.9 se muestra el circuito equivalente para el acero inoxidable 316L sin tratamiento térmico, que ayuda a simular la interfase sustrato-electrólito. Se observa una primer resistencia correspondiente al electrólito (R_1), una constante de tiempo relacionada con la resistencia a la transferencia de carga (R_2), así como una impedancia de Warburg relacionada al control por difusión, esta última correspondiente a la parte lineal de la figura 3.7 a).

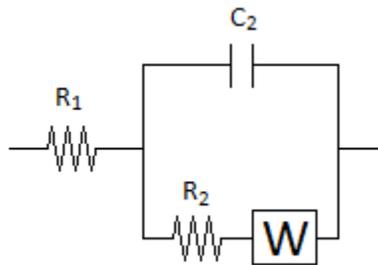


Figura 3.9 Circuito eléctrico equivalente correspondiente a la interfase acero inoxidable AISI 316L - electrólito.

Las placas que han recibido un tratamiento térmico presentan el mismo circuito equivalente entre ellas (Figura 3.10), donde se observa una resistencia correspondiente al electrolito, una primer constante de tiempo, constituida por una capacitancia relacionada

con la capa pasiva, y la resistencia de poro, además se observa una segunda constante de tiempo, relacionada con la parte anódica y catódica de la doble capa electroquímica, complementada con sus resistencias a la transferencia de carga.

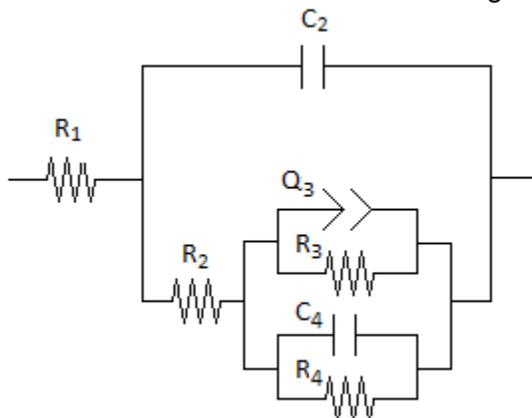


Figura 3.10 Circuito eléctrico equivalente para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico.

La simulación de los circuitos equivalentes de la figura 3.9 y la figura 3.10 se encuentran contenidos en el Anexo A.

3.2. TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO DEL SOL-GEL

En esta parte del trabajo, se estudió el tiempo de envejecimiento del sol-gel requerido, antes de hacer una inmersión durante 10 min para el depósito de películas de TiO_2 sobre placas de acero inoxidable 316L, mediante la técnica de inmersión controlada (Dip-Coating). El sol-gel fue depositado sobre placas de acero inoxidable 316L para luego recibir un tratamiento térmico de recocido con el fin de cambiar de fase del TiO_2 hacia anatasa.

Los resultados parciales electroquímicos (potencial contra tiempo, resistencia de polarización, curvas de polarización y EIE), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopio de fuerza atómica (AFM) y difracción por rayos X (XRD) se discuten a continuación:

3.2.1 DIFRACCIÓN POR RAYOS X

Se detectaron los rayos X difractados a partir de polvos de sol-gel, con el fin de conocer los cambios en la estructura cristalina, debidos a un tratamiento térmico.

En la figura 3.11 se muestran los picos para el sol-gel con tres tratamientos térmicos de recocido, se observa para todos los casos, coincidencias con los picos característicos de la fase anatasa, perteneciente a los cristales de TiO_2 . En el primer recocido, se observan picos con mayor coincidencia, en comparación de los demás tratamientos térmicos, por lo que se podría pensar que el tener dos o más recocidos desfavorecerá la formación de la fase anatasa.

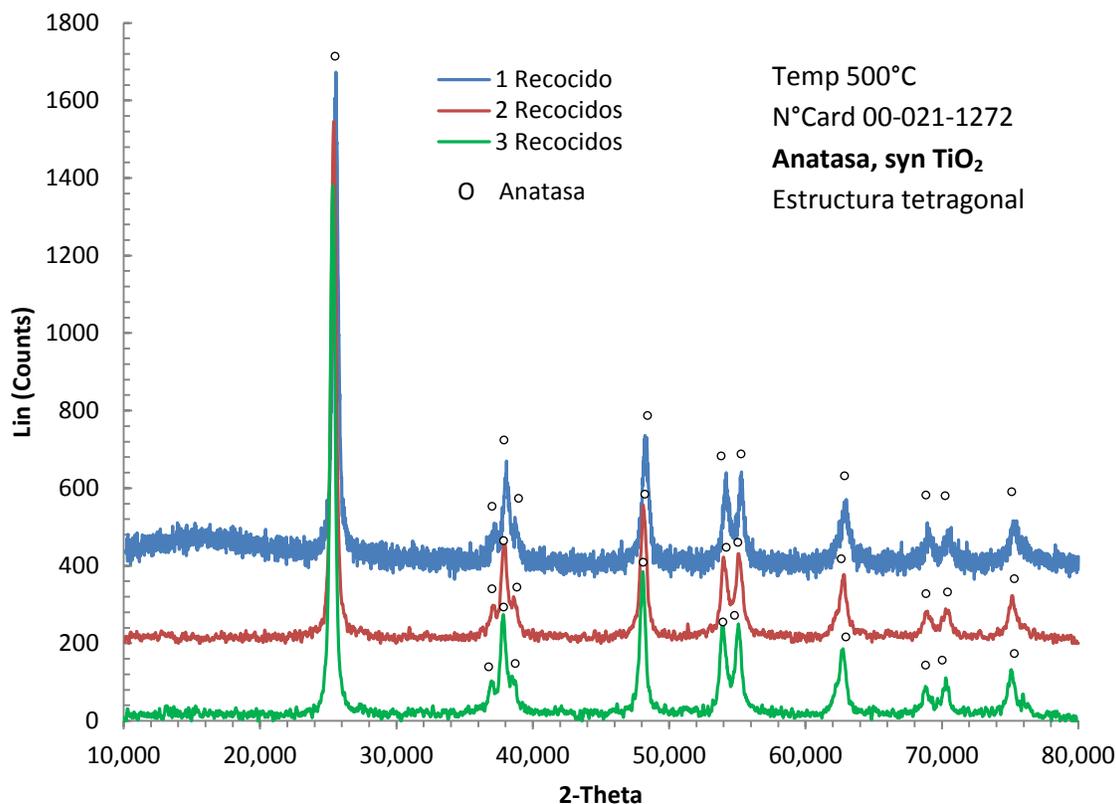


Figura 3.11 Difracción de rayos X para polvos de TiO_2 con 3 tratamientos térmicos.

En la figura 3.12 a) se muestran los picos representativos para el sol-gel con agregaciones de cerio (IV), con tres tratamientos térmicos de recocido. Se observa en todos los casos, coincidencias con los picos correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 , sin embargo, es visible un pico ajeno a la fase anatasa, correspondiente a la fase rutilo.

Se muestra un acercamiento a este pico en la figura 3.12 b), donde se pueden distinguir las diferencias entre los diferentes tratamientos. Se observa en un primer recocido, la ausencia del pico correspondiente a la fase rutilo, a diferencia del segundo y tercer recocido donde se observa el pico correspondiente a esta fase. Sin embargo, no es posible observar otros picos característicos de la fase rutilo, a pesar que este tipo de cristales difracta rayos en otros ángulos, esto sugiere que la fase anatasa sigue siendo predominante.

Con esto se puede concluir que la agregación de cerio (IV), está promoviendo la formación de cristales de TiO_2 en fase rutilo, a diferencia de un sol-gel sin cerio, y aunque estos cristales no son predominantes, impiden la formación de una fase anatasa en todos los cristales.

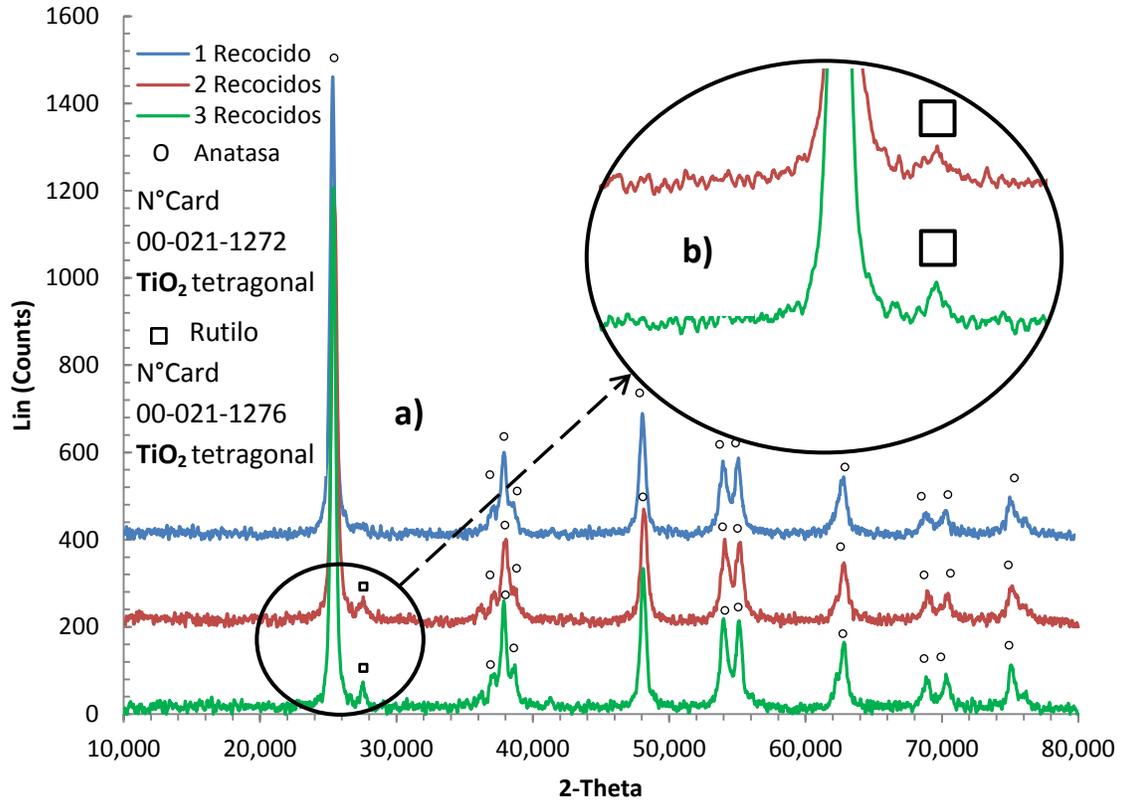
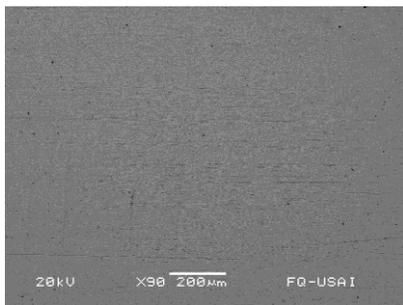


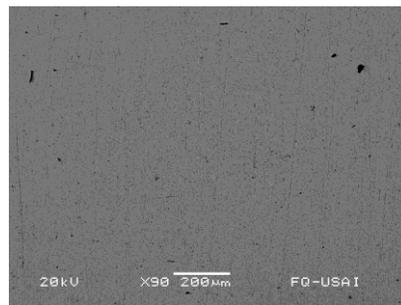
Figura 3.12 a) Difracción de rayos X para polvos de TiO₂+ Ce con 3 tratamientos térmicos
 b) Acercamiento a pico característico de rutilo.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se obtuvieron micrografías a 90 aumentos, mediante la técnica de MEB, para las placas con películas depositadas a partir de sol-gel, con diferentes tiempos de envejecimiento, con el objetivo de conocer el efecto físico de dichas películas.



a)



b)

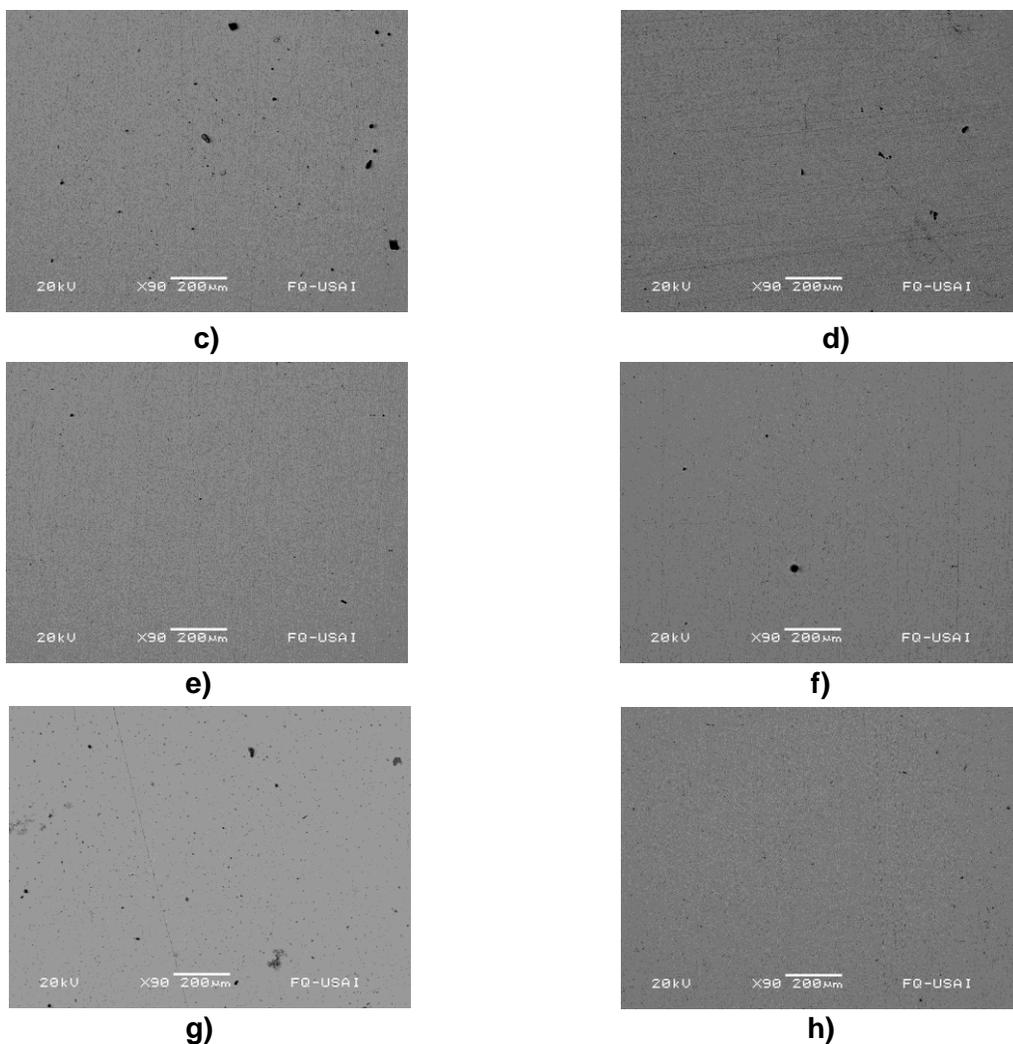


Figura 3.13 Micrografía de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO₂ depositadas luego de envejecer el sol-gel: a) 6h, b) 15h, c) 18h, d) 20h, e) 44h, f) 66h, g) 126h y h) 149h.

La figura 3.13 muestra una distribución uniforme de las películas depositadas en los diferentes tiempos de envejecimiento del sol-gel, debido al desbaste mecánico realizado sobre las muestras, el cual crea un perfil de anclaje homogéneo.

3.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Se obtuvieron imágenes mediante la técnica de MFA para conocer la topografía, la rugosidad y el acomodo estructural de la película de TiO₂, depositada sobre el acero inoxidable AISI 316L, luego de envejecer el sol-gel durante 20 horas. En la figura 3.14 se observa una red porosa de partículas de TiO₂, con tamaños de partícula entre los 10 y 30 nm. Estas partículas se encuentran distribuidas de manera heterogénea sobre la superficie del metal, formando así una red nanoestructurada, que brindará una protección adicional al sustrato.

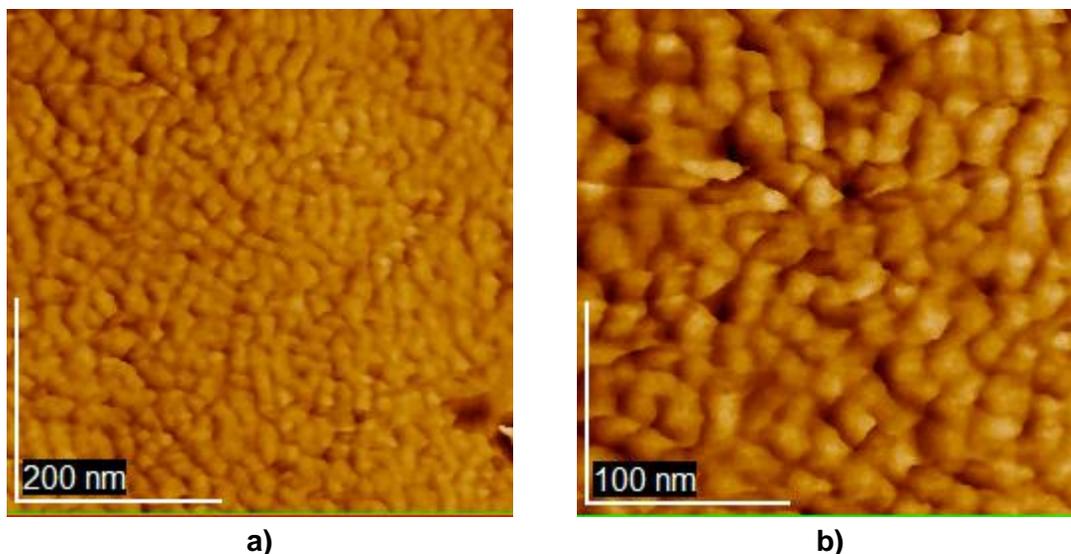


Figura 3.14 Imágenes MFA de película de TiO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L en dimensiones: a) 500x500 nm y b) 250x250 nm.

La película depositada presenta una superficie con distintas alturas, tal como se observa en la figura 3.15. Se realizó un análisis de la rugosidad de dicha película mediante el software “WinSPM System”, donde se obtuvo la diferencia entre el punto más bajo y el más elevado, la cual fue de 51.4 nm. Esta rugosidad podría funcionar como perfil de anclaje para futuros tratamientos superficiales.

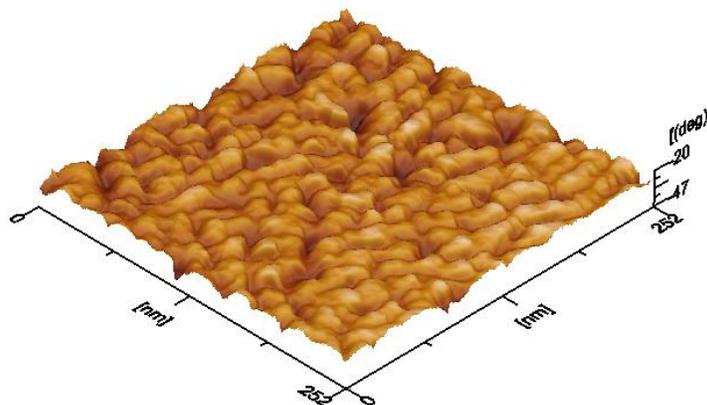


Figura 3.15 Imagen MFA para películas de TiO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L.

3.2.4 POTENCIAL CONTRA TIEMPO

Se realizaron lecturas de potencial vs ESC durante 80 minutos en solución isotónica de NaCl, para las películas depositadas a partir de un sol-gel, con diferentes tiempos de envejecimiento (6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas) y fueron comparadas contra una placa con el mismo tratamiento térmico sin ninguna película depositada, esto con el objetivo de conocer los efectos superficiales en las muestras, debidos al envejecimiento del sol-gel.

En la figura 3.16 se muestra la tendencia de potencial representativo de las películas depositadas contra el blanco con un recocido reportado en la figura (línea punteada) en función del tiempo, con intervalos de lectura de 16 min durante 80 minutos.

Se observa un marcado cambio de potencial en los primeros 16 min para la mayoría de las muestras, lo que sugiere una mayor interacción con el electrolito debida a diferencias superficiales en la misma placa. Sin embargo conforme el tiempo transcurre estas diferencias en el potencial se hacen menores hasta un tiempo de 4800 s donde el potencial se estabiliza en todos los casos. Se observa además una tendencia hacia potenciales de estabilización más positivos conforme aumenta el tiempo de envejecimiento del sol-gel; alejándose así del potencial de estabilización representativo del blanco con un recocido.

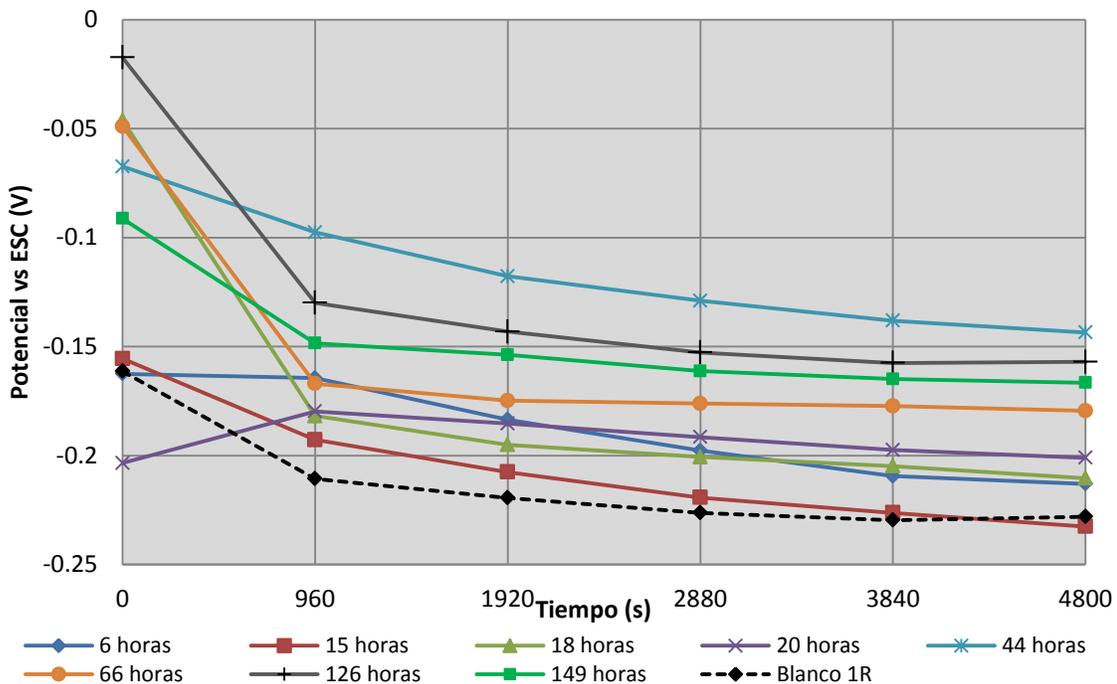


Gráfico 3.16 Curvas representativas de potencial vs tiempo para películas depositadas a partir de un sol con diferentes tiempo de envejecimiento (6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h).

La tabla 3.4 muestra los valores de potencial representativos obtenidos a partir de la figura 3.16, donde se observa una diferencia significativa en los potenciales correspondientes al tiempo 0. Sin embargo, mientras transcurre el tiempo estas diferencias se vuelven menores aunque igualmente significativas. Para los tiempos de envejecimiento de 6, 15, 18 y 20 h se presenta un valor menor de -0.2 V de potencial a los 4800 s, estando más cercanos a los valores del blanco con un recocido; mientras que para los tiempos de 44, 66, 126 y 149 h se reportan valores superiores a los -0.2 V de potencial a los 4800 s, siendo el mayor el correspondiente a las 44 h (-0.1434 V). Estos últimos valores se encuentran más cercanos al blanco sin tratamiento térmico reportado en la tabla 3.2 con un potencial de -0.1385 V.

Tabla 3.4 Valores obtenidos a partir de curvas de E (V) vs t para películas de TiO₂ depositadas a partir de un sol-gel con diferentes tiempos de envejecimiento.

Tiempo de envejecido (h)	Tiempo de medición de potencial (s)					
	0	960	1920	2880	3840	4800
6	-0,162	-0,164	-0,183	-0,197	-0,209	-0,213
15	-0,155	-0,192	-0,207	-0,219	-0,226	-0,232
18	-0,046	-0,181	-0,195	-0,200	-0,204	-0,210
20	-0,203	-0,179	-0,185	-0,191	-0,197	-0,201
44	-0,067	-0,097	-0,117	-0,128	-0,138	-0,143
66	-0,048	-0,167	-0,174	-0,176	-0,177	-0,179
126	-0,017	-0,129	-0,143	-0,152	-0,157	-0,157
149	-0,091	-0,148	-0,153	-0,161	-0,164	-0,166
Blanco 1R	-0,161	-0,210	-0,219	-0,226	-0,229	-0,228

3.2.5 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Las pruebas de resistencia a la polarización (Rp) fueron realizadas utilizando solución isotónica como electrolito, en placas de acero inoxidable 316L luego de ser recubiertas con una película de TiO₂ mediante la técnica de inmersión controlada a partir de Sol-gel a distintos tiempos de envejecimiento del sol-gel para determinar el tiempo óptimo de gelación previo a la inmersión.

En la tabla 3.5 se muestran los valores representativos, correspondientes a resistencia a la polarización (Rp), potencial de corrosión (E_{corr}), corriente de corrosión (I_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) para diferentes tiempos de envejecido del solgel, donde se observan los valores más altos de resistencia a la polarización a las 20 horas envejecimiento. Sin embargo existe un cambio importante en los valores de Rp entre las 6 y 18 horas, que pudiera atribuirse a las reacciones en proceso dentro del sol-gel.

Tabla 3.5 Valores representativos obtenidos a partir de la técnica Rp para placas de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO₂ depositadas a diferentes tiempos de envejecido.

Tiempo envejecido [hr]	Rp [Ohm*cm ²]	E _{corr} [V vs ECS]	I _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
149	130457	-0,1824	1,71E-07	1,99E-03
126	80837	-0,1992	3,17E-07	3,68E-03
66	142274	-0,1858	1,47E-07	1,70E-03
44	154747	-0,2068	1,34E-07	1,55E-03
20	385994	-0,1802	9,35E-08	1,09E-03
18	85532	-0,2389	2,42E-07	2,81E-03
15	99717	-0,2950	2,02E-07	2,35E-03
6	161222	-0,2210	1,77E-07	2,05E-03

Se observan también cambios importantes en los valores de potencial de corrosión, sin embargo la mayoría de las placas están cercanas a un potencial de -0.2 V, lo cual concuerda con los valores de potencial del acero inoxidable AISI 316L con un solo recocido que pudiera ser relacionado con la penetración del electrolito a través de la película, debido a poros y otros defectos presentados en la película. Así mismo se percibe una disminución en la densidad de corriente de corrosión de un orden de magnitud para las 20 horas en comparación con cualquier otro tiempo de envejecimiento, lo cual sugiere que la mejor protección se tendrá a este tiempo.

La figura 3.17 muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión obtenida a partir de los resultados de R_p para las placas con películas de TiO_2 a ocho diferentes tiempos de envejecido del sol-gel (6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h), donde se observa la velocidad de corrosión menor a las 20 horas de haber sido preparado el sol. Sin embargo antes de transcurrido el tiempo de envejecimiento de 20 horas, existe un cambio marcado en las velocidades de corrosión lo cual concuerda con lo descrito por Donley *et al* ^[26], donde se reporta que en las primeras 24 horas ocurren cambios dramáticos en la solución solgel y después de este tiempo la reacción de condensación se vuelve más lenta.

Se observan valores en la velocidad de corrosión entre 1×10^{-3} y 4×10^{-3} mm/año correspondientes a películas protectoras, por lo que los efectos del recubrimiento de TiO_2 sobre el sustrato se ven reflejados en los valores obtenidos mediante la resistencia a la polarización. A partir de los resultados de R_p se puede determinar que trabajar con un sol-gel más allá de las primeras 24 horas de envejecimiento se reflejará en un incremento en la velocidad de corrosión, así mismo se esperará tener las mejores propiedades anticorrosivas a las 20 horas de haber sido formado el sol-gel.

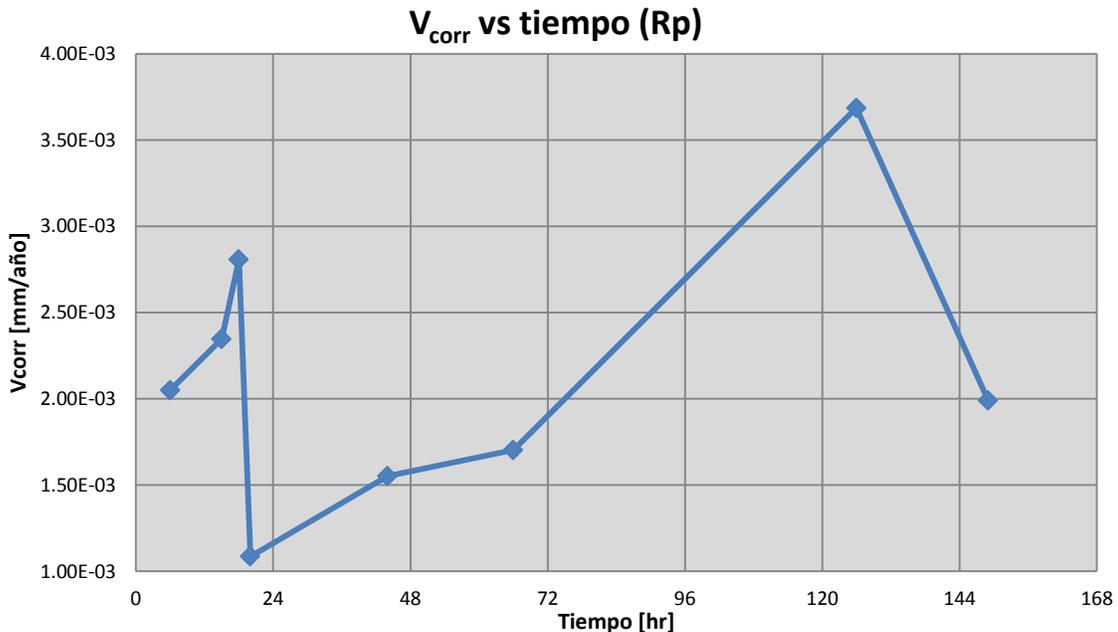


Figura 3.17 Comportamiento de la velocidad de corrosión, a partir de R_p , en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel a: 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas.

3.2.6 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización (CP), fueron realizadas utilizando solución isotónica como electrolito, en placas de acero inoxidable 316L luego de ser recubiertas, con una película de TiO₂ mediante la técnica de inmersión controlada, a partir de sol-gel a distintos tiempos de envejecimiento del sol-gel para determinar un tiempo óptimo de envejecimiento donde se tenga una menor velocidad de corrosión.

En la tabla 3.6 se muestran los valores de potencial de corrosión, así como los valores obtenidos tanto en la rama catódica como en la anódica, de las pendientes, corriente de corrosión y velocidad de corrosión, para los distintos tiempos de envejecido del sol-gel a partir de curvas de polarización con su intersección respectiva. Se selecciona el valor con la mayor velocidad de corrosión con el fin de tener un estimado de la resistencia mínima que tendrá el material ante la solución isotónica. Los gráficos correspondientes a la tabla 3.6, se encuentran contenidos en el anexo B de esta tesis.

En la tabla 3.6 se observa un potencial de corrosión cercano a los -0.2 V a partir de las 20 h de envejecido del sol-gel, a diferencia de las primeras horas donde se tienen potenciales más catódicos llegando hasta los -0.3V para un tiempo de 15 h de envejecido. La rama catódica presenta las menores velocidades de corrosión, mientras que los mayores se presentan en la rama anódica, sin embargo como ya se ha discutido anteriormente, los valores obtenidos a partir de la intersección serán los datos a reportar ya que muestran valores más realistas de la resistencia anticorrosiva en solución isotónica.

La figura 3.18 muestra las velocidades de corrosión obtenidas a partir de las curvas de polarización anódicas y catódicas para las placas con películas de TiO₂ a ocho diferentes tiempos de envejecimiento (6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas), donde se observa una menor velocidad de corrosión a las 6 y 20 horas de haber sido preparado el sol-gel, así como un cambio marcado entre las 18 y 20 horas de envejecido, lo cual concuerda con los resultados obtenido en Rp.

Tabla 3.6 Valores obtenidos a partir de curvas de polarización en acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO₂ depositadas a diferentes tiempos de envejecido.

Horas de envejecido	E _{corr} [V]	Catódica			Anódica			Intersección	
		bc [V/dec]	log i _{corr,c} [A/cm ²]	V _{corr,c} [mm/año]	ba [V/dec]	log i _{corr,a} [A/cm ²]	V _{corr,a} [mm/año]	log i _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
149	-0,210	-0,060	-6,970	1,24E-03	0,398	-6,409	4,53E-03	-6,483	3,82E-03
126	-0,226	-0,070	-6,804	1,82E-03	0,429	-6,047	1,04E-02	-6,154	8,15E-03
66	-0,244	-0,055	-6,692	2,36E-03	0,479	-6,194	7,43E-03	-6,245	6,61E-03
44	-0,201	-0,092	-6,987	1,20E-03	0,231	-6,764	2,00E-03	-6,828	1,73E-03
20	-0,242	-0,108	-7,157	8,08E-04	0,296	-7,313	5,65E-04	-7,271	6,22E-04
18	-0,260	-0,065	-6,861	1,60E-03	0,195	-6,483	3,82E-03	-6,577	3,08E-03
15	-0,305	-0,064	-7,071	9,85E-04	0,178	-6,620	2,78E-03	-6,740	2,11E-03
6	-0,284	-0,104	-7,034	1,07E-03	0,187	-7,143	8,35E-04	-7,104	9,14E-04

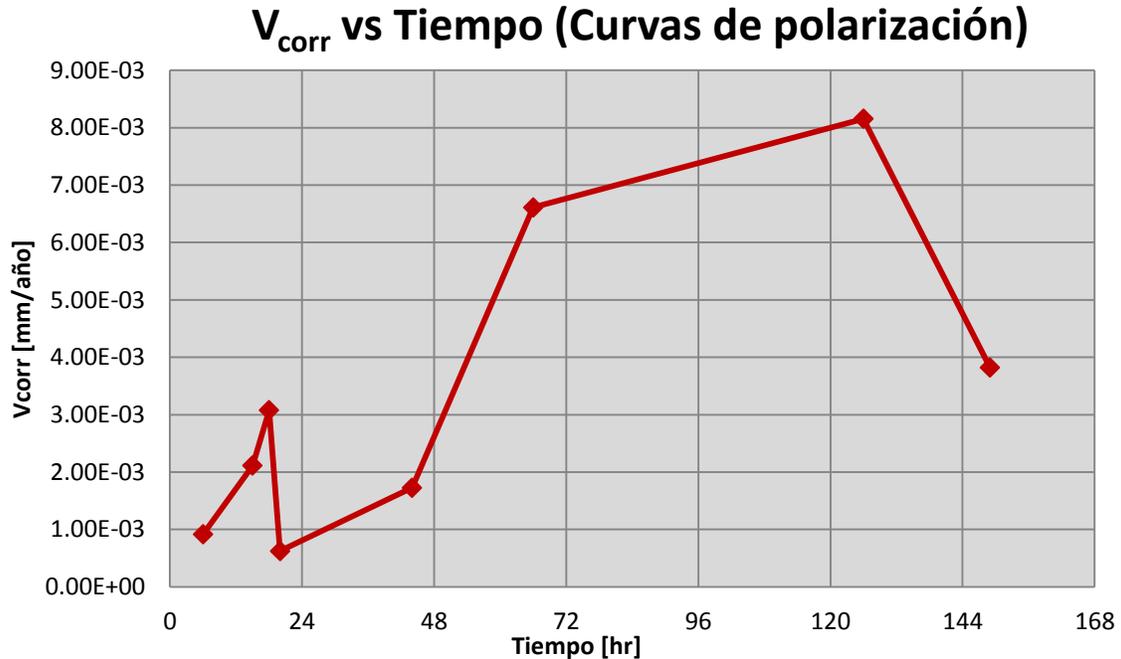


Figura 3.18 Comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo de gelación del sol-gel en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas.

Las velocidades de corrosión más altas se obtienen a las 126 horas de envejecido del sol-gel, teniendo un decremento en la velocidad de corrosión hacia las 149 horas. Sin embargo, este último valor es más elevado que cualquier velocidad de corrosión obtenida previo a las 48 horas de envejecimiento del sol-gel, por lo que se descartan estos tiempos al no promover propiedades anticorrosivas en la película. Con estos resultados se observa un punto crítico en las primeras horas, obteniendo los valores de velocidad de corrosión menores a las 6 y 20 horas.

En la figura 3.19 se muestran las tendencias en la velocidad de corrosión obtenidas a partir de dos técnicas electroquímicas: Resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización. Se observa una primer tendencia dentro de las primeras horas de preparado el sol-gel, donde la película sufre cambios significativos hasta llegar a un primer máximo a las 18 horas de envejecimiento, seguido de una disminución a un punto mínimo en la velocidad de corrosión a las 20 horas. Conforme pasa el tiempo más allá de estas primeras 20 horas, las propiedades anticorrosivas de las películas se ven desfavorecidas reflejándose en un incremento en las velocidades de corrosión, que aunque no muestran valores cercanos, presentan una tendencia similar que permite conocer el comportamiento resistivo de las películas depositadas.

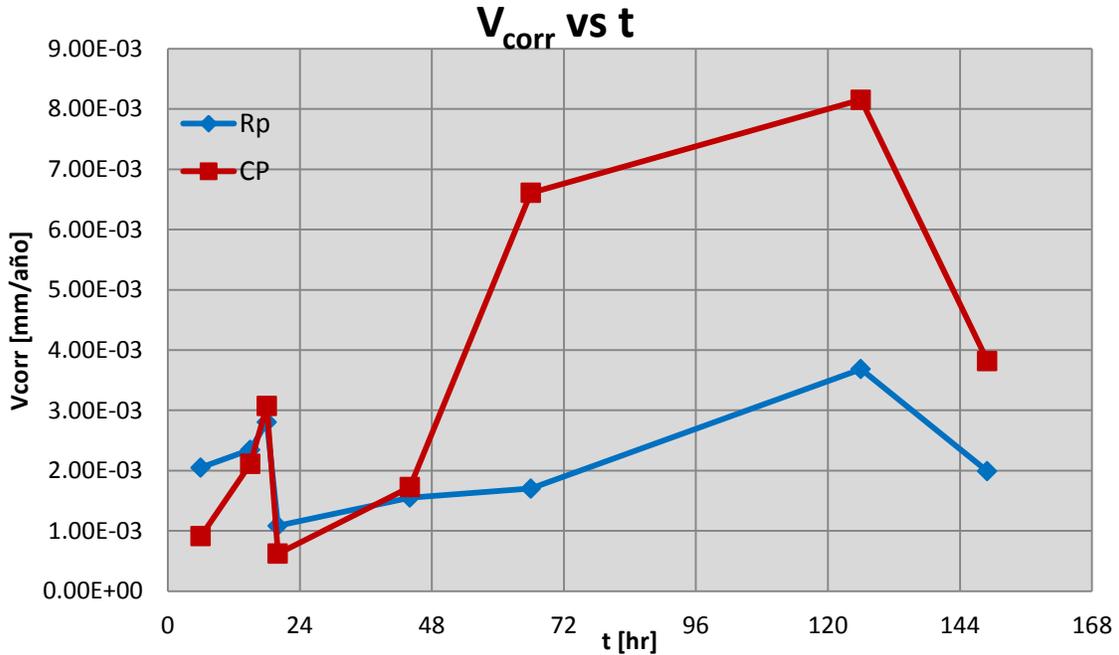


Figura 3.19 Comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas mediante Rp y CP.

Sobre la base de lo anterior, se decidió tomar un tiempo de envejecimiento del sol-gel de 20 horas para futuros ensayos con películas de TiO₂ sobre acero inoxidable AISI 316L. Este tiempo en ambas pruebas electroquímicas (Rp y CP) demostró ser el que tendrá una menor velocidad de corrosión.

3.2.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las pruebas de impedancia electroquímica fueron realizadas utilizando solución isotónica como electrolito, en placas de acero inoxidable 316L luego de ser recubiertas con una película de TiO₂ mediante la técnica de inmersión controlada a partir de Sol-gel a distintos tiempos de envejecimiento del sol-gel para determinar el comportamiento capacitivo de las películas depositadas.

En la figura 3.20 se observa el cambio en el efecto capacitivo en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel correspondiente a la primer semicircunferencia, de donde se deduce que concuerda a la capacitancia de la película depositada debido a que los valores se encuentran en el orden de 1×10^{-8} F, siendo el único valor fuera de este orden el correspondiente a las 18 horas debido a que se encuentra en el rango de las primeras 24 horas donde se producen cambios dramáticos en el sol-gel.

Se observó un comportamiento similar al de la capacitancia de la película (C_{film}) en comparación con el obtenido en la figura 3.18, donde el cambio en el efecto capacitivo de la doble capa (C_{dl}) dentro de las primeras 24 horas cambia drásticamente, sin embargo

los valores se encuentran dentro del orden de 1×10^{-3} F, lo cual fue reportado a partir de la segunda semicircunferencia correspondiente a valores de la doble capa electroquímica.

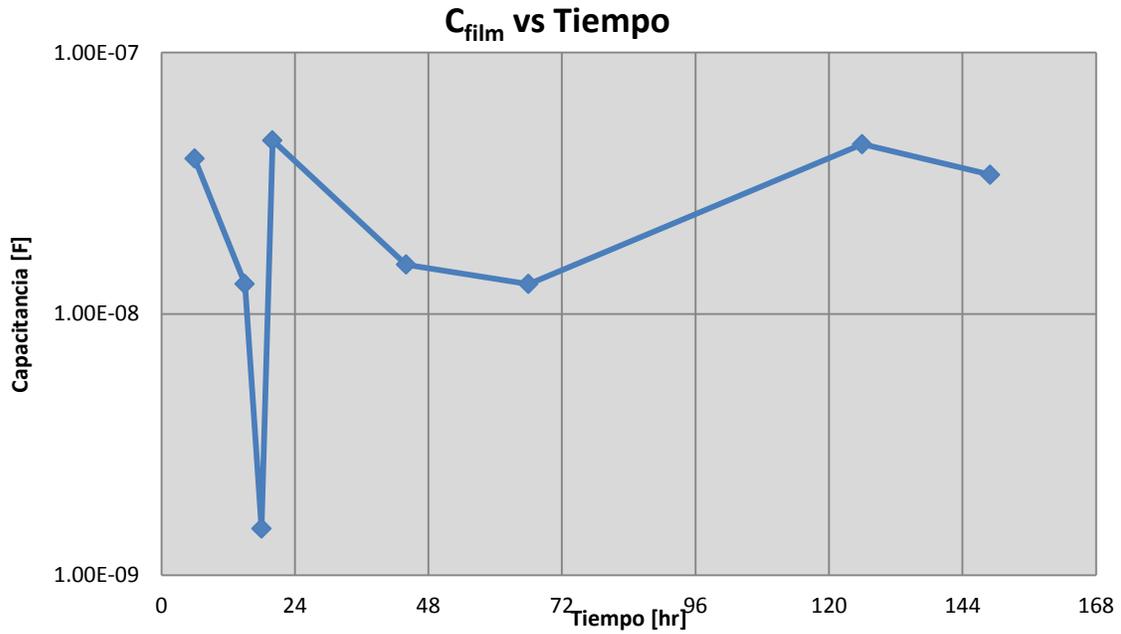


Figura 3.20 Comportamiento de la capacitancia de la película en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel evaluado en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h.

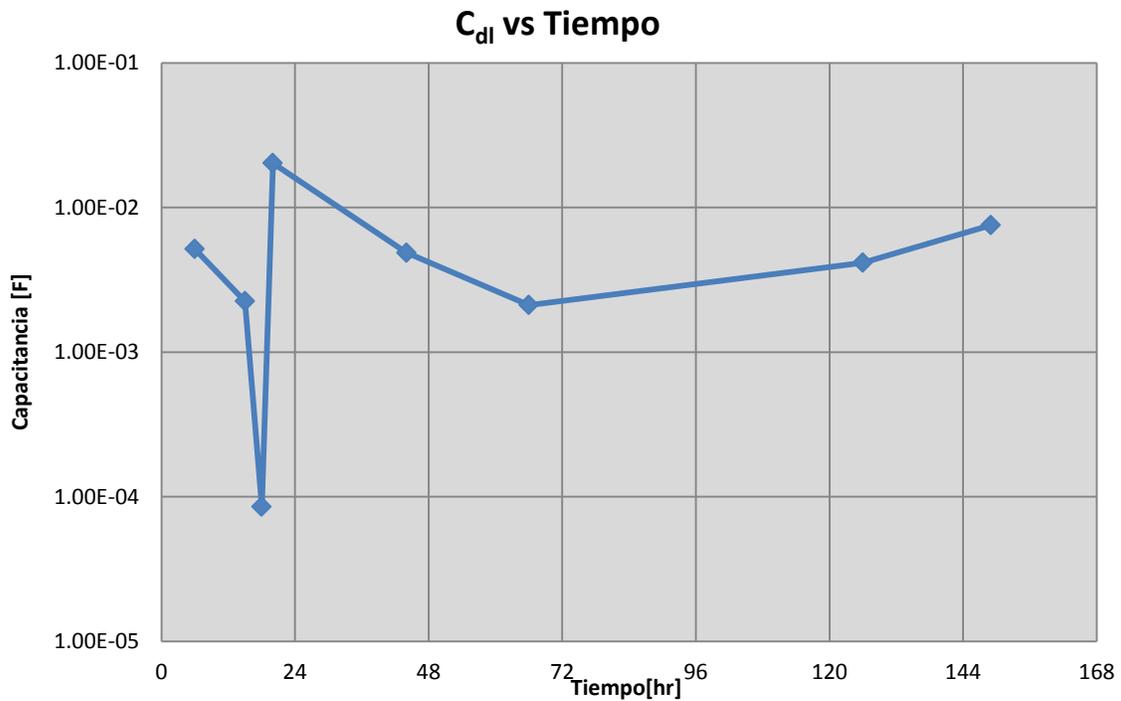


Figura 3.21 Comportamiento de la capacitancia de la doble capa en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h.

A partir de los gráficos de impedancia es posible generar un circuito eléctrico equivalente, que se comporte de manera similar al proceso electroquímico estudiado, en la interfase sustrato-electrolito. En la figura 3.22 se presenta el circuito equivalente correspondiente al acero inoxidable AISI 316L con una película de TiO_2 .

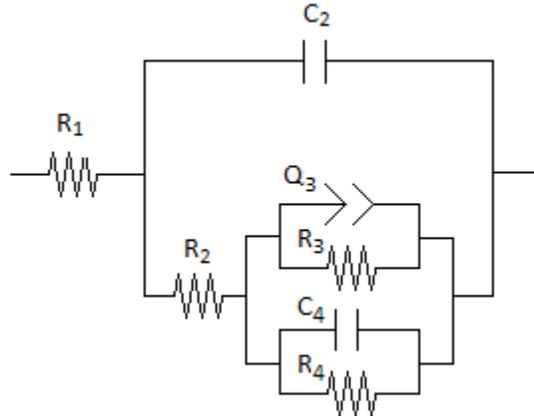


Figura 3.22 Circuito eléctrico equivalente para películas de TiO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L.

Las placas con un depósito de TiO_2 presentan un mismo circuito equivalente (Figura 3.22), donde se observa una resistencia correspondiente al electrolito, una primer constante de tiempo, constituida por una capacitancia relacionada con la película de TiO_2 , y la resistencia de poro, además se observa una segunda constante de tiempo, relacionada con la parte anódica y catódica de la doble capa electroquímica, complementada con sus resistencias a la transferencia de carga.

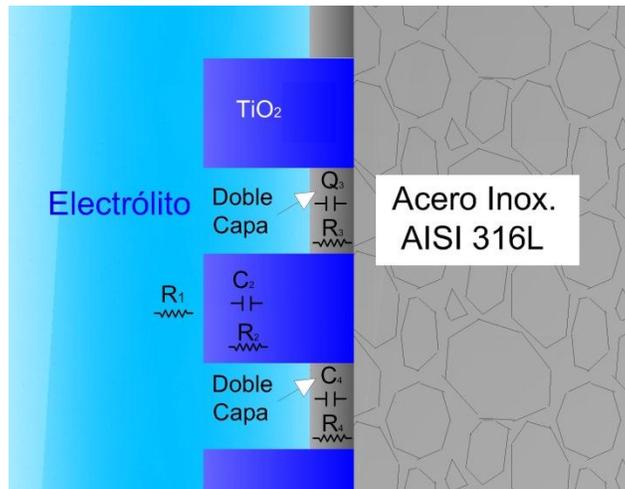


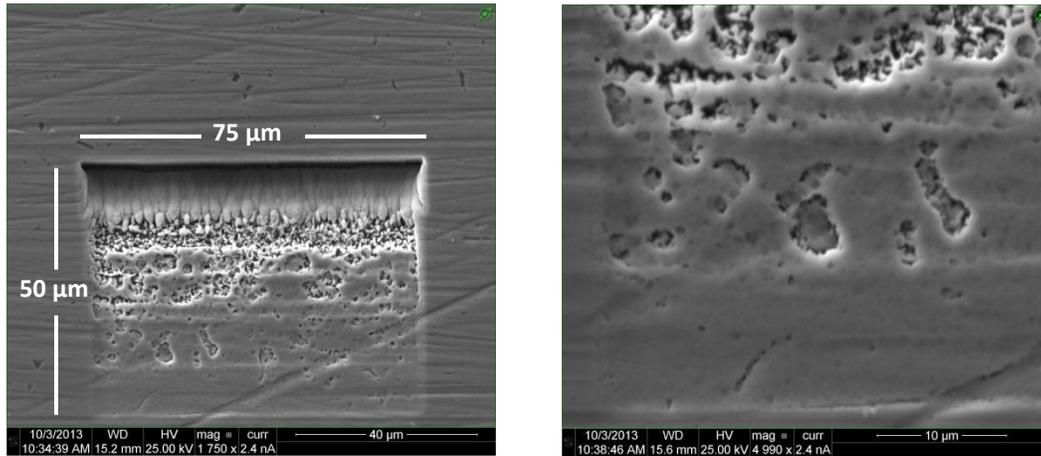
Figura 3.23 Esquema de circuito eléctrico equivalente para películas de TiO_2 sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la figura 3.23 se muestran las dos constantes de tiempo y su acomodo en la intercara metal-electrolito. Este circuito se representa en paralelo ya que, a diferencia de los circuitos en serie, indica que los poros en la película depositada proveen áreas donde el electrolito tiene contacto directo con la superficie del metal. La simulación del circuito equivalente de la figura 3.22 y la figura 3.23 se encuentra contenida en el Anexo A.

3.2.8 ANÁLISIS DE SECCIÓN TRANSVERSAL

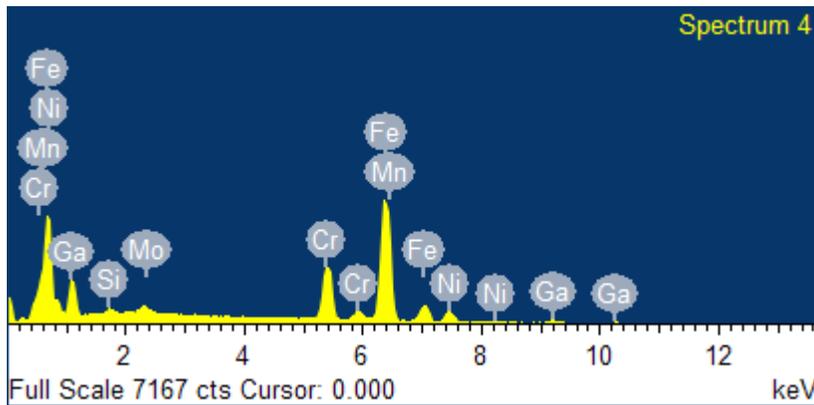
Mediante el uso de la técnica del MEB “Cross section”, se analizó la muestra con el tiempo de envejecimiento que mostró una mayor resistencia a la corrosión (20 h), para conocer el espesor de la película depositada.

En la figura 3.24 a) se observa un cambio en la porosidad del acero conforme se aumenta la profundidad de los escalones hechos por los iones de Galio. En el análisis de composición química de la figura 3.24 c), la concentración de elementos en los escalones es prácticamente la misma con respecto a la superficie.



a)

b)



c)

Elem	%Peso	%Atóm
Si	0.55	1.12
Cr	15.43	16.88
Mn	0.77	0.80
Fe	60.78	61.94
Ni	9.07	8.79
Ga	11.31	9.23
Mo	2.09	1.24
Total	100.00	

Figura 3.24 Acero inoxidable AISI 316L con iones de Galio a) Micrografía a 1 750x, b) Micrografía a 4 990x c) Análisis de EDS en primer escalón.

Mediante este análisis EDS superior, no fue posible determinar el espesor de la película depositada de TiO₂, dado que esta es menor a la profundidad del primer escalón, por lo

que es necesario hacer un análisis EDS cambiando el ángulo de dispersión de los rayos X, hacia la pared de la cavidad realizada, como se muestra en la figura 3.25 en color azul.

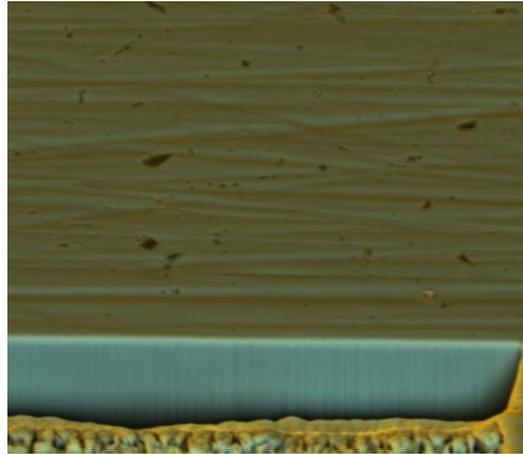


Figura 3.25 Acero inoxidable AISI 316L con película de TiO₂ visto con ángulo de inclinación con respecto a la superficie.

En la figura 3.25 se observa la cavidad con su respectiva pared realizada mediante el bombardeo de iones de Galio hacia la muestra, donde no es perceptible un cambio en la tipografía o coloración en dicha pared, por lo que pudiera pensarse en un recubrimiento que se encuentra en una capa muy delgada y no visible mediante esta micrografía.

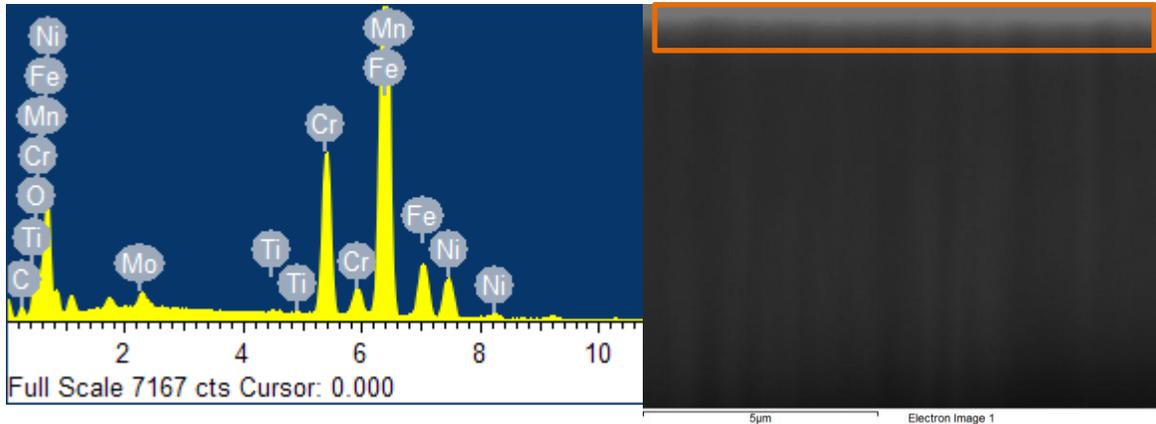


Figura 3.26 Análisis EDS en sección transversal para acero inoxidable AISI 316L con película de TiO₂ con profundidad de 0.8 μm.

Se realizó un análisis de composición química en el área transversal de la cavidad realizada, donde pudiera observarse la cantidad de titanio contenida en cada sección. A partir de la figura 3.26, se determinó el espesor de la película estudiada, dando un promedio de 800 μm. Sin embargo, se observa una disminución del contenido de titanio conforme se aumenta la profundidad del área transversal estudiada, ya que en un análisis químico a 0.2 μm de profundidad, la cantidad de elementos encontrados corresponde al de un acero inoxidable, por lo que pudiera pensarse en una difusión del TiO₂ en el acero, hasta 1.3 μm de profundidad, como muestra la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Análisis químico en sección transversal a diferentes profundidades.

Profundidad	%w O	%w Ti	%w Cr	%w Mn	%w Fe	%w Ni	%w Mo
0.0-0.2 μm	2.47	0.25	16.37	0.97	64.82	9.44	2.11
0.2-0.8 μm	1.40	0.20	17.31	0.89	69.28	10.25	2.14
0.8-1.3 μm	1.48	0.12	16.74	0.95	68.11	9.82	2.21
1.3-2.0 μm	0.77	0.03	17.01	0.92	69.54	9.67	2.07

3.3 SOLGEL CON CERIO

Una vez determinado el tiempo de envejecimiento de 20 horas donde la resistencia a la corrosión del sustrato se ve favorecida, se realizaron pruebas sobre placas de acero inoxidable con recubrimiento de TiO_2 agregando sales de cerio (IV) como inhibidor a 10 ppm en el sol-gel. Estos recubrimientos se depositaron a tres distintas velocidades de inmersión para poder determinar la velocidad que mejorará las propiedades de la película depositada.

CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA POR MEB

Se obtuvieron micrografías a 1 500 aumentos, mediante la técnica de MEB, para las placas con películas de TiO_2 con Cerio (IV), depositadas a tres distintas velocidades de inmersión (0.4 cm/min, 0.8 cm/min y 1.2 cm/min), con el objetivo de determinar la influencia de la variación de velocidad sobre dichas películas.

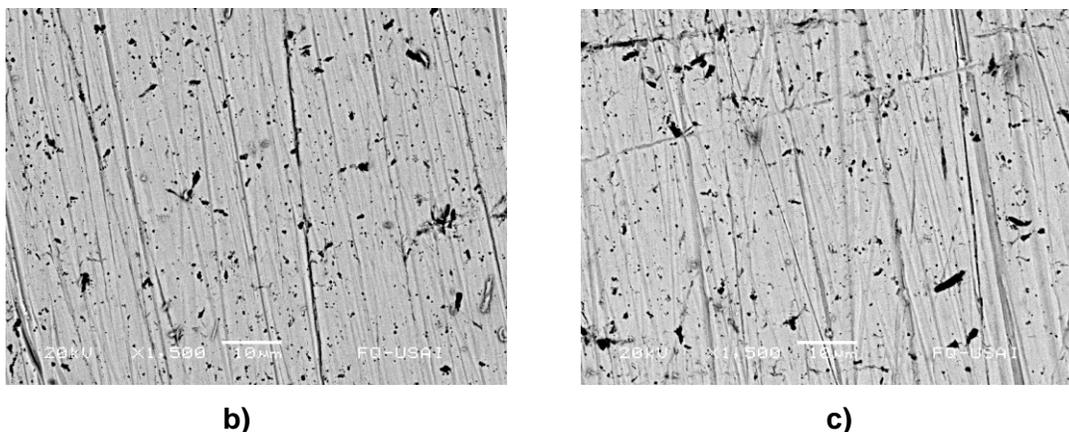


Figura 3.27 Micrografía de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO_2 + Ce depositadas a tres velocidades de inmersión/extracción: a) 0.4 cm/min, b) 0.8 cm/min y c) 1.2 cm/min.

La figura 3.27, muestra una distribución homogénea del depósito de TiO_2 + Ce para las diferentes velocidades de inmersión, se puede observar una mayor rugosidad de área superficial de depósito. En la superficie recubierta por TiO_2 + Ce, se puede observar el efecto de la preparación superficial del sustrato previo al depósito, permitiendo que la distribución del TiO_2 + Ce sobre la superficie fuese uniforme. El efecto de la variación de la velocidad de inmersión/extracción, se refleja en un aumento de partes oscuras en la superficie, para la velocidad de 1.2 cm/min. De acuerdo a un microanálisis puntual de la

composición química en estas pequeñas partes oscuras (tabla 3.8), se confirmó la presencia de titanio a mayor concentración.

Tabla 3.8 Composición química en superficie contra parte oscurecida a 1.2 cm/min.

Parte oscura	O (% elem)	Ti (% elem)	Fe (% elem)	Cr (% elem)	Ni (% elem)	Mo (% elem)	S (% elem)
No	5.06	0.7	65.88	16.77	10.02	0.93	0.62
Sí	6.37	1.12	65.38	16.05	9.44	0.97	0.65

En la figura 3.28 se muestra el análisis puntual de EDS, donde se identificaron los elementos presentes en la superficie de la muestra, se aprecia una mayor presencia de Fe y Cr, así como O₂ y Ti en menor cantidad, proveniente de la película depositada, el Cerio no aparece debido a su poca concentración en el sistema.

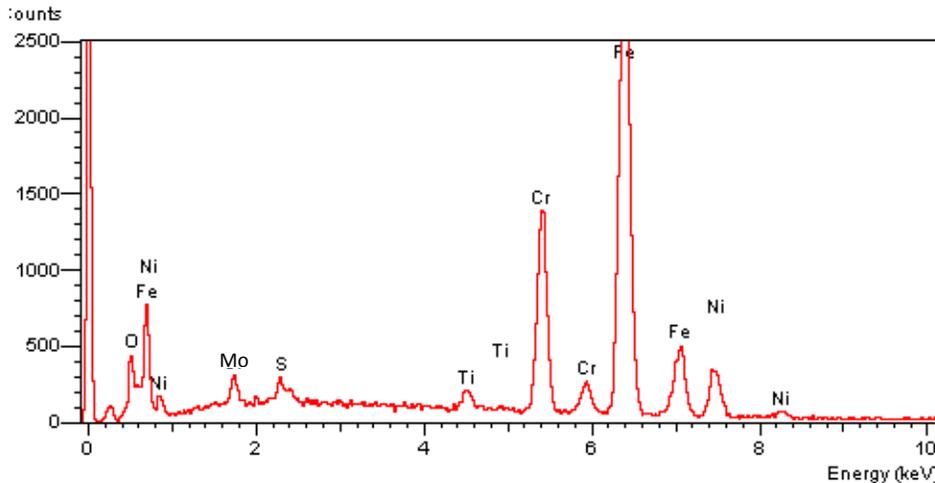


Figura 3.28 Análisis de EDS obtenidos para la película de TiO₂ + Ce con velocidad de inmersión/extracción de 1.2 cm/min.

3.3.1 POTENCIAL CONTRA TIEMPO

Se realizaron lecturas de potencial vs ESC durante 80 minutos en solución isotónica de NaCl para las películas de TiO₂ con sales de cerio (IV), depositadas a diferentes velocidades de inmersión (0.4, 0.8 y 1.2 cm/min) y fueron comparadas contra una placa con el mismo tratamiento térmico sin ninguna película depositada, esto con el objetivo de conocer los efectos superficiales en las muestras debidos al envejecimiento del sol-gel.

En la figura 3.29 se muestra la tendencia de potencial representativo de las películas depositadas contra el blanco con un recocido reportado en la figura 3.4 (línea punteada) en función del tiempo, con intervalos de lectura de 16 min (960 s) 80 minutos (4800 s).

Se observa una tendencia similar para todas las películas con un marcado cambio de potencial en los primeros 16 min, lo que sugiere una mayor interacción con el electrolito debida a diferencias superficiales en la misma placa. Sin embargo, conforme el tiempo transcurre estas diferencias en el potencial se hacen menores, hasta un tiempo de 4800 s

donde el potencial se estabiliza en todos los casos cerca de -1.5 V. Se observa además una diferencia importante en el potencial de estabilización en comparación al blanco con un recocido.

Tabla 3.9 Valores obtenidos a partir de curvas de E (V vs ECS) vs t para películas de TiO_2+Ce depositadas a diferentes velocidades de inmersión sobre placas de acero inoxidable 316L.

Vel inmersión (cm/min)	Tiempo (s)					
	0	960	1920	2880	3840	4800
0,4	-0,005	-0,098	-0,108	-0,125	-0,143	-0,151
0,8	-0,032	-0,115	-0,133	-0,141	-0,149	-0,158
1,2	-0,032	-0,111	-0,121	-0,130	-0,142	-0,149
Blanco 1R	-0,161	-0,210	-0,219	-0,226	-0,229	-0,228

En la tabla anterior se muestran los valores de potencial representativos obtenidos a partir de la figura 3.29, donde se observan valores de potencial cercanos en las películas de TiO_2+Ce a los 4800 s. Con una diferencia importante con respecto al blanco con un recocido, sin embargo cercanos al blanco sin recocido (-0.1385 V) reportado en la tabla 3.2.

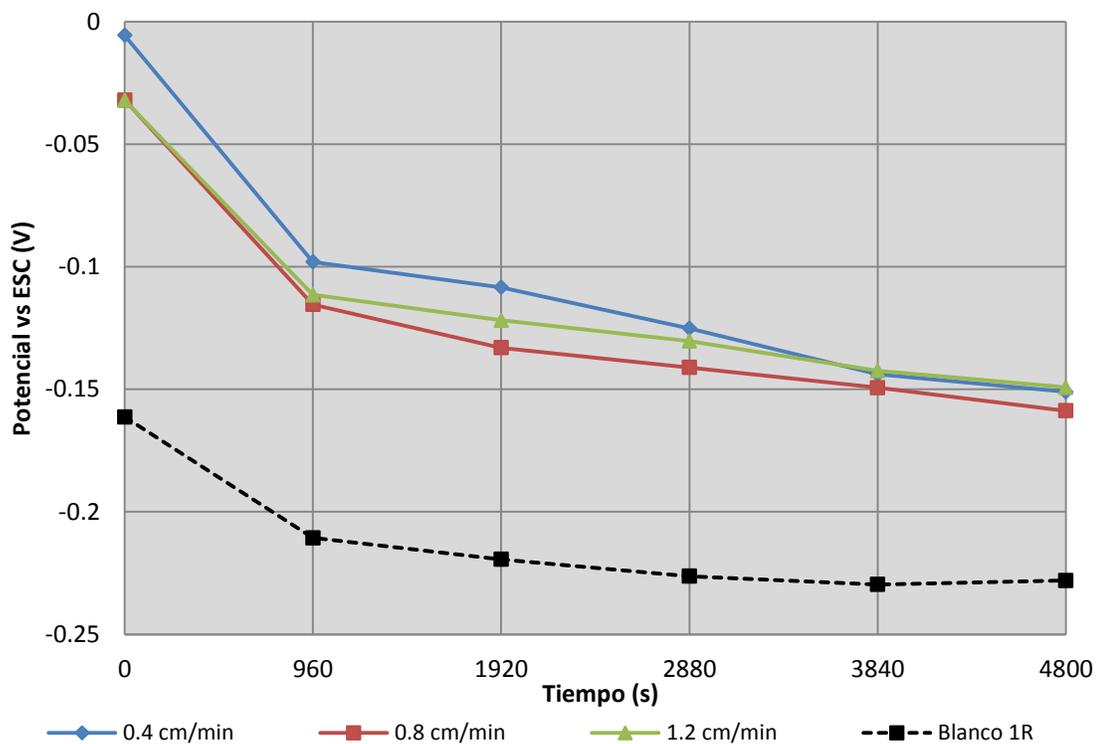


Figura 3.29 Curvas representativas de potencial vs tiempo para películas de TiO_2+Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L.

3.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

A continuación se presentan las curvas de polarización representativas de solgel a tres distintas velocidades de inmersión (0.4, 0.8 y 1.2 cm/min) contra el sustrato, con el objetivo de determinar aquella que promueva el crecimiento de una película protectora con las mejores propiedades anticorrosivas. Se presentan las curvas anódicas representativas en forma de logaritmo de la densidad de corriente contra el sobrepotencial aplicado con respecto al potencial de corrosión de la placa en contacto con una solución isotónica.

En la figura 3.30 se puede apreciar el efecto que generará un cambio en la velocidad de inmersión en la respuesta de la densidad de corriente (control activacional) contra el sustrato con un tratamiento térmico de recocido. Este tratamiento de recocido en el sustrato es importante, ya que solo así puede observarse un cambio a nivel cinético sobre la superficie causado por la película de TiO₂ depositada y no debido a un tratamiento térmico.

Se observa claramente un desplazamiento en la rama anódica hacia densidades de corriente menores con una pendiente similar entre las diferentes curvas anódicas en comparación con el blanco, esto indica un efecto protector por parte de las películas depositadas, sin embargo es probable que estas películas presenten porosidad o defectos en su estructura al no cubrir en su totalidad al área expuesta.

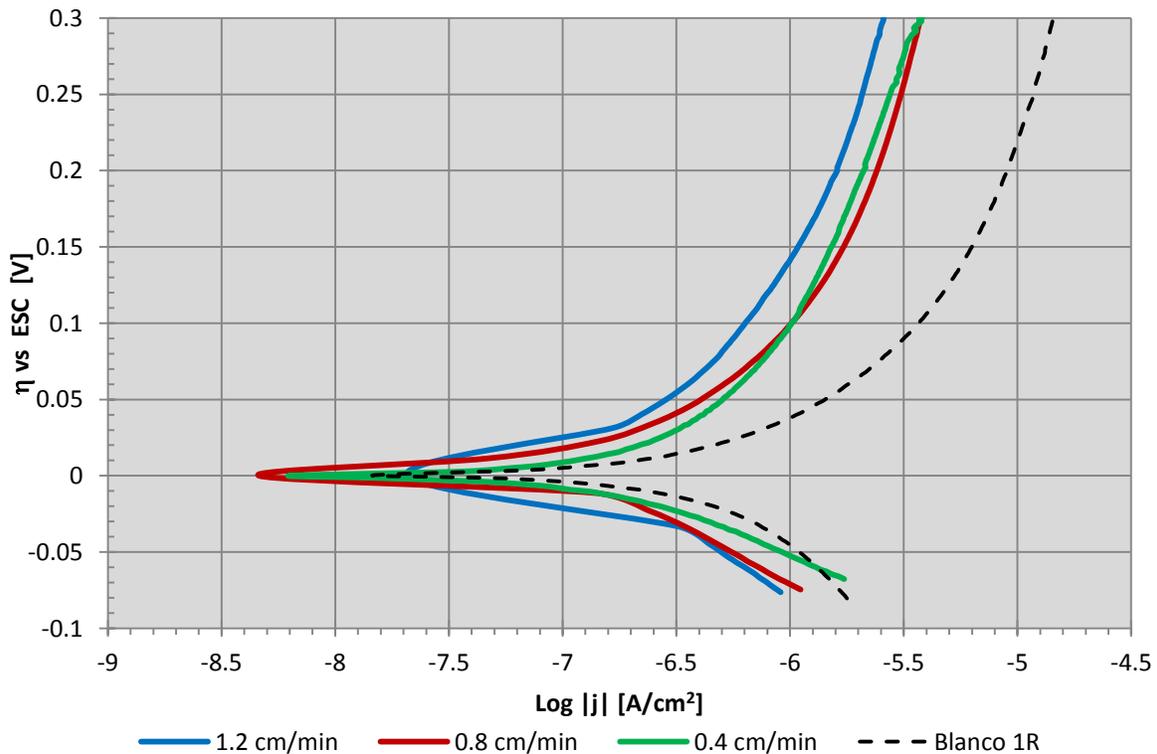


Figura 3.30 Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO₂+Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la tabla 3.10 se reportan los valores representativos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel en las ramas anódica y catódica para cada velocidad de inmersión, además de los valores de potencial de corrosión representativos para cada probeta, esto con el objetivo de poder realizar un análisis de los datos y conocer aquel recubrimiento que este promoviendo el crecimiento de una película de TiO_2 mas compacta y con menores defectos.

A partir de los datos presentados en la tabla 3.10 se pueden analizar las modificaciones que sufre la superficie metálica con recubrimiento de TiO_2+Ce debidos a cambios en la velocidad de inmersión del sustrato en el sol. Se observa un decremento en la velocidad de corrosión en la rama anódica de hasta un orden de magnitud por parte de las placas recubiertas en comparación con el acero inoxidable 316L con un recocido, al disminuir de 0.0368 mm/año a 0.00769 mm/año para la velocidad de inmersión de 1.2 cm/min. Así mismo en la rama catódica se reporta un decremento en la velocidad de corrosión entre el blanco con un recocido y la placa recubierta con una velocidad de inmersión de 1.2 cm/min con valores de 0.00845 y 0.00226 mm/año respectivamente.

Los valores obtenidos a partir de las aproximaciones lineales de Tafel para las curvas de polarización catódicas muestran densidades de corriente menores de aquellas reportadas a partir de la rama anódica, lo que lleva a centrar la atención en los datos anódicos, ya que serán los que presenten las mayores velocidades de corrosión; otorgando por ende un margen de seguridad mayor para futuras aplicaciones.

Tabla 3.10 Valores obtenidos a partir de curvas de polarización para películas de TiO_2+Ce depositadas a tres velocidades de inmersión en acero inoxidable AISI 316L.

cm/min	E_{corr} [V]	Catódica			Anódica			Intersección	
		bc [V/dec]	$\log i_{\text{corr,c}} $ [A/cm ²]	$V_{\text{corr,c}}$ [mm/año]	ba [V/dec]	$\log i_{\text{corr,a}} $ [A/cm ²]	$V_{\text{corr,a}}$ [mm/año]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
1,2	-0,233	-0,117	-6,711	2,26E-03	0,522	-6,196	7,69E-03	-6,279	6,11E-03
0,8	-0,223	-0,083	-6,868	1,57E-03	0,522	-5,995	1,17E-02	-6,114	8,92E-03
0,4	-0,175	-0,065	-6,812	1,79E-03	0,407	-6,172	7,81E-03	-6,260	6,38E-03
Blanco	-0,232	-0,193	-6,138	8,45E-03	0,446	-5,499	3,68E-02	-5,692	2,36E-02

Si se comparan los valores obtenidos a partir de las aproximaciones lineales de Tafel para las intersecciones reportadas para las tres placas recubiertas con diferentes velocidades de inmersión, la velocidad de corrosión mayor corresponde al recubrimiento depositado a 0.8 cm/min en la rama anódica, mientras que el valor menor se obtiene a 1.2 cm/min, con valores de pendientes muy parecidos entre sí.

La figura 3.31 muestra la aplicación de las aproximaciones de Tafel sobre las curvas de polarización anódicas, las cuales consisten en identificar zonas lineales entre los 120 mV vs E_{corr} y los 300 mV vs E_{corr} , donde se aplica una aproximación lineal que es extrapolada hasta el cruce con el eje de las abscisas que representa el $\log|i_{\text{corr,a}}|$ [A/cm²] de donde se obtiene el valor correspondiente a la densidad de corriente para la rama anódica y a partir del cual es posible calcular la velocidad de corrosión correspondiente.

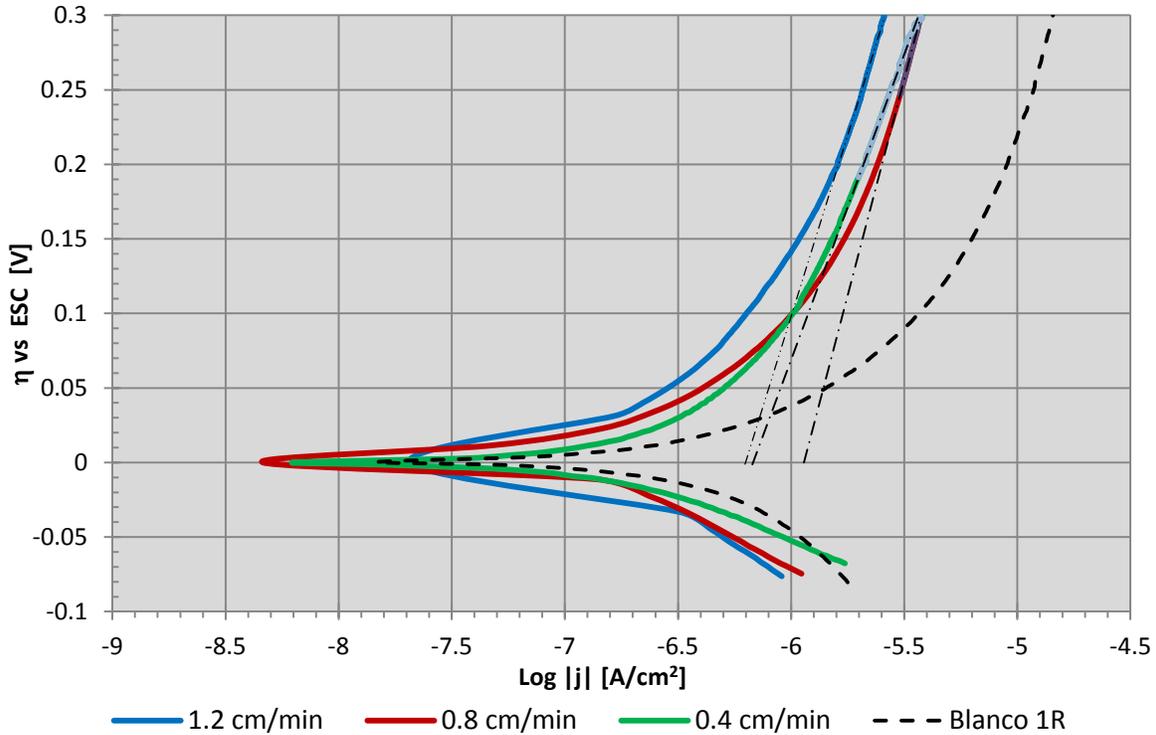


Figura 3.31 Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO_2+Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L.

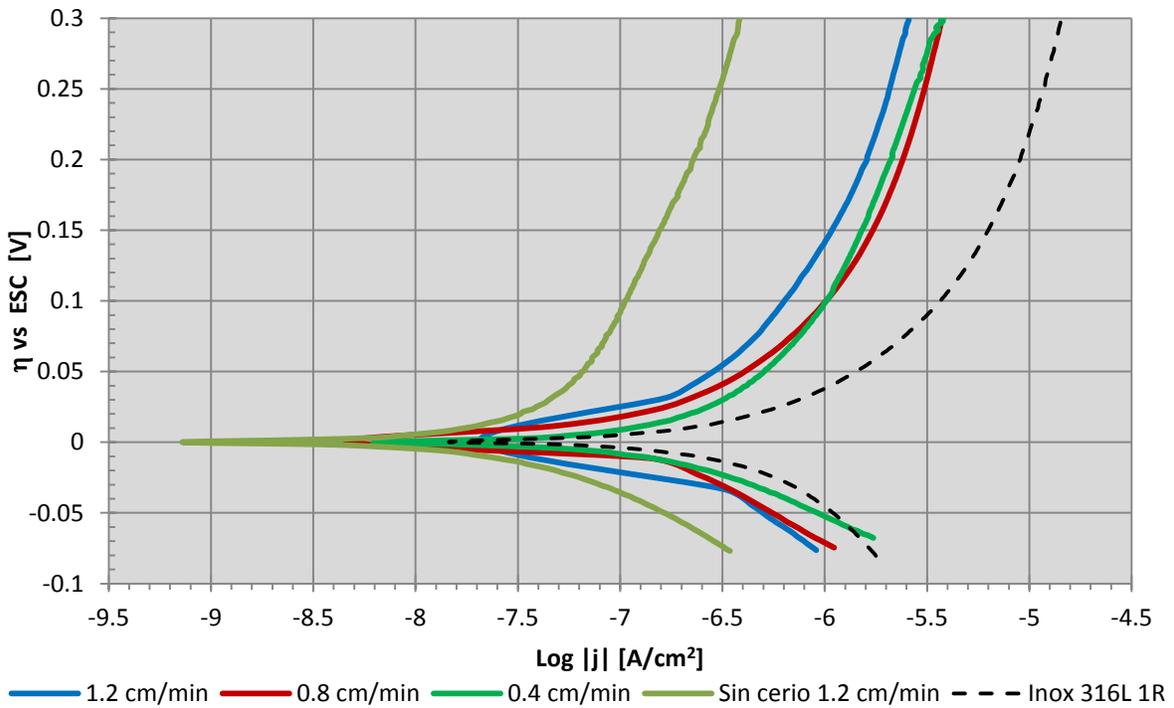


Figura 3.32 Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO_2+Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L contra TiO_2 sin Ce.

Una vez obtenidas las curvas de polarización correspondientes a los recubrimientos de TiO_2 con agregaciones de Cerio depositados a diferentes velocidades de inmersión, es posible compararlas contra la curva representativa para los recubrimientos de TiO_2 sin agregaciones de Cerio. En la figura 3.32 se observa un desplazamiento de la curva de polarización hacia densidades de corriente mayores por parte de los recubrimientos de TiO_2 con agregaciones de Cerio en comparación de la curva de TiO_2 sin cerio, por lo que es posible pensar en un efecto protector mayor por parte de los recubrimientos de TiO_2 sin agregaciones de cerio, sin embargo las pendientes siguen siendo muy similares por lo que los fenómenos superficiales pudieran ser los mismos. Cabe mencionar que el recubrimiento sin cerio fue depositado a la misma velocidad de inmersión (1.2 cm/min) de aquel con recubrimiento de cerio que demostró tener una mayor protección.

3.3.3 IMPEDANCIA

Con el fin de evaluar el efecto de la velocidad de inmersión del sustrato en el sol-gel con agregaciones de Cerio (IV), se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). A partir de estas pruebas se puede obtener una relación con un circuito eléctrico equivalente que presente un comportamiento similar a la interfase sustrato-electrolito. Se realizó esta prueba para diferentes velocidades de inmersión y se obtuvieron los valores capacitivos-resistivos, además de un diagrama eléctrico equivalente.

La figura 3.33 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100kHz a 100mHz para las películas de TiO_2+Ce depositadas a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min mediante la técnica de inmersión controlada. En este diagrama se observa un aumento en el diámetro del semicírculo por parte de las placas con recubrimientos de TiO_2+Ce , a diferencia del blanco con un recocido, que presenta un semicírculo de menor tamaño. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte del blanco, además de ser visible un efecto capacitivo mayor por parte de las películas depositadas debido a un aumento en el ángulo de fase.

En la figura 3.33 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes a las películas de TiO_2+Ce , en comparación con la curva perteneciente al sustrato con un recocido. Se observa también un cambio en el ángulo de fase, marcado mayormente en aquellas placas recubiertas con películas de TiO_2+Ce , con una ligera tendencia a formar un semicírculo. Así mismo es posible distinguir una disminución en la resistencia al electrolito en la interfase, lo cual indicaría una mayor protección debida al recubrimiento depositado.

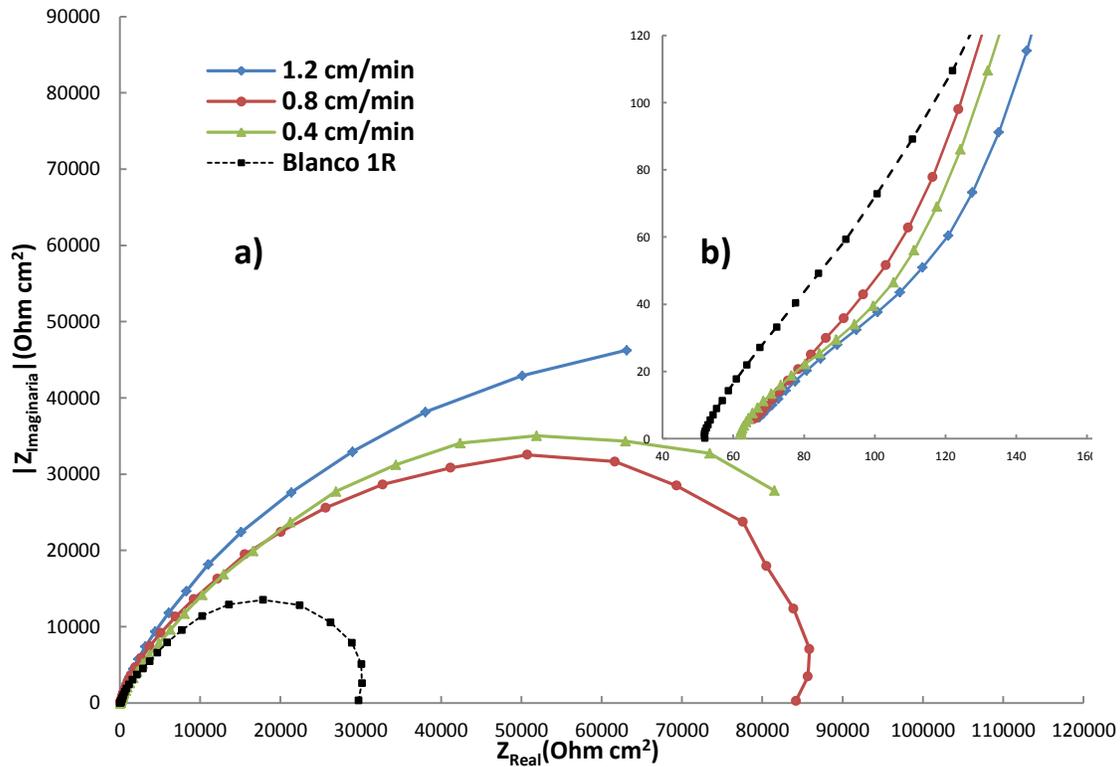


Figura 3.33 a) Diagrama de Nyquist para películas de TiO_2+Ce depositadas a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min vs Blanco b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

En la figura 3.34 se presenta el diagrama de Bode ángulo y módulo de la impedancia correspondiente al comportamiento de la variación de la velocidad de inmersión para el depósito de películas de TiO_2+Ce contra el sustrato con un tratamiento térmico de recocido. Se observa un mismo comportamiento para las diferentes películas; una sola constante de tiempo en altas frecuencias, relacionada a la capa pasiva presente en el acero inoxidable AISI 316L, y una segunda relacionada a una doble capa electroquímica a bajas frecuencias, donde pueden apreciarse los efectos de las películas de TiO_2+Ce depositadas. Sin embargo se observa un cambio en el ángulo de fase en las curvas pertenecientes a las películas depositadas tanto en altas como en bajas frecuencias, siendo más pronunciado el cambio en frecuencias bajas, lo cual indica que el electrolito pudiese estar entrando a través de los poros que presenta la película reflejándose en un cambio en la doble capa electroquímica.

Así mismo se observan valores del módulo de la impedancia a bajas frecuencias de $4.5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para acero inoxidable AISI 316L con un recocido y valores para las películas de TiO_2+Ce entre $1 \times 10^{4.7}$ y $1 \times 10^{4.9} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, lo cual sugiere una mayor protección en el medio por parte de las películas depositadas, contra el blanco con un recocido.

Diagrama de Bode para películas de TiO₂+Ce depositadas a diferentes velocidades de inmersión

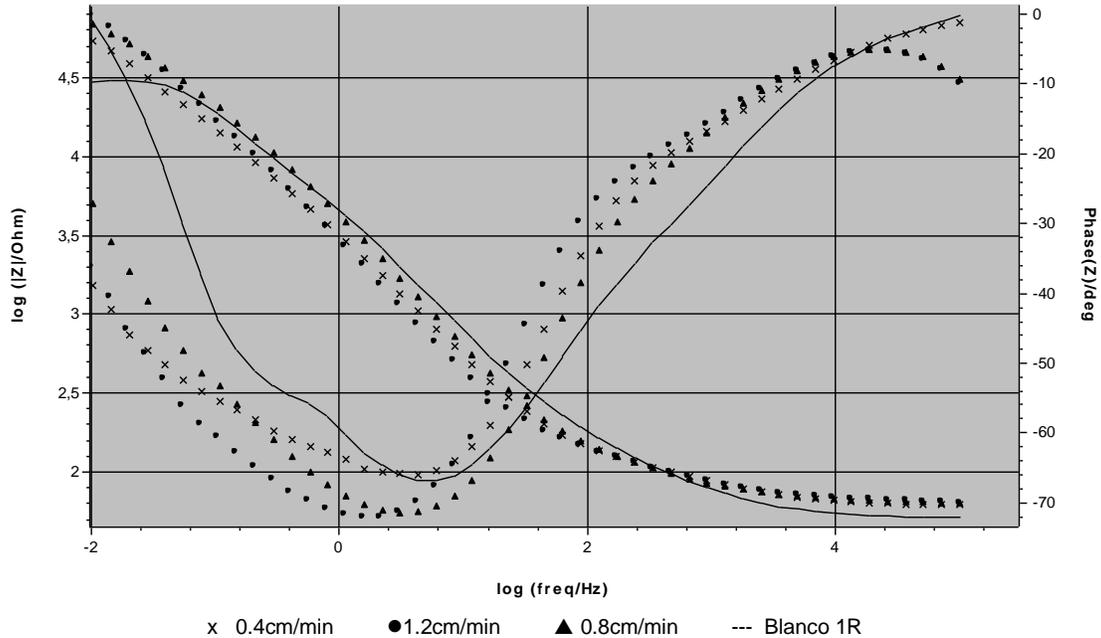


Figura 3.34 Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs películas de TiO₂+Ce.

Los valores obtenidos a partir de las pruebas de impedancia electroquímica se encuentran reportados en la tabla 3.11, donde se observa un aumento en el valor de la resistencia del electrolito promovido por la presencia de una película porosa así como valores de resistencia a la transferencia de carga de hasta un orden de magnitud mayores relacionados con la doble capa electroquímica formada entre el electrolito y la superficie del sustrato. El orden de magnitud obtenido para las capacitancias indica la lectura de una película porosa (1×10^{-8} F) para el semicírculo formado en altas frecuencias, así como una capacitancia relacionada con una doble capa electroquímica (1×10^{-3} F) para altas frecuencias, de donde se puede obtener un circuito equivalente que ayude a la simulación de los fenómenos electroquímicos presentes entre el electrolito y la superficie del sustrato.

Tabla 3.11 Valores obtenidos a partir de EIS para películas de TiO₂+Ce depositadas a tres velocidades de inmersión contra blanco con un recocido.

Vel inmersión	R _e [Ω]	R _{po} [Ω]	R _{tc} [Ω]	Q	C _f [F]	α	C _{dl} [F]
1,2cm/min	62	443	143857	4,14E-04	1,22E-08	0,5304	1,76E-03
0,8cm/min	63	178	103243	3,76E-04	1,82E-08	0,5413	1,88E-03
0,4cm/min	60	165	125117	4,26E-04	8,87E-09	0,5171	1,11E-03
Blanco 1R	50	344	31390	9,57E-05	1,23E-07	0,662	3,87E-03

A partir de los resultados obtenidos, se puede apreciar un mayor efecto capacitivo en las películas de TiO₂+Ce depositadas a 1.2 cm/min, donde los valores resistivos de poro y transferencia de carga son mayores como resultado de semicírculos con diámetros superiores en el diagrama de Nyquist. Sin embargo el análisis del comportamiento de las

películas depositadas de TiO_2 con agregaciones de Cerio como inhibidor no estaría completo sin ser evaluado contra las películas de TiO_2 depositadas sin Cerio, por ello en la figura 3.35 se presenta el diagrama de Nyquist representativo para las películas de TiO_2 sin inhibidor contra las películas de TiO_2 con inhibidor; cabe mencionar que en ambos casos las películas fueron depositadas a una misma velocidad de inmersión (1.2 cm/min), ya que demostró ser la que promueve el crecimiento de películas con mejores propiedades anticorrosivas.

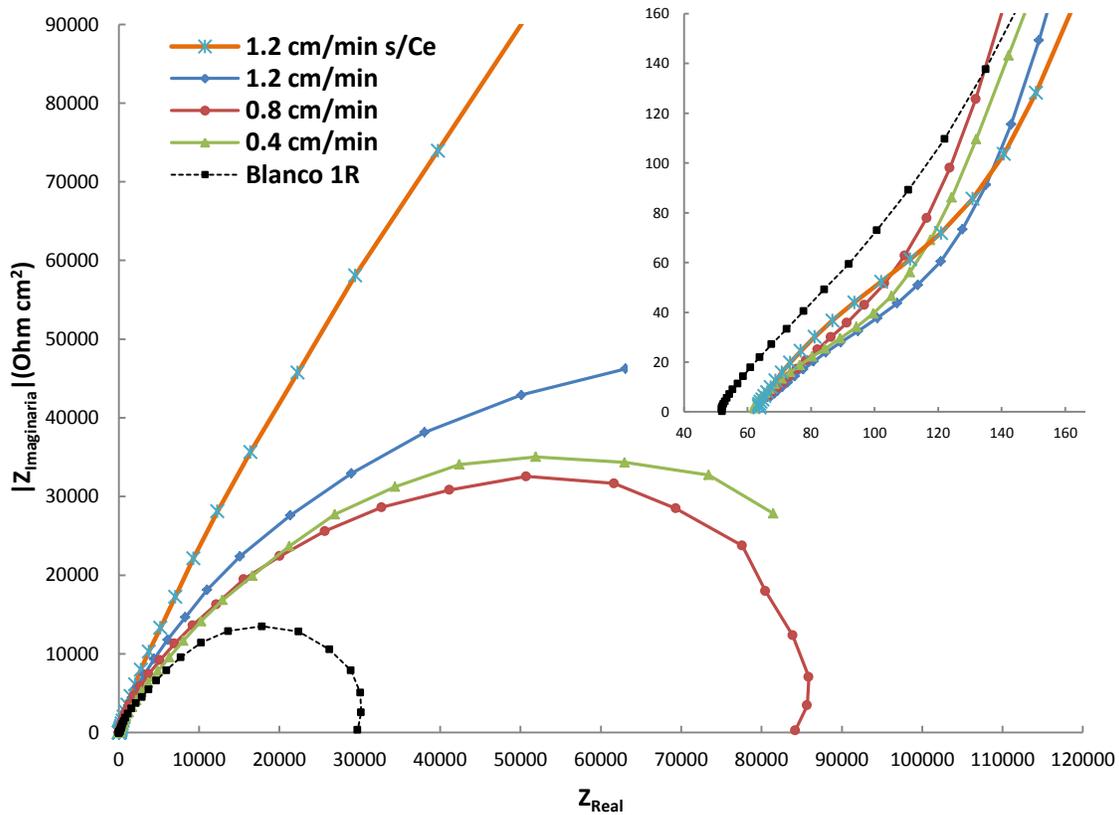


Figura 3.35 a) Diagrama de Nyquist para películas de TiO_2 y TiO_2+Ce depositadas a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min vs Sustrato con un recocido b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

En la figura 3.35 a) se presenta el diagrama de Nyquist correspondiente a un barrido de frecuencias de 100kHz a 100mHz donde se observa un crecimiento en el diámetro del semicírculo correspondiente a las películas sin agregaciones de Cerio con un ángulo de fase mayor contra cualquier tratamiento con agregaciones de Cerio. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte de las películas de TiO_2 depositadas con Cerio, además de ser visible una disminución en el ángulo de fase.

En la figura 3.35 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes a las películas depositadas, en comparación con la curva perteneciente al sustrato con un recocido.

A partir de estos valores es posible generar un circuito eléctrico equivalente, que se comporte de manera similar al proceso electroquímico estudiado, en la interfase sustrato-electrolito. En la figura 3.36 se presenta el circuito equivalente correspondiente al acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO_2+Ce , siendo el mismo arreglo al presentado para películas sin agregaciones de Cerio.

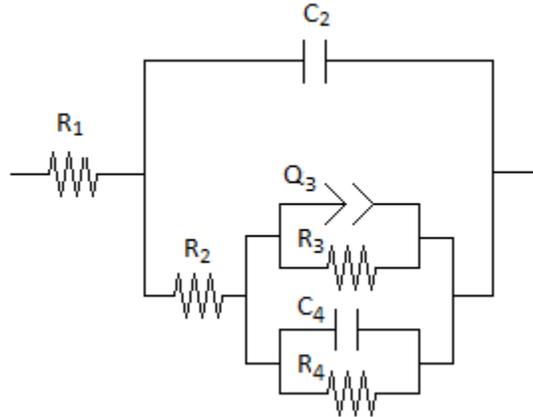


Figura 3.36 Circuito eléctrico equivalente para películas de TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L.

Las placas con un depósito de TiO_2+Ce presentan un mismo circuito equivalente (Figura 3.36), donde se observa una resistencia correspondiente al electrolito, una primer constante de tiempo, constituida por una capacitancia relacionada con la película de TiO_2+Ce , y la resistencia de poro, además se observa una segunda constante de tiempo, relacionada con la parte anódica y catódica de la doble capa electroquímica, complementada con sus resistencias a la transferencia de carga.

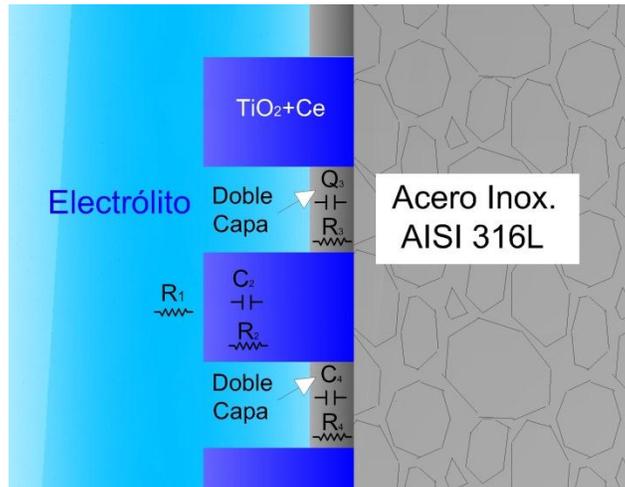


Figura 3.37 Esquema de circuito eléctrico para películas de $TiO_2 +Ce$ sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la figura anterior se muestran las dos constantes de tiempo y su acomodo en la intercara metal-electrolito. Este circuito se representa en paralelo ya que, a diferencia de los circuitos en serie, indica que los poros en la película depositada proveen áreas donde

el electrolito tiene contacto directo con la superficie del metal, lo cual sugiere que las agregaciones de Cerio (IV) no disminuyen el área expuesta del metal.

La simulación de los circuitos equivalentes de la figura 3.36 y la figura 3.37 se encuentran contenidos en el Anexo A.

3.4 SISTEMA MULTICAPAS

En esta parte del trabajo se estudió el efecto de la variación del número de capas depositadas, mediante la técnica de inmersión controlada a las 20 horas de envejecido del sol. Estas películas fueron depositadas sobre el acero inoxidable AISI 316L con un sistema multicapas de TiO₂ y otro de TiO₂+Ce(IV), los cuales consisten de las siguientes variables:

- 1) Dos inmersiones en el sol con un recocido final.
- 2) Tres inmersiones en el sol con un recocido final.
- 3) Dos inmersiones en el sol con un recocido intermedio y otro final.
- 4) Tres inmersiones en el sol con recocidos intermedios y otro final.

Los resultados parciales electroquímicos se discuten a continuación:

3.4.1 POTENCIAL CONTRA TIEMPO

Se realizaron lecturas de potencial vs ESC durante 80 minutos en solución isotónica de NaCl, para las películas depositadas de TiO₂ y TiO₂+Ce en un sistema multicapa, a partir de sol-gel y fueron comparadas contra una placa con el mismo tratamiento térmico.

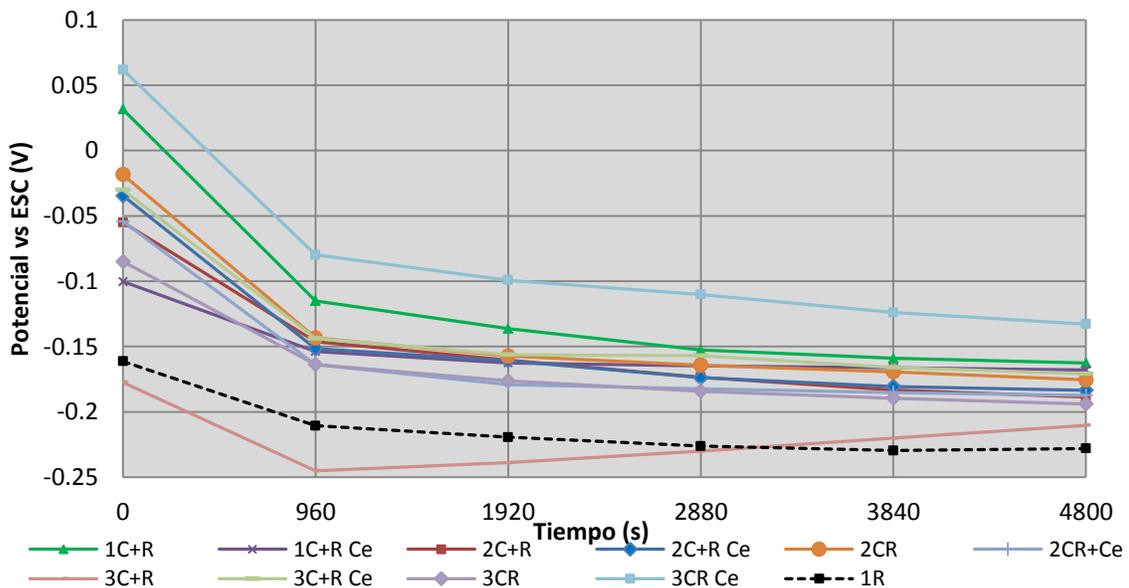


Figura 3.38 Curvas representativas de potencial vs tiempo para sistemas multicapa con agregaciones de Cerio (IV) y tratamiento térmico en acero inoxidable AISI 316L.

En la figura 3.38 se muestra la tendencia de potencial representativo para los sistemas multicapa contra el sustrato con un recocido en función del tiempo, con intervalos de lectura de 16 min durante 80 minutos.

Se observa un marcado cambio de potencial en los primeros 16 min para la mayoría de las muestras, lo que sugiere una mayor interacción con el electrolito debida a diferencias superficiales en la misma muestra. Sin embargo, conforme el tiempo transcurre, estas diferencias en el potencial se hacen menores hasta un tiempo de 4800 s, donde el potencial se estabiliza en todos los casos. Se observa una tendencia hacia potenciales entre -0,15 V a -0.2 V vs ESC; únicamente la muestra con tres capas y un recocido tiene valores mayores a los -0.15 V vs ESC.

La tabla 3.12 muestra los valores de potencial representativos obtenidos a partir de la figura 3.38, donde se observa una diferencia significativa en los potenciales correspondientes al tiempo 0. Sin embargo, mientras transcurre el tiempo estas diferencias se vuelven menores. A los 4800 s se observan potenciales de estabilización, cercanos a los -0.15 V vs ESC para las muestras: 1C+R, 1C+R Ce, 3C+R Ce y 3CR Ce. Mientras las demás muestras tienen valores cercanos a un potencial de -0.2 V vs ESC. El blanco sin tratamiento térmico reportado en la tabla 3.2 con un potencial de -0.1385 V demostró tener una velocidad de corrosión menor en comparación con las muestras con tratamiento térmico, por lo que se esperaría una mejor respuesta en aquellas placas con potenciales cercanos a los -0.15 V vs ESC.

Tabla 3.12 Valores de potencial vs ESC, obtenidos a partir de curvas de polarización para sistemas multicapa de TiO₂ con agregaciones de Cerio (IV) sobre acero inoxidable AISI 316L.

Tratamiento térmico	Tiempo (s)					
	0	960	1920	2880	3840	4800
1C+R	-0,100	-0,154	-0,162	-0,165	-0,166	-0,168
1C+R Ce	0,032	-0,115	-0,136	-0,153	-0,159	-0,163
2C+R	-0,055	-0,146	-0,160	-0,174	-0,183	-0,189
2C+R Ce	-0,035	-0,152	-0,161	-0,174	-0,181	-0,183
3C+R	-0,177	-0,245	-0,239	-0,230	-0,220	-0,210
3C+R Ce	-0,030	-0,144	-0,156	-0,157	-0,166	-0,171
2CR	-0,018	-0,143	-0,157	-0,164	-0,169	-0,176
2CR Ce	-0,054	-0,164	-0,179	-0,182	-0,185	-0,187
3CR	-0,085	-0,164	-0,176	-0,184	-0,190	-0,194
3CR Ce	0,062	-0,080	-0,099	-0,110	-0,124	-0,133
1 Recocido	-0,161	-0,211	-0,219	-0,226	-0,230	-0,228
2 Recocidos	-0,130	-0,181	-0,201	-0,213	-0,222	-0,226
3 Recocidos	-0,330	-0,304	-0,270	-0,241	-0,216	-0,197

*C=Capas, R=Recocidos; 2CR=Dos capas con dos recocidos, 2C+R=Dos capas con un recocido final

3.4.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización (CP) fueron realizadas utilizando solución isotónica como electrolito, en placas de acero inoxidable 316L luego de ser recubiertas con un sistema multicapas formado por películas de TiO_2 y TiO_2+Ce mediante la técnica de inmersión controlada a partir de sol-gel para determinar cuál sistema tendrá una mayor protección a la corrosión.

En la figura 3.39 se muestran las curvas representativas para los sistemas multicapas conformados por dos películas con un tratamiento térmico de recocido final (2C+R s/Ce y 2C+RCe) contra los sistemas monocapa, todos estos formados a partir de películas de dióxido de titanio sin cerio y dióxido de titanio con agregaciones de cerio (IV).

Se observa una disminución en la respuesta de la densidad de corriente para los sobrepotenciales anódicos en el sistema multicapas con agregaciones de cerio en comparación del sistema multicapas sin agregaciones de cerio, donde se observa un cambio en la pendiente luego de los 250 mV vs ESC, sin embargo este desplazamiento en la respuesta de la densidad de corriente es menor al observado para los sistemas monocapa donde el mayor efecto protector se tendrá en la película sin agregaciones de Cerio (IV). Así mismo es visible una pendiente anódica similar para todos los casos, lo cual desde el punto de vista cinético indica un mismo proceso en la rama anódica.

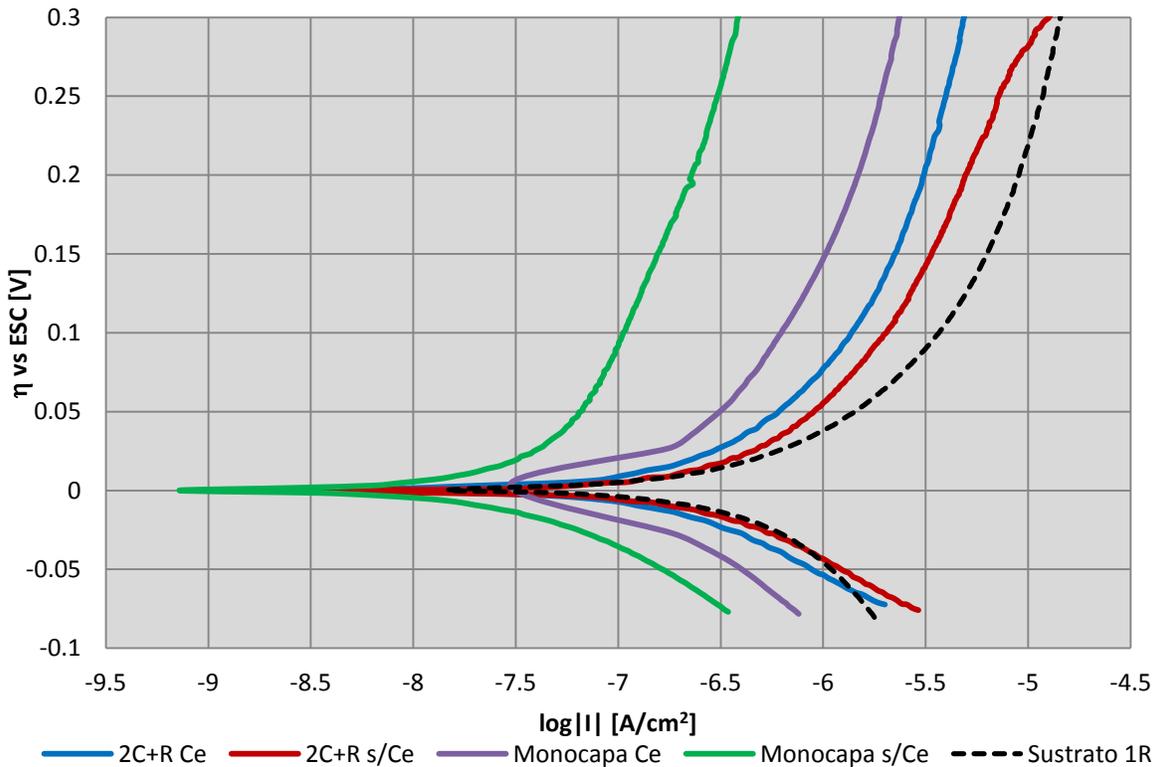


Figura 3.39 Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con dos capas y un recocido final para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la figura 3.40 se muestran las curvas representativas para los sistemas multicapas conformados por dos películas con dos tratamientos térmicos de recocido (2CR y 2CRCe) contra los sistemas monocapa, todos estos formados a partir de películas de dióxido de titanio sin cerio y dióxido de titanio con agregaciones de cerio (IV).

Tal como se observó en el Gráfico anterior, la figura 3.40 muestra una disminución en la respuesta de la densidad de corriente para los sobrepotenciales anódicos en el sistema multicapas con agregaciones de cerio en comparación del sistema multicapas sin agregaciones de cerio, donde se observa un cambio en la pendiente luego de los 200mV vs ESC, sin embargo el desplazamiento en la curva anódica es menor al observado para los sistemas monocapa donde el mayor efecto protector se tendrá en la película sin agregaciones de Cerio (IV). Así mismo es visible una pendiente anódica similar para todos los casos, lo cual desde el punto de vista cinético indica un mismo proceso en la rama anódica.

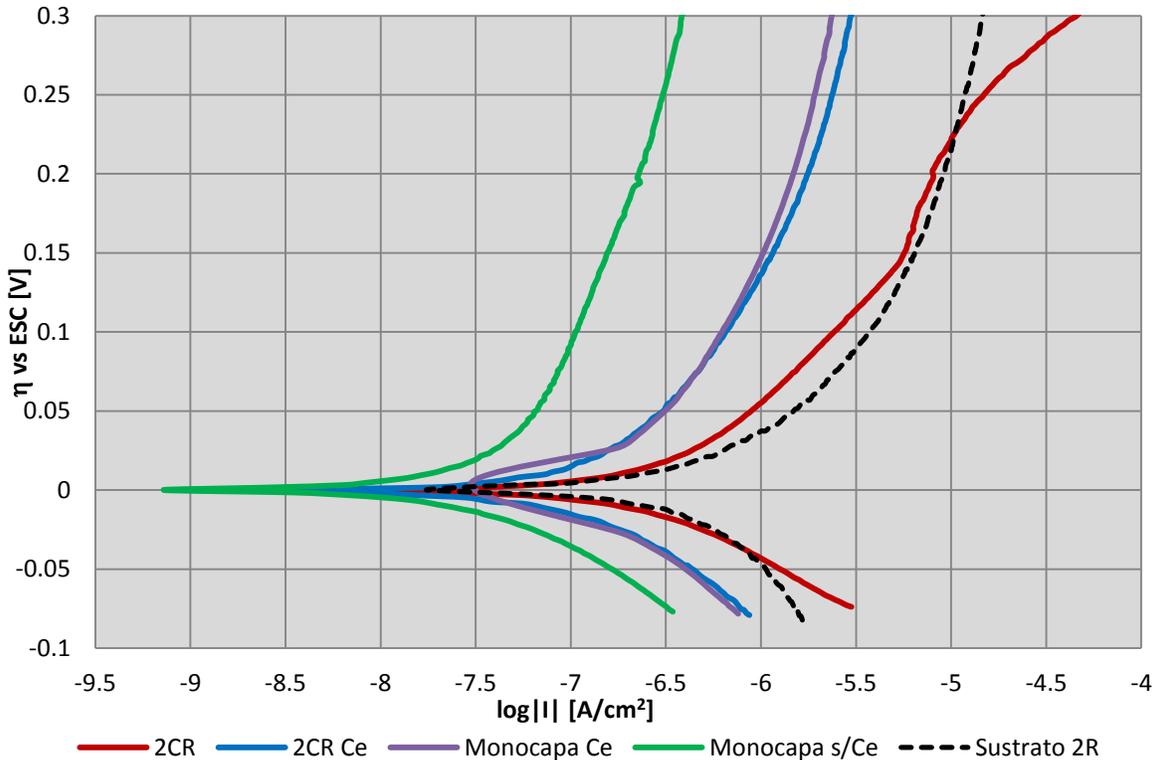


Figura 3.40 Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con dos capas y dos recocidos para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la figura 3.41 se muestran las curvas representativas para los sistemas multicapas conformados por tres películas con un tratamiento térmico de recocido final (3C+R y 3C+RCe) contra los sistemas monocapa, todos estos formados a partir de películas de dióxido de titanio sin cerio y dióxido de titanio con agregaciones de cerio (IV).

Al igual que en las figuras anteriores 3.39 y 3.40 se observa una disminución en la respuesta de la densidad de corriente para los sobrepotenciales anódicos en el sistema

multicapas con agregaciones de cerio en comparación del sistema multicapas sin agregaciones de cerio, sin embargo este desplazamiento en la respuesta de la densidad de corriente es menor al observado para los sistemas monocapa donde el mayor efecto protector se tendrá en la película sin agregaciones de Cerio (IV). Así mismo es visible una pendiente anódica similar para todos los casos, lo cual desde el punto de vista cinético indica un mismo proceso en la rama anódica.

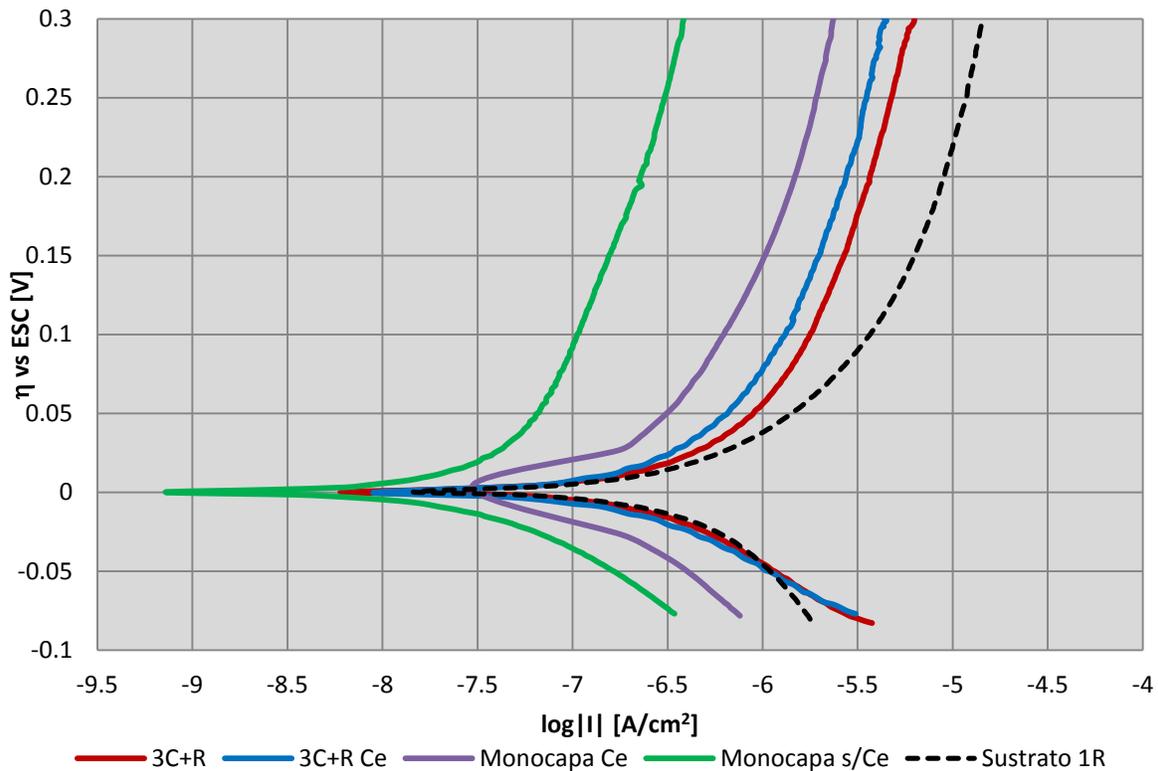


Figura 3.41 Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con tres capas y un recocido final para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la figura 3.42 se muestran las curvas representativas para los sistemas multicapas conformados por tres películas con tres tratamientos térmicos de recocido (3CR y 3CRCe) contra los sistemas monocapa, todos estos formados a partir de películas de dióxido de titanio sin cerio y dióxido de titanio con agregaciones de cerio (IV).

Se observa una disminución en la respuesta de la densidad de corriente para los sobrepotenciales anódicos en el sistema multicapas con agregaciones de cerio en comparación del sistema multicapas sin agregaciones de cerio, donde se observa un cambio en la pendiente luego de los 200 mV vs ESC, sin embargo el desplazamiento en la curva anódica es menor al observado para los sistemas monocapa donde el mayor efecto protector se tendrá en la película sin agregaciones de Cerio (IV). Así mismo es visible una pendiente anódica similar para todos los casos, lo cual desde el punto de vista cinético indica un mismo proceso en la rama anódica.

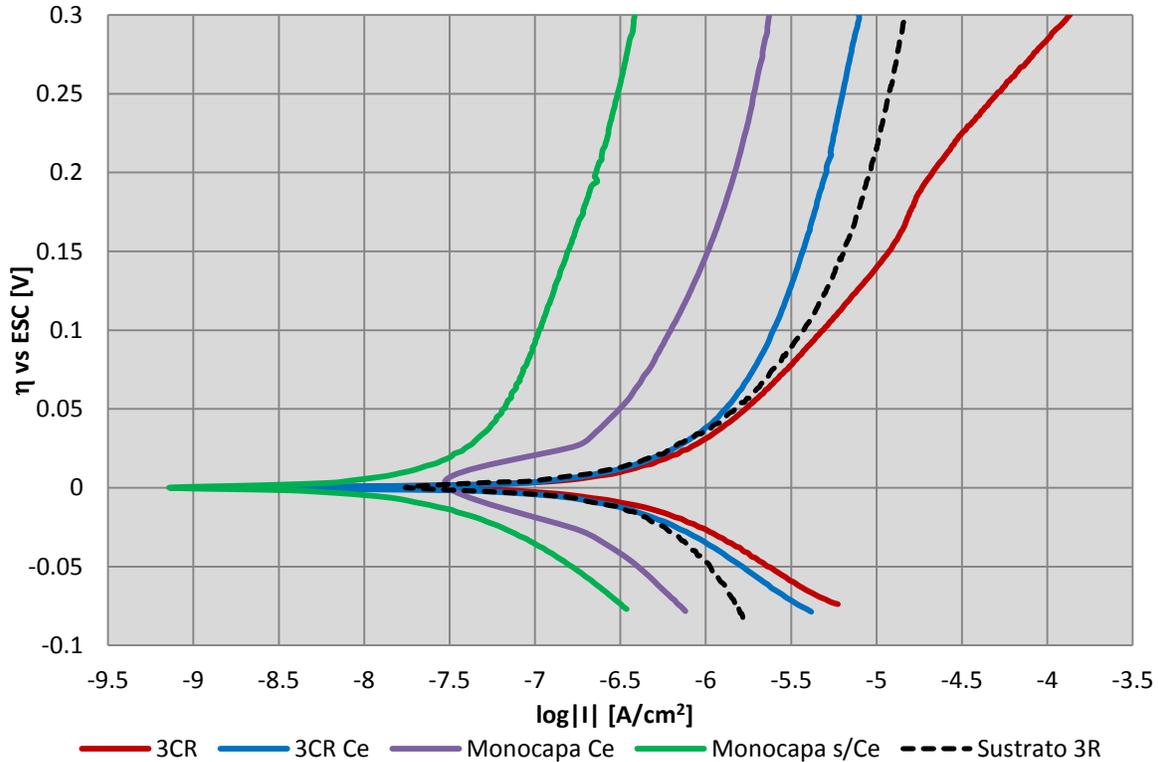


Figura 3.42 Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapa con tres capas y tres recocidos para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L.

En la tabla 3.12 se reportan los valores representativos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel en las ramas anódica y catódica además de la intersección de ambas ramas para cada sistema multicapa con y sin Cerio, así como para los sistemas monocapa con y sin cerio, además del sustrato con tratamientos térmicos idénticos a los recibidos por las placas con sistemas mono y multicapa.

Los valores obtenidos a partir de las aproximaciones lineales de Tafel para las curvas de polarización catódicas muestran densidades de corriente menores de aquellas reportadas a partir de la rama anódica, sin embargo los valores obtenidos a partir de la intersección de ambas ramas dan un valor más aproximado al real, ya que es en esta intersección donde se observará la contribución tanto de la rama catódica como de la anódica.

A partir de estos datos es posible observar el efecto que tienen los sistemas multicapa en la superficie del acero inoxidable AISI 316L contra los sistemas monocapa. Las placas con sistemas multicapa reportan los valores de densidad de corriente mayores, en comparación con las placas con una sola capa de recubrimiento de TiO_2 lo que se traduce en una menor protección anticorrosiva por parte de los sistemas multicapa, reflejada en velocidades de corrosión mayores. La menor velocidad de corrosión para los sistemas multicapa se obtiene con dos capas de TiO_2 sin cerio con un horneado, con un valor de $4,22 \times 10^{-3}$ mm/año, mientras que una sola película de TiO_2 sin cerio tendrá un valor de hasta un orden de magnitud menor con una velocidad de corrosión de $6,22 \times 10^{-4}$ mm/año.

Tabla 3.12 Valores obtenidos a partir de curvas de polarización para diferentes sistemas multicapas de películas de TiO₂ y TiO₂+Ce depositadas en acero inoxidable AISI 316L.

Tratamiento superficial	Catódica			Anódica			Intersección	
	bc [V/dec]	log i _{corr} c [A/cm ²]	V _{corr} c [mm/año]	ba [V/dec]	log i _{corr} a [A/cm ²]	V _{corr} a [mm/año]	log i _{corr} a [A/cm ²]	V _{corr} a [mm/año]
2CR	-0,067	-6,650	2,60E-03	0,325	-5,711	2,25E-02	-5,871	1,56E-02
2CR Ce	-0,115	-7,045	1,05E-03	0,445	-6,193	7,45E-03	-6,368	4,98E-03
2C+R	-0,072	-6,617	2,81E-03	0,205	-6,378	4,86E-03	-6,440	4,22E-03
2C+R Ce	-0,060	-6,741	0,0021092	0,515	-5,955	0,0128921	-6,036	1,07E-02
3CR	-0,065	-6,394	4,68E-03	0,121	-6,353	5,16E-03	-6,367	4,98E-03
3CR Ce	-0,074	-6,470	3,94E-03	0,515	-5,684	2,41E-02	-5,783	1,92E-02
3C+R	-0,076	-6,600	2,92E-03	0,453	-5,876	1,55E-02	-5,980	1,22E-02
3C+R Ce	-0,064	-6,750	2,06E-03	0,498	-5,957	1,28E-02	-6,048	1,04E-02
1CR	-0,108	-7,157	8,08E-04	0,296	-7,313	5,65E-04	-7,271	6,22E-04
1CR Ce	-0,117	-6,711	2,26E-03	0,522	-6,196	7,69E-03	-6,279	6,11E-03
Sustrato 1R	-0,193	-6,138	8,45E-03	0,446	-5,499	3,68E-02	-5,692	2,36E-02
Sustrato 2R	-0,194	-6,356	5,12E-03	0,470	-5,462	4,00E-02	-5,724	2,19E-02
Sustrato 3R	-0,083	-6,868	1,57E-03	0,522	-5,995	1,17E-02	-6,114	8,92E-03

*C=Capas, R=Recocidos; 2CR=Dos capas con dos recocidos, 2C+R=Dos capas con un recocido final

El efecto de las agregaciones de Cerio (IV) a 10 ppm en el sol no ha demostrado ofrecer una mayor protección anticorrosiva tanto en los sistemas monocapa como en los sistemas multicapa, ya que las velocidades de corrosión para los sistema monocapa con cerio fueron de $6,11 \times 10^{-3}$ mm/año, mientras que sin cerio se reportan valores de $6,22 \times 10^{-4}$. Teniendo un aumento en la velocidad de corrosión al agregar sales de Cerio (IV), lo cual pudiera explicarse por la poca solubilidad de estas sales en el sol, generando películas con mayores defectos y con porosidades de tamaño mayor.

3.4.3 IMPEDANCIA

Con el fin de evaluar el efecto de los sistemas multicapas en acero inoxidable AISI 316L, con agregaciones de Cerio (IV), se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). A partir de estas pruebas se puede obtener una relación con un circuito eléctrico equivalente que pudiese ayudar a representar de una forma más simple los fenómenos que se presentan en la interfase sustrato-electrolito. Se realizó esta prueba para diferentes sistemas multicapas y se obtuvieron los valores capacitivos-resistivos, además de un diagrama eléctrico equivalente.

La figura 3.43 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100kHz a 100mHz para un sistema multicapas conformado por dos películas de TiO₂ y TiO₂+Ce con un recocido final, para un sistema monocapa y para el sustrato con un recocido. En este diagrama, se observa un aumento en el diámetro del semicírculo por parte de las placas con sistema multicapas, en comparación con el sustrato con un recocido. Sin embargo, el diámetro es menor por parte del sistema multicapa en

comparación con el recubrimiento depositado en una sola capa. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte del sistema multicapas, además de ser visible un efecto capacitivo mayor por parte de las películas depositadas en una sola capa. Así mismo, es posible observar un aumento en el ángulo de fase, siendo el mayor el correspondiente al recubrimiento depositado en una sola capa, con un fenómeno cuasi difusivo.

En la figura 3.43 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes a las películas de TiO_2 y TiO_2+Ce , en comparación con la curva perteneciente al sustrato con un recocido. Se observa también un cambio en el ángulo de fase en todas las muestras, con una ligera tendencia a formar un semicírculo, el cuál puede extrapolarse hasta el eje de Z_{real} para obtener su valor resistivo.

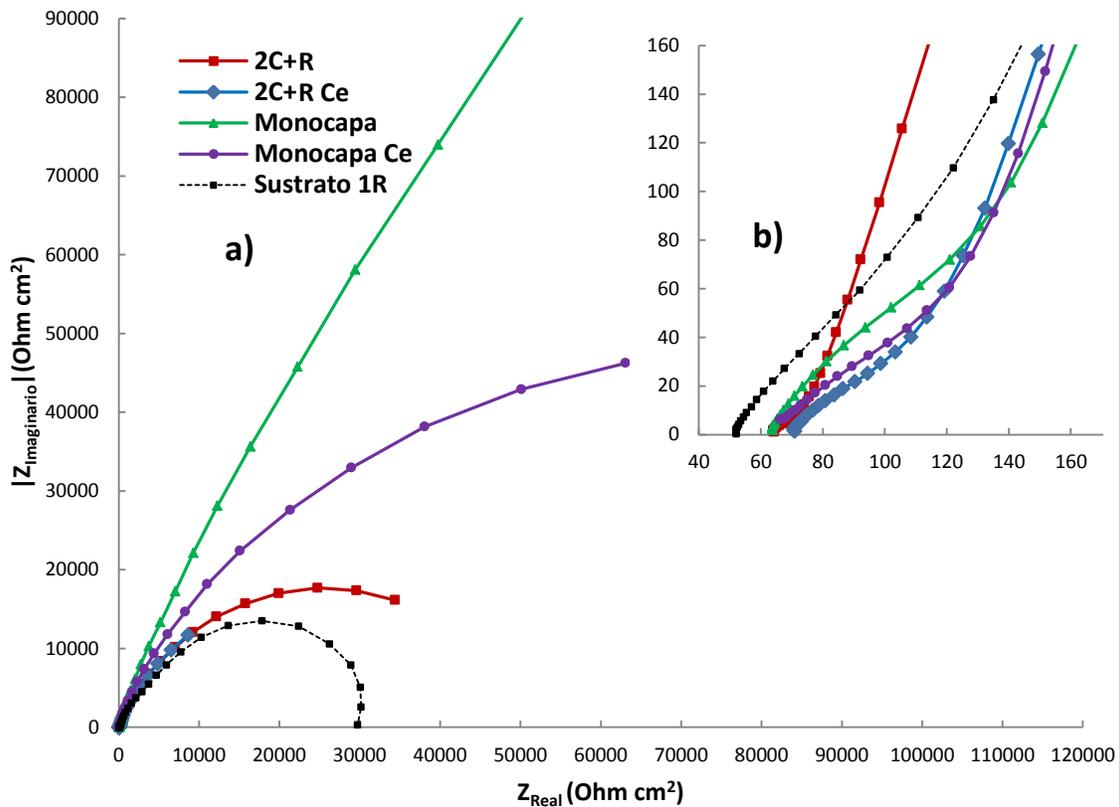


Gráfico 3.43 a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

La figura 3.44 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100kHz a 100mHz para un sistema multicapas conformado por dos películas de TiO_2 y TiO_2+Ce con dos recocidos, para un sistema monocapa y para el sustrato con un recocido. En este diagrama, se observa un aumento en el diámetro del semicírculo por parte de las placas con sistema multicapas, en comparación con el sustrato con dos

recocidos. Sin embargo, el diámetro es menor por parte del sistema multicapa si se compara con el recubrimiento depositado en una sola capa. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte del sistema multicapas, además de ser visible un efecto capacitivo mayor por parte de las películas depositadas en una sola capa. Así mismo, es posible observar un aumento en el ángulo de fase, siendo el mayor el correspondiente al recubrimiento depositado en una sola capa.

En la figura 3.44 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes al sistema multicapas sin cerio. Se observa también un cambio en el ángulo de fase en todas las muestras, con una ligera tendencia a formar un semicírculo, el cuál puede extrapolarse hasta el eje de Z_{real} para obtener su valor resistivo.

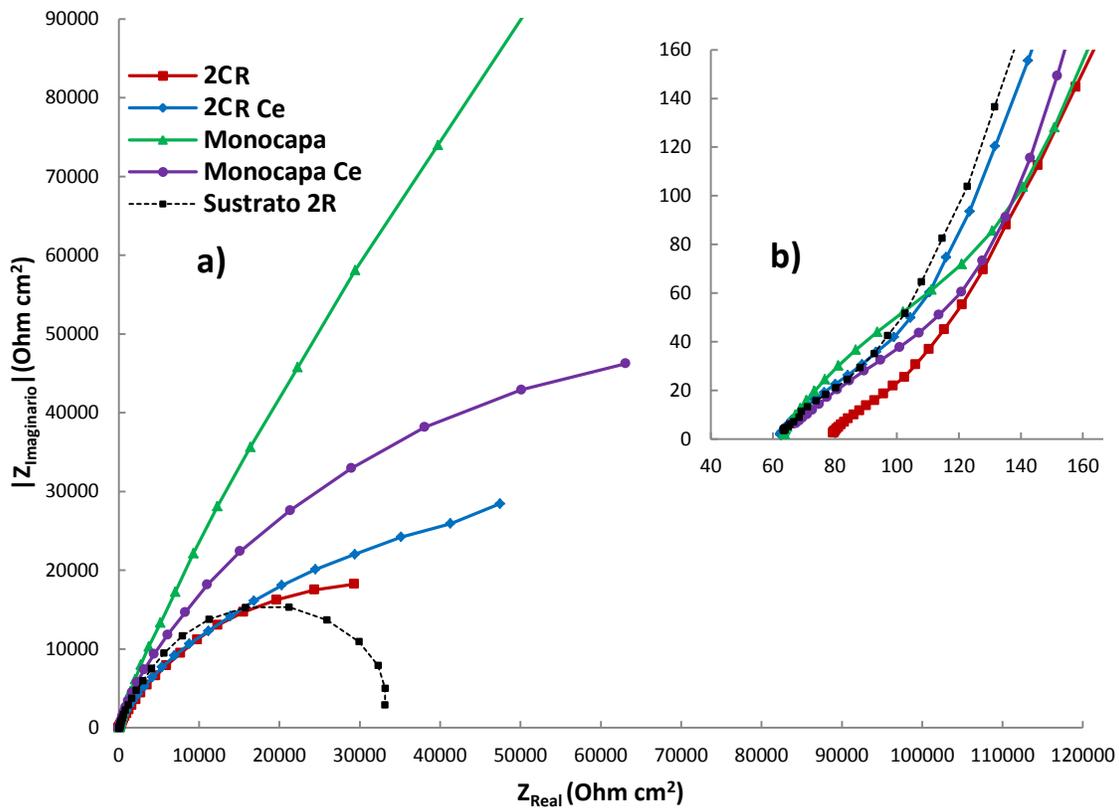


Figura 3.44 a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

La figura 3.45 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100kHz a 100mHz para un sistema multicapas conformado por tres películas de TiO_2 y TiO_2+Ce con un recocido final, para un sistema monocapa y para el sustrato con un recocido. En este diagrama, se observa un aumento en el diámetro del semicírculo por parte de las placas con sistema multicapas, en comparación con el sustrato con un recocido. Sin embargo, el diámetro es menor por parte del sistema multicapa si se

compara con el recubrimiento depositado en una sola capa. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte del sistema multicapas, además de ser visible un efecto capacitivo mayor por parte de las películas depositadas en una sola capa. Así mismo, es posible observar un aumento en el ángulo de fase, siendo el mayor el correspondiente al recubrimiento depositado en una sola capa.

En la figura 3.45 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes a las películas de TiO_2 y TiO_2+Ce , en comparación con la curva perteneciente al sustrato con un recocido. Se observa también un cambio en el ángulo de fase en todas las muestras, con una ligera tendencia a formar un semicírculo, el cuál puede extrapolarse hasta el eje de Z_{real} para obtener su valor resistivo.

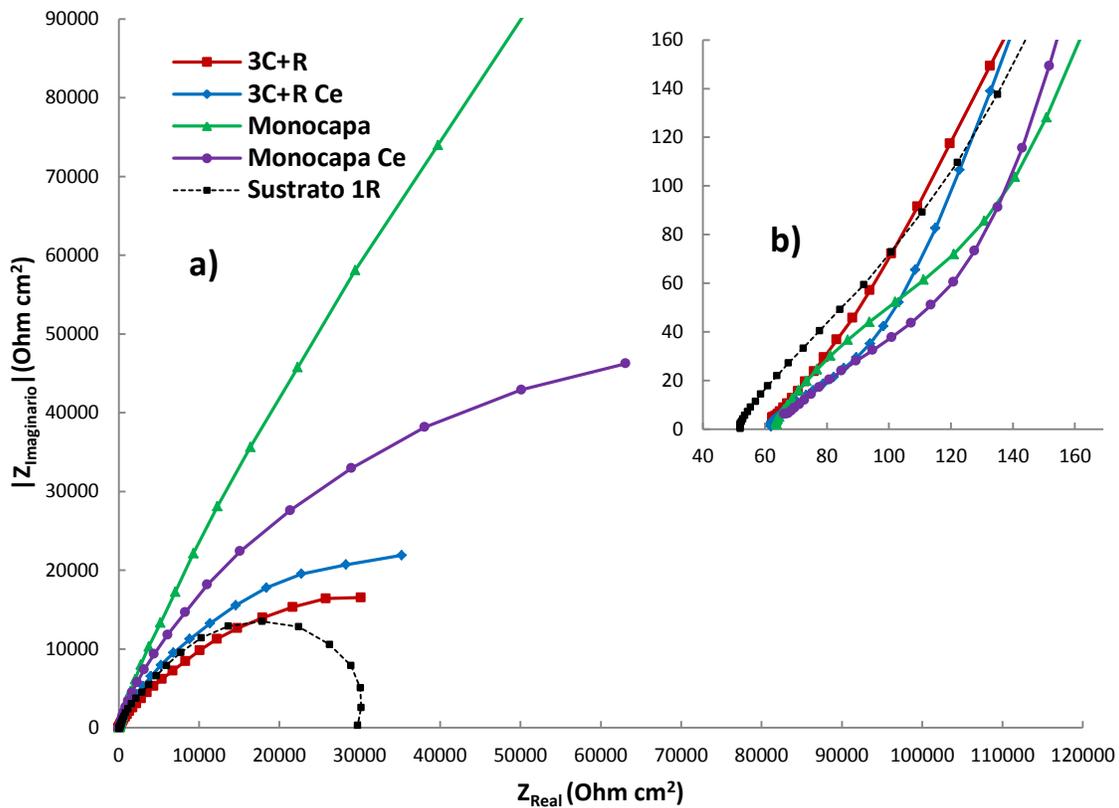


Figura 3.45 a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

La figura 3.46 a) corresponde al diagrama de Nyquist con un barrido de frecuencias de 100 kHz a 100 mHz para un sistema multicapas conformado por tres películas de TiO_2 y TiO_2+Ce con tres recocidos, para un sistema monocapa y para el sustrato con un recocido. En este diagrama, se observa un diámetro del semicírculo similar entre las placas con sistema multicapa y el sustrato con tres recocidos. Sin embargo, el diámetro es menor por parte del sistema multicapa si se compara con el recubrimiento depositado

en una sola capa. Esto indica una resistencia a la transferencia de carga menor por parte del sistema multicapas, además de ser visible un efecto capacitivo mayor por parte de las películas depositadas en una sola capa. Así mismo, es posible observar un aumento en el ángulo de fase, siendo el mayor el correspondiente al recubrimiento depositado en una sola capa.

En la figura 3.46 b) se muestran únicamente altas frecuencias correspondientes al diagrama de Nyquist, donde se puede observar un desplazamiento en el eje de Z_{real} en dirección positiva por parte de las curvas correspondientes a las películas de TiO_2 y TiO_2+Ce , en comparación con la curva perteneciente al sustrato con un recocido. Se observa también un cambio en el ángulo de fase en todas las muestras, con una ligera tendencia a formar un semicírculo, el cuál puede extrapolarse hasta el eje de Z_{real} para obtener su valor resistivo.

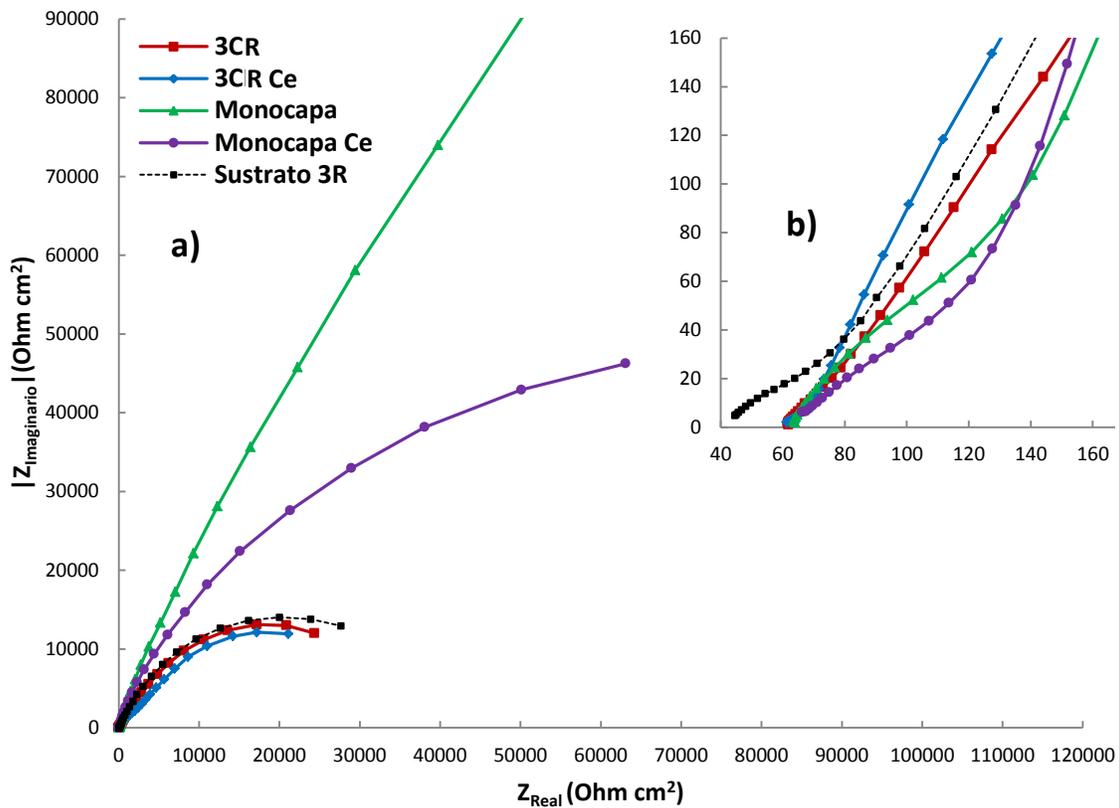


Figura 3.46 a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias.

Los valores obtenidos a partir de las pruebas de impedancia electroquímica se encuentran reportados en la tabla 3.13, donde se observan valores de resistencia a la transferencia de carga, relacionados con la doble capa, formada entre el electrolito y la superficie del sustrato, lo cual indica la presencia de películas porosas. El valor mayor de resistencia a la transferencia de carga, es el correspondiente a una película de TiO_2 sin agregaciones de Cerio (IV), con 587 155 ohms. El orden de magnitud obtenido para las capacitancias

indica la lectura de una película porosa (1×10^{-8} F) para el semicírculo formado en altas frecuencias, así como una capacitancia relacionada con una doble capa electroquímica (1×10^{-3} F) para altas frecuencias. A partir de estos parámetros es posible obtener un circuito equivalente que ayude a la simulación de los fenómenos electroquímicos presentes entre el electrolito y la superficie del sustrato.

Tabla 3.13 Valores obtenidos a partir de EIE para películas de TiO_2+Ce depositadas a tres velocidades de inmersión contra blanco con un recocido.

Tratamiento	R_e [Ω]	R_{po} [Ω]	R_{tc} [Ω]	Q	C_f [F]	α	C_{dl} [F]
1CR	52	348	587155	9,97E-05	3,95E-08	0,6245	2,32E-02
1CR Ce	62	443	143857	4,14E-04	1,22E-08	0,5305	1,76E-03
2CR	77	132	58171	8,20E-04	5,83E-09	0,4811	3,39E-04
2CR Ce	60	215	47721	2,59E-04	4,25E-08	0,5814	2,03E-03
2C+R	63	22	51296	2,23E-03	2,41E-08	0,4376	1,24E-03
2C+R Ce	69	147	58859	1,16E-04	1,15E-07	0,6514	6,77E-03
3CR	61	98	43709	4,82E-04	6,75E-08	0,5594	2,95E-03
3CR Ce	58	20	70079	1,25E-03	1,41E-07	0,5077	9,86E-03
3C+R	59	113	58940	2,48E-04	7,20E-08	0,5948	4,24E-03
3C+R Ce	58	400	59120	6,21E-04	1,20E-08	0,5102	7,07E-04
sustrato 1R	50	344	31390	9,57E-05	1,23E-07	0,662	3,87E-03
sustrato 2R	63	178	103243	4,13E-04	2,16E-08	0,5413	2,23E-03
sustrato 3R	63	742	142518	2,92E-04	2,18E-08	0,5622	3,11E-03

***C=Capas, R=Recocidos; 2CR=Dos capas con dos recocidos, 2C+R=Dos capas con un recocido final**

Se puede apreciar un mayor efecto capacitivo en los sistemas multicapas, formados por películas de TiO_2 sin agregaciones de Cerio (IV), donde los valores resistivos de poro y transferencia de carga son mayores, como resultado de semicírculos con diámetros superiores en el diagrama de Nyquist. Sin embargo, el mayor efecto capacitivo en la doble capa, es el correspondiente a las películas depositadas en una sola capa sin agregaciones de Cerio (IV).

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico podría estar acelerando la reacción de oxidación, debido a que se observó un aumento en la densidad de corriente con respecto al blanco, en aquellas placas sin recubrimiento que sufrieron uno, dos o tres recocidos.

Un tiempo de envejecimiento del sol-gel (TiO_2) de 20 horas, mostró ser el que tendrá una menor velocidad de corrosión, luego de ser depositado sobre acero inoxidable AISI 316L mediante inmersión controlada.

En las películas de TiO_2+Ce se tendrá un mayor efecto capacitivo cuando son depositadas a 1.2 cm/min, donde los valores resistivos de poro y transferencia de carga son mayores como resultado de semicírculos con diámetros superiores en el diagrama de Nyquist. Las agregaciones de Cerio (IV) no disminuyen el área expuesta del metal pues no forman óxidos que ocluyan los poros.

Es posible pensar en un efecto protector mayor por parte de los recubrimientos de TiO_2 sin agregaciones de cerio, sin embargo las pendientes en las curvas de polarización siguen siendo muy similares por lo que los fenómenos superficiales pudieran ser los mismos.

Se puede apreciar un mayor efecto capacitivo en los sistemas multicapas, formados por películas de TiO_2 sin agregaciones de Cerio (IV), donde los valores resistivos de poro y transferencia de carga son mayores, como resultado de semicírculos con diámetros superiores en el diagrama de Nyquist, sin embargo este efecto es menor al observado en el sistema monocapa sin cerio.

El efecto de las agregaciones de Cerio (IV) a 10 ppm en el sol no ha demostrado ofrecer una mayor protección anticorrosiva tanto en los sistemas monocapa como en los sistemas multicapa, ya que las velocidades de corrosión para los sistemas monocapa con cerio fueron de $6,11 \times 10^{-3}$ mm/año, mientras que sin cerio se reportan valores de $6,22 \times 10^{-4}$. Teniendo un aumento en la velocidad de corrosión al agregar sales de Cerio (IV), lo cual pudiera explicarse por la poca solubilidad de estas sales en el sol, generando películas con mayores defectos y con porosidades de tamaño mayor.

La agregación de Cerio (IV), está promoviendo la formación de cristales de TiO_2 en fase rutilo, a diferencia de un sol-gel sin cerio, y aunque estos cristales no son predominantes, impiden la formación de una fase anatasa en el 100% de los cristales.

CAPÍTULO 5

BIBLIOGRAFÍA

1. D. Buddy Ratner, J Stephanie Bryant, *BIOMATERIALS: Where we have been and where are going*. Annual review of biomedical engineering, (2004) Vol 6, 41-75.
2. N. Morimoto, A. Watanabe, Y. Iwasaki, K Akiyoshi, K. Ishihara, *Biomaterials*, (2004) Vol 25, 5353-5361.
3. D. J. Blackwood, *BIOMATERIALS: Past successes and future problems*. Corrosion Reviews, (2003) Vol 21, 2-3, 97-124.
4. D.A. López, A. Durán, S. Ceré. *Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada*, CONGRESO CONAMET/SAM, (2004).
5. J. Pavón, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada, S. López-Esteban, E. Saiz y A. P. Tomsia, J. Eur, *Stress-Corrosion Cracking by Indentation Techniques of a Glass-based Coating on Ti6Al4V for Biomedical Applications*. Ceram. Society, (2006) Vol 26, 1159-1169.
6. L. L. Hench, J. Wilson, *An Introduction to bioceramics*. World Scientific, (1993)
7. Sandra E. Rodil. *Modificación Superficial de Biomateriales Metálicos*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. (2009) Vol 29 (2): 67-83.
8. B.D Ratner. *Reducing capsular thickness and enhancing angiogenesis around implant drug release systems*. Journal Control Release, (2002) Vol 78, 211-218.
9. L. Timbart, B. G. Amsden. *Functionalizable Biodegradable Photocrosslinked Elastomers Based on 2-Oxepane-1-5-dione*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, (2008) Vol 46 (24): 8191-8199.
10. Joyce Y. Wong and Joseph D. Bronzino, *Biomaterials*, CRC Press, (2007).
11. D.A. López, A. Durán, S. Ceré, *Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en solución fisiológica simulada*, Congreso CONAMET/SAM (2004)
12. Craig D. B, *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, EE.UU. (1989) 8-9, 12-13.
13. Uhlig H, J. Wiley, *The Corrosion handbook*, EE.UU. (1958) 140, 158, 165-173.
14. A. John Sedricks, *Corrosion of stainless steels*, EE.UU, (1979) 1-30.
15. Uhlig H, Revie W, *Corrosion and Corrosion Control*, 3th Edition, John Wiley & Sons, E.E.U.U. (1985), 299-301.

16. Davis J.R., *Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels*, ASM International, EE.UU. (2000) 13, 126, 127.
17. Lula R.A., *Stainless Steel*, Metals Park, EE.UU. (1986) 3, 8-12, 119-120
18. Shreir L., *Corrosion*, Newnes-Butterworths, Inglaterra (1976), Vol 1, 3:31, 3:32, 3:36.
19. E. Mendoza, C. García, *Recubrimientos por SOL-GEL sobre sustratos de acero inoxidable*, Revista DYNA (2008).
20. J.H. Bautista, C. Ortiz, E. Vera, J.E. Rodríguez, *Multicapas cerámicas SiO₂, TiO₂, ZrO₂ sintetizados por el método sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*, Sociedad colombiana de física (2006).
21. M.L. Zheludveich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreir *Sol-Gel Coatings for corrosion protection of metals*
22. TÜKEN, T., B. YAZiCi, and M. ERBIL, *A new multilayer coating for mild steel protection Progress in Organic Coatings*. (2004) 115-122.
23. Covelo, C Perez, A. Collazo, *Estudio electroquímico comparativo entre los recubrimientos de cromatado y solgel, sobre una aleación de aluminio AA2024-TA*.
24. A. Fernández, A. Guzmán. *Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel*, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. (2007) 19.
25. Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. Rodríguez, *Síntesis de TiO₂ fase anatasa por el método sol-gel*, CYTEMAC (2009).
26. Nelson, E., *Dynamical Theories of Brownian Motion* (1967).
27. F. Rubio, J. Rubio and J. L. Oteo, J. *Sol-Gel Science. Technology*, (2000) 18, 105.
28. J. Castañeda-Contreras *Fabricación de materiales amorfos y poli cristalinos con la ruta sol-gel* (2007).
29. C. Jeffrey Brinker & G.W. SCHERER, *the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.
30. D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel and W. L. Vasconcelos, J. *Non-Crystal Solids*, (2000) 273, 135.
31. A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and M. S. Donley, *Thin Solid Films*, (2004) 447, 549.
32. A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, N. N. Voevodin and M. S. Donley, *Prog. Organic Coatings*, (2003) 47, 207.
33. A. J. Atanacio, B. A. Latella, C. J. Barbe and M. V. Swain, *Surface coatings technology.*, (2005) 192, 354.
34. J. D. Mackenzie and E. Bescher, J. *Sol-Gel Science Technology*, (2003) 7, 27.
35. C. M. Whang, C. S. Yeo and Y. H. Kim, *Bull. Korean Chemistry Society*, (2001) 22, 1366.
36. S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi and S. Hirano, J. *Sol-Gel Science Technology.*, (2004) 29, 147.
37. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen and G. Z. Gao, J. *Non-Crystal solids*, (2001) 290, 153

38. C. J. Brinker and G. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, (1990).
39. L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (1988).
40. J. N. Hay and H. M. Raval, *J. Sol-Gel Science Technology*, (1998) 13, 109.
41. M. Adriana inarivelo, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin and R. Vioux, *J. Sol-Gel Science Technology*, (1997) 8, 89.
42. L. L. Hench and J. K. West, *Chemistry. Review*, (1990), 90, 33.
43. C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd, *Fundamentals of sol-gel dip-coating*.
44. E. de Faria, A. Lemes, E. Nassar, Sol-gel TiO₂ thin films sensitized with mulberry pigment Cyanidin (2007).
45. Liu, D.M., Q. Yang, and T. Troczynski, *Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates*, *Biomaterials* (2002) Vol 23, 691-698.
46. WANG, B.C., et al., *Characteristics and osteoconduction of three plasma-sprayed hydroxyapatite-coated titanium implants*. *Surface and Coatings Technology*, (1993) 58: 107- 117.
47. BALAMURUGAN, A., G. BALOSSIER, and S. KANNAN, Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications. *Materials Letters*. 60: p. 2288-2293, 2006
48. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis and L. J. Gauckler, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 131(1-2), p. 79-96, 2000.
49. B.C.H. Steele and A. Heinzl, *Materials for fuel-cell technologies*, *Nature*, 414(6861), (2001) 345-352.
50. S. Tiburcio. *El método pyrosol: Una nueva técnica para el depósito de películas delgadas*. *Superficies y vacío*, (1989) Vol 1, 102-106.
51. Dainiusperednis *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*, Zurich (2003).
52. D. R. Acosta, A. Maldonado, J. G. Pérez, Síntesis de materiales cerámicos por rocío químico, (2006).
53. R. Domínguez. *Diseño y construcción de un robot cartesiano de dos grados de libertad para el proceso de spray pirolisis y síntesis de películas delgadas de CuxO*. Tesis de Maestría. CICATA-IPN. (2007).
54. S. Middleman and A.K. Hochberg, *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication*, McGraw-Hill, (1993) 313.
55. H.Y. Liu, L. Gao, *J. Am. Ceramic Society* 88 (2005) 1020.
56. I.M. Kusoglu, E. Celik, H. Cetinel, I. Ozdemir, O. Demirkurt, K. Onel, *Surface Coating Technology*. 200 (2005) 1173.
57. M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Adv. Mater.* Vol 12 (2000) 1923.
58. D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, *Applied surface science*. 252 (2005) 1107.
59. G.X. Shen, Y.C. Chen, C.J. Lin, *Thin Solid Films* 489 (2005) 130.
60. G.X. Shen, Y.C. Chen, L. Lin, C.J. Lin, D. Scantlebury, *Electrochemical Acta* 50 (2005) 5083.

61. M.A. Alterach, P.C. Favilla, *Obtención de films de TiO₂ mediante sol-gel y análisis de sus propiedades*, Asociación argentina de materiales (2008).
62. C.X. Shan, Xianghui Hou, Kwang-Leong Choy, *Corrosion resistance of TiO₂ Films grown on stainless steel by atomic layer deposition*, Surface & coatings technology (2008).
63. J. Liu, D. Yang, F. Shi and Y. Cai: *Sol-Gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement*, Thin Solid Films, (2003) Vol 429, 225-230.
64. E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme and H. Hildebrand, *Interactions between cells and titanium surfaces*, Biomolecular Engineering, (2002) Vol 19, 243-249.
65. Shen, C.X., Y.C. Chen, and C.J. Lin, *Corrosion Protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method*, Thin Solid Films, (2005) 489: 130-136.
66. Yanukul, P.K. and P. Amornchat, *Effects of dietilenglicol on TiO₂ Thin film properties prepared by sol-gel process*, Science and technology of advanced materials, (2005) Vol 6, 344-347.
67. U. Müller. *Inorganic Structural Chemistry*, 2nd edition, England, (2007) 57.
68. E. Bevilacqua. *Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS*. Huntsman European Environment, (2004) Vol 1, 1-26.
69. M. Vargas, Y. Ochoa, Y. Ortegón, *Nanopartículas de TiO₂ fase anatasa sintetizadas por medios químicos* (2011).
70. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart and J. Breme: *Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization*, Journal Biomedical Materials Res, (2002) Vol 59, 18-28.
71. W. Fuerbeth, H.-Q. Nguyen and M. Schuetze, J. Corrosion Science Eng.
72. A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and M. S. Donley, *Thin Solid Films* (2004) 447, 549.
73. L. S. Kasten, J. T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Surface Coating Technology*, (2001) 140, 11.
74. B. F. Rivera, B. Y. Johnson, M. J. O Keefe and W. G. Fahrenholtz, *Surface Coating Technology*, (2004) 176, 349.
75. R. L. Twite and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat*, (1998) 33, 91.
76. M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki and M. A. Villegas, J. *Alloys and Compounds*, (2004) 380, 219.
77. N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Surface Coating Technology*, (2001) 140, 24.
78. M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor and M. G. S. Ferreira, *Electrochemical Community*, (2005) 8, 836.

ÍNDICE DE TABLAS

Numero de Tabla	Descripción	Página
Tabla 1.1	Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes	2
Tabla 1.2	Ventajas y desventajas de los biomateriales más utilizados en implantes	4
Tabla 1.3	Composiciones de los aceros inoxidables austeníticos	9
Tabla 1.4	Espesor de recubrimientos depositados mediante el método sol-gel	15
Tabla 3.1	Composición química de principales elementos aleantes del acero inoxidable obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)	32
Tabla 3.2	Valores de potencial con respecto a ESC a diferentes tiempos con 3 tratamientos térmicos	35
Tabla 3.3	Valores obtenidos a partir de curvas de polarización en solución isotónica de NaCl para acero inoxidable AISI 316L con distintos tratamientos térmicos	38
Tabla 3.4	Valores obtenidos a partir de curvas de E vs t para películas de TiO ₂ depositadas a partir de un sol-gel con diferentes tiempos de envejecimiento	46
Tabla 3.5	Valores obtenidos a partir de la técnica Rp para placas de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO ₂ depositadas a diferentes tiempos de envejecido	46
Tabla 3.6	Valores obtenidos a partir de curvas de polarización en acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO ₂ depositadas a diferentes tiempos de envejecido	48
Tabla 3.7	Análisis químico en sección transversal a diferentes profundidades	56
Tabla 3.8	Composición química en superficie contra parte oscurecida a 1.2 cm/min	57
Tabla 3.9	Valores obtenidos a partir de curvas de E vs t para películas de TiO ₂ +Ce depositadas a diferentes velocidades de inmersión sobre placas de acero inoxidable 316L	58
Tabla 3.10	Valores obtenidos a partir de curvas de polarización para recubrimientos de TiO ₂ +Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L	61
Tabla 3.11	Valores obtenidos a partir de EIS para películas de TiO ₂ +Ce depositadas a tres velocidades de inmersión contra blanco con un recocido	65
Tabla 3.12	Valores obtenidos a partir de curvas de polarización para diferentes sistemas multicapa de TiO ₂ y TiO ₂ +Ce depositadas sobre acero inoxidable AISI 316L	74

Tabla 3.13	Valores obtenidos a partir de EIE para películas de TiO_2+Ce depositadas a tres velocidades de inmersión contra blanco con un recocido	79
------------	--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Numero de Tabla	Descripción	Página
Figura 1.1	Influencia del cromo en la corrosión atmosférica del acero al bajo carbono	5
Figura 1.2	Esquema de aleaciones que conforman a los aceros inoxidables austeníticos	8
Figura 1.3	Diagrama de fases del sistema hierro-carbono	9
Figura 1.4	Proceso de envejecimiento de sol-gel para su depósito en metal	12
Figura 1.5	Formación de enlaces covalentes entre un sustrato metálico y una película de sol-gel base silicio	15
Figura 1.6	Mejora en compatibilidad de los sistemas de pintura epóxicos con un recubrimiento sol-gel híbrido	15
Figura 1.7	Esquema en estado estacionario del proceso de inmersión controlada	19
Figura 1.8	Colores obtenidos en la zona central de probetas de una capa, en función del tiempo de envejecimiento y de la velocidad de inmersión	21
Figura 1.9	Auto-reparación de un defecto, con inhibidores liberados lentamente de los nanodepósitos en recubrimientos sol-gel	23
Figura 2.1	Sistema de inmersión controlada fabricado en la UNAM	26
Figura 2.2	Celda electroquímica de tres electrodos	28
Figura 2.3	Corte de cavidad en escalón realizada mediante bombardeo de iones de galio	29
Figura 3.1	Análisis EDS de elementos aleantes en sustrato estudiado	32
Figura 3.2	Metalografía del acero inoxidable AISI 316L a) 500x b) 1000x	32
Figura 3.3	Curva representativa del potencial con respecto al tiempo para superficie de acero inoxidable AISI 316L sin recubrimiento en solución isotónica	33
Figura 3.4	Curvas representativas del potencial con respecto al tiempo para superficies de acero inoxidable 316L con 1, 2 y 3 recocidos sin recubrimiento en solución isotónica	34
Figura 3.5	Micrografía de acero inoxidable AISI 316L a) Un horneado a 500°C, b) Dos horneados a 500°C y c) Tres horneados a 500°C	35
Figura 3.6	Curvas de polarización representativas para acero inoxidable 316L con 1, 2 y 3 recocidos vs placas sin tratamiento térmico en solución isotónica de NaCl	36
Figura 3.7	a) Diagrama de Nyquist para placas de acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs Blanco b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	38

Figura 3.8	Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs Blanco	39
Figura 3.9	Circuito eléctrico equivalente correspondiente a la interfase acero inoxidable AISI 316L - electrólito	39
Figura 3.10	Circuito eléctrico equivalente para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico	40
Figura 3.11	Difracción de rayos X para polvos de TiO ₂ con 3 tratamientos térmicos	41
Figura 3.12	a) Difracción de rayos X para polvos de TiO ₂ +Ce con tres tratamientos térmicos b) Acercamiento a pico característico de rutilo	42
Figura 3.13	Micrografía de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO ₂ depositadas luego de envejecer el sol-gel: a)6h, b)15h, c)18h, d)20h, e)44h, f)66h, g)126h y h)149h	42-43
Figura 3.14	Imágenes MFA de película de TiO ₂ sobre acero inoxidable AISI 316L en dimensiones: a)500x500nm y b)250x250 nm	44
Figura 3.15	Imagen MFA para películas de TiO ₂ sobre acero inoxidable AISI 316L	44
Figura 3.16	Curvas representativas de potencial vs tiempo para películas depositadas a partir de un sol con diferentes tiempo de envejecimiento (6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h).	45
Figura 3.17	Comportamiento de la RP en función del tiempo de gelación del sol evaluado en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas	47
Figura 3.18	Comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo de gelación del sol-gel en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas	49
Figura 3.19	Comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 horas mediante Rp y CP	50
Figura 3.20	Comportamiento de la capacitancia de la película en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel evaluado en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h	51
Figura 3.21	Comportamiento de la capacitancia de la doble capa en función del tiempo de envejecimiento del sol-gel en solución isotónica a 6, 15, 18, 20, 44, 66, 126 y 149 h	51
Figura 3.22	Circuito eléctrico equivalente para películas de TiO ₂ sobre acero inoxidable AISI 316L	52
Figura 3.23	Esquema de circuito eléctrico para películas de TiO ₂ sobre acero inoxidable AISI 316L	52
Figura 3.24	Acero inoxidable AISI 316L con película de TiO ₂ depositada luego de envejecer el sol-gel durante	53

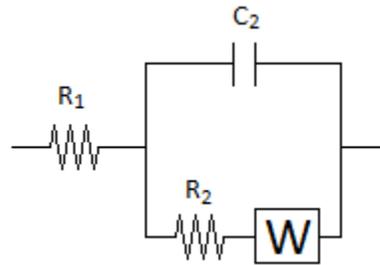
Figura 3.25	20 h: a) Micrografía a 1750x, b) Micrografía a 4990x y c) Análisis de EDS en primer escalón Acero inoxidable AISI 316L con película de TiO ₂ visto con ángulo de inclinación con respecto a la superficie	54
Figura 3.26	Análisis EDS en sección transversal para acero inoxidable AISI 316L con película de TiO ₂ con profundida de 0.8 μm	54
Figura 3.27	Micrografía de acero inoxidable AISI 316L con películas de TiO ₂ +Ce depositadas a tres velocidades de inmersión/extracción: a) 0.4cm/min, b) 0.8 cm/min y c) 1.2 cm/min	55
Figura 3.28	Análisis de EDS obtenidos para la película de TiO ₂ + Ce con velocidad de inmersión/extracción de 1.2 cm/min	56
Figura 3.29	Curvas representativas de potencial vs tiempo para películas de TiO ₂ +Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L	57
Figura 3.30	Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO ₂ +Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L	59
Figura 3.31	Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO ₂ +Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L	60
Figura 3.32	Curvas de polarización representativas para recubrimientos de TiO ₂ +Ce depositados a 0.4, 0.8 y 1.2cm/min sobre acero inoxidable AISI 316L contra TiO ₂ sin Ce	60
Figura 3.33	a) Diagrama de Nyquist para películas de TiO ₂ +Ce depositadas a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min vs Blanco b)Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	62
Figura 3.34	Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para acero inoxidable AISI 316L con tratamiento térmico vs películas de TiO ₂ +Ce	63
Figura 3.35	a) Diagrama de Nyquist para películas deTiO ₂ y TiO ₂ +Ce depositadas a 0.4, 0.8 y 1.2 cm/min vs Sustrato con un recocido b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	64
Figura 3.36	Circuito eléctrico equivalente para películas de TiO ₂ + Ce sobre acero inoxidable ASISI 316L	65
Figura 3.37	Esquema de circuito eléctrico para películas de TiO ₂ sobre acero inoxidable AISI 316L	65
Figura 3.38	Curvas representativas de potencial vs tiempo para sistemas multicapa con agregaciones de Cerio (IV) y tratamiento térmico en acero inoxidable AISI 316L	66
Figura 3.39	Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con dos capas y un recocido final para recubrimientos de TiO ₂ y TiO ₂ +Ce sobre acero inoxidable AISI 316L	68
Figura 3.40	Curvas de polarización anódicas representativas	69

	de sistemas multicapas con dos capas y dos recocidos para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L	
Figura 3.41	Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con tres capas y un recocido final para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L	70
Figura 3.42	Curvas de polarización anódicas representativas de sistemas multicapas con tres capas y tres recocidos final para recubrimientos de TiO_2 y TiO_2+Ce sobre acero inoxidable AISI 316L	71
Figura 3.43	a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	73
Figura 3.44	a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	74
Figura 3.45	a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	75
Figura 3.46	a) Diagrama de Nyquist para dos películas con un recocido final vs sistema monocapa y sustrato b) Diagrama de Nyquist en altas frecuencias	76

ANEXO A

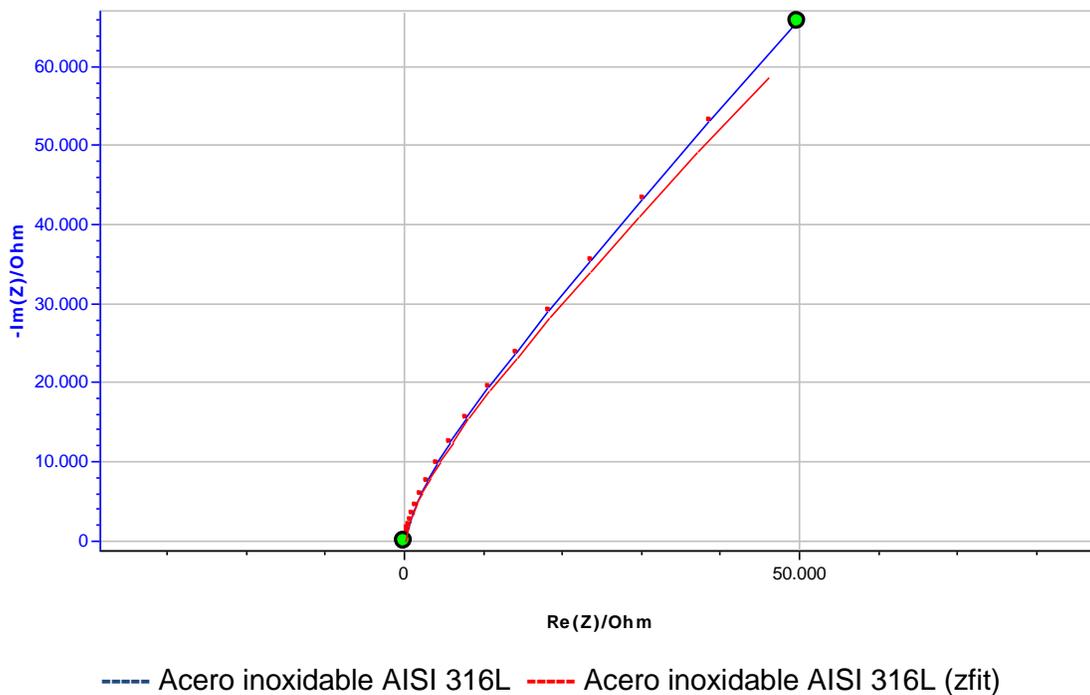
SIMULACIÓN DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA ACERO INOXIDABLE AISI 316L

R_1 = Resistencia del electrolito
 R_2 = Resistencia a la transferencia de carga
 C_2 = Capacitancia de doble capa electroquímica
 W = Elemento Warburg de difusión



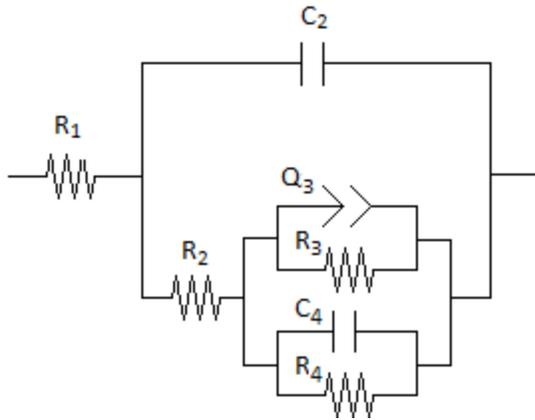
	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	W ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
316L sin tratamiento térmico	68.49	4.13×10^{-6}	36.03×10^{-6}	15,175

Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento térmico.



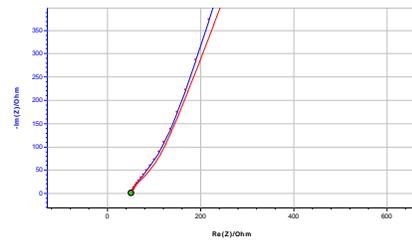
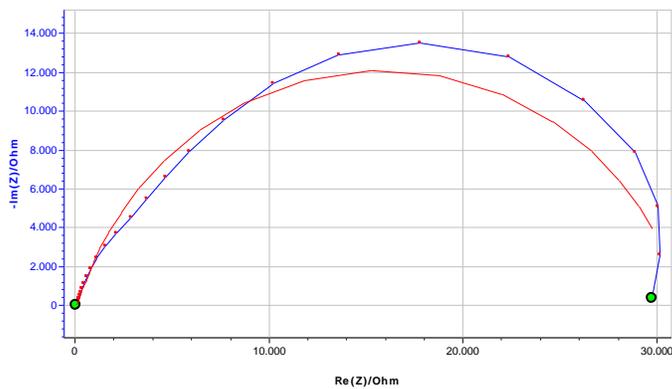
SIMULACIÓN DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA 316L CON 1, 2 Y 3 RECOCIDOS

R_1 = Resistencia del electrólito
 C_2 = Capacitancia de capa pasiva
 R_2 = Resistencia de poro
 Q_3 = Elemento de fase constante
 R_3 = Resistencia del EFC
 C_4 = Capacitancia de doble capa electroquímica
 R_4 = Resistencia a la transferencia de carga



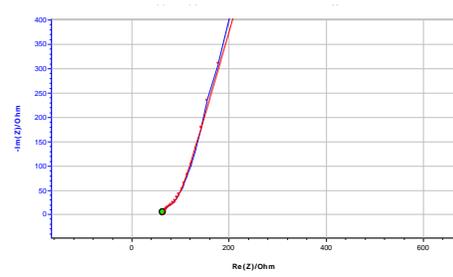
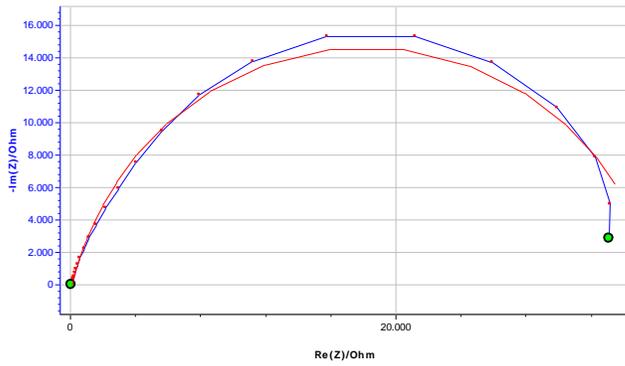
	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_3 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	EFC - a	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_4 ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	R_4 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
316L 1 Recocido	52.46	4×10^{-6}	31.88	70×10^{-6}	0.89	222 765	27×10^{-6}	36 229
316L 2 Recocidos	63.9	3×10^{-6}	23.92	0.1×10^{-3}	0.91	6.45×10^6	43×10^{-6}	36 035
316L 3 Recocidos	44	2×10^{-6}	21.65	0.1×10^{-3}	0.78	1.5×10^6	14×10^{-6}	41 313

Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L con un recocido.



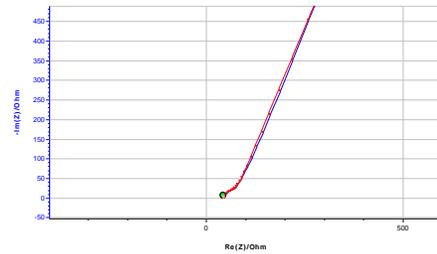
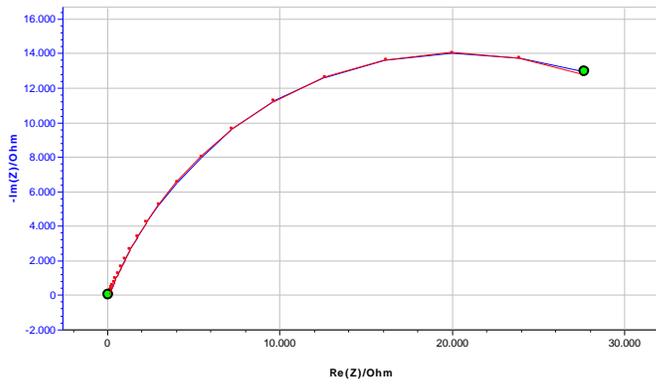
—••• 316L 1 Recocido - - - 316L 1 recocido (zfit)

Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L con dos recocidos.



----- 316L 2 Recocidos ----- 316L 2 recocidos (zfit)

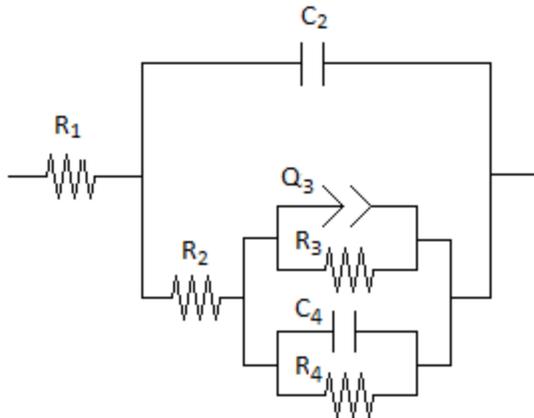
Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L con tres recocidos.



----- 316L 3 Recocidos ----- 316L 3 recocidos (zfit)

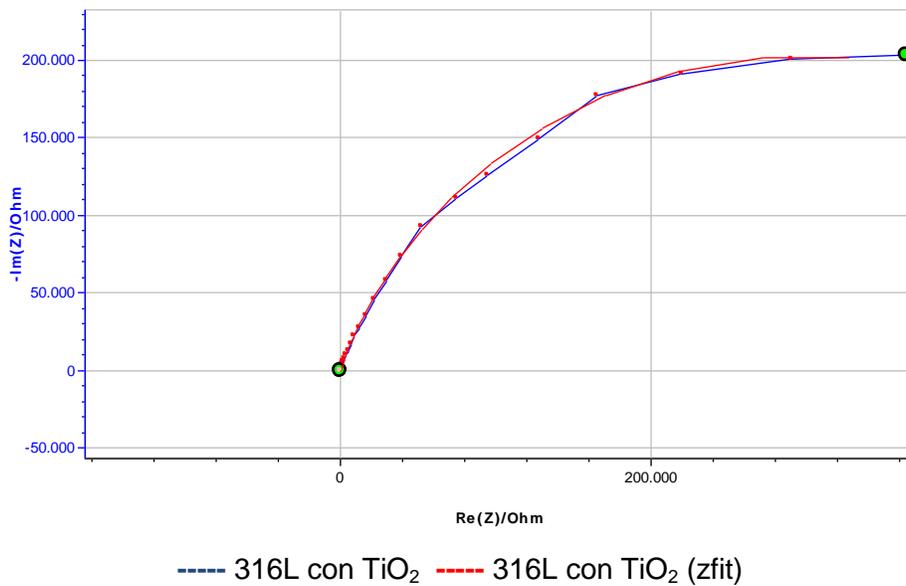
SIMULACIÓN DE CIRCUITO EQUIVALENTE PARA 316L CON TiO₂ y TiO₂+Ce

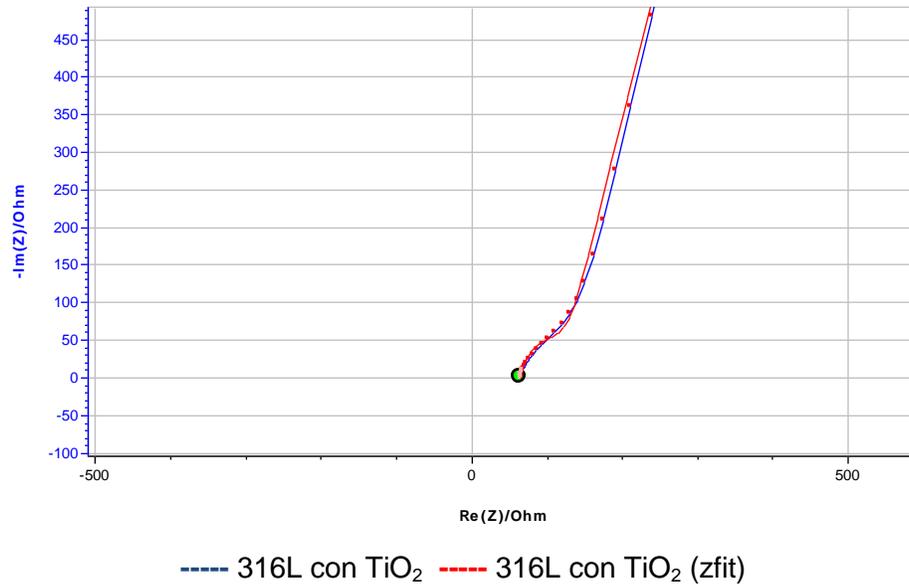
- R₁ = Resistencia del electrolito
- C₂ = Capacitancia de capa pasiva
- R₂ = Resistencia de poro
- Q₃ = Elemento de fase constante
- R₃ = Resistencia del EFC
- C₄ = Capacitancia de doble capa electroquímica
- R₄ = Resistencia a la transferencia de carga



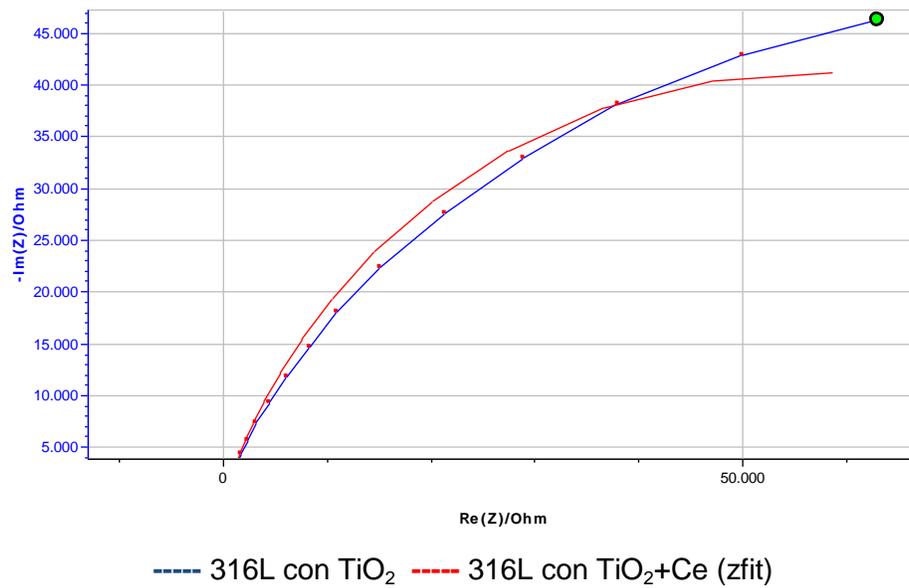
	R ₁ (Ω*cm ²)	C ₂ (F*cm ²)	R ₂ (Ω*cm ²)	Q ₃ (F*cm ²)	EFC - a	R ₃ (Ω*cm ²)	C ₄ (F*cm ²)	R ₄ (Ω*cm ²)
316L con TiO₂ (20 h)	65.89	2x10 ⁻⁶	97.59	26x10 ⁻⁶	0.73	1.4x10 ⁶	5x10 ⁻⁶	1x10 ⁶
316L con TiO₂+Ce	67.37	4x10 ⁻⁶	62.25	62x10 ⁻⁶	0.76	6.5x10 ⁶	12x10 ⁻⁶	117 664

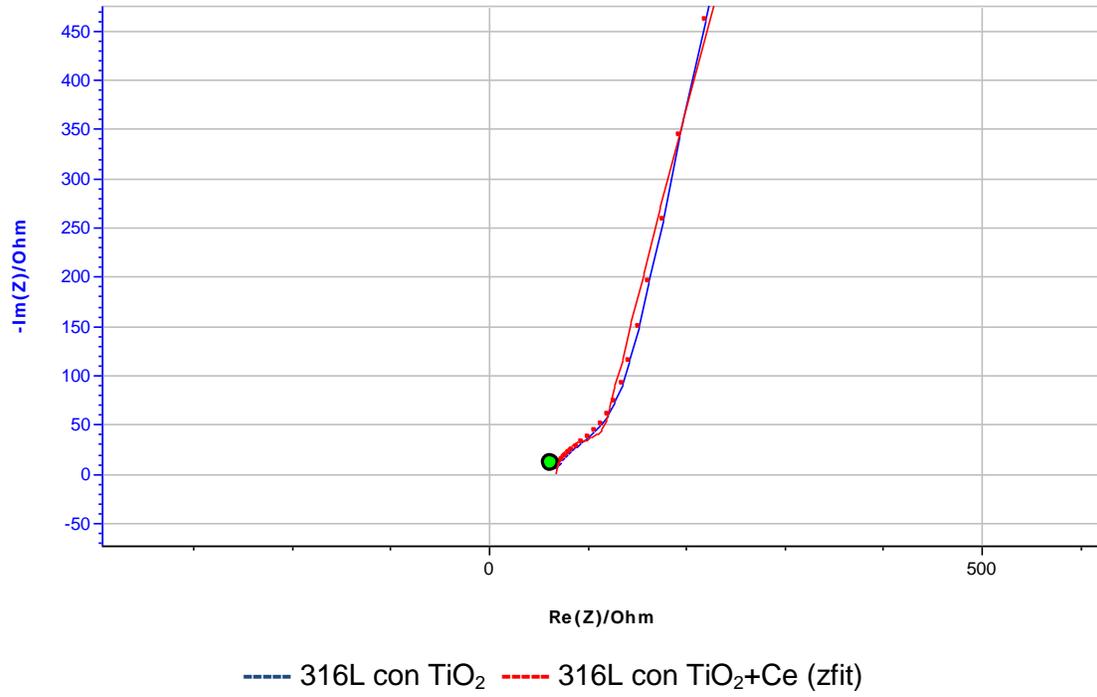
Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L con TiO₂.





Circuito equivalente de acero inoxidable AISI 316L con TiO_2+Ce .





ANEXO B

Curvas de polarización representativas para TiO_2 aplicado sobre acero inoxidable AISI 316L a diferentes tiempos de envejecimiento del sol-gel.

