



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIPO DE  
ATMÓSFERA EN LA DEGRADACIÓN DE MATERIALES  
HÍBRIDOS”**

**Tesis**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

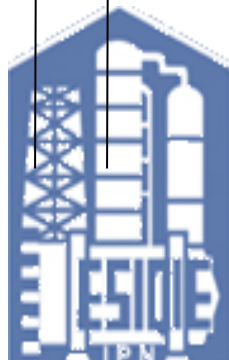
PRESENTA:

**ELIZALDE SERRANO ANA MAGALI**

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO  
DR. JOSE FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

MEXICO, D.F., 20 de Enero del 2015





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14 Bis

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 10 del mes de Diciembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:  
***"Efecto de la temperatura y tipo de atmósfera en la degradación de materiales híbridos"***

Presentada por el alumno:

ELIZALDE  
 Apellido paterno

SERRANO  
 Apellido materno

ANA MAGALI  
 Nombre(s)

Con registro: 

B	1	2	0	7	8	7
---	---	---	---	---	---	---





aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

 _____ DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO	 _____ DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ
 _____ DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA	 _____ DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ
 _____ DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES	 _____ DR. JOSÉ MANUEL ZANDEROS

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

  
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
 DR. ELÍAS RANGEL SALINAS




**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 18 del mes de Diciembre del año 2014, la que suscribe Ana Magali Elizalde Serrano alumna del Programa de Maestría en ciencias en ingeniería metalúrgica, con número de registro B120787, adscrita al **Sección de estudios de posgrado e investigación ESIQIE**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los **directores: Dra. Lucia Téllez Jurado y Dr. Federico Chávez Alcalá** cede los derechos del trabajo titulado **“Efecto de la temperatura y tipo de atmósfera en la degradación de materiales híbridos”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [magybees@hotmail.com](mailto:magybees@hotmail.com) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
ANA MAGALI ELIZALDE SERRANO  
Nombre y firma del alumno(a)

	Índice General	Pág.
	Índice de tablas.....	<i>i</i>
	Índice de figuras .....	<i>ii</i>
	Resumen.....	<b>1</b>
	Abstract.....	<b>2</b>
	Introducción.....	<b>3</b>
	<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>5</b>
1.1	El proceso sol-gel.....	<b>5</b>
1.1.1	Alcóxidos metálicos como precursores.....	<b>6</b>
1.1.2	Reacciones de hidrolisis y condensación .....	<b>6</b>
1.1.3	Gelificación.....	<b>7</b>
21.1.4	Envejecimiento .....	<b>7</b>
1.1.5	Secado.....	<b>7</b>
1.1.6	Densificación.....	<b>8</b>
1.1.7	Ventajas y desventajas del método sol-gel.....	<b>8</b>
1.2	Aplicaciones del método sol-gel.....	<b>9</b>
1.2.2	Recubrimientos por sol-gel.....	<b>11</b>
1.2.2.1	Función de los recubrimientos.....	<b>13</b>
1.2.2.2	Propiedades de los recubrimientos.....	<b>13</b>
1.2.2.3	Recubrimientos para uso a altas temperaturas.....	<b>14</b>
1.2.3	Adherencia de recubrimientos por sol-gel al sustrato metálico.....	<b>15</b>
1.3	Técnica de inmersión-extracción (dip-coating).....	<b>17</b>
1.3.1	Etapa de secado.....	<b>20</b>
1.3.2	Etapa de tratamiento térmico.....	<b>20</b>
1.4	Recubrimientos mono y multicapa.....	<b>20</b>
1.5	Corrosión.....	<b>21</b>
1.6	Películas de óxido en materiales metálicos .....	<b>22</b>
1.7	Oxidación a altas temperaturas.....	<b>22</b>

1.7.1	Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura.....	24
1.7.2	Cinética de la oxidación a alta temperatura.....	25
1.7.2.1	Ley linear .....	26
1.7.2.2	Ley parabólica.....	27
1.7.2.3	Ley logarítmica.....	27
1.7.3	Formación de óxidos.....	28
1.7.4	Oxidación en atmósferas de vapor .....	28
1.8	Corrosión en sales fundidas .....	29
1.8.1	Mecanismos de corrosión por sales fundidas.....	30
1.9	Aceros frente a la corrosión a alta temperatura .....	30
	<b>Capítulo 2. Desarrollo experimental.....</b>	<b>31</b>
2.1	Síntesis de los materiales.....	34
2.1.1	Síntesis de los monolitos .....	34
2.1.2	Preparación de los monolitos .....	35
2.1.3	Síntesis de los soles .....	35
2.2	Sustratos metálicos.....	36
2.2.1	Composición del acero .....	36
2.1.2	Preparación monolitos.....	37
2.1.3	Síntesis de los soles .....	37
2.2	Sustratos metálicos .....	37
2.2.1	Composición de los aceros .....	37
2.2.2	Preparación de los sustratos metálicos.....	37
2.2.3	Deposición de recubrimientos en sustratos.....	38
2.3	Ensayos en corrosión a alta temperatura.....	39
2.3.1	Ensayos en monolitos mediante oxidación en atmósfera de nitrógeno.....	42
2.3.2	Ensayos en monolitos y sustratos metálicos recubiertos mediante oxidación en vapor de agua a elevada temperatura.....	42
2.3.2.1	Ensayos en monolitos y sustratos metálicos recubiertos mediante oxidación en atmósfera de incineradora de residuos a elevada temperatura	42

2.3.3	Ensayos de los monolitos y sustratos recubiertos en sales fundidas a elevada temperatura.....	42
2.3.3.1	Preparación de las sales.....	43
2.4	Caracterización.....	43
2.4.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	43
2.4.2	Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR).....	43
2.4.3	Difracción de rayos X (DRX).....	43
	<b>Capítulo 3. Resultados y discusiones.....</b>	<b>44</b>
3.1	Síntesis de los materiales híbridos .....	44
3.1.1	Tiempo de gelificación .....	44
3.1.2	Envejecimiento del gel húmedo.....	44
3.1.3	Secado: Obtención del monolito (gel seco).....	45
3.2	Caracterización de los materiales híbridos a 120°C.....	46
3.2.1	Difracción de rayos X.....	46
3.2.2	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier.....	46
3.3.3	Microscopia electrónica de barrido .....	48
3.3	Caracterización de materiales híbridos sometidos a degradación en atmósferas corrosivas a elevadas temperaturas.....	48
3.3.1	Ensayos en atmósferas de nitrógeno a diferentes temperaturas .....	49
3.3.1.1	Difracción de rayos X.....	50
3.3.1.2	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier .....	51
3.3.1.3	Microscopia electrónica de barrido .....	52
3.3.2	Ensayos en atmósfera de vapor de agua a 650 °C.....	55
3.3.2.1	Difracción de rayos X.....	56
3.3.2.2	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier .....	57
3.3.2.3	Microscopia electrónica de barrido .....	59
3.3.3	Ensayos en atmósfera simulada de incineradoras de residuos sólidos a 600 °C.....	63
3.3.3.1	Difracción de rayos X.....	64
3.3.3.2	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier.....	65

3.3.3	Microscopia electrónica de barrido.....	67
3.3.4	Ensayos en sales fundidas a 390 °C.....	69
3.3.4.1	Difracción de rayos X.....	71
3.3.4.2	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier.....	72
3.3.4.3	Microscopia electrónica de barrido .....	74
4.4	Evaluación del desempeño del acero P92 con recubrimientos híbridos sometido a atmósferas corrosivas a elevada temperatura .....	78
4.4.1	Ensayos en atmósfera de vapor de agua a 650 °C.....	78
4.4.1.1	Recubrimiento base sílice-zirconia en sustrato de acero P92.....	78
4.4.1.2	Recubrimiento base sílice en sustrato de acero P92 .....	84
	<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>89</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>91</b>

Índice de tablas

Tabla 1.	Propiedades de las materias primas utilizadas para la síntesis sol-gel.....	33
Tabla 2.	Composiciones de los materiales empleados para cada muestra	34
Tabla 3.	Composición de los precursores empleados para cada sol.....	35
Tabla 4.	Composición química en % peso de los aceros.....	36
Tabla 5.	Tiempos de gelificación correspondientes a cada muestra.....	44



	Índice de figuras	Pág.
Figura 1.	Ilustración esquemática del proceso sol-gel.....	<b>6</b>
Figura 2.	Monolitos calcinados a 800 °C antes y después de la funcionalización con nanopartículas de oro.....	<b>9</b>
Figura 3.	Imágenes y análisis de superficie de fibras de carbono.....	<b>10</b>
Figura 4.	Imagen de recubrimiento sol-gel híbrido depositado en una aleación AA2050-T8.....	<b>12</b>
Figura 5.	Evolución de una película delgada a partir de la ruta sol gel unida covalentemente a la superficie de un acero.....	<b>16</b>
Figura 6.	SiOH absorbidos a la superficie metálica antes del secado.....	<b>17</b>
Figura 7.	Etapas del proceso de inmersión.....	<b>18</b>
Figura 8.	Equipo utilizado para la técnica de inmersión.....	<b>19</b>
Figura 9.	Representación esquemática de los comportamientos descritos por la variación de masa en función del tiempo por una reacción de oxidación.....	<b>26</b>
Figura 10	Diagrama del procedimiento experimental.....	<b>32</b>
Figura 11	Equipo empleado para la técnica de inmersión-extracción.....	<b>38</b>
Figura 12.	Esquema del equipo de oxidación en nitrógeno.....	<b>39</b>
Figura 13.	Esquema del equipo de oxidación en vapor de agua.....	<b>40</b>
Figura 14.	Esquema del equipo de oxidación de incineradora de residuos sólidos.....	<b>41</b>
Figura 15	Gráfica de peso de los materiales híbridos en la etapa de secado...	<b>45</b>
Figura 16.	Espectros de DRX de materiales híbridos secos a 110 °C.....	<b>46</b>
Figura 17	Espectros de FT-IR de materiales híbridos .....	<b>47</b>
Figura 18	Micrografías de los monolitos híbridos secos a 120 °C.....	<b>48</b>
Figura 19	Pérdida de peso de los materiales durante los tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno.....	<b>49</b>
Figura 20	Espectros de DRX de las muestras ensayadas en nitrógeno.....	<b>50</b>
Figura 21.	Espectros de FT-IR de los materiales expuestos a atmósfera de nitrógeno.....	<b>51</b>
Figura 22.	Imágenes obtenidas por MEB de materiales expuestos en	

	atmósfera de nitrógeno (5% peso de Zr).....	<b>53</b>
Figura 23.	Imágenes obtenidas por MEB de materiales expuestos en atmósfera de nitrógeno (20% peso de Zr).....	<b>54</b>
Figura 24.	Pérdida de peso de materiales durante el ensayo en atmósfera de vapor de agua.....	<b>55</b>
Figura 25.	Espectros de DRX de las muestras ensayadas en vapor de agua...	<b>56</b>
Figura 26.	Espectros de FT-IR de los monolitos expuestos a atmósfera de vapor de agua.....	<b>58</b>
Figura 27.	Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 5% peso de Zr ensayadas en vapor de agua.....	<b>60</b>
Figura 28.	Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 20% peso de Zr ensayadas en vapor de agua.....	<b>62</b>
Figura 29.	Pérdida de peso de material híbrido durante el ensayo a 600 °C y diferentes tiempos de permanencia.....	<b>63</b>
Figura 30	Espectros de difracción de la muestra con 5% peso de Zr ensayado en atmósfera simulada de incineradora de residuos.....	<b>64</b>
Figura 31	Espectros FT-IR del material con 5% peso de Zr expuesto a atmósfera de incineradora de residuos.....	<b>66</b>
Figura 32	Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 5% peso Zr ensayadas en atmósfera de incineradora de residuos.....	<b>68</b>
Figura 33.	Pérdida de peso en función del tiempo de los materiales ensayados en sales fundidas.....	<b>70</b>
Figura 34	Espectros de DRX de materiales ensayados en sales fundidas.....	<b>71</b>
Figura 35	Espectros de infrarrojo de materiales ensayados en sales fundidas	<b>72</b>
Figura 36	Imágenes de MEB de materiales con 5% peso en Zr ensayadas en sales fundidas.....	<b>75</b>
Figura 37	Imágenes de MEB de materiales con 20% pedo en Zr ensayadas en sales fundidas.....	<b>77</b>
Figura 38	Cambio de masa en función del tiempo en atmósfera de vapor de agua del acero P92 con y sin recubrimiento.....	<b>79</b>
Figura 39	Espectros de DRX del acero P92 después de los ensayos en atmósfera de vapor de agua.....	<b>80</b>
Figura 40	Fotografías del acero P92 recubierto con capas ensayado en	

	atmósfera de vapor de agua .....	<b>82</b>
Figura 41	Imágenes obtenidas por MEB de sustratos recubiertos ensayados en atmósfera de vapor de agua.....	<b>83</b>
Figura 42	Cambio de masa en función del tiempo en atmósfera de vapor de agua.....	<b>84</b>
Figura 43	Espectros de difracción de rayos X del acero P92 recubierto con capas de Si ensayados en atmósfera de vapor de agua.....	<b>85</b>
Figura 44	Fotografías del acero P92 recubierto con capas de Si ensayados en atmósfera de vapor de agua.....	<b>86</b>
Figura 45	Imágenes obtenidas por MEB de sustratos recubiertos ensayados en atmosfera de vapor de agua.....	<b>88</b>

## **RESUMEN**

Actualmente, la investigación se centra en el descubrimiento de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos, dicho interés se centra en la adecuada combinación de cada uno de sus componentes que constituyen su estructura en donde se conjugan cada una de sus propiedades para obtener materiales con propiedades mejoradas.

En el presente trabajo se analizó la degradación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos del sistema PDMS-TEOS-TPOZ expuestos a diferentes atmósferas y temperaturas, dichos materiales se sintetizaron mediante el proceso sol-gel. Se obtuvieron materiales híbridos en forma de monolitos después de la gelificación y secado, con el fin de analizar la degradación en atmósfera de nitrógeno, vapor de agua, sales fundidas y una atmósfera simulada de incineradores de basura a temperaturas de 390 hasta 650 °C de dichos materiales.

Durante la transición sol a gel se realizaron depósitos de los recubrimientos sobre sustratos metálicos (P92). Para obtener la rugosidad óptima, dichos aceros se desbastaron con diferentes grados de lijas (320, 400 y 600) de SiC.

Los materiales se expusieron a las diferentes atmósferas y temperaturas mencionadas.

Posteriormente, se caracterizaron los monolitos así como las capas depositadas en los aceros antes y después de ser ensayados. La caracterización estructural y morfológica se llevó a cabo por las técnicas de FT-IR, MEB y DRX.

## ABSTRACT

Currently a great deal of research and development is focused in the discovery of new organic-inorganic hybrid materials. Such interest is centered in the adequate combination of the constituents that impart relevant features for the design of materials with enhanced properties.

In the present work, the behaviour of organic-inorganic hybrid materials of the PDMS-TEOS-TPOZ system was analysed. These materials were synthesised through the sol-gel technique, so that hybrid specimens in monolithic morphology were obtained after gelification and drying. This was carried out in order to characterise the degradation at temperatures between 390°C and 650°C in nitrogen, water vapour, molten salts and waste incinerator atmospheres.

Before the completion of the sol-gel transition, hybrid coatings of the specified compositions were deposited on metallic substrates of the P92 ferrous alloy

Subsequently the monolithic fragments and the coated substrates were characterised before and after being exposed to the corrosive medium. The structure of the samples and their morphologies were carried out via FT-IR, SEM and XRD techniques.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria demanda la investigación de nuevos materiales que permitan el óptimo desempeño en componentes que se encuentran en máquinas o estructuras que normalmente son piezas metálicas. Dichos metales en contacto con atmósferas agresivas provoca el deterioro parcial o total de dichos componentes.

Un recubrimiento actúa como barrera de difusión ejerciendo una barrera antioxidante. Una forma de obtener recubrimientos densos y sin necesidad de utilizar altas temperaturas de síntesis es a través del método sol gel que permite la unión de compuestos orgánicos dentro de estructuras inorgánicas, que resulta la obtención de un material híbrido orgánico-inorgánico.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad, se emplean en aplicaciones tales como monolitos, polvos, granos, esferas, fibras, compositos, geles y membranas porosas además de películas delgadas y recubrimientos.

A lo largo de esta tesis se realizara un estudio que pretende mostrar la importancia de los materiales híbridos en diferentes áreas como la corrosión, en los últimos años estos materiales surgen como un tema atractivo para la ciencia de los materiales.

El objetivo principal de esta investigación es analizar la degradación de materiales híbridos (monolitos y películas) sintetizados por el método sol-gel, expuestos a atmósferas corrosivas (vapor de agua, nitrógeno, sales fundidas etc.) y a altas temperaturas como función del tiempo de permanencia.

Para alcanzar este objetivo se plantean los siguientes objetivos específicos

- Sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos mediante el método sol gel y su caracterización.
- Evaluación de la degradación de dichos materiales en atmósferas corrosivas a temperatura alta en tiempos discontinuos mediante la medida en la pérdida de peso y caracterización en esas condiciones.

- Obtención de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico en superficies metálicas empleando el método de inmersión-extracción (dip-coating).
- Evaluación de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos en las atmósferas y temperaturas como función del tiempo de exposición.
- Caracterización de la degradación de híbridos, recubrimientos híbridos y de productos de corrosión mediante técnicas de FT-IR, MO, DRX y MEB.

## **CAPITULO I. ANTECEDENTES**

### **1.1. El proceso sol-gel**

Antiguamente, las técnicas de preparación de vidrios se basaban por completo en la fusión de los compuestos requeridos a altas temperaturas ( $>1500^{\circ}\text{C}$ ) [1] lo cual implicaba un gran coste de energía. Una solución para este problema se obtuvo a partir del establecimiento de los principios físico-químicos del proceso sol-gel que permite la obtención de materiales amorfos a temperatura ambiente [2].

De acuerdo a Brinker y Scherer [3]. el proceso sol-gel puede ser definido como la formación de materiales cerámicos o vítreos a partir de la polimerización química de unidades coloidales (con tamaños que varían entre  $20 \text{ \AA}$  y  $1\mu\text{m}$ ) dispersas en un medio líquido a baja temperatura, la extracción del agua presente en el sol, deriva en la obtención de un gel.

El proceso de sol-gel, cuyas etapas se ilustran en la Figura 1, inicia con una mezcla de alcóxidos metálicos, agua, y disolvente al que se le agrega un catalizador [4]. Es entonces cuando se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación que resultan en la evolución de una fase líquida con partículas coloidales (1-100 nm) uniformemente dispersas conocido como sol [5]. A medida que continúan produciéndose dichas reacciones, la viscosidad de la disolución aumenta hasta la formación de una matriz rígida y porosa denominada gel [6].

Después de la eliminación de los reactivos remanentes en la fase deshidratada a temperatura ambiente, se obtiene una estructura conocida como xerogel que está constituida por una red rígida de cadenas poliméricas de longitud mayor a un micrómetro interconectadas a través de poros submicrométricos [7]. El xerogel es posteriormente sometido a un secado adicional (aproximadamente  $110^{\circ}\text{C}$ ) con el fin de eliminar totalmente el disolvente residual previo a la densificación ya que la volatilización de especies orgánicas puede dar lugar a la formación de grietas [8]. Dichas consideraciones bien pueden ser omitidas en caso de sólo requerir la obtención de polvos.



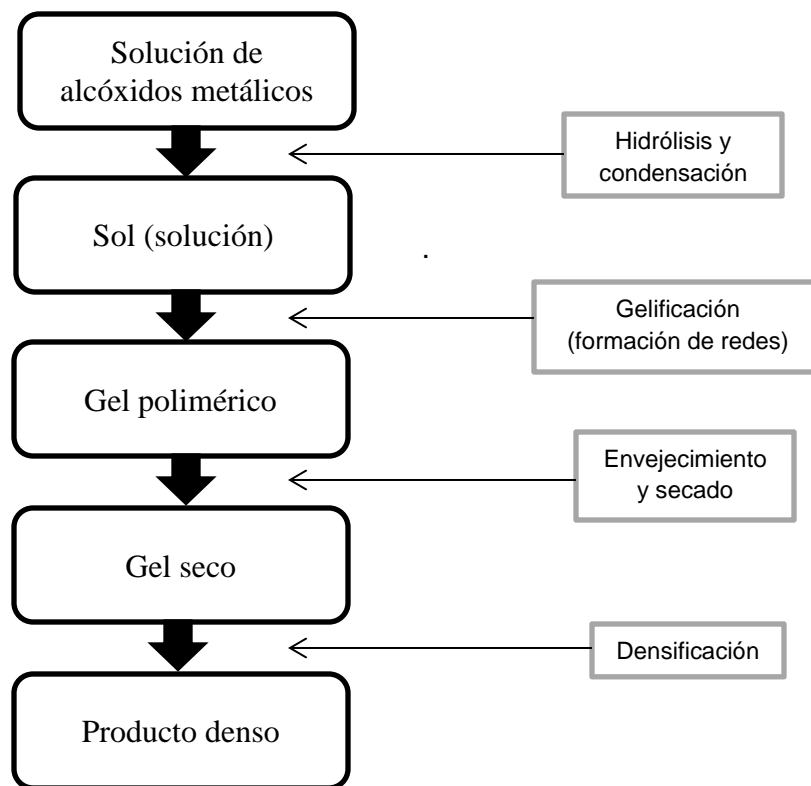


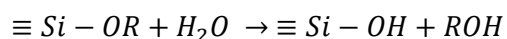
Figura 1. Ilustración esquemática del proceso sol-gel.

### 1.1.1 Alcóxidos metálicos como precursores.

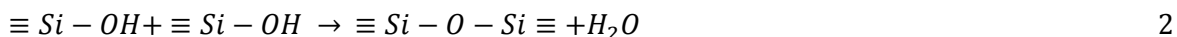
Los precursores usualmente empleados en el proceso sol-gel pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos [9]. Dentro de los compuestos inorgánicos se encuentran las sales metálicas, silicatos y aluminatos, entre otros [10]. Por otra parte se clasifican como sustancias metal-orgánicas los alcóxidos metálicos cuya fórmula es  $M(OR)^Z$  donde R representa el grupo alquilo y M el catión metálico que usualmente es Si, pero no está limitado a Zr, Ti, etc. [11]. La mayoría de estos alcóxidos metálicos reacciona al contacto con agua, siendo los más comúnmente empleados los compuestos de silicio  $Si(OR)_4$  que se caracterizan por su naturaleza electrofílica, lo cual los hace menos estables durante la hidrólisis, condensación, entre otras reacciones nucleofílicas [12].

### 1.1.2 Reacciones de hidrólisis y condensación

A continuación se muestran las reacciones de hidrólisis y condensación [13]:



1



El sol se produce por la hidrólisis del alcóxido metálico que resultan en la formación de silanoles ' $\equiv Si - OH$ ' (ecuación 1) mediante la sustitución de los grupos alcóxido ' $-OR$ ' por entidades hidroxilo ' $-OH$ ' [14].

Posterior a la hidrólisis, la condensación que conduce a la formación del gel por polimerización de silanoles (ecuación 2) mediante el establecimiento de enlaces siloxano ' $Si - O - Si$ ' y a la liberación de agua o alcohol (ecuación 3) como subproducto, se lleva a cabo, si bien la coexistencia de ambas reacciones no se descarta [15].

### 1.1.3 Gelificación

Esta etapa se caracteriza por la formación de una fase continua a través del crecimiento periódico de partículas coloidales por polimerización o agregación dependiendo de las condiciones del sistema. Eventualmente, tras la unión de la última partícula, la viscosidad del sol incrementa a tal punto que el fluido pasa a ser un gel semi-rígido constituido de una red porosa llena de líquido [16].

### 1.1.4 Envejecimiento

La etapa de envejecimiento ocurre si el gel se deja reposar y deriva en el incremento de la conectividad de red y en la consecuente contracción de la misma asociada a la exclusión de líquido intersticial. La duración de la misma puede variar desde horas hasta días en función de las características del sistema en cuestión [17].

### 1.1.5 Secado

Durante la fase de secado el líquido intersticial (que puede ser agua, solventes o reactivos residuales) se elimina progresivamente, dando lugar a la transición de la estructura de gel hacia una fase sólida y a la reducción de porosidad [18].

### 1.1.6 Densificación

La densificación es un proceso en el cual se producen cambios químicos y estructurales en el material, debido a que el gel seco poroso es sometido a una temperatura inferior al punto de fusión (sinterización) para su conversión a un material libre de porosidad. Si el

tratamiento se conduce a temperaturas por debajo de los 200 °C, la pérdida de agua y alcohol es mínima, produciéndose una contracción de magnitud comparable. Mientras que el empleo de temperaturas mayores a los 200 °C implica pérdidas de peso y contracciones considerables que inician con la volatilización de cadenas orgánicas y la continuación de la condensación para finalizar con la relajación estructural (contracción sin pérdida de peso) [6].

### **1.1.7 Ventajas y desventajas**

Las ventajas del método sol-gel incluyen [19]:

- Alta pureza y homogeneidad de los productos obtenidos en claro contraste con métodos tradicionales (método de fusión).
- El uso de temperaturas de procesamiento generalmente bajas (frecuentemente cerca de la temperatura ambiente), minimizando así la volatilización y la degradación térmica de especies químicas tales como inhibidores orgánicos, además del ahorro de energía y la reducción de emisiones contaminantes.
- El empleo de precursores en estado líquido hace posible la deposición de recubrimientos en patrones complejos y la producción de películas delgadas sin la necesidad de mecanizado o fusión.
- Materiales altamente porosos y materiales nanocristalinos es asequible.
- Posibilidad de obtención de sólidos no cristalinos con propiedades mejoradas.

A pesar de esto el método presenta ciertas limitaciones tales como:

- El elevado costo de los precursores y su naturaleza hidrofílica, limitan el empleo de la técnica en gran escala.
- El proceso es tardado, particularmente en aplicaciones ópticas que requieren de especial cuidado en el envejecido y secado de los materiales.

En este estudio se obtuvieron materiales híbridos (monolitos o geles secos), por lo tanto las etapas antes descritas corresponden a este caso. Respecto al recubrimiento de sustratos metálicos las fases de gelificación y envejecimiento serán omitidas dado que el material debe presentar fluidez suficiente para su correcta aplicación sobre superficies metálicas.

## 1.2 Aplicaciones del método sol gel

La técnica sol-gel permite obtener una gran cantidad de materiales con diferentes propiedades e históricamente ha sido explotada para la elaboración de nuevos materiales que involucra la investigación de nuevas composiciones, nuevos sistemas cerámicos y compuestos de propiedades útiles [20]. La primera publicación sobre el método de sol-gel se le atribuye a J. Ebelmen, que describió la síntesis de xerogeles a base de silicato a partir de tetraclorosilano y etanol [21].

En la actualidad los materiales obtenidos por sol-gel ofrecen propiedades únicas y de interés para diversas aplicaciones entre las que se incluyen la síntesis de biomateriales, sensores químicos, recubrimientos protectores, entre otros. Esto se debe a la posibilidad del procesamiento de materiales en forma de fibras, polvos finos, películas delgadas y monolitos [22], como se ve reflejado en el creciente número de investigaciones dedicadas a la técnica y sus variantes [23, 24, 25, 26].

La figura 2 muestra monolitos porosos que son de gran interés para aplicaciones en áreas tales como la cromatografía, la separación y catálisis [27].

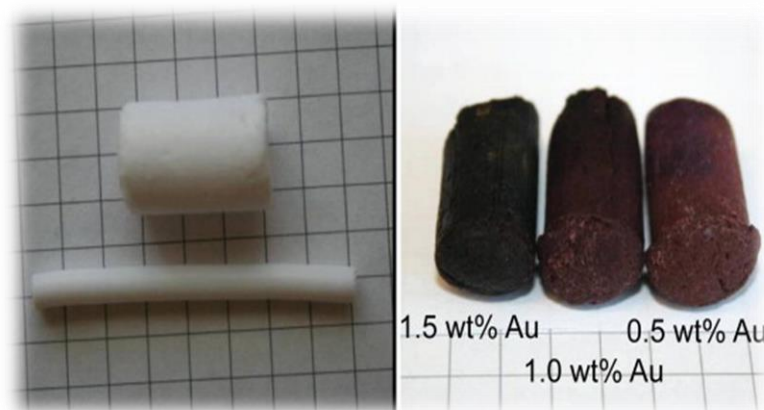


Fig. 2 Monolitos calcinados a 800 ° C antes de (blanco) y después de funcionalización (púrpura) con nanopartículas de oro.

La figura 2 muestra imágenes de fibras de carbono a diferentes aumentos, en donde se han revestido mediante la preparación de un anti-oxidante de SiC/ SiO<sub>2</sub> de viniltrióxido sintetizado por el método sol-gel.

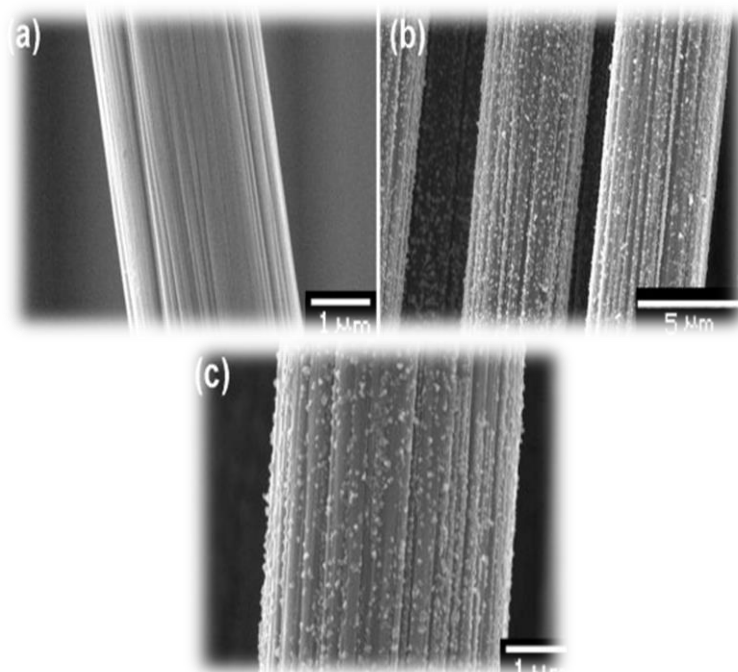


Fig. 3. Imágenes y análisis de superficie de fibras de carbono:  
(a) Fibra de carbono prístino, (b) Imagen de baja magnificación, (c) Imagen de alta magnificación de fibras de carbono recubiertas (concentración de la solución de 4% en peso).

Los monolitos o xerogeles son materiales cerámicos, generalmente amorfos, con propiedades excepcionales tales como gran área superficial, poros pequeños y baja conductividad térmica; las cuales permiten su aplicación como soportes catalíticos, aislantes térmicos y acústicos, materiales adsorbentes y membranas empleadas como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular [28].

Durante la síntesis, parámetros como la composición de los precursores y catalizadores, entre otros, afectan la estequiometría, estructura y textura de los geles, el secado constituye un paso importante en la conservación de la estructura original del gel, en referencia a la meso y macroporosidad, ya que implica una considerable reducción en el volumen del material que ocurre en condiciones subcríticas, lo que conlleva a un creciente interés científico en la búsqueda de nuevas formulaciones de xerogeles [29].

### **1.2.2 Recubrimientos por sol-gel**

Como es sabido en la industria en general, el uso de aleaciones capaces de operar a temperaturas elevadas y en contacto con atmósferas corrosivas es inevitable. Por lo tanto la modificación de estos materiales para reducir el deterioro superficial mediante la

aplicación de recubrimientos protectores firmemente adheridos a la superficie metálica o técnicas similares es materia de intensa labor científica [30].

Actualmente la preparación de recubrimientos mediante el proceso sol-gel ha sido muy desarrollada dentro del campo de la ingeniería de superficies ya que permite la obtención de películas delgadas (e.g.  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , etc.) a temperatura ambiente aptas para una gran variedad de sustratos metálicos como aceros inoxidable, aceros al bajo carbono, aluminio, aleaciones de magnesio, entre otros [31]. Dichos recubrimientos son comúnmente empleados para mejorar las propiedades térmicas, ópticas y la resistencia a la corrosión de acuerdo al estudio realizado por Guglielmi [32]. donde se discutió por vez primera el potencial de los recubrimientos por sol-gel como sistema de inhibición frente a la corrosión para sustratos metálicos. Desde entonces una gran cantidad de trabajos [33, 34, 35, 36] han sido realizados basados en los recubrimientos vía sol-gel.

Como ya se ha mencionado, los recubrimientos de óxidos inorgánicos pueden proveer de una excelente protección a los sustratos metálicos, aunque aún ahora, con algunos inconvenientes. Por ejemplo, las películas de óxidos tienden a ser muy frágiles y gruesas ( $>1\mu m$ ) por lo tanto es difícil obtenerlas sin que se agrieten y además se requiere de altas temperaturas que oscilen entre 400 y 800 °C para la obtención de propiedades óptimas [37].

Sin embargo, mediante la incorporación de componentes orgánicos dentro del sol inorgánico en lo que se conoce como recubrimientos híbridos es posible mitigar estas limitaciones [38].

Así, en función de la naturaleza del recubrimiento, se pueden clasificar los productos sol-gel en dos grupos principales [39, 40]:

- i) Recubrimientos inorgánicos o a base de óxidos metálicos ( $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2-ZrO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$  etc.) que se obtienen a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, o bien mediante el empleo de temperaturas de sinterización por encima de los 200 °C.
- ii) Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos que se sintetizan a través de la incorporación de grupos orgánicos a la red inorgánica con el fin de obtener una mayor flexibilidad y espesor.

Estos recubrimientos híbridos se revelaron como buenos sistemas de protección en aceros expuestos a condiciones de oxidación de hasta 825 °C, debido a una mayor hidrofobicidad atribuible a la fase orgánica del sistema, retrasando así el ingreso del agua e impartiendo una mayor flexibilidad al recubrimiento que conduce a una menor concentración de defectos [41].

La figura 4 muestra una imagen en sección transversal de un recubrimiento híbrido obtenido por sol-gel depositado por el método de dip coating en una aleación de aluminio AA2050-T8, se obtiene un recubrimiento con buenas propiedades superficiales de homogeneidad y resistencia a la corrosión en la aleación estudiada [42].

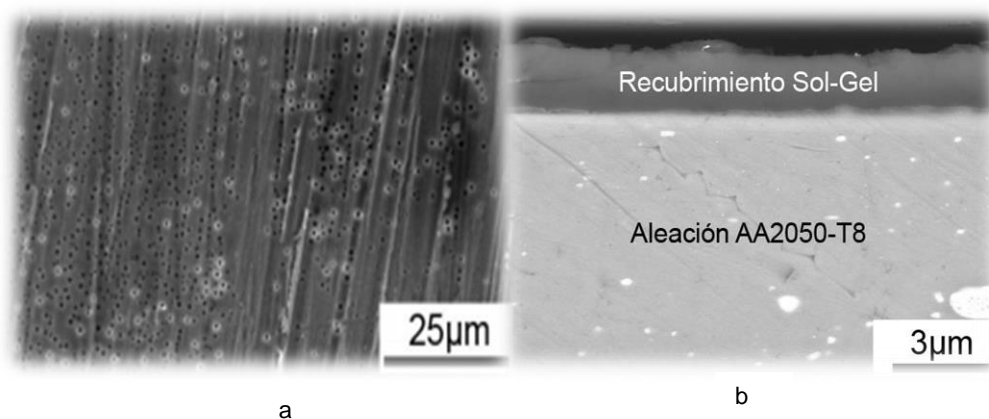


Fig. 4 Imagen de recubrimiento sol-gel híbrido depositado en una aleación AA2050-T8:  
a) vista superficial b) sección transversal.

Un aspecto de gran importancia tecnológica es el control del espesor del recubrimiento el cual depende de las propiedades de la disolución del sol, como son la densidad, viscosidad, etc. Estos recubrimientos son aplicados por diferentes métodos, entre los más simples se encuentra el de inmersión-extracción, en el cual las condiciones de depósito como velocidad de extracción, tratamiento de sinterización, la temperatura y el tiempo juegan un papel importante para la eficiencia de dicho recubrimiento [43].

### 1.2.2.1 Función de los recubrimientos

Ya que la mayoría de los procesos de degradación se llevan a cabo en la superficie del material, una alternativa es depositar un recubrimiento sobre la superficie que no afecte

las propiedades mecano-químicas del metal base. Dependiendo de los requisitos es posible incluso depositar capas protectoras de elevada resistencia mecánica en donde el componente este sometido a fricción y desgaste, o capas protectoras de elevada resistencia química en aplicaciones donde la corrosión sea un factor importante a considerar por las condiciones del medio [44].

La eficiencia de un recubrimiento se ve influenciada por los siguientes factores [45]:

1. Adherencia y uniformidad:
2. Compatibilidad mecánica, química y térmica con el sustrato.
3. Coeficiente de expansión térmica cercano al sustrato.
4. Coeficiente de difusión de oxígeno.
5. Coeficiente de difusión de los elementos constituyentes del sustrato.
6. Estabilidad térmica.

El recubrimiento debe tener una buena adherencia con el sustrato bajo cualquier condición de utilización, incluyendo cambios de temperatura cíclicos, o de lo contrario se corre el riesgo de agrietamiento y de un eventual desprendimiento o fractura de la capa protectora.

Es importante seleccionar adecuadamente el método que se empleará para realizar el recubrimiento ya que debe ser consistente con el propio sistema que se va a proteger con su naturaleza y características [46].

### ***1.2.2.2 Propiedades de los recubrimientos***

Distintos materiales pueden ser usados como sustrato y como recubrimiento, dando lugar a materiales compuestos de propiedades y características especiales, sin embargo es menester considerar las diferencias entre propiedades físicas, químicas y mecánicas de ambas partes, e.g. en la diferencia de coeficientes de expansión térmica. En el caso de un material recubierto, los cambios de temperatura generan diferentes cantidades de contracciones o expansiones, la elevada diferencia de expansión térmica genera tensiones que puedan desprender la capa protectora. Por lo anterior, se debe tener un profundo conocimiento de la estructura y propiedades del sustrato, del recubrimiento y de los bordes entre el sustrato-recubrimiento [47].



Las propiedades que deben considerarse en el diseño y preparación de capas protectoras son [48]:

- **Espesor:** El espesor que debe tener un determinado recubrimiento no tiene una variable fija, puede estar entre algunas decenas de nanómetros a algunas micras y la profundidad varía en función del número de capas que se aplique ya sea mono o multicapas.
- **Adhesión:** La adhesión está definida como la condición por la cual dos superficies se mantienen juntas por fuerzas electrostáticas, anclaje mecánico, interdifusión, entre otras. La adhesión se puede estudiar en términos de su efecto sobre la calidad de la película, durabilidad, estabilidad ambiental, etc.

El objetivo de un recubrimiento es el de proporcionar al material que protege propiedades superiores. Una capa protectora falla cuando se desprende total o parcialmente del sustrato durante el servicio, dejando por lo tanto de ser protectora. Este hecho puede ocurrir por la falta de adherencia entre ambas fases que puede deberse a: i) las características del sustrato o del recubrimiento, ii) la limpieza previa de la interface película-sustrato, iii) compatibilidad del sustrato y el recubrimiento en las condiciones de operación.

### ***1.2.2.3 Recubrimientos para uso a altas temperaturas***

Un recubrimiento para uso a altas temperaturas puede ser definido como una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre el acero o aleación con un ambiente potencialmente dañino. El daño causado por esta interacción puede traducirse en la pérdida de sustrato por oxidación y/o corrosión o por la pérdida de la resistencia mecánica del sustrato debido a la difusión de especies perjudiciales al metal o aleación a altas temperaturas [49].

Los recubrimientos empleados en aceros o aleaciones no suelen ser barreras inertes sino que, más bien, reaccionan con oxígeno del ambiente para formar capas de óxido densas y adherentes, que dificultan la difusión de especies tales como oxígeno, nitrógeno y azufre hacia el sustrato.

En general, para que un recubrimiento represente beneficios técnicos y económicos debe cumplir una serie de requisitos [50]:

- Debe proporcionar un incremento de vida a la temperatura y en el ambiente de servicio, siendo resistente a la oxidación y a la corrosión así como estable frente a la interdifusión substrato-recubrimiento.
- El recubrimiento no debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del componente, en lo que respecta a la resistencia a la fluencia, la fatiga y a los choques térmicos.
- El recubrimiento debe ser resistente al impacto durante la instalación del componente y también en servicio.
- Los materiales y el proceso de aplicación del recubrimiento deben ser aceptables, no sólo económicamente sino también sustentables.

El desarrollo de recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas, en los últimos cuarenta años, no sólo ha permitido aumentar la durabilidad de los componentes sino también reducir el consumo de materiales potencialmente tóxicos (como el cromo) y, además, incrementar la temperatura de servicio de una gran diversidad de componentes tales como turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica. Este desarrollo continúa, con el objetivo de seguir mejorando el comportamiento de los recubrimientos frente a sus correspondientes mecanismos de degradación, lograr más incrementos de temperatura en la operación de diversos componentes para incrementar eficiencias, reducir sus costos y minimizar o eliminar los impactos medioambientales [51].

### ***1.2.3 Adherencia de recubrimientos por sol-gel al sustrato metálico***

Una de las ventajas de los recubrimientos por el método de sol-gel es que pueden formar fácilmente capas gruesas en escala micrométrica dependiendo el número de capas depositadas. Sin embargo un aspecto a considerar es el control de la adherencia entre estas capas, entre el recubrimiento y el sustrato [52].

De acuerdo a lo anterior, en la Figura 2 se muestra una ilustración esquemática del mecanismo de unión entre los compuestos silanos (Si-OH) con la superficie metálica. Dichos compuestos se adsorben espontáneamente sobre la superficie del metal cuando éste es sumergido en solución, formando enlaces de tipo puente de hidrógeno. Durante la etapa de densificación los grupos Si-OH y Me-OH se condensan para formar enlaces covalentes metal-siloxano (Me-O-Si) en la interface metal-recubrimiento [53]:

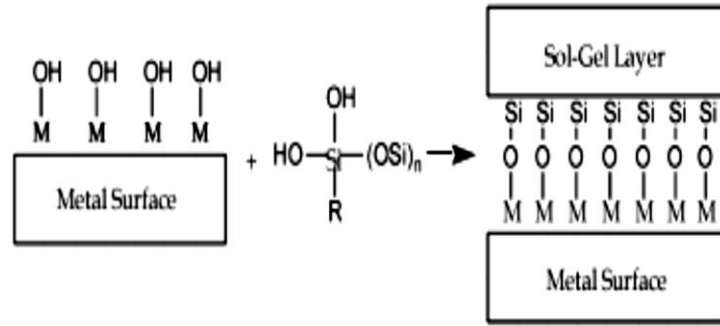
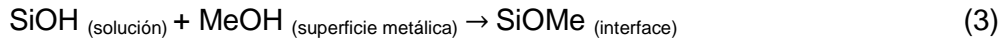


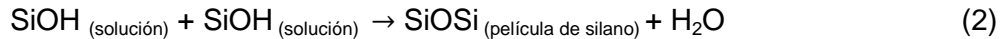
Figura 5. Evolución de una película delgada a partir de la ruta sol-gel unida covalentemente a la superficie de un acero.

Cuando se sumerge un metal dentro de un sol durante poco tiempo (segundos), los silanoles de la solución se adsorben espontáneamente sobre la superficie del material a través de enlaces de hidrógeno como se muestra en la Figura 3(a).

Tras el proceso de secado representado en la Figura 3(b), ocurren dos reacciones clave en la región interfacial metal-recubrimiento. Los grupos Si-OH en solución y los hidroxilos de metal (M-OH) forman enlaces covalentes metalo-siloxano en la superficie metálica (Me-O-Si) de acuerdo con la ecuación (3) [54]:



El exceso de grupos SiOH absorbidos sobre los metales se condensan entre sí para formar una película con compuestos llamados siloxanos (Si-O-Si) de acuerdo con la ecuación (2):



Cabe mencionar que tras el secado se observa la evolución de la película mediante la formación de enlaces siloxanos lineales y/o cíclicos amén de la eliminación de enlaces H-O-H.

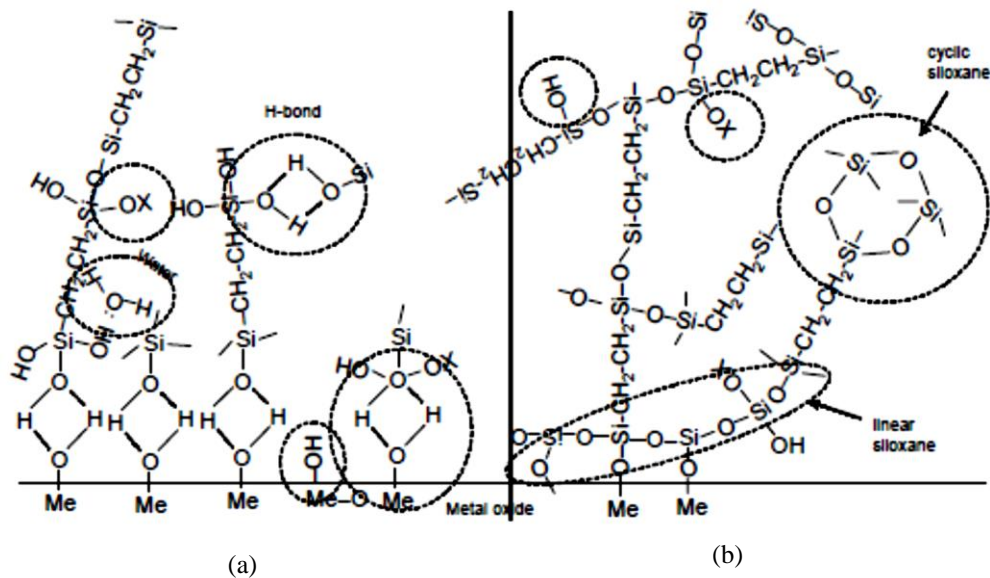


Figura 6- (a) SiOH absorbidos a la superficie metálica antes del secado, (b) Formación de enlaces de Si-O-Me y siloxanos después del secado [55].

Por lo tanto, son los enlaces covalentes del tipo Me-O-Si y Si-O-Si los responsables de la excelente adherencia de la película de silano sobre el sustrato de metal.

### 1.3 Técnica de inmersión-extracción (dip coating)

Para el depósito de capas sobre sustratos existen diferentes técnicas como por ejemplo: deposición química en fase vapor, implantación iónica, sputtering, electrodeposición, entre otros. Sin embargo estas técnicas requieren de condiciones estrictamente controladas. Por esta razón usualmente se emplean técnicas más sencillas entre las cuales destaca *inmersión-extracción* o “dip coating” [56].

La técnica de dip coating consiste básicamente en la inmersión y extracción de la pieza a una velocidad controlada dentro del sol. Durante la extracción debido a la eliminación del exceso de recubrimiento por acción de la gravedad y la evaporación de los disolventes, así como a la continuación de las reacciones de condensación, se produce la deposición de una película relativamente delgada sobre la superficie del metal. Este proceso es uno de los más utilizados para implementar recubrimientos sol-gel, ya que es posible emplearlo con diferentes tipos y tamaños de sustratos además de su sencillez y bajo coste.

Esta técnica involucra cinco etapas que se presentan a continuación y que se ilustran en la Figura 4 [57]:

- a. Inmersión: Se refiere a la entrada del sustrato en el tanque que contiene el sol.
- b. Extracción: Fase crítica en donde se controla la velocidad y el tiempo de extracción del sustrato ya que estos influyen en la calidad de recubrimiento que se obtenga.
- c. Deposición: En esta etapa el sol se adhiere al sustrato formándose una capa con determinado espesor, el cual es directamente proporcional a la viscosidad de la solución, la tensión superficial y la velocidad de extracción. Por otra parte, el grosor del recubrimiento varía en proporción inversa al tiempo total de gelificación.
- d. Drenaje: El exceso del líquido es eliminado de la superficie.
- e. Evaporación (secado): En esta etapa el solvente empleado para la preparación del sol se evapora del líquido, lo que da paso a la formación de la capa sólida. La rápida evaporación del solvente durante la extracción del sustrato da lugar a la formación de un delgado recubrimiento de menor a  $1\mu\text{m}$ .

Posteriormente, el sustrato que ha sido recubierto se somete a un proceso de secado para la evaporación de solventes y agua en exceso y un tratamiento térmico de densificación.

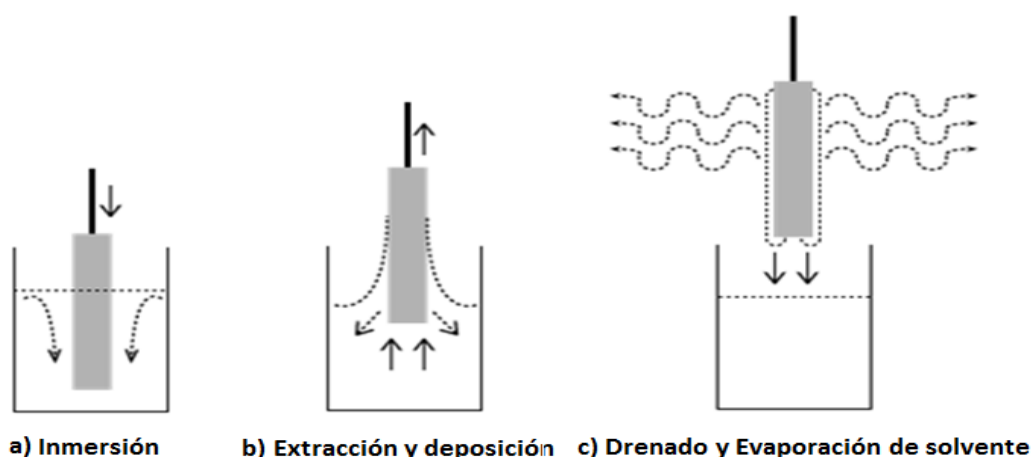


Figura 7. Etapas del proceso de inmersión: a) inmersión del sustrato, b) formación de la capa por extracción del sustrato, c) gelificación de la capa por evaporación de solvente.

Durante la etapa de extracción, una capa de líquido es arrastrada sobre la superficie del sustrato, generándose una combinación de fuerzas gravitacionales y viscosas que determinan el espesor de la película líquida formada en la superficie del sustrato. Por lo tanto, para un mismo sol, el espesor de la capa líquida es directamente proporcional a la velocidad de extracción del sustrato.

Además, debido a que la velocidad de extracción generalmente empleada es de varios centímetros por minuto, la alineación de las cadenas poliméricas tridimensionales arrastradas desde la disolución del sol es elevada, dando lugar a recubrimientos poco rugosos y con elevada densidad.

Para tener control sobre el proceso de deposición es deseable que la disolución precursora (sol) tenga una alta disolubilidad de los precursores, buena fluidez, estabilidad química, buena mojabilidad y que presente buena adherencia al sustrato durante su transformación al óxido. La Figura 5 muestra el equipo utilizado para la técnica de inmersión-extracción [58].

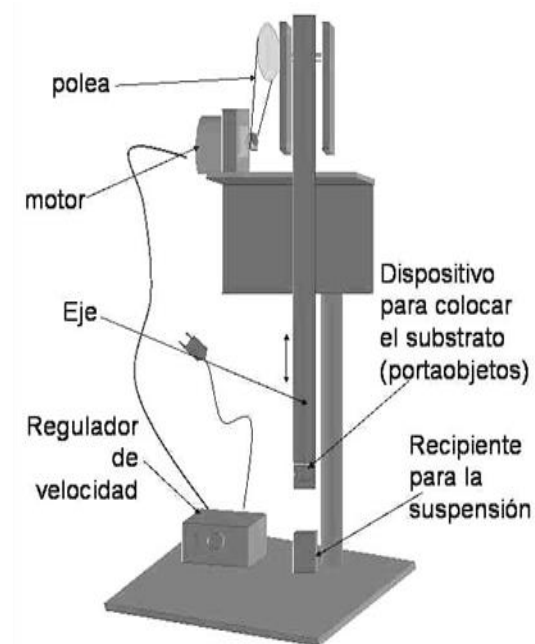


Figura 8.- Equipo utilizado para la técnica de inmersión.

### **1.3.1 Etapa de secado**

Una vez generada la capa líquida en la superficie del sustrato sigue la etapa de secado de dicho líquido durante la cual generalmente se lleva a cabo temperatura ambiente. Durante el secado tiene lugar la evaporación de la mayor parte del disolvente empleado, y la consiguiente transición a gel de la capa líquida retenida en la superficie del sustrato [59].

### **1.3.2 Etapa de tratamiento térmico**

Después de la etapa de secado, los sustratos recubiertos se someten a un tratamiento térmico en temperaturas que oscilan entre 100 o 200 °C para obtener un recubrimiento denso y relativamente libre de porosidad.

Las técnicas de secado y sinterización empleadas son importantes a la hora de obtener las propiedades deseadas del recubrimiento. Si la estabilidad química del sol-gel es prioridad, la temperatura de densificación se elige justo por debajo de la temperatura de transición vítrea ' $T_g$ ' del material. Por esta razón las temperaturas utilizadas en esta etapa no suelen superar los 500 °C, considerándose por ello a la ruta sol-gel como una técnica de bajo consumo energético [60].

## **1.4 Recubrimientos mono y multicapa**

Los recubrimientos pueden estar constituidos por una sola monocapa o bien tener una estructura compuesta de películas que se depositan de forma alternada sobre el sustrato y generalmente de forma periódica para combinar propiedades de dos materiales distintos o multicapa. El espesor de los recubrimientos puede variar entre las decenas de nanómetros a algunas micras en función del número de capas depositadas.

Sin embargo entre mayor sea el espesor del recubrimiento, mayor es la probabilidad de que éste presente agrietamiento superficial. Esto se debe al aumento de las tensiones residuales en el interior del recubrimiento generadas en las etapas de secado y densificación, que pueden terminar por agrietar el recubrimiento si los esfuerzos locales son superiores a la resistencia del material del recubrimiento [61].

Por ello, cuanto mayor sea el espesor de recubrimiento deseado, mayor debe ser la resistencia del recubrimiento, con lo que hay que extremar el control sobre todas las características de las etapas del proceso de generación del recubrimiento como son: i) la composición y concentración de los reactivos de partida, ii) el tiempo de envejecimiento y

de gelificación, iii) parámetros del proceso de generación del recubrimiento y iv) las fases de secado y densificación.

La mayoría de las aplicaciones a gran escala utilizan recubrimientos monocapa, pero se pueden mejorar las propiedades con recubrimientos multicapa cuya estructura sea de capas alternadas de una misma composición o la combinación diferentes materiales, generalmente óxido-óxido, óxido-metal o asociaciones variadas de metales, nitruros entre otros. Este tipo de recubrimientos representan una tecnología promisoría gracias a la mejora substancial en propiedades tribológicas, mecánicas, anticorrosivas, según lo reportado en varios estudios [62, 63, 64, 65].

### **1.5 Corrosión**

La corrosión de un metal es un proceso en el cual los átomos de la superficie de éste ceden electrones a las especies químicas en contacto con la superficie expuesta. Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con criterios muy variados según: i) la morfología del ataque, ii) el medio agresivo,

iii) acciones físicas que junto con las químicas originan el deterioro del metal y iv) los mecanismos de reacción. Considerando ésta última se distinguen dos tipos fundamentales de corrosión [66]:

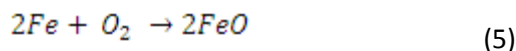
1.- Oxidación directa (corrosión seca)

2.- Corrosión electroquímica (corrosión húmeda)

En el primer caso el metal interactúa con el medio a través de una reacción química directa, desarrollándose el proceso uniformemente a través de toda la superficie expuesta del material cuando se expone a gases y vapores calientes. Cabe mencionar que el proceso de oxidación se acelera si la temperatura aumenta.

La oxidación directa resulta de la combinación de átomos metálicos con los átomos de la sustancia agresiva, como por ejemplo:

La oxidación por causa del oxígeno (herrumbre):



La oxidación por causa de azufre (sulfuro).





Lo que significa que el metal pasa de su estado puro o elemental a formar iones positivos (cationes) por pérdida de electrones:



Donde n representa el número de electrones cedidos. A esta reacción se le denomina oxidación o reacción anódica.

En el segundo caso, la corrosión se debe a un proceso galvánico en el que la disolución metálica se produce en las regiones anódicas y comúnmente se conoce como corrosión húmeda pues sucede espontáneamente sólo cuando existe un contacto eléctrico mediante un electrolito, como es el caso del agua, soluciones salinas o de la simple humedad de la atmósfera o de los suelos.

En la instancia de un material policristalino el deterioro no afecta por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas sólo se produce la evolución de gas hidrógeno o la reducción de oxígeno molecular, entre otras reacciones dependiendo de las especies químicas presentes en el electrolito.

### **1.6 Películas de óxido en materiales metálicos**

Los materiales metálicos pueden clasificarse en base a las características de la capa de óxido que forman: en metales que forman una película de óxido no protectora y aquéllos que forman un recubrimiento óxido protector.

Dentro de los primeros se encuentran los metales alcalinotérreos como sodio, potasio, magnesio, etc. Mientras que en los segundos se hallan los metales de transición como hierro, cobre, níquel, etc., que son conocidos por el desarrollo películas densas y protectoras [67].

### **1.7 Oxidación a altas temperaturas**

Los materiales que se exponen a alta temperatura deben cumplir con ciertos requerimientos para desempeñarse adecuadamente bajo condiciones extremas de corrosión y oxidación. Cuando un material va a ser sometido a altas temperaturas se deben tener en cuenta aspectos importantes como:

- Su resistencia química.
- El medio agresivo al que se encuentra expuesto.
- Los esfuerzos a los que estará sometido
- Propiedades físicas.

La oxidación a alta temperatura es un problema que se encuentra en diversos procedimientos industriales cuya temperatura de trabajo se sitúa entre los 500 y los 1000 °C. Adicionalmente involucran el contacto de materiales metálicos con sustancias agresivas, por ejemplo: i) en la generación de energía (nuclear y combustibles fósiles), ii) en la industria aeronáutica, iii) durante el tratamiento térmico de materiales, iv) procesamiento de minerales y metalurgia, v) procesos químicos, vi) industria automotriz, vii) incineración de residuos sólidos, etc. [68].

Este tipo de corrosión depende directamente de la temperatura y se lleva a cabo al exponer un metal a un gas oxidante, derivando en la formación de una pequeña capa de óxido (sulfuro, nitruro, cloruro, etc.) sobre el metal, producto de la combinación entre el gas y el metal. Esta capa a su vez, actúa como un electrolito sólido, que permite que produzca la oxidación de la pieza metálica mediante la difusión de iones a través de su volumen.

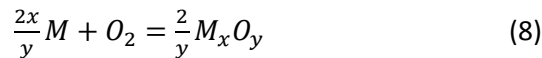
La rapidez con la que se oxida un material no es constante sino que depende de factores como la temperatura y la presión del oxígeno en la atmósfera oxidante. A mayor temperatura, la oxidación se produce más rápidamente ya que la difusión tanto de los iones metálicos como del oxígeno se ve favorecida a elevadas temperaturas. Similarmente, mientras mayor sea la presión del oxígeno, mayor será la velocidad a la que se lleve a cabo la oxidación. Puesto que en este caso la difusión de los iones  $O^{2-}$  se realiza con mayor facilidad [69].

En la mayoría de los casos, la actividad química del oxígeno es lo suficientemente alta para que la oxidación esté involucrada en los procesos de corrosión. Un ambiente fuertemente oxidante involucra altas presiones parciales de oxígeno, mientras que un ambiente reductor involucra una baja presión del mismo, la cual está en función de la proporción  $CO/CO_2$  o  $H_2/H_2O$  en el medio agresivo. Además de la oxidación, los procesos de corrosión encontrados en la industria incluyen la sulfidización, carburación, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas y la oxidación por vapor.

### 1.7.1 Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura

La termodinámica y la cinética son factores que predicen el comportamiento de una reacción tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Por un lado, la termodinámica permite predecir si una reacción de oxidación puede ocurrir de forma espontánea tomando en cuenta las características del sistema, mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica.

La tendencia de un metal ' $M$ ' a reaccionar con el oxígeno ' $O_2$ ' está indicada por el cambio de energía libre ' $\Delta G$ ' que acompaña a la formación de su óxido ' $M_xO_y$ '. La reacción de oxidación, generalizada en la ecuación (8) será termodinámicamente posible, si la reacción va acompañada por una disminución de la energía libre. Por el contrario, si el cambio de energía libre durante la formación del óxido es positiva, el metal no se oxidará. En la mayoría de los metales el diferencial de energía libre es negativo. De allí que los metales reaccionan con el oxígeno y se oxiden más o menos fácilmente cuando estén expuestos al aire. Por lo anterior los metales generalmente se encuentran como óxidos en la naturaleza [70].



La energía libre de Gibbs para la reacción es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{M_xO_y}}{(a_{M_x})^x (a_{O_2})^{\frac{y}{2}}} \quad (9)$$

En la mayoría de los casos, la actividad ' $a$ ' de los sólidos es constante, es decir, se considera igual a 1 para sólidos puros, por lo tanto en condiciones de temperatura relativamente alta y presión moderada en reacciones de oxidación,  $a_{O_2}$  se puede aproximar a la presión parcial del oxígeno.

Por lo tanto, en condiciones de equilibrio ( $\Delta G=0$ ), la ecuación (9) toma la forma:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{prod}}{a_{react}} \approx \frac{y}{2} RT \ln P_{O_2} \quad (10)$$

donde ' $P_{O_2}$ ' es la presión parcial del oxígeno.

La ecuación (10) define la relación entre la variación de energía libre estándar, para la formación de un óxido puro  $M_xO_y$  en la superficie del metal, y también la presión parcial del oxígeno necesaria para la disociación del óxido a una temperatura 'T'.

De lo anterior se deduce que en determinadas condiciones, si la presión de disociación del óxido es superior a la presión correspondiente en el ambiente, el óxido deja de ser estable y se descompondrá dando lugar al metal puro y al oxígeno molecular. Por otra parte si la presión de oxígeno externa es superior a la de disociación del óxido, el óxido será estable en esas condiciones y no se descompondrá.

Las energías libres de formación para los óxidos de varios metales de interés industrial, están favorecidas termodinámicamente, puesto que el cambio de energía libre para estos es negativo ( $\Delta G < 0$ ). Entre menor el valor del  $\Delta G$  mayor será la estabilidad del óxido. Sin embargo, en el caso de los óxidos metálicos esta estabilidad se reduce con el aumento de la temperatura [71].

### **1.7.2 Cinética de la oxidación a alta temperatura**

Mediante el estudio de la cinética, se puede cuantificar la velocidad de la reacción de oxidación que experimenta un material, es decir el daño producido del material metálico por corrosión en una atmósfera agresiva. Esa medida consiste en determinar la ganancia o pérdida de masa del material como consecuencia de la oxidación producida por la reacción entre el metal y el medio en función del tiempo.

En la Figura 6 se muestran las curvas gravimétricas típicas de la oxidación a alta temperatura, en donde la formación de óxidos no volátiles se puede describir mediante un comportamiento lineal, parabólico o logarítmico, con respecto al tiempo; mientras que la formación de especies volátiles implica una pérdida de masa lineal.

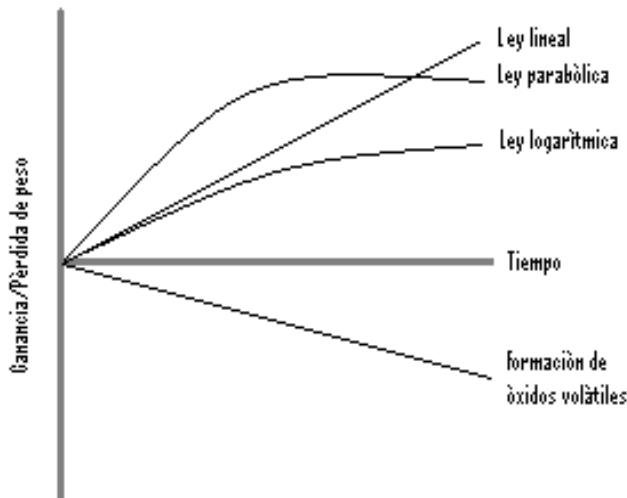


Figura 9 Representación esquemática de los posibles comportamientos descritos por la variación de masa en función del tiempo por una reacción de oxidación.

Para la mayoría de los metales y aleaciones el proceso de oxidación transcurre principalmente siguiendo tres comportamientos o leyes cinéticas [72]:

### 1.7.2.1 Ley Linear

Si la superficie metálica no se encuentra cubierta por una capa protectora de óxido, la velocidad de oxidación normalmente permanece constante con el tiempo y el proceso de oxidación es controlado por la reacción química principal que rige el proceso. Este tipo de comportamiento es el que se espera cuando: a) el óxido es volátil, b) presenta un punto de fusión relativamente bajo, c) la capa de óxido se desprende o se agrieta debido a las tensiones internas o, d) si la capa formada es porosa.

La ecuación cinética de esta tendencia se expresa como [73]:

$$x = K_1 t \quad (11)$$

Donde  $x$  puede ser el cambio de masa o espesor,  $t$  el tiempo y  $K_1$  es una constante. Esta constante depende del metal, de la composición del gas, de la presión y la temperatura.

### 1.7.2.2 Ley parabólica

Cuando el proceso de oxidación está controlado por la difusión de especies en estado sólido a través de la capa de óxido se observa que el diferencial de masa describe una ley parabólica. Cuando ocurre esto, se produce un incremento del espesor de la capa de óxido con el tiempo, dificultando así la difusión de especies a través de ésta, lo que da lugar a una disminución de la velocidad de oxidación.

En este caso, la ecuación cinética de esta ley se expresa como:

$$x^2 = K_p t \quad (12)$$

Donde  $x$  es la variación de la masa,  $t$  el tiempo y  $K_p$  es la constante de oxidación parabólica. Esta ley aplica para una gran cantidad de metales y aleaciones cuando se encuentran expuestos a altas temperaturas [74].

### 1.7.2.3 Ley logarítmica

Este proceso de corrosión se presenta a bajas temperaturas en un rango de 400 a 500 °C y se cumple cuando se forma una delgada capa de óxido por debajo de 100 nm sobre la superficie metálica y la cinética de la oxidación está controlada por procesos de transporte de masa que se producen cerca de la capa de óxido. Se caracteriza por la formación de una capa muy rápida al inicio aunque después el grado de corrosión es muy lento o casi despreciable.

La ecuación correspondiente a una ley logarítmica se puede expresar como:

$$X = K_e \log(at + 1)$$

Donde  $X$  es el cambio de masa,  $t$  el tiempo y  $K_e$  y  $a$  son constantes.

Esta ley puede presentar una ecuación logarítmica inversa:

$$\frac{1}{x} = b - K_1 \log t$$

Donde  $K_1$  y  $b$  son constantes bajo condiciones experimentales se hace muy difícil distinguir estos dos tipos de leyes, debido a que las capas formadas son muy similares.

### **1.7.3 Formación de óxidos volátiles.**

Los óxidos volátiles se forman en la superficie del metal, pero inmediatamente se produce una transformación de fase al estado gaseoso, manteniendo la superficie del material libre para que se siga formando el óxido que posteriormente se volatilizará hasta consumir por completo al metal. Dependiendo de la atmósfera se pueden formar también otros productos volátiles que contribuyen a la degradación final del material [75].

### **1.7.4 Oxidación en atmósferas de vapor.**

La oxidación en atmósferas de vapor de agua a elevada temperatura es un importante parámetro a estudiar en la selección de materiales para su uso en componentes industriales, principalmente en el campo de la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor y en la industria incineradora de residuos sólidos, ya que estos componentes se encuentran expuestos a atmósferas agresivas de vapor de agua y mezclas vapor/aire en temperaturas críticas que superan los 650 °C.

El proceso de oxidación por vapor es mucho más agresivo que en aire seco ya que se incrementa notablemente la cinética de oxidación de los materiales, debido a que la formación de óxidos protectores apenas se forma. Simplemente la introducción de 1% de agua supone que la oxidación se incremente en varios ordenes de magnitud.

Es bien sabido que la presencia de vapor de agua incrementa notablemente la velocidad de corrosión de diferentes aleaciones. Existen estudios que demuestran que el vapor de agua contribuye en gran medida a la corrosión a altas temperaturas [76].

En un sentido más general, el vapor de agua puede afectar varias propiedades de un componente que opere a alta temperatura comenzando por la microestructura, las propiedades mecánicas, la adhesión, y el transporte de óxido. Por ejemplo, los aceros ferrítico-martensíticos que operan en temperaturas que oscilan entre los 600 y 650 °C en atmósfera de aire, forman productos de oxidación creando una capa exterior de fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y una interior formada por una espinela del tipo  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ , siendo esta fase espinela la responsable de las propiedades protectoras de la capa generada. Por otro lado, en atmósfera de vapor de agua la cantidad de hierro en la espinela se ve fuertemente incrementado, disminuyendo por lo tanto su carácter protector [77].

Por otro lado, los aceros inoxidable en comparación con los anteriores presentan menor efecto del vapor de agua en la corrosión a elevada temperatura. En atmósferas secas o de aire, crean una capa protectora de cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que es continua y adherente y por lo tanto protectora, sin embargo en atmósfera de vapor de agua la capa pierde el porcentaje

crítico de cromo debido a que el vapor de agua reacciona con el óxido de cromo (cromia) formando una especie volátil y reduce la estabilidad de la película protectora.

Por lo tanto, los recubrimientos surgen como una excelente alternativa para mejorar la resistencia a la oxidación para los diversos tipos de aceros a temperaturas altas en atmósferas de vapor [78].

### **1.8 Corrosión en sales fundidas.**

La corrosión por sales fundidas (hot corrosión o corrosión catastrófica) es uno de los mayores problemas que se presenta en la industria generadora de energía eléctrica, especialmente en los componentes que conforman los equipos generadores de vapor (caldera) que operan a altas temperaturas (600-1100 °C) y que involucran el contacto de materiales metálicos con los gases producto de una combustión que contiene impurezas inorgánicas, cuando estos gases se enfrían algunos vapores se condensan formando finas películas de sales fundidas sobre las superficies metálicas, esta situación genera una situación altamente corrosiva [79].

Básicamente es un proceso de degradación que se produce cuando una sal o mezcla de sales se depositan o condensan en forma de cenizas en un material metálico. Cuando la aleación se encuentra operando a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la sal depositada o de la temperatura de reacción eutéctica de las sales depositadas, se produce la formación de un electrolito iónico y estable a elevada temperatura. La formación de ese electrolito estable ocasiona que se produzca un fenómeno de corrosión electrolítico a alta temperatura, caracterizado por elevadas velocidades de corrosión, cabe mencionar que al ser un proceso electroquímico que se produce a elevadas temperaturas, la velocidad a la que se lleva a cabo es mucho mayor que en un proceso electroquímico a temperatura ambiente.

Los procesos de combustión generan las cenizas las cuales contienen altas concentraciones de compuestos de vanadio, sodio, potasio y azufre principalmente, estas cenizas normalmente tienen un punto de fusión menor a los materiales metálicos en los que se depositan.

Además de los problemas que presenta en la industria generadora de energía eléctrica este tipo de corrosión también se halla en incineradores de residuos sólidos, pilas de combustibles, turbinas de gas, cámaras de combustión, etc.



### **1.8.1 Mecanismos de corrosión por sales fundidas**

Según estudios anteriores, en la corrosión catastrófica existen dos procesos distintos de corrosión por sales fundidas y depende de su morfología y cinética de corrosión:

Corrosión tipo I: La corrosión de tipo I se observa en temperaturas mayores a 850 °C, ocurre cuando el depósito de sal está líquida, sin embargo el ataque no es muy severo y como resultado se forma una leve barrera de productos de reacción. Sin embargo, con el tiempo esta barrera deja ser protectora debido a la formación de especies que son solubles en la sal fundida.

Corrosión tipo II: La corrosión tipo II se observa en un rango de temperatura menor a 850 °C, temperaturas a las cuales la fase líquida de la sal se forma únicamente por la disolución de varios productos de corrosión. Estudios anteriores [80, 81], demuestran que la morfología de los productos de reacción es caracterizada por un ataque no uniforme en forma de huecos con una formación de sulfuros en la interfaz metal-óxido

La corrosión en sales fundidas que se desarrolla en esta investigación es producida por sales de nitratos alcalinos y se debe a que este tipo de sales son comúnmente empleadas como fluidos almacenadores de energía, la mezcla binaria 60%NaNO<sub>3</sub> + 40%KNO<sub>3</sub> fue una de las primeras sales es ser utilizadas para dicho propósito, entre las características más importantes de este fluido destacan una densidad de 1880 J/Kg °K y calor específico de 1500 J/Kg °K adecuados para su utilización en sistemas de almacenamiento en plantas solares así como una baja reactividad química y baja presión del vapor (menor a 0.0.1 Pa), unidos a un precio asequible.

Un parámetro de interés actual es el mantenimiento de aceros que se encuentran en contacto con dichas sales fundidas a elevada temperatura, el tipo de acero que se usa comúnmente es el acero al carbono A-516 para temperaturas que no superan los 400 °C y el acero inoxidable austenítico AISI 316 para temperaturas que oscilan entre los 500 °C.

### **1.9 Aceros frente a la corrosión a alta temperatura.**

El acero inoxidable es uno de los aceros más comúnmente empleado; tiene una alta variedad de composiciones, lo cual es el resultado de largos procesos de investigación destinados a mejorar el comportamiento del acero frente a la corrosión y que llevó a las formulaciones, donde la presencia de cromo (aceros martensíticos) y de níquel (aceros

austeníticos) fueron el fundamento de los aceros inoxidable actuales. El principio fundamental de las investigaciones fue la obtención de un acero que, facilitando la formación en su superficie de una capa pasivante, tuviera un buen comportamiento en ambientes agresivos y además que esta capa pasivante, salvo que fuese rota, tuviera la propiedad de autoregenerarse, lo que no ocurre por ejemplo con el acero galvanizado que requiere de un trabajo de restauración de la zona dañada.

Así bien los materiales que vayan a ser empleados en cualquier proceso industrial que operen a alta temperatura deben seguir los siguientes requerimientos [82]:

- Facilidad de fabricación y buena soldabilidad.
- Alto límite de rotura por fluencia en caliente hasta temperaturas de 600 a 650° C.
- Resistencia a fatiga térmica.
- Alta tenacidad y resistencia a la fragilización a elevada temperatura durante largos periodos de tiempo
- Resistencia a la oxidación en vapor.

Los aceros al carbono y de baja aleación son muy utilizados en las centrales de generación de energía, plantas de procesos químicos y empresas petroquímicas. Los aceros al carbono son usados a temperaturas superiores a 370 °C. Para que un acero pueda ser utilizado en altas temperaturas tiene que obtenerse un alto rendimiento del equipo, una temperatura de servicio elevada y un coste de fabricación mínimo. Por lo tanto, los aceros al carbono o los ferríticos de baja aleación son utilizados en un gran número de aplicaciones que impliquen estas condiciones de servicio. El interés por los aceros ferríticos se ha incrementado recientemente debido a su bajo coeficiente de expansión y su alta conductividad térmica, que hace que estos sean más atractivos que los aceros austeníticos en aplicaciones en que el material es sometido en ciclos térmicos.

Los aceros ferríticos-martensíticos cumplen la mayoría de los requerimientos exigidos para ser utilizados en plantas de generación de energía, con el principal objetivo de maximizar el límite de rotura por la fluencia en caliente, se ha considerado su uso en la industria química y petroquímica, turbinas de gas, industria aeronáutica y aeroespacial, plantas eléctricas, entre otras [83].

## CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 10 muestra un esquema del procedimiento experimental que se empleó para sintetizar los materiales híbridos en forma de monolitos y recubrimientos en donde se evalúa la degradación y la resistencia a la corrosión, respectivamente, cuando son expuestos a atmósferas agresivas a alta temperatura.

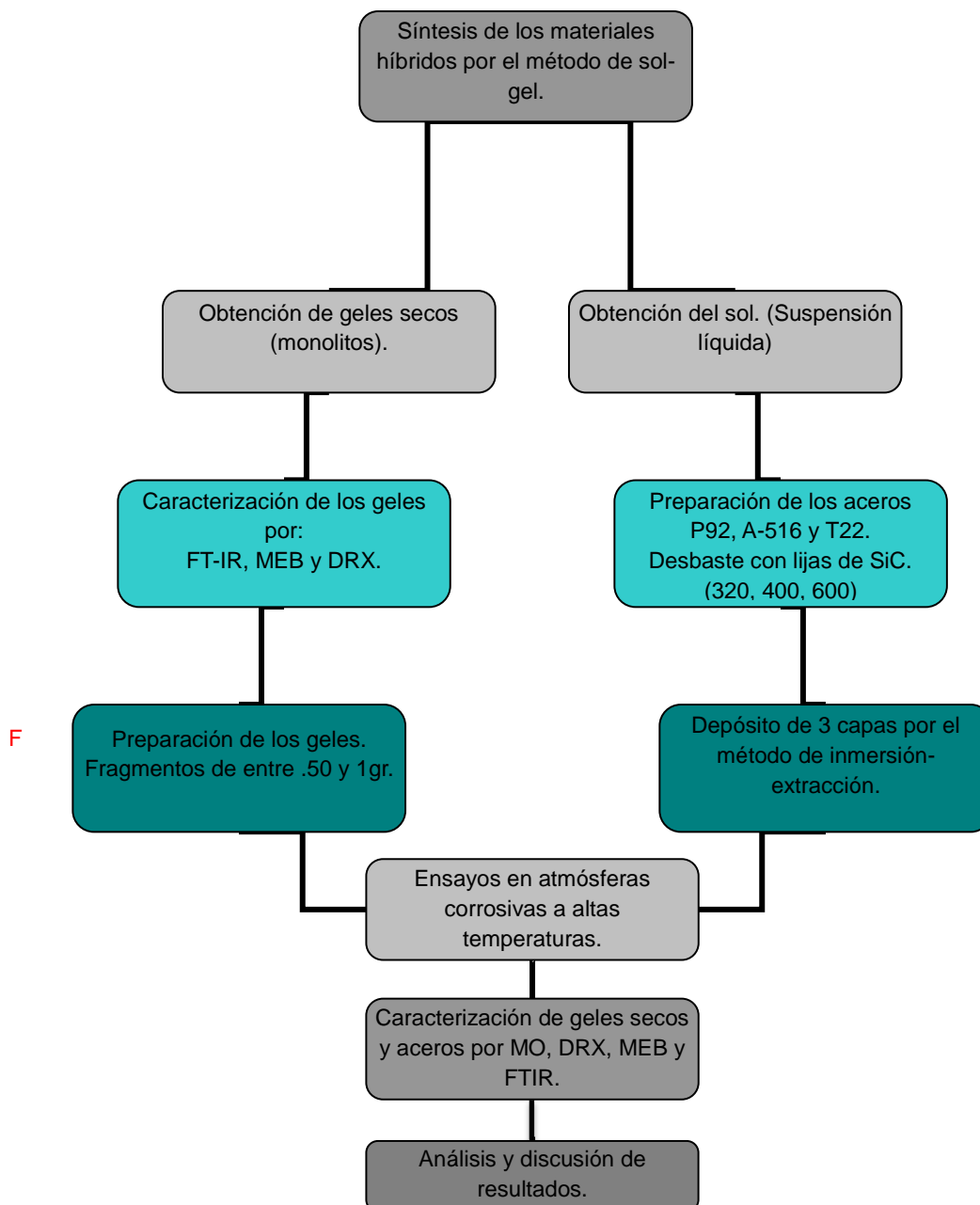


Figura 10. Diagrama del procedimiento experimental.

Para cumplir con los objetivos planteados se prepararon materiales híbridos del sistema PDMS-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> utilizando el método sol-gel. A continuación, en la tabla 1 se muestran las propiedades de los materiales precursores utilizados en la preparación de dichos materiales.

Tabla 1. Propiedades de las materias primas utilizadas para la síntesis sol-gel.

REACTIVO	PUREZA (%)	DENSIDAD (g/ml)	PESO MOLECULAR (g/mol)	PROVEEDOR
PDMS	100	0.95	550	ALDRICH
TEOS	98	0.93	280.33	ALDRICH
TPOZ	70	1.06	327.58	SIGMA-ALDRICH
IsopOH	99	0.79	60.10	J.T BAKER
H <sub>2</sub> O	100	1.0	18	J.T BAKER

Los soles híbridos se obtuvieron a partir de los reactivos mencionados en la tabla 2:

PDMS (polidimetilsiloxano, con terminales –OH) como la parte orgánica.

TEOS (tetraetilortosilicato) el cual proporciona la parte inorgánica formadora de la red de sílice.

TPOZ (tetrapropóxido de zirconio) como parte inorgánica.

H<sub>2</sub>O como agente hidrolizante.

Alcohol isopropílico (IPA) como disolvente.

Las relaciones molares empleadas para la síntesis de los materiales fueron 2-propanol/inorgánico de 4.5; H<sub>2</sub>O/inorgánico de 3 y se mantuvieron constantes durante la síntesis de los soles híbridos. La relación en peso orgánico/inorgánico utilizada para la muestra fue de 35/65. La fracción orgánica está compuesta por el PDMS mientras que el componente inorgánico se calcula a partir de la suma de TPOZ +TEOS.

## 2.1 Síntesis de los materiales

### 2.1.1 Síntesis de los monolitos.

En la tabla 2 se muestra la composición de los materiales sintetizados. Estas composiciones (relación orgánico/inorgánico 35/45) ya se han evaluado experimentalmente en el grupo de trabajo y se ha encontrado que se pueden producir materiales densos.

Tabla 2. Composiciones de los materiales empleados para cada muestra.

PDMS (%peso)	TEOS (%peso)	TPOZ (% peso)	iprOH (mol/mol)	H <sub>2</sub> O (mol/mol)
35	60	5	4.5	3
35	50	15	4.5	3
35	45	20	4.5	3

Para la obtención de los monolitos se prepararon las siguientes soluciones:

Solución 1: PDMS+TEOS+iprOH

Solución 2: H<sub>2</sub>O+iprOH

Solución 3: TPOZ+iprOH

Cada solución se dejó con agitación magnética por 15 minutos, para homogeneizarlas. Posteriormente se adicionó la solución 1 en un matraz y se mantuvo en agitación mecánica para homogeneizar hasta alcanzar la temperatura de reacción (80 °C). Posteriormente se añadió la solución 2 y una cuarta parte de la solución 3. Adicionalmente se agregó una cuarta parte de la solución 3 cada 5 minutos. Finalmente se mantuvo la agitación durante 15 minutos y para después vertir la solución (sol) en un contenedor de polipropileno que fue sellado herméticamente para esperar el proceso de gelificación (gel). Una vez obtenido el gel húmedo, el recipiente de polipropileno fue expuesto a un secado a 110 °C hasta que la pérdida de peso fue nula.

### 2.1.2 Preparación de los monolitos

Los monolitos utilizados para los ensayos fueron obtenidos después del secado en una estufa a 120 °C durante 7 días para ser seccionados en fragmentos de tamaño conveniente. Dichas muestras se pesaron antes y después del ensayo y oscilaban en un rango entre 0.50 y 1 g.

### 2.1.3 Síntesis de los soles.

Para la obtención de los soles se sintetizaron 2 composiciones diferentes uno con 5% de contenido de alcóxido de Zr (ver tabla 2) y otro a base de SiO<sub>2</sub>.

Tabla 3. Composiciones de los precursores empleados para cada sol.

TEOS (%peso)	PDMS (% peso)	lprOH (mol/mol)	H <sub>2</sub> O (mol/mol)
70	30	3.5	3.5

En trabajos anteriores dentro del grupo se ha demostrado que con esta composición (mostrada en la tabla 3) se obtiene una buena adherencia del sol al sustrato metálico. Para la obtención de los soles se utilizó el mismo procedimiento experimental mencionado en la sección 2.1.1, sin embargo en esta caso particular se lleva a cabo la deposición de capas durante la etapa de la obtención del sol dentro del recipiente.

Las condiciones de la síntesis fueron:

- Temperatura de 80°C.
- Agitación magnética con velocidad de 600 rpm.
- Tiempo de reacción 30 minutos.

Estas condiciones se mantuvieron constantes en todas las síntesis realizadas.

## 2.2 Sustratos metálicos

### 2.2.1 Composición de los aceros

Para este estudio se emplearon como sustratos, sobre los cuales se deposita el recubrimiento de material híbrido (sol), 4 tipos de aceros: AISI 304, A-516, P92 y T22. Lo anterior debido a que son utilizados en diferentes componentes de turbinas de vapor, como alabes y rotores, también se emplean como calderas e intercambiadores de calor, y como tuberías, etc. La tabla 4 muestra la composición química en % peso de dichos aceros:

Tabla 4. Composición química en % peso de los aceros.

Acero	%C	%Cr	%Ni	%Si	%Mo	%Mn	%S	%P
AISI 304	0.08	18.00-20.00	8.00-12.00	0.75	-	2.0	0.03	0.04
A-516	0.30	-	-	0.15-0.4	-	0.3-0.6	0.035	0.035
P92	0.12	8.70	0.17	0.21	0.38	0.49	0.002	0.045
T22	0.05-0.15	1.9-2.6	-	0.50	0.87-1.13	0.3-0.6	0.025	0.025

- **304:** Es un acero inoxidable austenítico que contiene 18% de Cr y 8% de Ni. Presenta una estructura cúbica centrada en las caras, siendo muy utilizado debido a su buena resistencia a la corrosión, prevención de productos contaminantes, fácil fabricación y limpieza, además es un acero muy resistente, ligero y de fácil conformación. Su buen comportamiento a la corrosión depende de su contenido de Cr (18%) al dotar al material de una capa superficial protectora de  $Cr_2O_3$ , sin embargo, en determinados medios, especialmente en aquellos que contienen iones cloruro, este acero muestra propensión a corrosión por picadura.
- **P92:** Es un acero 9% Cr, su estructura se compone por una microestructura de martensita con una dispersión de carburos  $M_{23}C_6$ . Estos precipitados se

encuentran tanto en el límite de grano como en la matriz, también precipitan otro tipo de compuestos, como los carbonitruros de niobio Nb(C, N) y nitruros, como los de vanadio, VN. Los compuestos de niobio y vanadio son beneficiosos para mejorar la fluencia en caliente, su principal elemento aleante es el wolframio el cual precipita en forma de fases laves en la matriz a elevadas temperaturas. La introducción del wolframio hace que el comportamiento mecánico a elevadas temperaturas se vea mejorado ya que la resistencia a la fluencia en caliente se ve incrementada. Sin embargo, este cambio en los elementos de aleación provoca una mayor degradación del material durante su vida en servicio, como consecuencia de procesos de oxidación en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas.

- **T22:** Es un acero con contenido 2.6 %Cr, es muy utilizado en tubos colectores y en intercambiadores de calor de centrales térmicas, la temperatura a la cual la pérdida de material es importante y se pone en riesgo la seguridad de la instalación es de 579 °C. La adición de cromo y molibdeno le confiere buena resistencia a la fluencia y en zonas soldadas. La microestructura que presenta este material está compuesta de ferrita y algunas colonias de perlita que es una estructura laminar de capas alternadas de ferrita y carburo de hierro. Debido a que estos aceros tienen bajo contenido de Cr y Mo a una temperatura de 600 °C se produce una oxidación interna puntual de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pese a su bajo contenido de Cr en el material, esta característica convierte al acero T22 en uno de los aceros al carbono más usados en centrales de generación eléctrica.

### **2.2.2 Preparación de los sustratos metálicos.**

Los sustratos utilizados para los ensayos de corrosión tienen unas dimensiones de 20mm\*10mm\*3mm para todos los aceros, la superficie se preparó de la siguiente forma:

1. Corte de los sustratos.
2. Desbaste de los sustratos con papel de carburo de silicio (SiC) de granulometría 320, 400 y 600.
3. Posteriormente, los sustratos se lavaron en un baño ultrasónico con acetona para eliminar cualquier residuo.
4. Depósito de los recubrimientos por inmersión-extracción.



### **2.2.3 Deposición de recubrimientos en sustratos**

El depósito de los recubrimientos se llevó a cabo siguiendo la metodología que se describe a continuación:

1. Los recubrimientos se realizan por inmersión de la muestra en un sol fresco preparado previamente, a velocidad de 2.5 cm/min.
2. Las muestras recubiertas se exponen a temperatura ambiente por 30 minutos.
3. Los materiales se secan a 100 °C durante 15 minutos.
4. Los tres pasos anteriores se repitieron en ese orden para obtener 3 capas de recubrimiento en cada sustrato.

El depósito de los recubrimientos se llevó cabo utilizando un equipo adaptado con un controlador de velocidad de inmersión- extracción, utilizando como referencia la norma ASTM D-823-92a para la producción de películas de espesor uniforme.

La figura 4 muestra el equipo empleado para el depósito de los recubrimientos (sol).

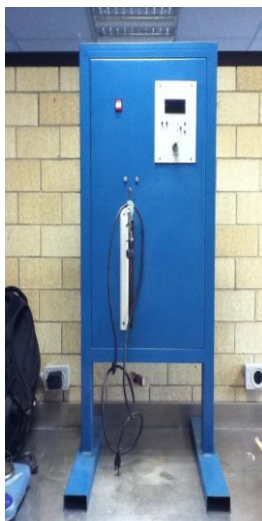


Figura 11. Equipo empleado para la técnica de inmersión-extracción.

Se realizó la deposición de 3 capas para cada acero, las 2 primeras capas con la composición TEOS+PDMS y la tercera capa con la composición PDMS+TEOS+TPOZ.

### **2.3 Ensayos de corrosión a alta temperatura.**

La evaluación ante la corrosión a alta temperatura, tanto de monolitos como de recubrimientos, se llevó a cabo utilizando diferentes atmósferas, temperaturas y tiempos de permanencia. Se midieron los cambios en masa de los materiales mediante medidas en el cambio de peso antes y después de cada tratamiento. A continuación se mencionan las atmósferas y se describen las condiciones a las que se llevó a cabo cada evaluación.

#### **2.3.1 Ensayos de los monolitos mediante oxidación en atmósfera de nitrógeno.**

Los ensayos en atmósfera de nitrógeno se llevaron a cabo en un horno tubular de alúmina de marca Lindbergh/blue. Los monolitos se colocaron en crisoles de grafito y se introdujeron dentro del tubo, la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, el tiempo de permanencia fue de 3 horas a temperaturas de 500, 600, 800 y 1000 °C, se empleó gas de nitrógeno con 99.99 % de pureza, cabe mencionar que todas las muestras fueron pesadas antes y después de ser ensayadas.

En la figura 5 se muestra el esquema del equipo utilizado en los ensayos de oxidación en N<sub>2</sub>.

La atmósfera se logró a partir de la introducción de un flujo continuo de gas nitrógeno controlado por un flujómetro a una velocidad de 3.0 ml/min. a través del tubo de alúmina en donde se encuentran los crisoles que contienen las muestras, se programa una rampa con velocidad de calentamiento para alcanzar la temperatura, tiempo de permanencia y velocidad del enfriamiento del horno.

#### **2.3.2 Ensayos de los monolitos y sustratos metálicos recubiertos mediante oxidación en vapor a elevada temperatura**

La oxidación de los monolitos y de los aceros recubiertos se lleva a cabo con el fin de evaluar la degradación y la protección frente a la corrosión que aportan los recubrimientos frente a la oxidación en vapor de agua a la temperatura de 650 °C.

Los ensayos de oxidación en vapor se llevaron a cabo en 2 hornos tubulares de resistencias con tubos de cuarzo, uno para la generación de vapor y el otro para la exposición de las muestras en una atmósfera de 100% de vapor de agua. Los principales componentes del horno son:

- Una bomba peristáltica para suministrar un flujo constante de agua.

- Un sistema de refrigeración para la condensación del vapor.
- Un sistema para el control de temperatura.
- Un sistema para el lavado de gases.

En la figura 13 se muestra el esquema del equipo utilizado en los ensayos de oxidación en vapor de agua.

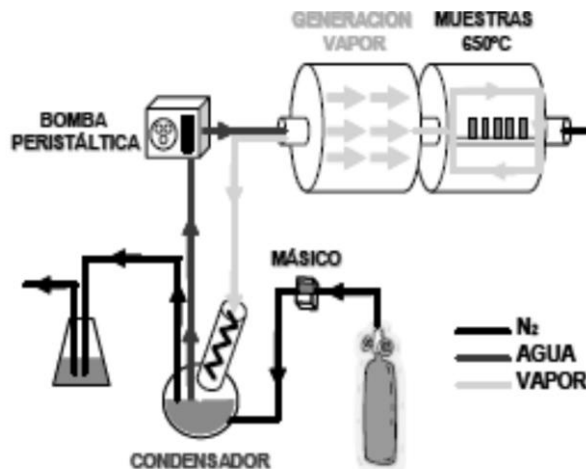


Figura 13. Esquema del equipo de oxidación en vapor de agua a 650 °C.

El vapor de agua se genera en el horno generador de vapor mediante la introducción de un flujo continuo de agua, cuando alcanza la temperatura deseada (650 °C) esta se evapora y es recirculada a través de un circuito que incluye un condensador y una bomba peristáltica que provoca un flujo continuo de agua a una velocidad de 2.4 ml/min. Una vez que el vapor es generado en dicho horno, se hace pasar al siguiente horno en donde se encuentran las muestras. Durante la parada y puesta en marcha del sistema, una corriente de nitrógeno en los hornos libera al horno de oxígeno previniendo la oxidación atmosférica de las muestras a ensayar. La temperatura de ambos hornos es de 650 °C durante todo el tiempo de ensayo.

Los ensayos se llevaron a cabo en tiempos de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas a temperatura de 650 °C, en cada intervalo las muestras eran extraídas del horno para ser pesadas y posteriormente se volvían a colocar dentro del horno, cabe mencionar que todas las muestras fueron pesadas antes de ser ensayadas.

**2.3.2 Ensayos de los monolitos y sustratos metálicos recubiertos mediante oxidación en atmósfera de:  $N_2$  . $O_2$  8%vol. HCl 2000 vppm.  $H_2O$  15%vol – 200vppm  $SO_2$  a elevada temperatura.**

La oxidación de los monolitos y de los aceros recubiertos se llevan a cabo con el fin de evaluar la degradación y protección frente a la corrosión que aportan los recubrimientos frente a una atmósfera simulada de un incinerador de basura que se compone de:  $N_2$  . $O_2$  8%vol. HCl 2000 vppm.  $H_2O$  15%vol – 200vppm  $SO_2$  que corresponde a la norma estandarizada bajo norma europea a la temperatura de 600 °C.

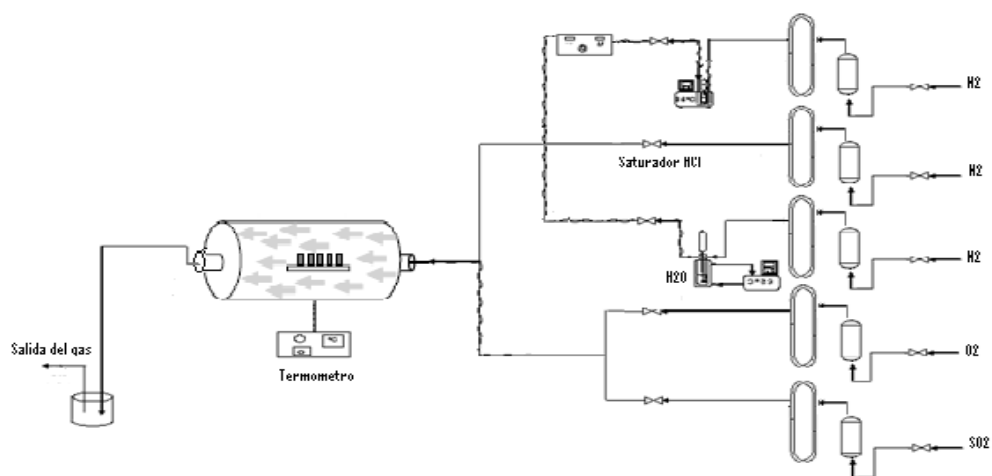


Figura 14. Esquema del equipo de oxidación en atmósfera simulada de incineradora a 600 °C.

Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo en 1 horno tubular horizontal de resistencias en el que se introduce un tubo fabricado de cuarzo, la alimentación de los gases se realiza mediante cinco líneas de nitrógeno, cada una de ellas pasa por un saturador y un sistema de mezclado, la primera por HCl, la segunda por  $H_2O$  para arrastrar la humedad y la tercera balancea la carga de gases que se juntan para entrar al reactor, la cuarta línea introduce el  $O_2$  y finalmente la quinta línea introduce el  $SO_2$ . La temperatura del horno es de 600 °C durante todo el tiempo de ensayo.

**2.3.3 Ensayos de los monolitos y sustratos recubiertos en sales fundidas a elevada temperatura**

Los ensayos de los monolitos y de los aceros recubiertos se llevaron a cabo con el fin de evaluar la degradación y protección frente a la corrosión que aportan los recubrimientos

expuestos a una sal binaria de composición nitrato sódico ( $\text{NaNO}_3$ ) + nitrato potásico ( $\text{KNO}_3$ ) + cloruro sódico ( $\text{NaCl}$ ).

Actualmente la sal binaria con composición 60%  $\text{NaNO}_3$  + 40%  $\text{KNO}_3$  es un fluido usado como almacenador de energía en las centrales solares de concentración. Dichas plantas trabajan a temperaturas de 390 y 550 °C según el tipo de central solar, las sales se deben mantener fundidas para evitar su solidificación y debido a la alta temperatura se van a encontrar fenómenos de corrosión en los aceros en contacto con estos fluidos como lo son tubos colectores y los tanques de almacenamiento, el acero más comúnmente usado es el acero comercial AISI 316, siendo este el factor determinante en la selección de materiales para la construcción de equipos industriales.

#### **2.3.3.1 Preparación de las sales.**

La composición de sal empleada para el ensayo de corrosión fue 60%  $\text{NaNO}_3$  + 40%  $\text{KNO}_3$  + 0.3%  $\text{NaCl}$ , la preparación se llevó a cabo de la siguiente manera:

En un crisol de alúmina se pesaron 66 gramos de  $\text{NaNO}_3$ , 44 gramos de  $\text{KNO}_3$  y se añadió una cantidad de 0.54 gramos de  $\text{NaCl}$  como impurezas de la sal, obteniendo un total de 110 gramos. Posteriormente se introdujo en cada crisol un monolito y una probeta de cada acero T22 y A516 previamente recubiertas y sin recubrimiento, el tiempo de permanencia fue de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas el horno se mantuvo a una temperatura de 390 °C durante todo el ensayo.

## **2.4 Caracterización**

Tanto los geles secos (monolitos), los sustratos metálicos como los recubrimientos depositados en el acero (sol híbrido), se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

### **2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Técnica utilizada para conocer la microestructura y morfología superficial de sustratos metálicos con y sin recubrimiento (capas de 3 a 6 micras) antes y después de ser sometidas a las atmósferas corrosivas y temperaturas. El equipo empleado fue un microscopio de barrido marca JEOL modelo 6300 con voltaje de aceleración de 10 kV y

una distancia de trabajo de 15 mm. Debido a que las muestras no son conductoras se depositó una capa de oro/paladio sobre ellas.

#### ***2.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).***

Esta técnica se empleó para analizar la estructura química (enlaces) de los materiales híbridos obtenidos antes y después de ser sometidos a las diferentes atmósferas. Las medidas se realizaron con un espectrómetro marca Nicolet Modelo NEXUS, en el intervalo de frecuencias de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  Infrarrojo medio y 32 barridos. Para la realización de las medidas se prepararon pastillas empleando 1.5 mg de muestra en polvo con 200 mg de KBr.

#### ***2.4.3 Difracción de rayos X (DRX).***

Técnica utilizada para conocer los productos de corrosión, las fases cristalinas y amorfas presentes en los materiales con y sin tratamiento térmico. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Bruker modelo D8 focus AXS (Advantage X-Ray Solutions). Se trabajó con radiación Cu-K $\alpha$  con las condiciones de operación: voltaje 35 KV, velocidad de barrido de 1°/min, incrementos de 0.02, intervalo de 20 a 80° en 2 $\theta$ . Las fases presentes se identificaron con el programa EVA incluido en la paquetería del equipo.

## CAPITULO 3 ANALISIS Y DISCUCIÓN DE RESULTADOS.

### 3.1 Síntesis de los materiales híbridos.

Como se comentó en la parte experimental, los materiales híbridos se obtuvieron a partir del método sol-gel mediante hidrólisis-condensación de alcóxidos metálicos (TEOS y TPOZ) y co-condensación con un polímero semiorgánico hidroxiterminado (PDMS). Se obtuvieron 2 materiales híbridos los cuales contienen 5 y 20% en peso de alcóxido de zirconio (TPOZ) y se analizó el tiempo de gelificación, envejecimiento y secado. Se estudió el efecto del contenido de zirconio en la estructura y en la degradación de estos durante los ensayos en atmósferas corrosivas a alta temperatura.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

#### 3.1.1 Tiempo de gelificación

La tabla 5 muestra los tiempos de gelificación de las muestras, el cual se obtuvo empleando la técnica de inspección visual, debido a que no hay una manera precisa de cuantificar dichos tiempos:

Tabla 5. Tiempos de gelificación correspondientes a cada muestra.

Muestra	TPOZ (% peso)	Tiempo (h)
1	5	7
2	20	13

Como se observa en la tabla anterior, a medida que incrementa el contenido de zirconio los tiempos de gelificación son más lentos. Esto se le atribuye a que el alcóxido de zirconio funge como entrecruzador de red de la silicona (PDMS) por lo tanto promueve las reacciones de condensación, es decir la formación de redes, por lo tanto el tiempo de gelificación aumenta y el material es más denso y menos poroso.

#### 3.1.2 Envejecimiento del gel húmedo.

En esta etapa el gel sufre cambios físicos y químicos, aun cuando la evaporación sea prevenida, como la sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del

solvente), entre otras. La pérdida de peso del material se mide durante esta etapa pesándolo periódicamente hasta que el material ya no exude ningún líquido (alcohol, líquidos y/o reactivos residuales) y tenga peso constante; este proceso puede llevar desde horas hasta días. El tiempo de envejecimiento fue el siguiente:

Muestra 5% TPOZ, 15 días.

Muestra 20% TPOZ, 21 días.

Lo anterior se debe a que a mayor contenido de zirconio mayor es el tiempo de gelificación y esto se debe a que hay mayor entrecruzamiento de la red durante las reacciones de condensación y por tanto atrapa mayor cantidad de líquidos residuales, lo que conlleva a que la pérdida de peso sea menor en mayor tiempo.

### 3.1.3 Secado: Obtención del monolito (gel seco).

En esta etapa, el gel húmedo se somete a una desecación a temperatura ambiente para eliminar los líquidos que aún contenga en su red. El recipiente se mantiene abierto y se pesa diariamente hasta obtener un peso constante para así obtener un gel seco que se conoce como xerogel o gel seco.

A continuación se muestra la pérdida de peso de las muestras a temperatura ambiente:

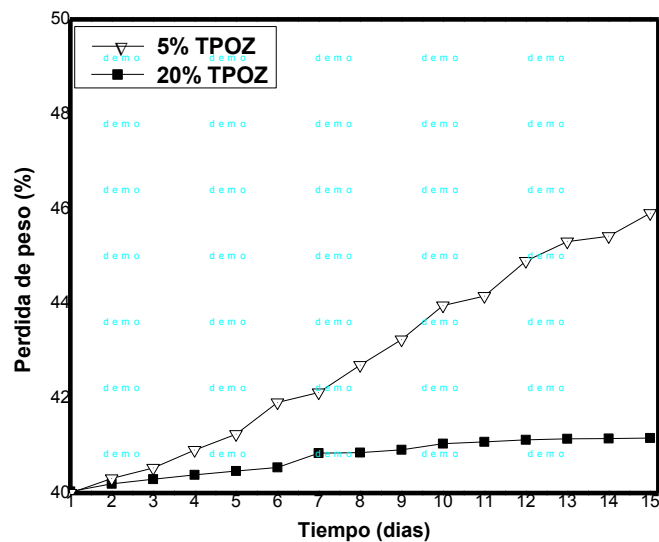


Figura 15. Gráfica de la pérdida de peso de los materiales híbridos en la etapa de secado.



Finalmente los materiales fueron secados a 120 °C, la pérdida de peso total de los materiales fue de 46.84 % peso para 5% Zr y de 41.06 % peso para 20 % de Zr.

### 3.2 Caracterización de los materiales híbridos secos a 120 °C.

#### 3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Con la finalidad de conocer la estructura cristalina en los materiales híbridos secos a 120 °C se analizaron por la técnica de DRX y se obtuvieron los siguientes resultados:

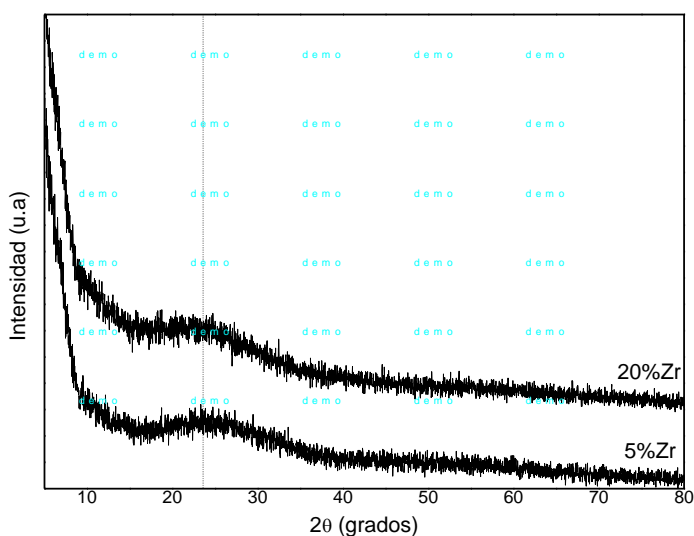


Figura 16: Espectros de DRX de materiales híbridos secos a 110°C.

En la figura 16 se muestran los espectros característicos de materiales amorfos con presencia de un pico de baja intensidad muy amplio con un máximo en  $\sim 23^\circ$  en 2 theta debido a la presencia de sílice vítrea, no se aprecian fases cristalinas presentes la cual no se ve afectada por el contenido de alcóxido de zirconio.

#### 3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

Con la finalidad de estudiar la estructura química de los materiales híbridos secos a 120 °C, se analizaron mediante la técnica de FTIR, los resultados se muestran a continuación:

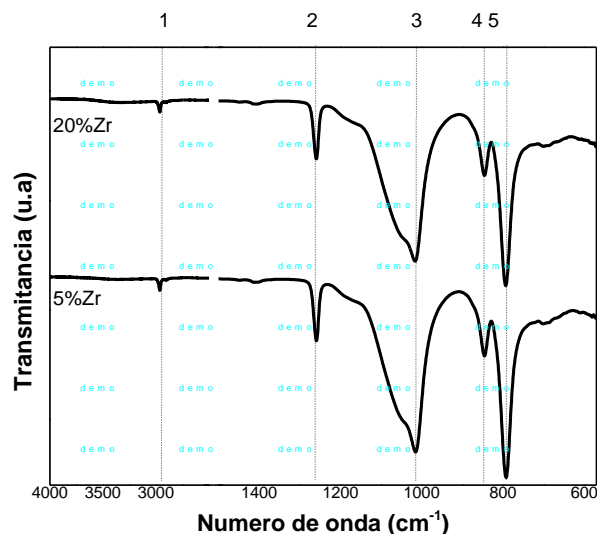


Figura.17. Espectros FT-IR de los monolitos híbridos.

A partir del análisis de los espectros se puede observar en ambos una banda centrada en  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  (línea 1) asignada a los grupos  $\text{CH}_3$  del PDMS (vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace C-H). A  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  (línea 2) aparece la vibración del enlace C-H de grupos  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  de la cadena polimérica del PDMS, en la zona de  $1010 \text{ cm}^{-1}$  (línea 3) se encuentran las bandas que corresponden a las vibraciones de alargamiento del enlaces Si-O en Si-O-Si presentes en la estructura de la sílice proveniente de TEOS como de la estructura del PDMS y en  $850 \text{ cm}^{-1}$  (línea 4) aparece la banda de copolimerización de los grupos -OH terminales del PDMS con los grupos Si-OH provenientes del TEOS hidrolizado que es lo que da origen a la estructura híbrida del material. En  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  (línea 5) se observa una banda intensa que corresponde al alargamiento de Si-X en donde X puede ser tanto C como O, es decir Si-C o Si-O. Aun cuando los materiales contienen diferentes concentraciones de Zr, en los espectros no se aprecia un cambio significativo en la posición y forma de las bandas, esto puede ser atribuido a la poca concentración de los elementos metálicos así como el número de onda donde aparecerían los enlaces Zr-O cerca de  $400 \text{ cm}^{-1}$  [87].

### 3.2.3 Microscopia electrónica de barrido.

Con la finalidad de estudiar la microestructura y morfología que presentan los materiales híbridos, éstos se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido. Las micrografías que se presentan a continuación corresponden a los materiales híbridos.

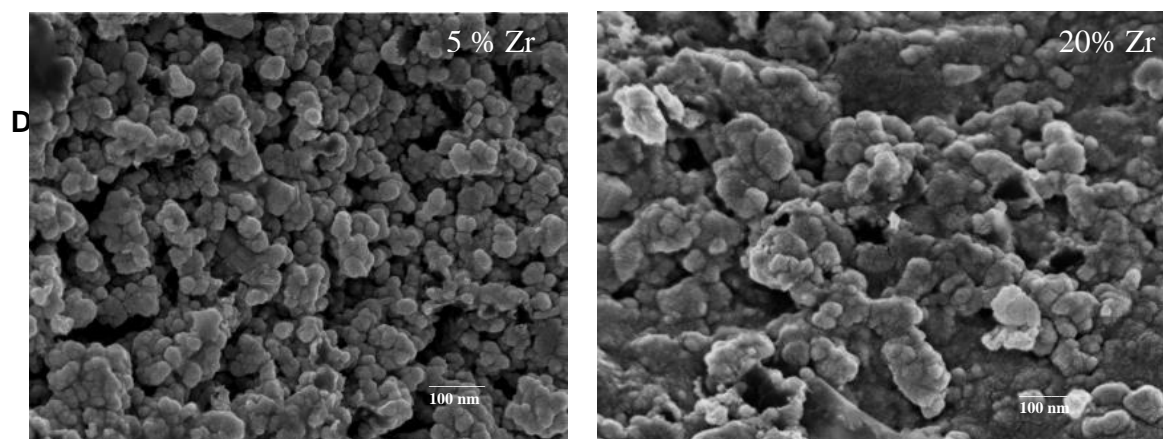


Figura 18. Micrografías de los monolitos híbridos secos a 120 °C.

La figura 18 muestra las imágenes de los materiales híbridos con 5 y 20 % en peso de Zr, en la muestra con menor contenido de zirconio se observa una estructura porosa que da lugar a pequeños aglomerados separados, estos aglomerados de partículas casi esféricas presentan tamaños menores a los 100 nm. En comparación con la muestra con mayor contenido de zirconio se aprecia una estructura menos porosa de aglomerados compactados de morfología irregular, se observa una superficie y más densa y compacta que la de menor contenido en Zr.

### 3.3 Caracterización de materiales híbridos sometidos a degradación en atmósferas corrosivas a elevada temperatura.

Los materiales híbridos con contenido de 5 y 20% en peso de Zr fueron ensayados en diferentes atmósferas a altas temperaturas y en diferentes tiempos de exposición. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

### 3.3.1 Ensayos en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas.

Con la finalidad de estudiar los cambios que sufre el material en su estructura cristalina como efecto de la temperatura, los materiales fueron sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en atmósfera de N<sub>2</sub>, los tratamientos térmicos se realizaron durante 3 h de permanencia en cada temperatura.

La figura 19 muestra la pérdida de peso que presentan los materiales después de cada ensayo.

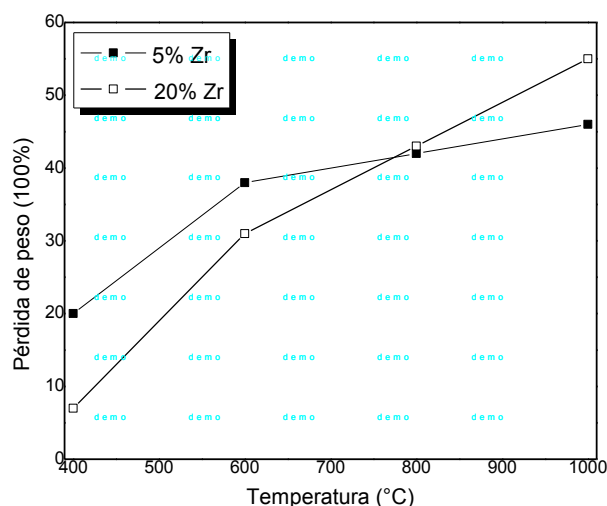


Figura 19. Pérdida de peso de materiales durante los tratamientos térmicos en atmósfera de N<sub>2</sub>.

En la figura anterior se observa que las muestras pierden mayor porcentaje de peso a medida que incrementa la temperatura de ensayo, la muestra con menor contenido de zirconio entre 400 y 1000 °C pierde 50% y la muestra con mayor cantidad pierde 46% de total del peso. En los materiales híbridos, las reacciones de condensación prosiguen aun con temperatura, a partir de 400 °C terminan las reacciones de condensación entre los grupos silanol presentes en la superficie del material, con el incremento de la temperatura (600 °C) la pérdida de peso aumenta y se debe a la pérdida de peso de la parte orgánica (polidimetilsiloxano, PDMS), a temperaturas más altas (800-1000 °C) comienza la formación de los óxidos correspondientes (SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) y la formación de carbono.

### 3.3.1.1 Difracción de rayos X.

A continuación se muestran los patrones de difracción de las muestras con 5 y 20% en peso de contenido de zirconio ensayada en una atmósfera de nitrógeno durante un tiempo de 3 horas a temperaturas de 400, 600, 800 y 1000 °C.

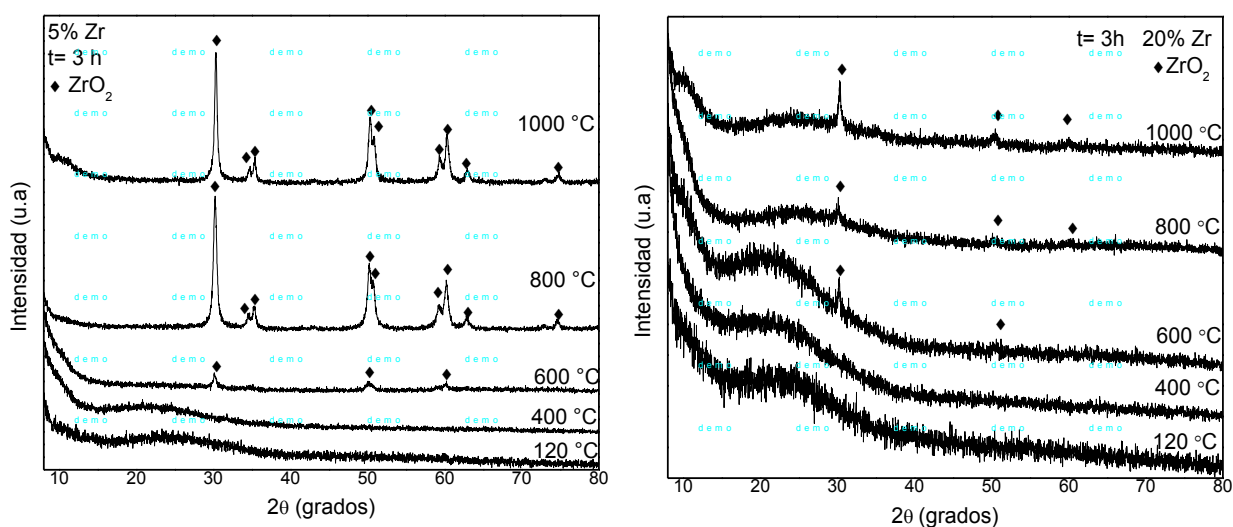


Figura 20. Espectros de DRX de la muestra con 5 y 20% de contenido de Zr ensayados en una atmósfera de nitrógeno, a un tiempo de 3 horas a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados observados en los espectros de DRX la estructura cristalina que presentan las muestras a 500°C es la misma que presentan los materiales híbridos (120 °C) y que corresponde a una estructura amorfa o de corto alcance (vítrea), lo cual indica que a estas condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera el material no sufre ningún cambio estructural.

A una temperatura de 600 °C ambas muestras comienzan a cristalizar formando  $ZrO_2$  tetragonal ( $t-ZrO_2$ ) cuya carta PDF es: 034-1080 sin embargo se aprecia mayor intensidad y mayor número de picos en la muestra con menor contenido de Zr. También se observa que a medida que aumenta la temperatura (de 600 hasta 1000 °C) los picos incrementan su intensidad indicando que la cristalinidad en el material aumenta.

### 3.3.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier

Los espectros FT-IR con contenido de 5 y 20 % peso de Zr en una atmósfera de nitrógeno a temperatura de 400, 600, 800 y 1000 °C se muestran a continuación.

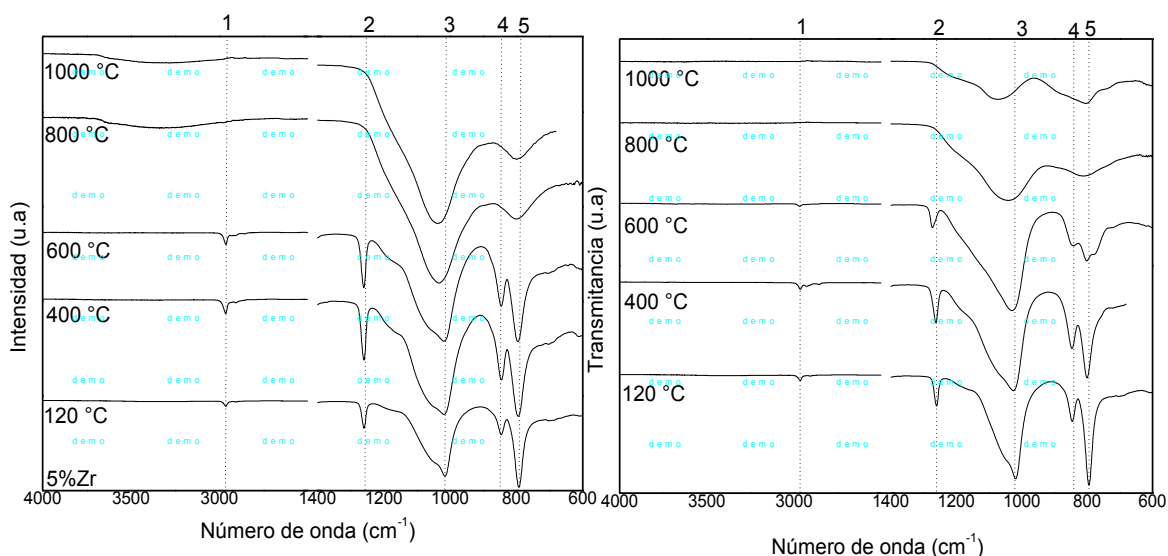


Figura 21. Espectros FT-IR de los materiales expuestos a atmósfera de nitrógeno con un tiempo de 3 h a 500, 600, 800 y 1000 °C.

Los espectros IR mostrados de los materiales con 5 y 20 % peso de Zr son muy similares, se aprecian las bandas ya antes mencionadas y descritas para el material híbrido (ver figura 14) en  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  (línea 1) de enlaces C-H en  $-\text{CH}_3$  del PDMS, la banda en  $1251 \text{ cm}^{-1}$  (línea 2) corresponde al enlace C-H de los grupos  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  de la cadena polimérica del PDMS dichas bandas desaparecen a la temperatura de  $800^\circ\text{C}$  esto se relaciona con la pérdida de peso durante el ensayo en donde existe la mayor pérdida de peso, antes mencionada, en ambas muestras a esta temperatura (figura 14), la banda situada en  $1010 \text{ cm}^{-1}$  (línea 3) corresponden a la vibración de los enlaces de silicio-oxígeno (Si-O, Si-O-Si) y es distintiva del espectro IR de  $\text{SiO}_2$ , en la banda en  $779 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a Si-O o Si-C se observa que a medida que incrementa la temperatura se desplaza ligeramente hacia menores números de onda indicando la mineralización de la red formando solo una red de sílice y eliminando el compuesto orgánico (PDMS). En  $850 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de copolimerización entre Si-OH de PDMS y TEOS hidrolizado, en  $800^\circ\text{C}$  ya no se observa la presencia de estas bandas. Lo anterior indica que el material conserva su

estructura híbrida a temperaturas de 600 °C la cual inicia su cristalización a esta temperatura de acuerdo con lo observado por DRX.

### 3.3.1.3 Microscopia electrónica de barrido

La figura 21 muestra las imágenes obtenidas por MEB del material híbrido tratado a diferentes temperaturas en una atmósfera de N<sub>2</sub>.

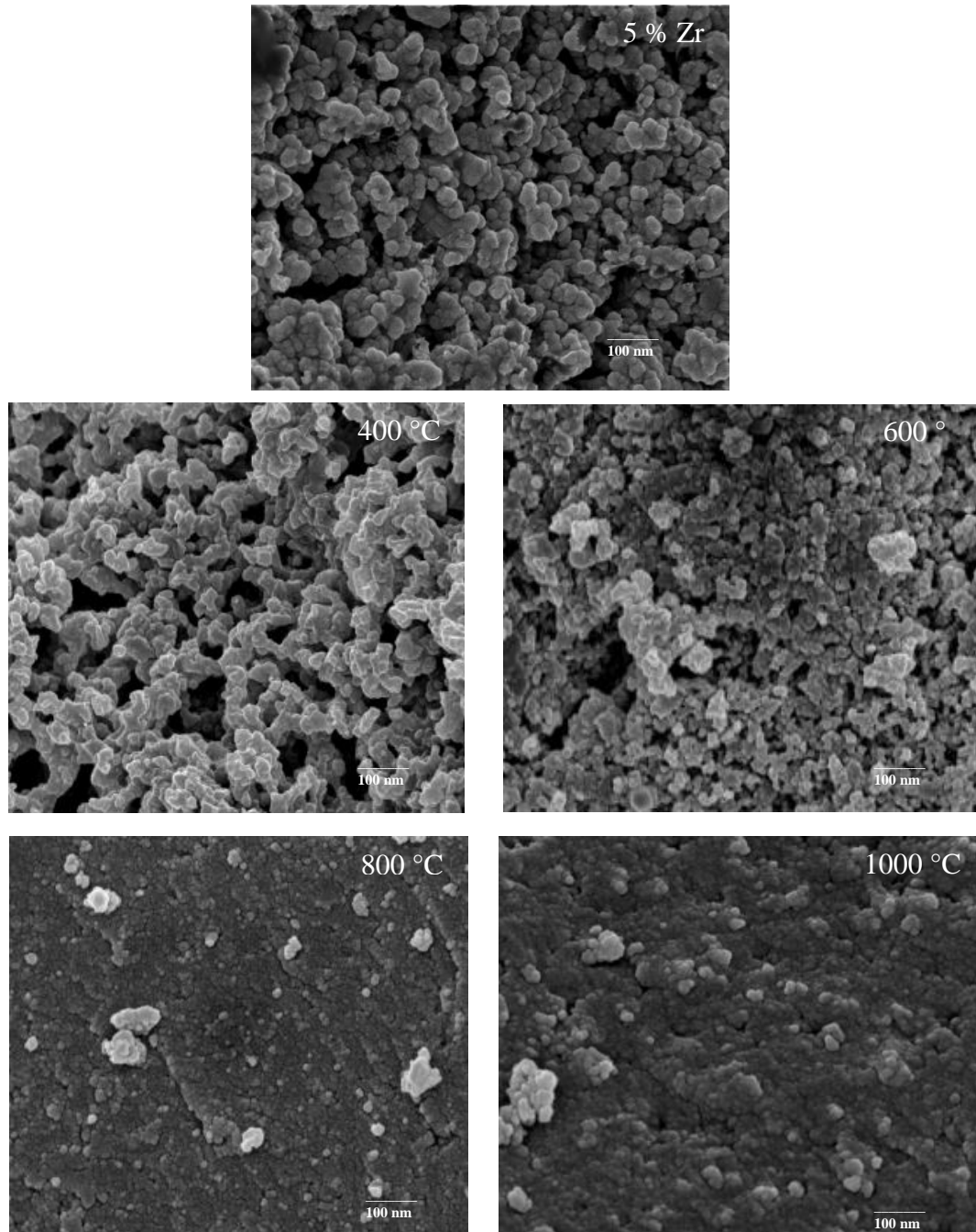
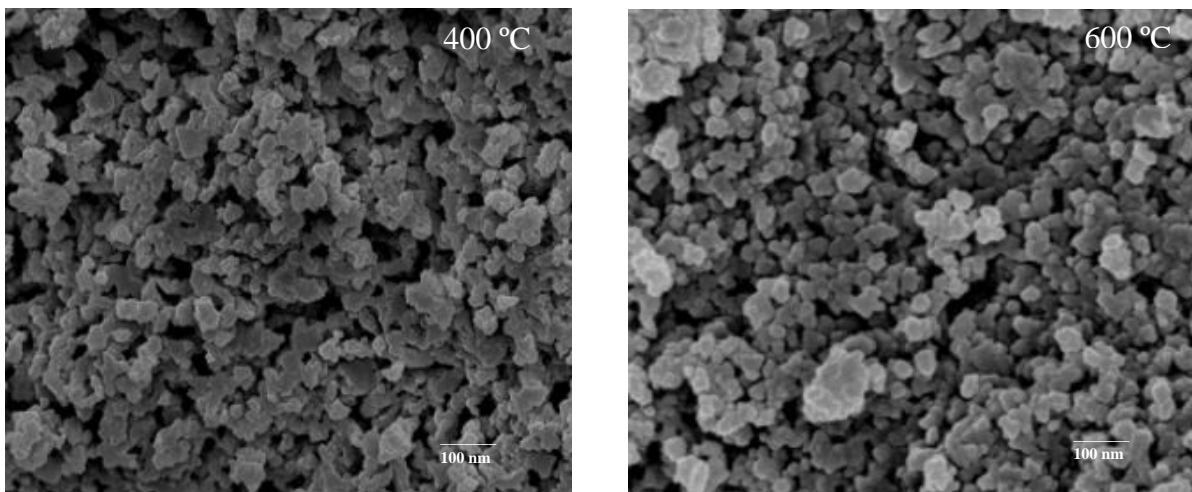


Figura 22 Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 5% peso de Zr y ensayadas en atmósfera de  $N_2$  a diferentes temperaturas durante 3 h.

La figura anterior muestra las imágenes de MEB de las muestras con 5% en peso de Zr, como se puede apreciar en la muestra ensayada a 400 °C la morfología de la superficie es porosa, según la pérdida de peso (figura 14) corresponde a un 20% peso y se debe a la evaporación de solventes remanentes y ocluidos en poros cerrados y agua residual que se encuentren dentro de la red, agua originada de la condensación a esta temperatura de grupos silanol (Si-OH) presentes en superficie así como el inicio de la pérdida de componente orgánico (PDMS). De acuerdo a lo analizado en DRX aún no existe la presencia de óxidos por lo tanto corresponde a un material amorfo, y con respecto a lo analizado en FTIR corresponde al espectro del material híbrido, en la muestra ensayada a 600 °C se aprecia una morfología menos porosa y más densa ya que existe un mayor entrecruzamiento en la red, según la pérdida de peso corresponde a un 38% y se debe a la eliminación de la parte orgánica (polidimetilsiloxano, PDMS), según lo analizado por DRX comienza la formación de óxidos correspondientes ( $t\text{-ZrO}_2$ ) y a partir de este temperatura las bandas de infrarrojo correspondientes a los enlaces del PDMS desaparecen ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $779\text{ cm}^{-1}$ ). En 800 y 1000 °C se aprecia una estructura densa y muy poco porosa, se elimina en su totalidad el PDMS, lo cual da como resultado la mineralización del material y a la formación de una matriz a base de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , de acuerdo con los resultados de DRX, en este intervalo de temperatura la pérdida de peso fue de 20% peso.

La figura 23 presenta las imágenes obtenidas de MEB del material híbrido tratado a diferentes temperaturas en una atmósfera de  $N_2$ .





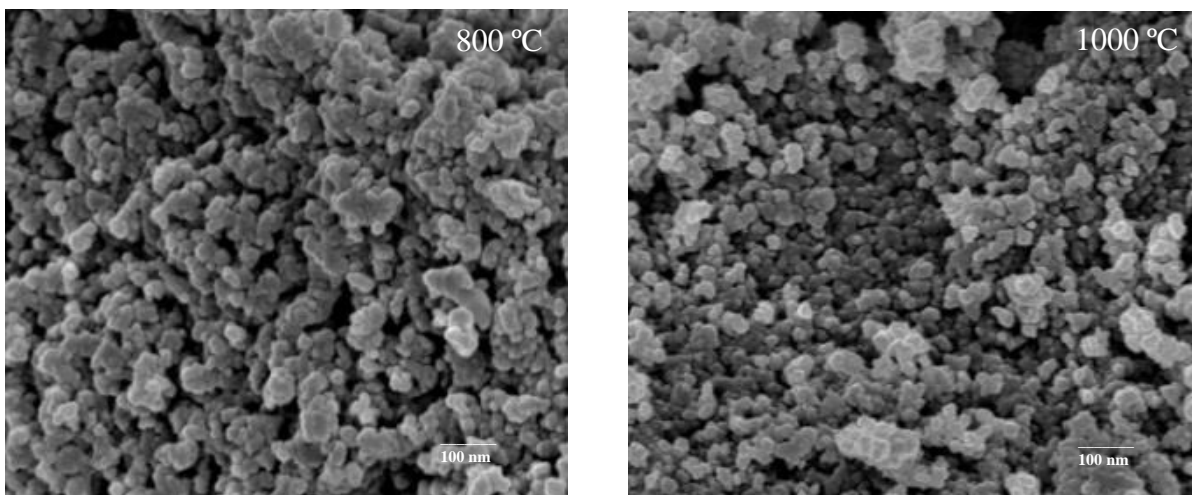


Figura 23 Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 20% peso de Zr y ensayadas en atmósfera de  $N_2$  a diferentes temperaturas durante 3 h.

La figura 23 muestra las imágenes obtenidas para los materiales con 20% en peso de Zr. De manera general se observa una superficie porosa independiente de la temperatura de tratamiento térmico, comparada con la muestras de 5% peso de Zr. La muestra ensayada a 400 °C presenta poros de menor tamaño a los observados en la muestra con 5% en peso de Zr. A partir de 600 °C se aprecia una estructura con poros más grandes y aglomerados de mayor tamaño, con respecto a la microestructura observada en la muestra de 5% de Zr, a esta temperatura la pérdida de peso es de 38% y se debe a la eliminación de agua de condensación y eliminación de componente orgánico. Respecto a lo analizado con DRX comienza la formación de los óxidos correspondientes ( $t\text{-ZrO}_2$ ). A partir de 800 y 1000 °C se aprecian estructuras menos porosas y aglomerados de mayor tamaño con respecto a la muestra anterior (figura 22), la pérdida de peso a estas temperaturas es de 6% que corresponde al PDMS residual eliminado permitiendo la mineralización del material  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

De acuerdo con los cambios en morfología observado, el material con 5% peso de Zr presenta una superficie formada por aglomerados de partículas pequeñas que tienden a densificarse con el incremento de la temperatura, conservando mayor cantidad de componente orgánico a 600 °C (FTIR).

### 3.3.2 Ensayos en atmósfera de vapor de agua a 650 °C.

El material híbrido con 5% de Zr fue ensayados en una atmósfera de vapor de H<sub>2</sub>O a una temperatura de 650 °C a tiempos de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas a 650 °C. Los cambios en masa de los materiales híbridos expuestos en estas condiciones se muestran a continuación.

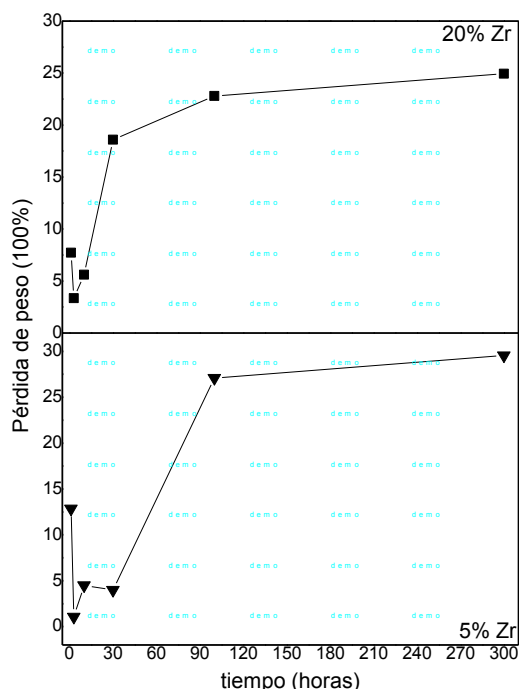


Figura 24. Pérdida de peso de materiales durante el ensayo en atmósfera de vapor de agua.

La figura 24 muestra la pérdida de peso de los materiales ensayados en atmósfera de vapor de agua, se puede apreciar que entre 1 y 10 horas en el caso de la muestra de 5% de peso en Zr y entre 1 y 30 horas en la muestra 20% de peso en Zr hay muy poco peso perdido y se le atribuye a la ganancia de agua que se encuentra absorbida y que está en los poros, al mismo tiempo la poca pérdida de peso se contrarresta con la degradación del material. En las muestras con menor contenido de zirconio (5% Zr) hay una pérdida de peso en la primera hora debido al solvente residual eliminado, a 3 h existe una ganancia en peso que se le atribuye a la absorción de agua dentro de la estructura porosa del material proveniente de la atmósfera de vapor de agua, a 10 h se presenta un pequeña ganancia en peso y hasta las 30 h se observa una gran pérdida de peso de 18.40 % que puede atribuirse a la degradación parcial de componente orgánico del híbrido. A partir 30-100 h hay una pérdida de peso de 31.07% a estos tiempos de permanencia se considera

que el agua absorbida se evapora y continua la pérdida del componente orgánico y a 300 h se pierde el 24.94%, en total este material pierde un 60.53% de su peso inicial debido a la eliminación del componente orgánico y a la parcial desintegración de este en el medio.

En el caso de la muestra con mayor contenido de zirconio tiene una pérdida de peso en la primera hora de 14 %, de 3 a 10 h hay una pequeña pérdida de peso de 16.68%, entre 30-100 h la pérdida de peso es de 45.59% y hasta 300 h se pierde el 25.55 %, en total este material pierde un 70.53% de su peso inicial.

Según los porcentajes de pérdida de peso de cada material, la muestra con 20% en peso de Zr pierde mayor peso durante el ensayo con respecto al de menor contenido de zirconio.

### 3.3.2.1 Difracción de rayos X.

Los materiales híbridos fueron ensayados en una atmósfera de vapor de H<sub>2</sub>O a una temperatura de 650 °C a tiempos de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas. Los espectros de difracción de rayos X de las muestras con 5 y 20 % en peso de Zr ensayados a los diferentes tiempos en atmósfera de vapor de agua se muestran en la figura 25.

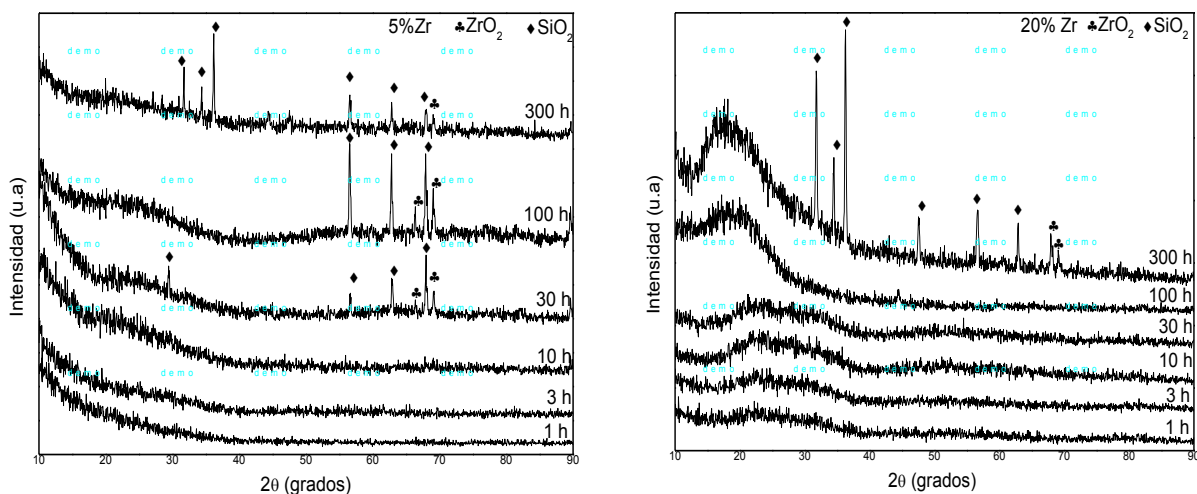


Figura 25. Espectros de DRX de la muestra con 5 y 20% de contenido de Zr ensayados en vapor de H<sub>2</sub>O a temperatura de 650 °C a diferentes tiempos.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de la muestra con 5 % peso de Zr ensayada en tiempos de permanencia de 1, 3 y 10 horas, presenta una estructura amorfa o de corto alcance, mientras que en la muestra con 20% peso de Zr la estructura amorfa se mantiene en tiempos de permanencia de hasta 100 horas, lo cual indica que bajo las

condiciones anteriormente mencionadas los materiales no sufren ningún cambio estructural en tiempos relativamente cortos, y que el incremento en el contenido de Zr incrementa la estabilidad en tiempos más largos.

En la muestra con contenido 5% peso de Zr a partir de 30 horas de exposición, se observa la presencia de picos de baja intensidad que corresponden al  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> y cuya carta PDF es: 046-1242, así como también la presencia de picos que corresponden a ZrO<sub>2</sub> tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) y cuya carta PDF es: 017-0385. A 100 y 300 horas de permanencia se observa mayor número de picos característicos de ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> con mayor intensidad. En comparación con la muestra con mayor contenido de Zr la presencia de picos se observa a partir de la muestra expuesta a 300 horas donde se aprecia la formación de picos de alta intensidad característicos de t-ZrO<sub>2</sub> y  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> cuya carta PDF es: 017-0385 y 046-1242, respectivamente. La muestra de 20 % peso de Zr inicia la cristalización a mayores tiempos de exposición (300 h) observando la presencia de picos característicos de las fases cristalinas de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (tridimita) y t-ZrO<sub>2</sub>, las cuales también están presentes en la muestra con contenido de 5% de Zr pero obtenidas a menor tiempo en vapor de agua.

Los resultados anteriores indican que el contenido de zirconio afecta la estructura cristalina del material bajo las condiciones ensayadas, es decir, a mayor contenido de Zr la estructura amorfa del material permanece hasta tiempos de exposición mayores, es decir que la cristalización se retarda hasta un mayor tiempo de exposición en comparación con la muestra de menor contenido de zirconio.

Por otro lado, cabe mencionar que la atmósfera de vapor de agua retrasa la aparición de fases cristalinas con respecto a la atmósfera de N<sub>2</sub> a una misma temperatura y 3 h de permanencia.

### 3.3.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier

Los siguientes espectros FT-IR corresponden a los materiales con 5 y 20 % peso de Zr en una atmósfera de vapor de agua a una temperatura de 650 °C a tiempos de 1, 3, 10, 30,

100 y 300 horas.

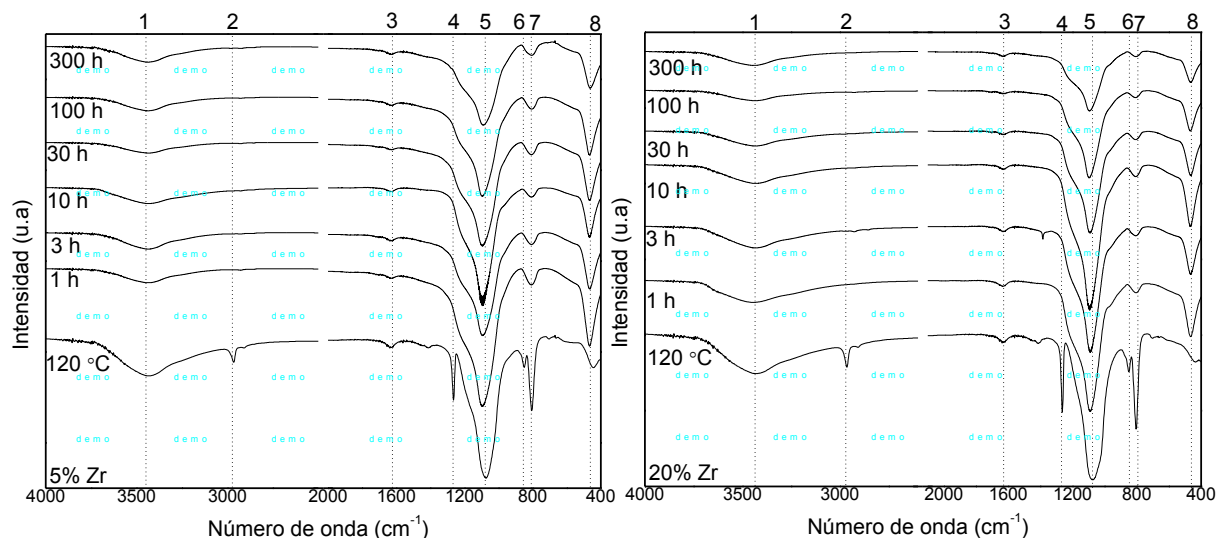


Fig.26. Espectros FT-IR de los monolitos expuestos a atmósfera de vapor de agua a 650 °C

De manera general, los espectros de la figura 26 son similares en todos los tiempos (1-300 h) de prueba, y corresponden a un espectro característico de sílice vítrea. Estos cambian respecto al espectro del material híbrido. Se observa la desaparición de todas las bandas relacionadas al PDMS ( $1263\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$  y cambió en la forma de la banda en  $800\text{ cm}^{-1}$ ), anteriormente descritas (figura 14).

A partir del análisis de los espectros mostrados, se puede observar en todos los espectros (1-300 h) de ambos materiales (5 y 20 % peso Zr) una banda ancha centrada en  $3400\text{ cm}^{-1}$  (línea 1) la cual pueden atribuirse a las vibraciones del grupo asimétrico  $\text{-OH}$  que corresponde a las vibraciones de los grupos OH del  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida o que se encuentra libre en el material, la cual proviene del vapor de agua utilizada para el control de la atmósfera, esto indica que el material resultante después de ser sometido a las condiciones de atmósfera, temperatura y tiempos indicados, contienen una alta cantidad de agua. En los espectros de ambos materiales (5 y 20 % peso de Zr) se observa que a 1 hora de permanencia la banda es intensa con respecto al resto, indicando que ha absorbido mayor cantidad de agua dentro de su estructura. Al incrementar el tiempo de permanencia, las bandas muestran una disminución en su intensidad, lo que indica que contienen menor cantidad de agua absorbida dentro de su estructura. Esto puede deberse a que la muestra ensayada a 1 hora tiene mayor cantidad de poros, y se encuentra con

menor degradación lo cual permite mayor incorporación de grupos -OH provenientes del vapor de agua en cuya atmósfera se encuentra, con el incremento del tiempo el material comienza degradarse incorporando menor cantidad de agua.

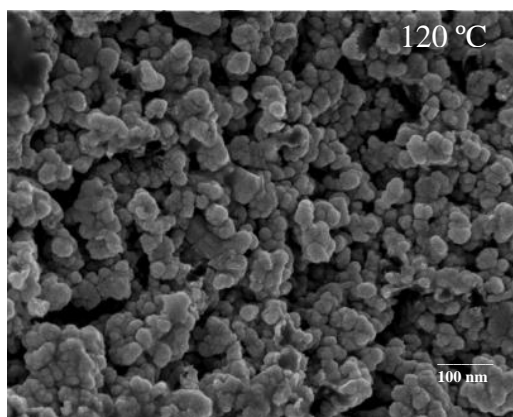
La banda principal entre  $1080$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$  (línea 2) corresponde a los enlaces silicio-oxígeno (Si-O-Si) y es distintiva del espectro IR de  $\text{SiO}_2$  vítrea e indica la formación de una red inorgánica de  $\text{SiO}_2$ . La banda observada en  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces Si-O característica de la sílice vítrea (línea 7) se observa una disminución en la intensidad con respecto al espectro híbrido ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Es sabido que las bandas de absorción correspondientes a  $\text{ZrO}_2$  aparecen en números de onda aproximados a  $470\text{ cm}^{-1}$ , según la literatura se encuentran enlaces Zr-O con estructura tetragonal hasta en  $450\text{ cm}^{-1}$  y en números de onda de  $479$ ,  $555$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  se encuentran enlaces m- $\text{ZrO}_2$  que pertenecen a la fase monoclinica. Con respecto a los espectros obtenidos se puede observar una banda de absorción entre  $463$  y  $467\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a enlaces de torsión en el enlace O-Si-O en la sílice y que podría estar solapada con la vibración del enlace Zr-O en t- $\text{ZrO}_2$ .

### 3.3.2.3 Microscopia electrónica de barrido.

A continuación se presentan las imágenes obtenidas por MEB de materiales híbridos con contenido de 5 y 20% en peso de Zr ensayados en vapor de agua a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y diferentes tiempos de exposición.

En la figura 27 se muestran las imágenes de MEB con contenido 5% en peso de Zr de los materiales después de ser expuestos en vapor de agua a diferentes tiempos a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .



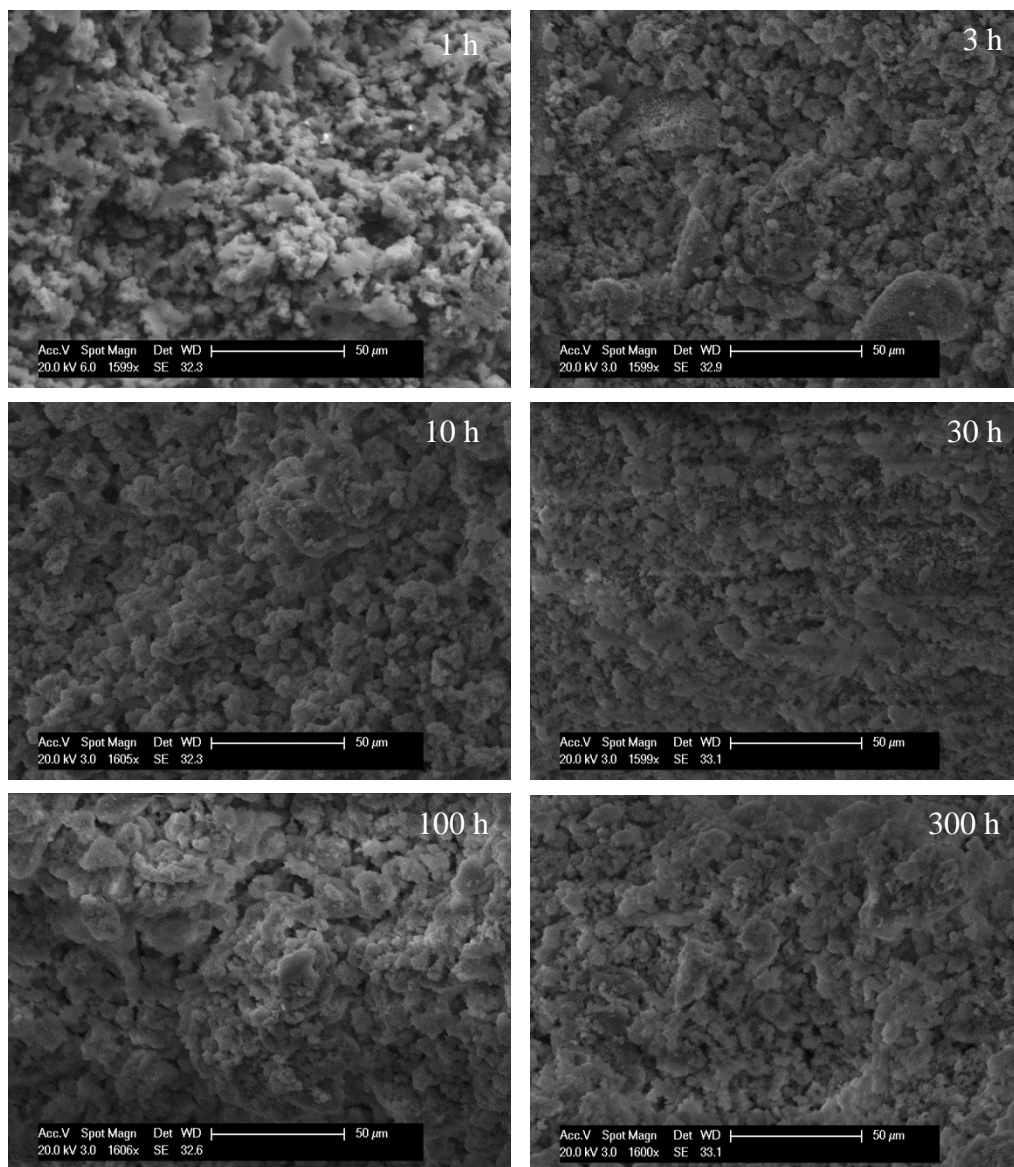
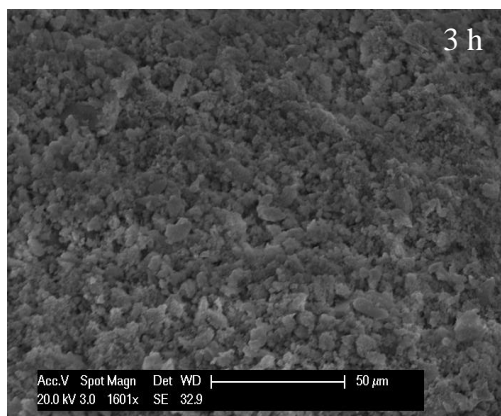
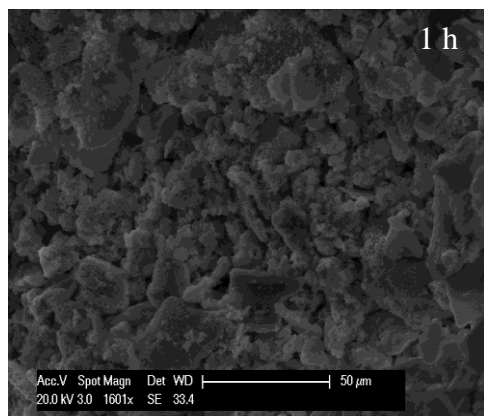
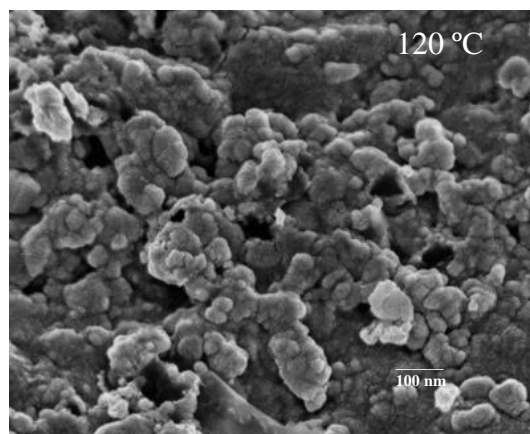


Figura 27. Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 5 % peso de Zr ensayadas en atmósfera de vapor de agua a diferentes tiempos y 650 °C.

En las imágenes de la figura anterior se observa una superficie porosa a bajas temperaturas (1 y 10 horas). A 1 hora de permanencia se aprecia una mayor cantidad de poros además tienen un tamaño mayor con respecto al anterior (120 °C), a medida que incrementa la temperatura la cantidad de poros disminuye y se aprecian aglomerados más grandes (3 y 10 horas) según la gráfica de pérdida de peso (figura 18) a estas temperaturas hay una pérdida de peso de 18.40% dicho decremento se le atribuye a que la cantidad de agua absorbida dentro de la estructura porosa del material se elimina, a medida que incrementa el tiempo de permanencia (30 y 100 horas) se aprecia una

estructura más densa y poco porosa además se observan zonas más compactas y el tamaño de los aglomerados son más grandes a estas temperaturas se observa la mayor pérdida de peso (31.07%) dicha pérdida de peso se le atribuye a la degradación del material con respecto a la temperatura de ensayo (650 °C) y al tiempo de permanencia, además se observa unión de aglomerados (eliminación de poros) formando zonas compactas a pesar de que se observa una superficie más densa se elimina la parte orgánica según los resultados obtenidos en IR, y la evaporación del agua que se incorpore a la estructura. A 300 horas de ensayo la estructura es muy similar a la de 100 horas, la pérdida de peso hasta este tiempo de permanencia es de 24.94% debido a que a esta hora ya no existe agua dentro de la estructura del material la pérdida de peso se le atribuye a la degradación de la parte orgánica y la parcial desintegración del material.

En la figura 28 se muestran las imágenes de MEB del material con contenido de 20% en peso de Zr después de ser sometido a atmósfera de vapor de agua a 650 °C por diferentes periodos de tiempo.





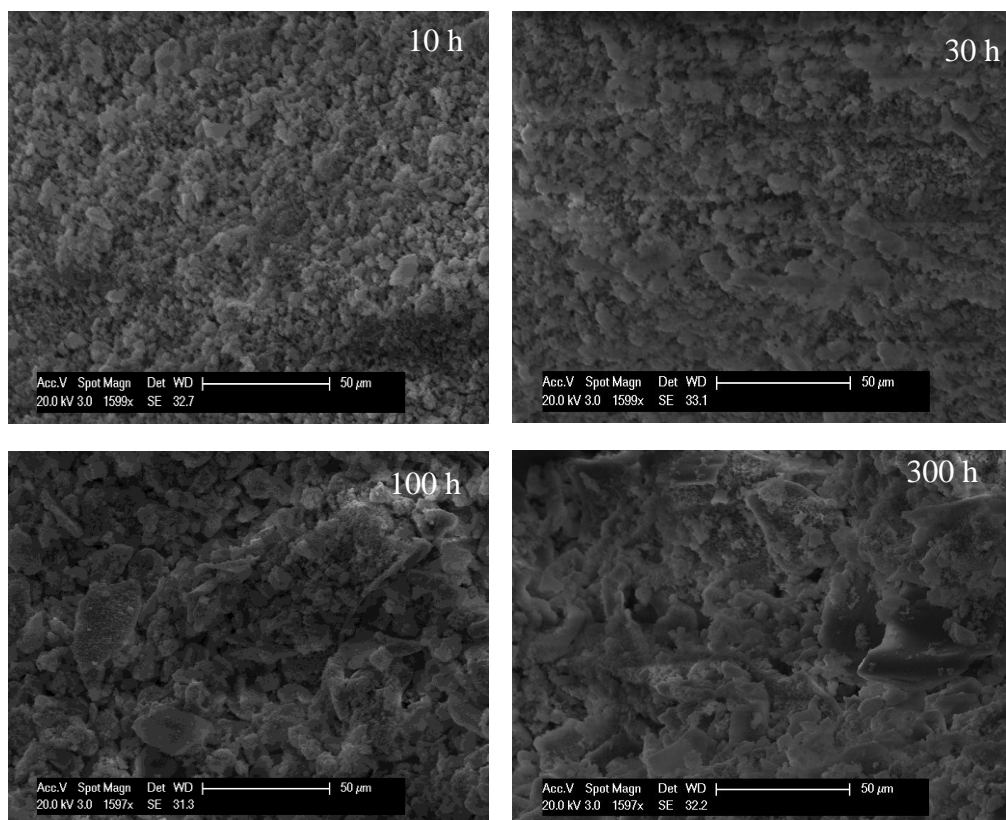


Figura 28. Imágenes obtenida por MEB de materiales con 20 % peso de Zr y ensayadas en atmósfera de vapor de agua a diferentes tiempos y 650 °C.

Como se observa en la figura anterior, el material con 20 % peso de Zr muestra una estructura más porosa con respecto a las muestras con 5% peso de Zr. A 1 hora de ensayo se observa una morfología de la superficie menos porosa con respecto a la del material híbrido (120 °C) además el tamaño de los aglomerados es de tamaño similar, en 3 y 10 horas de ensayo se sigue apreciando la estructura porosa sin embargo el tamaño de los aglomerados son de menor tamaño, en 30 horas de permanencia se aprecian zonas más compactas y zonas porosas con aglomerados de pequeño tamaño; según la gráfica de pérdida de peso (figura 18) hasta esta hora de ensayo el material tiene una pérdida de peso de 16.68% cabe mencionar que en las muestras con 5% en peso de Zr la pérdida de peso ocurre hasta las 10 horas de permanencia, haciendo una comparación, la muestra con 20% de peso en Zr tiene más agua absorbida dentro de su estructura y según los análisis de DRX (figura..) retarda la formación de óxidos hasta 300 °C, a 100 horas de permanencia se aprecian aglomerados más grandes con respecto a los analizados anteriormente a partir de esta temperatura la muestra tiene la mayor cantidad

de pérdida de peso (45.59%) lo que sugiere que el agua absorbida está siendo expulsada y/o evaporada de la estructura además de la degradación del material debido a la alta temperatura expuesta (650 °C), finalmente, la morfología que se aprecia a 300 °C de permanencia muestra una estructura más densa y compacta según la figura 18 la pérdida de peso del material es de 24.94%.

### 3.3.3 Ensayos en atmósfera simulada de incineradoras de residuos sólidos (N<sub>2</sub> .O<sub>2</sub> 8%vol. HCl 2000 vppm. H<sub>2</sub>O 15%vol – 200vppm SO<sub>2</sub>) a 600 °C.

Para estos ensayos se eligió el material híbrido con 5 % peso de Zr debido a que en un estudio previo se ensayaron materiales con dicha concentración en una atmósfera de argón con un tiempo de permanencia de 3 horas en donde se encontró que el material tiene una morfología poco porosa y densa y que sometido a altas temperaturas se obtiene la formación de carburo de zirconio (ZrC), que es una fase muy densa, compacta y con alta dureza.

A continuación, en la figura 29 se muestra la pérdida de peso del material con 5% peso de Zr durante el ensayo a diferentes tiempos de exposición.

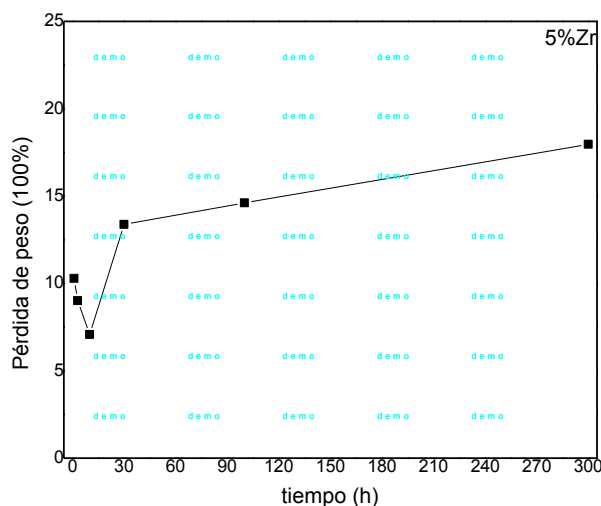


Figura 29. Pérdida de peso de material híbrido durante el ensayo a 600 °C y diferentes tiempos de permanencia.

En la figura 29 se observa que la muestra con 5% tiene un comportamiento similar al de las muestras ensayadas en vapor de agua, a bajas temperaturas (1-10 horas) hay una pérdida de peso de 25.38% dicha pérdida de peso a estas temperaturas es mayor que las muestras ensayadas en vapor de agua debido a que la atmósfera contiene vapor de agua y otros compuestos como HCl, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> esta es más agresiva, sin embargo la gráfica de pérdida de peso entre 30 y 100 horas de permanencia es la etapa de mayor pérdida de peso (27.98 % peso) debido a la degradación del material causada por el largo tiempo de permanencia y la alta temperatura además de la atmósfera a la que se encuentran expuestas el carbono del PDMS puede reaccionar con el oxígeno de la atmósfera formando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

En 300 horas la pérdida de peso es de 17.97%, el porcentaje total perdido de la muestra es de 69.63% peso.

### 3.3.3.1 Difracción de rayos X.

A continuación se presentan los patrones de difracción de la muestra con 5% de zirconio ensayada en una atmósfera simulada de una incineradora de residuos sólidos a 600 °C en tiempos de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas.

+

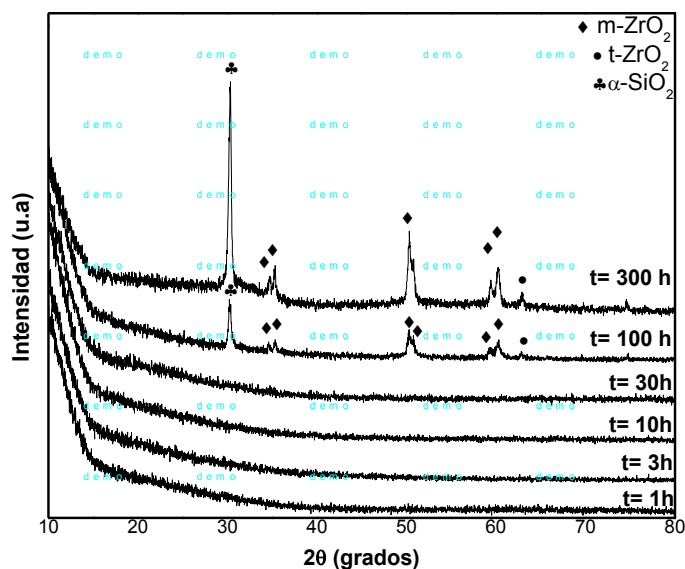


Figura 30 Espectros de DRX de la muestra con 5% de contenido de Zr ensayados en una atmósfera de N<sub>2</sub> .O<sub>2</sub> 8%vol. HCl 2000 vppm. H<sub>2</sub>O 15%vol – 200vppm SO<sub>2</sub>. a una T=600°C a diferentes tiempos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina que presenta la muestra con 5 % peso de Zr a 1, 3, 10 y 30 horas es una estructura de corto alcance, conservando la estructura original del material híbrido, lo cual indica que a estas condiciones de ensayo el material no sufre ningún cambio estructural. A 100 horas de permanencia, la estructura inicia la cristalización formando óxidos metálicos. Se observa la presencia de picos característicos de  $ZrO_2$  monoclinica (m- $ZrO_2$ ) en  $\sim 34, 36, 50, 51, 59, 60^\circ$  en  $2\theta$  y cuya carta PDF es: 034-1080. En  $\sim 30^\circ$  en  $2\theta$  se observa un pico característico del  $\alpha$ - $SiO_2$  (tridimita) de baja intensidad cuya carta PDF corresponde a: 046-1242. A partir de 300 horas de permanencia se observa la presencia de picos de mayor intensidad que son característicos de  $ZrO_2$  tetragonal  $\sim 34, 36, 50, 51, 59, 60^\circ$  en  $2\theta$  y cuya carta PDF es: 014-0534 así como también el aumento en la intensidad del pico de  $\alpha$ - $SiO_2$  (tridimita). De acuerdo con el diagrama de fases, la estructura m- $ZrO_2$  antecede a la estructura t- $ZrO_2$  la fase monoclinica es estable hasta  $1170^\circ C$  donde se transforma a la fase tetragonal a  $2370^\circ C$  la fase tetragonal se transforma a la fase cúbica que existe hasta  $2680^\circ C$ , el (punto de fusión de la zirconia). De acuerdo con lo anterior, bajo las condiciones de atmósfera tiempo y temperatura estudiadas se observa la presencia de la coexistencia de ambas fases de la zirconia (m- $ZrO_2$  y t- $ZrO_2$ ) a temperaturas de  $600^\circ C$  y a tiempos de 100 y 300 h, indicando que la atmósfera presente tienen efecto en la estructura cristalina del material híbrido.

### 3.3.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier

Los espectros correspondientes al análisis de infrarrojo obtenidos después de ensayar el material de 5 % peso de TPOZ en atmósfera de incineradora de residuos sólidos a  $600^\circ C$  a diferentes tiempos se muestran a continuación.

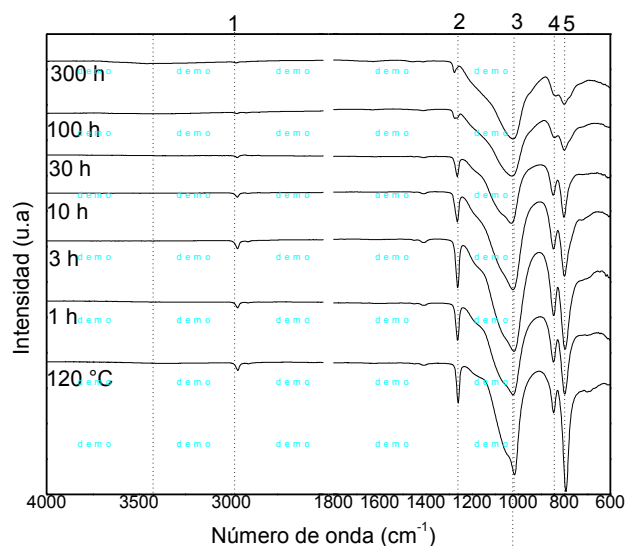


Fig.31. Espectros FT-IR del material con 5 % peso de Zr expuesto a atmósfera de incinerador de basura con una composición de  $N_2$  . $O_2$  8%vol. HCl 2000 vppm.  $H_2O$  15%vol – 200vppm  $SO_2$  a 600°C y diferentes tiempos.

De forma general, se puede observar que las bandas que corresponden al compuesto orgánico (PDMS) en  $\sim 3000$  (línea 1), 1263, 850,  $800\text{ cm}^{-1}$  (línea 2, 4, 5 respectivamente) descritas para el material híbrido anteriormente (figura 16) disminuyen de intensidad con el tiempo, pero permanecen aún hasta 300 h de ensayo a las condiciones de atmósfera y temperatura. Lo anterior indica que el material conserva su estructura química híbrida es decir, conservando tanto el componente orgánico como el inorgánico bajo las condiciones estudiadas. A 100 y 300 h la forma de las bandas entre  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  así como las ubicadas en  $800$  y  $850\text{ cm}^{-1}$  cambia, lo cual indica un arreglo estructural diferente, observándose a estos tiempos la presencia de fases cristalinas de la  $ZrO_2$  de acuerdo con los resultados de DRX.

Los espectros anteriores muestran un comportamiento similar a las muestras ensayadas en vapor de agua, sin embargo se observa la banda ubicada en  $3000\text{ cm}^{-1}$  (línea 1) que corresponde a las vibraciones de enlaces C-H en  $CH_3$  del PDMS desaparece en 100 h, lo cual se debe a la poca intensidad que presenta esta banda. En 300 h se observa una nueva banda amplia muy tenue en  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a los grupos OH del  $H_2O$  adsorbida o que se encuentra libre en el material, dicha banda ( $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ) no es tan intensa como las observadas en muestras ensayadas en vapor de agua, y dicho comportamiento puede justificarse debido a que las muestras están expuestas en una atmósfera que contiene un porcentaje menor de vapor de agua y además se encuentra

mezclado con otros compuestos. Puede decirse que las muestras presentan una banda amplia de muy poca intensidad lo que significa que tienen poca cantidad de agua adsorbida.

La banda observada en  $1251\text{ cm}^{-1}$  (línea 2) corresponde al enlace C-H de los grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de la cadena polimérica del PDMS, mientras que la banda situada en  $1010\text{ cm}^{-1}$  (línea 3) corresponden a la vibración de los enlaces de silicio-oxígeno (Si-O, Si-O-Si) y es distintiva del espectro IR de SiO<sub>2</sub> vítrea, en ambas bandas se aprecia una disminución en la intensidad de la banda a mayores tiempos de permanencia y esto se le atribuye a que con el incremento del tiempo desaparece el compuesto orgánico empleado para formar la matriz de sílice (PDMS). El mismo comportamiento presentan la banda observada en  $800\text{ cm}^{-1}$  (línea 4) que pertenecen a los enlaces Si-O o Si-C, en  $850\text{ cm}^{-1}$  (línea 5) aparece la banda de polimerización entre Si-OH de PDMS y TEOS hidrolizado estas son bandas características de la sílice vítrea, en los espectros es posible apreciar que a 100 horas de exposición se hace notable la disminución de dichas bandas y no existe la presencia de grupos -OH, según los espectros de difracción de rayos X analizados en el apartado anterior a 100 horas de permanencia las muestras comienzan a cristalizar, dichas disminuciones en la intensidad de las bandas pueden relacionarse con la pérdida de peso del material (figura 29) en donde puede decirse que el material comienza a degradarse debido a las condiciones en que se encuentra expuesto.

### 3.3.3.3 Microscopia electrónica de barrido.

La figura siguiente muestra las imágenes de MEB de las muestras con 5% en peso de Zr, después de estar expuesta por diferentes periodos de tiempo a la atmósfera simulada de incinerador de residuos sólidos.

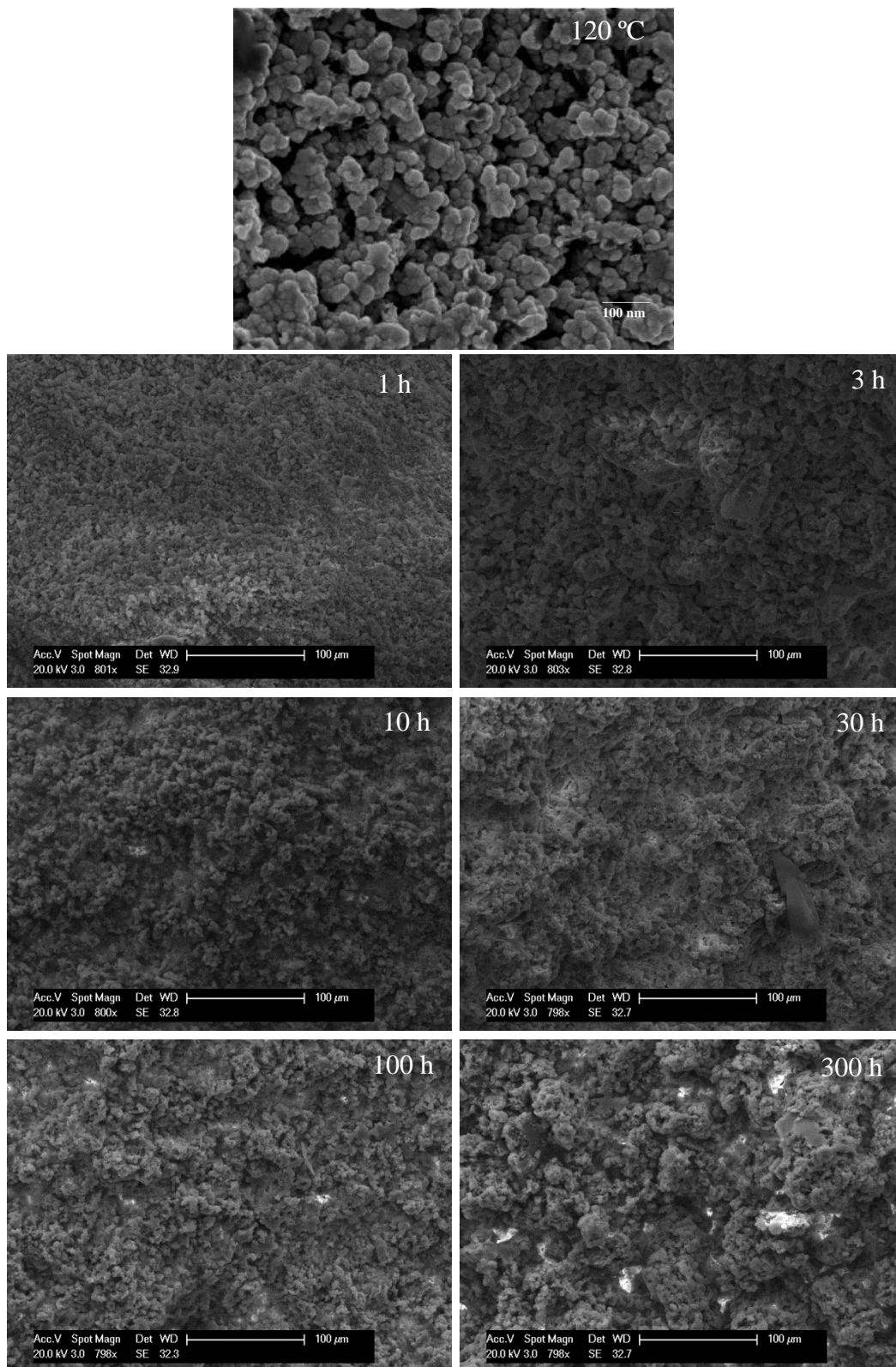


Figura 32. Imágenes obtenida por MEB de materiales con 5 % peso de Zr y ensayadas en atmósfera de incinerador de basura con una composición de  $N_2$  . $O_2$  8%vol. HCl 2000 vppm.  $H_2O$  15%vol – 200vppm  $SO_2$  a una  $T=600^\circ C$  y diferentes tiempos.

Como se puede apreciar, la morfología de la superficie del material híbrido pasó de estar compuesta de aglomerados de partícula a una superficie más compacta formada de partículas más finas, pero es porosa y poco densa en todas las horas de permanencia, entre 1 y 10 horas la pérdida de peso (figura 32) corresponde a un 25.38% dicho porcentaje es mayor a las muestras ensayadas en vapor de agua y debido a que estas muestras están sometidas a una atmósfera que contiene vapor de agua y otros compuestos que hacen de esta una atmósfera más agresiva se atribuye a que el material se degrade, entre 30 y 100 horas la pérdida de peso es de 27.98%, en estos tiempos se observa una morfología más rugosa y menos compacta de acuerdo con lo analizado en DRX (figura 30) a 100 horas de permanencia comienza la presencia de óxidos ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ), los cuales no son observados por MEB. En 300 horas de permanencia se aprecia una superficie aún más rugosa aunque la matriz se observa compacta con respecto a las anteriores, indicando la degradación superficial parcial del material, en esta etapa éste pierde en total un 69.63%, y según los análisis de FT-IR dicha degradación del material se debe al inicio de la eliminación de los compuestos orgánicos debido a la temperatura de ensayo (600 °C) y a las condiciones de atmósfera de estudio.

### **3.3.4 Ensayos en sales fundidas (60% $NaNO_3$ +40% $KNO_3$ +0.3% $NaCl$ ) a 390 °C**

La figura 33 muestra las pérdidas de peso de los materiales con 5 y 20 % peso de Zr ensayados en sales fundidas a 390 °C y diferentes tiempos (1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas)



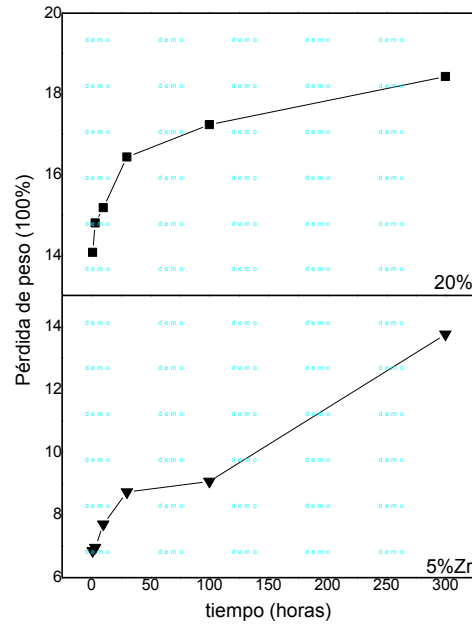


Figura 33. Pérdida de peso en función del tiempo de materiales con 5 y 20 % peso de Zr y ensayados en sales fundidas a una  $T=390^{\circ}\text{C}$ .

En la figura anterior se observa que las muestras pierden mayor porcentaje de peso a medida que incrementa la temperatura de ensayo lo que indica que desde las primeras horas de permanencia las muestras comienzan a degradarse, con respecto a la muestra con menor contenido de zirconio entre 1 y 10 horas pierde un porcentaje del 21.51%, entre 30 y 100 horas pierde un porcentaje de 17.79% y en 300 horas la muestra pierde un porcentaje del 13.76% en total la muestra tiene una pérdida de peso de 53.06%.

Por otro lado, la muestra con mayor contenido de zirconio según la gráfica de peso indica que en la primeras horas de ensayo (1-10 horas) pierde un 29.03%, entre 30 y 100 horas pierde 19.66% y a 300 horas pierde 18.42%, en total la muestra pierde 67.11%, lo que sugiere que bajo esas condiciones de ensayo (tiempo, temperatura y tipo de atmósfera) la muestra con 5% peso Zr pierde menor cantidad de peso con respecto a la muestra con 20% peso Zr es decir que la muestra con mayor contenido de zirconio se degrada más rápidamente con respecto a la de menor contenido de Zr.

### 3.3.4.1 Difracción de rayos X.

La figura siguiente muestra los espectros de DRX de los materiales con 5 y 20 % peso de Zr de materiales ensayados en sales fundidas a 390 °C y diferentes tiempos

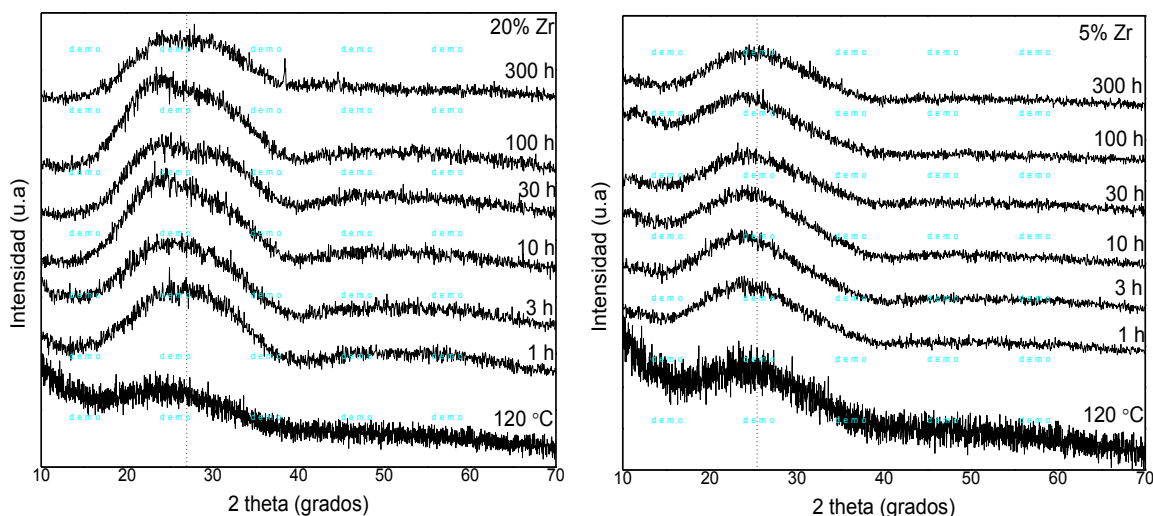


Figura 34. Espectros de DRX de materiales con 5 y 20 % peso de Zr y ensayados en sales fundidas a una  $T=390^{\circ}\text{C}$  y diferentes tiempos.

En los espectros de DRX de la figura anterior se observa que ambas muestras (5 y 20% peso de Zr) corresponden al espectro característico de un material amorfo, en donde se observa la presencia de un pico ancho en  $\sim 23$  y en  $27^{\circ}$  en 2 theta, respectivamente. Como ya se había mencionado en la figura 16 la presencia de sílice vítrea es observada en aprox.  $23^{\circ}$  en 2 theta, en los espectros de la muestra de 20% peso de Zr (figura 34) se observa un desplazamiento a mayor ángulo, lo cual se relaciona con el contenido de Zr. Los resultados anteriores sugieren que ambos materiales independientemente del tiempo de permanencia y de la atmósfera utilizada conservaron su estructura amorfa durante el ensayo, lo cual puede deberse a la relativa baja temperatura utilizada ( $390^{\circ}\text{C}$ ) en este estudio.

### 3.3.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier

Los siguientes espectros corresponden al análisis de espectroscopia infrarroja de materiales con 5 y 20 % peso de Zr ensayados en sales fundidas a una temperatura de 390 °C durante diferentes periodos de tiempo. A continuación se muestran los resultados.

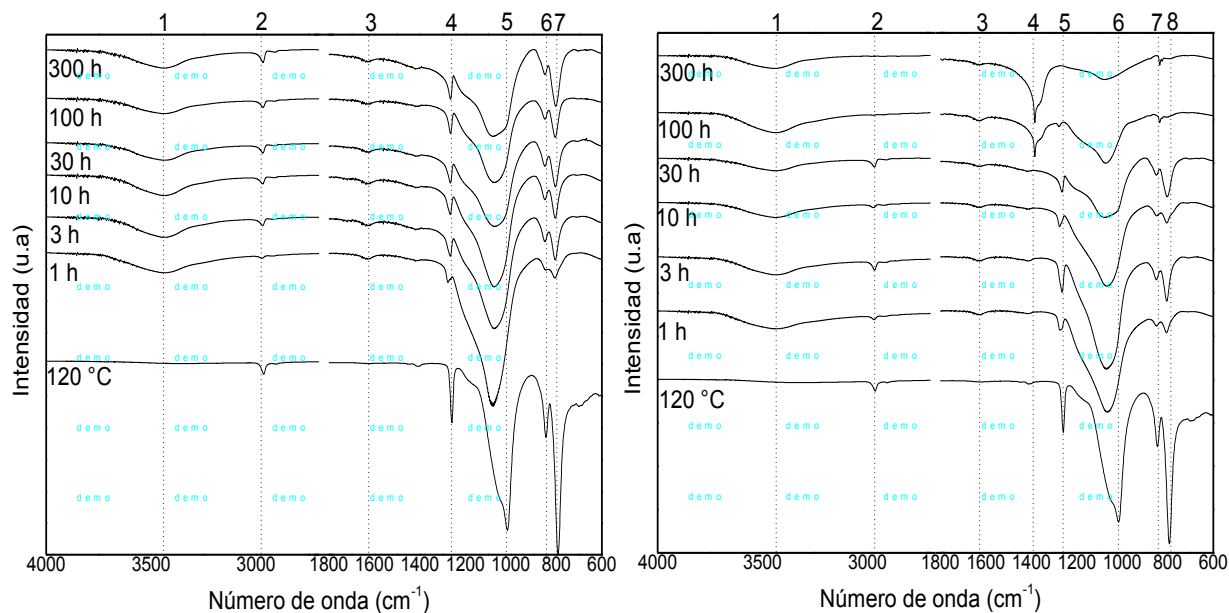


Figura 35. Espectros infrarrojo de materiales con 5 y 20 % peso de Zr y ensayados en sales fundidas a una  $T=390^{\circ}\text{C}$  y diferentes tiempos.

En los espectros de infrarrojo de la figura 35 se observa la presencia de bandas correspondientes al componente orgánico en el material híbrido. Dichas bandas se localizan en 1263, 850 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas disminuyen a medida que aumenta el tiempo de ensayo. En el material con contenido de 5 % peso de Zr aún se observa la presencia de estas bandas indicando que el material conserva su estructura híbrida aun a 300 h en las condiciones de ensayo.

Los espectros de la muestra con 20 % peso de Zr presentan estas bandas hasta 30 h de ensayo, indicando que con mayor contenido de Zr la estructura híbrida permanece a menores tiempos con respecto a la muestra con menor contenido de Zr. En 100 y 300 h, los espectros de la muestra con 20 % peso de Zr presentan una nueva banda localizada aproximadamente en  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a grupos  $\text{CO}_3$ . La presencia de

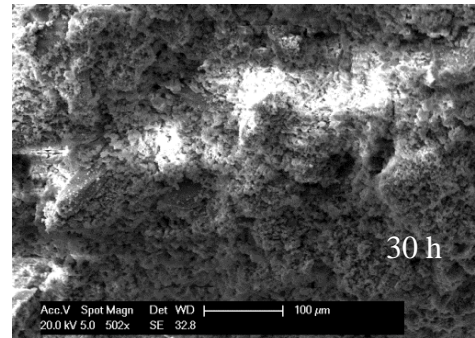
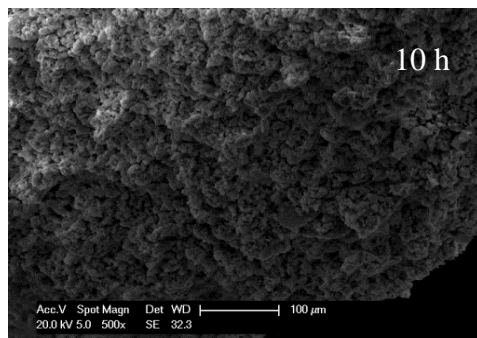
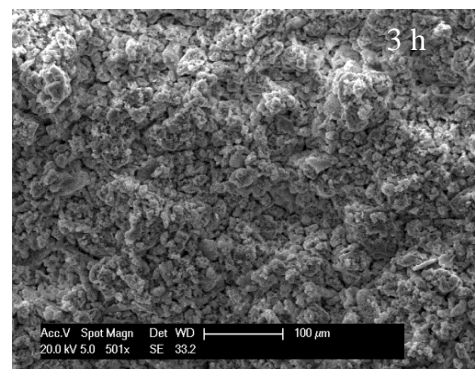
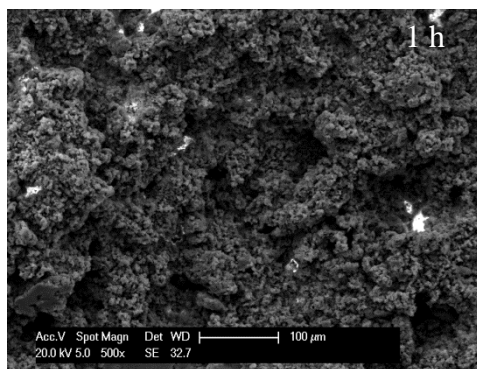
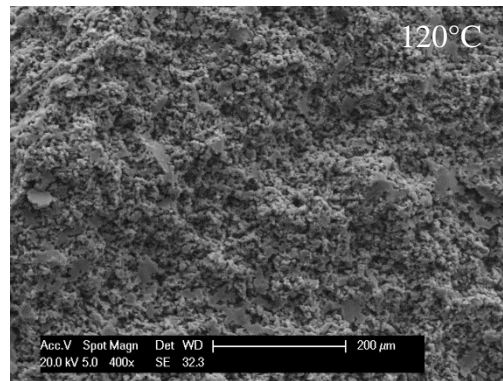
estos grupos puede atribuirse a la carbonatación del material debido a la descomposición del compuesto orgánico en presencia de las sales fundidas (60%  $\text{NaNO}_3$ +40%  $\text{KNO}_3$ +0.3%  $\text{NaCl}$ ) y la temperatura por tiempo prolongado. El carbonato formado corresponde a un carbonato de potasio y/o carbonato de sodio. De acuerdo a las tablas de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de los carbonatos de potasio y sodio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [85, 86], las bandas características de estas sales se encuentran en números de onda entre 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ . También se aprecia que a 100 horas, las bandas correspondientes al compuesto orgánico, PDMS (líneas 5, 7 y 8) disminuyen su intensidad mientras que a 300 horas las líneas 5 y 8 desaparecen

Las bandas que corresponde a la sílice (Si-O, Si-O-Si-, O-Si-O) también son observadas en los espectros a 100 y 300 h en la muestra de 20 % de Zr, estas se localizan en 3600, 1640, 800,1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  (línea 1, 3, 8, 6 y 5) en ambos espectros se aprecia la disminución de estas bandas a medida que incrementa el tiempo de ensayo. En ambos espectros (100 y 300 h) se aprecia que la banda ubicada en 1000  $\text{cm}^{-1}$  a estos tiempos se desplaza hacia la izquierda cambiando de forma, lo que indica que el material al perder la parte orgánica pasa de una estructura orgánica-inorgánica (híbrida) a una estructura más inorgánica o mineral, únicamente formada por sílice, en este caso de sílice vítrea de acuerdo con los resultados de rayos X.

En 8350  $\text{cm}^{-1}$  (línea 7) se ubica la banda que corresponde al enlace (condensación) entre los grupos terminales del -OH del compuesto orgánico (PDMS) con los grupos Si-OH provenientes del TEOS hidrolizado que es lo que le da la estructura híbrida del material, en el espectro correspondiente a la muestra con menor contenido de zirconio esta banda permanece hasta 300 horas de ensayo mientras que en la muestra con mayor contenido de zirconio desaparece a 30 horas, indicando la permanencia de la estructura híbrida del maaterial en esos tiempos. En el caso del material con 5 % de Zr se requieren de mayores temperaturas para degradar completamente la parte orgánica del material.

### 3.3.4.3 Microscopia electrónica de barrido.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas en MEB de materiales híbridos con contenido de 5 y 20% de Zr (figuras 36 y 37, respectivamente), ensayados en sales fundidas a 390 °C y diferentes tiempos de exposición.



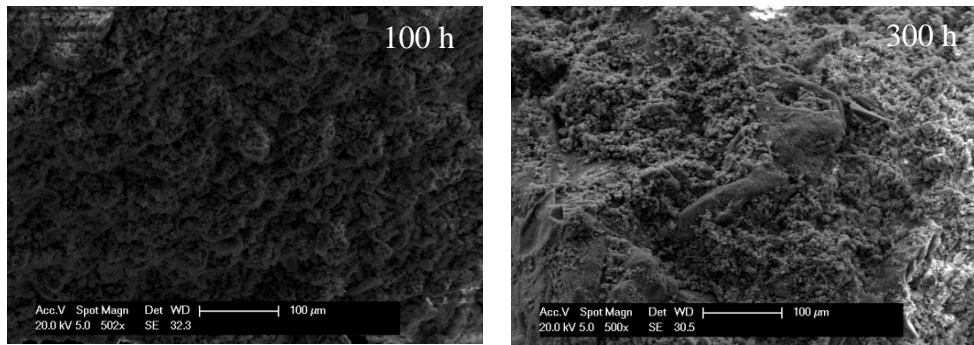
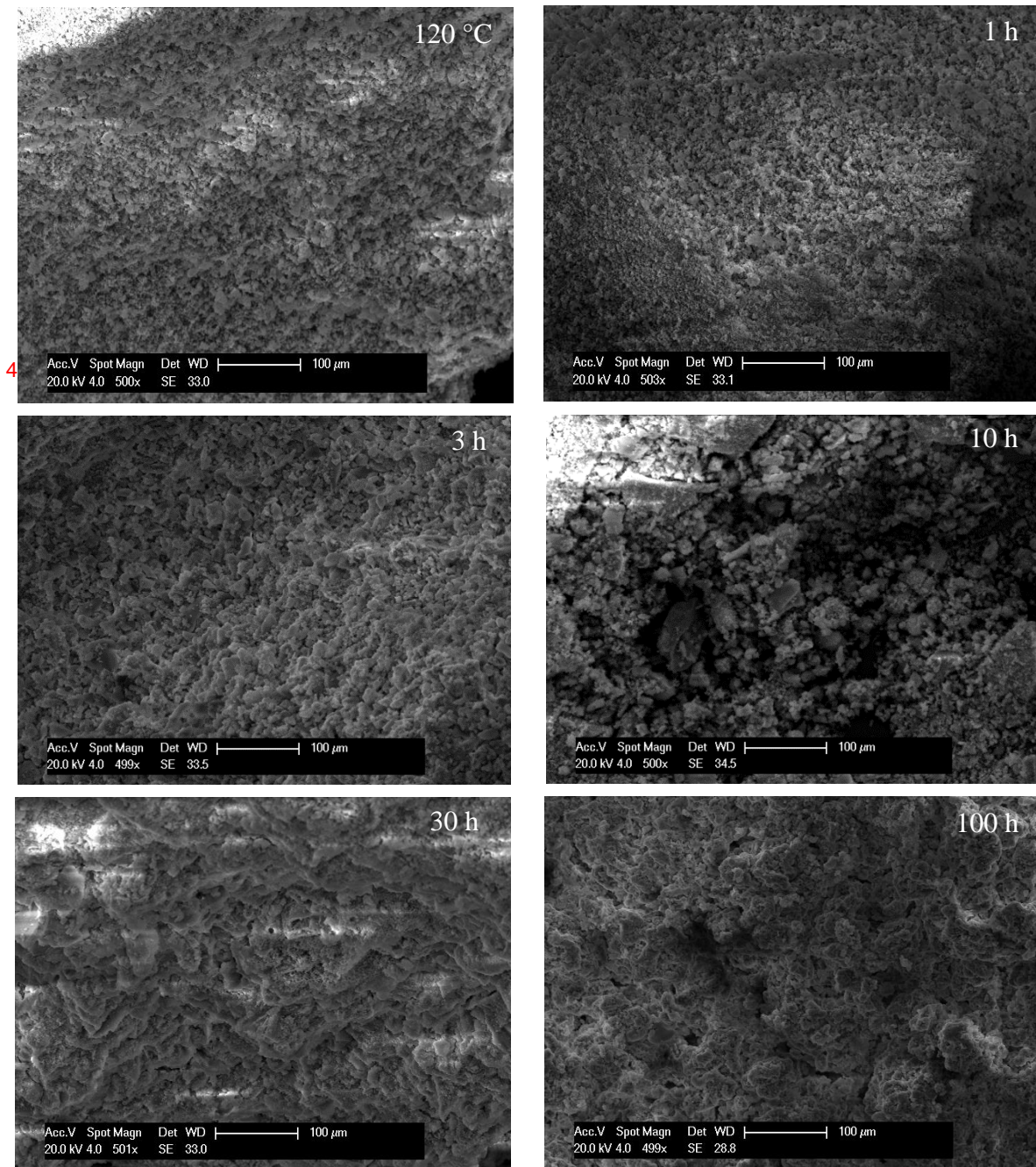


Figura 36. Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 5 % peso de Zr y ensayadas en sales fundidas a una  $T=390^{\circ}\text{C}$  y diferentes tiempos.

En la figura anterior se muestran las imágenes de MEB obtenidas para los materiales con 5% peso de Zr, a tiempos de permanencia de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas de inmersión. En estas se puede observar que la morfología de la superficie es similar en todas las muestras independientemente del tiempo de inmersión en las sales fundidas. En las primeras horas de ensayo, entre 1 y 10 horas, se aprecia una morfología porosa y con aglomerados más grandes con respecto a la muestra seca a  $120^{\circ}\text{C}$  además se aprecia una superficie más rugosa. De acuerdo con la gráfica de pérdida de peso (figura 33) la pérdida de peso a estas horas es de 21.51% y se sugiere la degradación del material a medida que transcurre el tiempo de inmersión, mientras que a 30 y 100 horas la pérdida de peso es de 17.79% y se observa un material con aglomerados más grandes sin embargo la morfología sigue siendo muy similar a las anteriores,; a 300 horas se aprecia un material más denso y zonas más compactas en donde los aglomerados de partículas son de aproximadamente de  $10\ \mu\text{m}$ , según resultados anteriores se indica que a esta temperatura tuvo una pérdida de peso de 13.76 %. Lo anterior sugiere que la inmersión de las muestras en las sales fundidas tiene poco efecto en la morfología del material ya que se conserva similar durante casi todas las horas hasta 300 h donde comienzan a aparecer cambios en la morfología de la superficie del material que pueden se le pueden atribuir al tiempo de permanencia a  $390^{\circ}\text{C}$ .

La figura 37 muestra las imágenes obtenidas por MEB del material con 20 % peso de Zr ensayado en sales fundidas a  $390^{\circ}\text{C}$  en diferentes tiempos de permanencia.



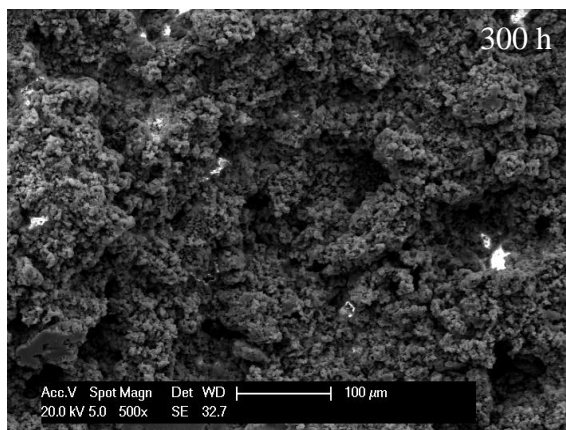


Figura 37. Imágenes obtenidas por MEB de materiales con 20 % peso de Zr y ensayadas en sales fundidas a una 390°C y diferentes tiempos.

En la figura 37 muestra la se puede observar que las muestras con 20 % peso de Zr ensayada a 1 y 10 horas tienen una morfología similar a la del material seco a 120 °C donde se aprecian superficies compactadas y porosas con pequeños aglomerados de partículas. La pérdida de peso hasta esta temperatura fue de 29.03% que es mayor a la de la muestra con 5% peso de Zr, lo cual sugiere que el material con mayor contenido de Zr tiene mayor degradación a 10 horas de permanencia, a partir de 30 horas se aprecia una superficie más densa y compacta donde se aprecia la unión de los aglomerados de partículas muy finas y por lo tanto la disminución de los poros lo mismo sucede con la muestra ensayada a 100 horas la pérdida de peso hasta esta temperatura es de 19.66%, a 300 horas se aprecia una superficie muy rugosa con aglomerados muy grandes la pérdida de peso a esta temperatura es de 18.42%. En el material a 100 y 300 h existe la presencia de carbonatos de acuerdo con FT-IR, aunque estos no fueron detectados por DRX y los cuales no son visibles por MEB, lo anterior debido a que el contenido de estos carbonatos está por debajo de la precisión de las técnicas empleadas.



#### **4.4 Evaluación del desempeño del acero P92 con recubrimientos híbridos sometidos a atmósferas corrosivas a elevada temperatura.**

Los sustratos metálicos de acero P92 al desnudo (sin recubrir) así como recubiertos con capas híbridas de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$  fueron ensayados en vapor de agua a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , como se describe en la parte experimental. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

##### **4.4.1 Ensayos en atmósfera de vapor de agua a $650\text{ }^\circ\text{C}$ .**

##### **4.4.2-Recubrimiento base sílice-zirconia en sustrato de acero P92.**

Para este estudio se empleó como sustrato metálico al acero P92 (cuya composición se muestra en la tabla 4), el cual fue expuesto en atmósfera 100 % vapor de agua a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1, 3, 10, 30, 100 y 300 h, dentro de un horno tubular. El mismo ensayo se realizó en el acero recubierto con capas de material híbrido sílice-zirconia (5% peso de Zr) y también se ensayó en el acero recubierto con material híbrido a base de sílice, los cuales se obtuvieron por sol-gel como se mencionó en la parte experimental. De esta manera se puede evaluar el efecto de la composición química del recubrimiento sobre su comportamiento contra la corrosión, así como valorar el grado de protección que ofrecen dichos recubrimientos cuando son expuestos a altas temperaturas en un ambiente agresivo. Después de cada exposición las probetas fueron enfriadas en aire seco y se pesaron en una balanza analítica de  $10^{-5}\text{g}$  de precisión.

En la figura 38 se muestran las variaciones de masa por unidad de superficie del acero P92, recubierto con capas de sílice-zirconia y sin recubrir, después del ensayo a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera 100 % de vapor de agua como función de tiempo, Cabe mencionar que el acero está recubierto por 2 capas de silicio y 1 capa de zirconio, como fue descrito previamente.

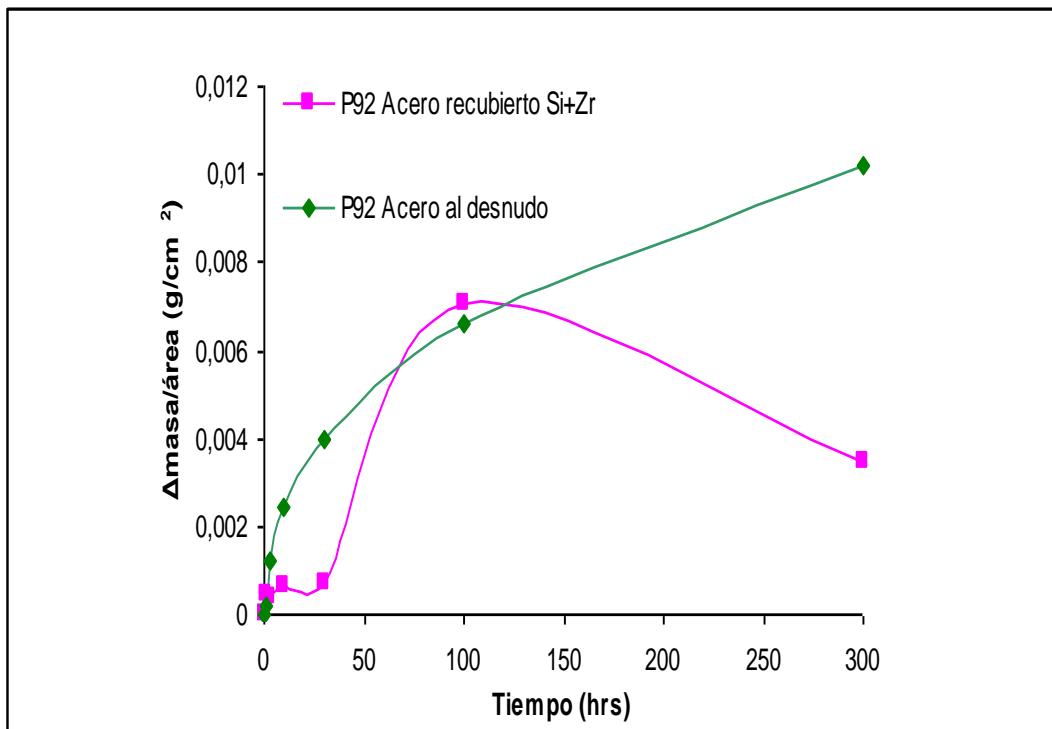


Figura 38 Cambio de masa en función del tiempo a 650°C en atmósfera de vapor de agua del acero P92 sin y con recubrimiento a base de sílice-zirconia.

En la figura 38 se observa que el acero al desnudo tiene una ganancia de peso a medida que incrementa el tiempo de oxidación, lo cual se atribuye a la formación de óxido pasivante en la superficie metálica por acción de las condiciones del ensayo, mientras que el acero recubierto muestra un incremento de peso hasta 100 horas y a partir de este tiempo la curva decrece, lo que indica una pérdida de peso. De acuerdo a los resultados se puede decir que a tiempos cortos de 1, 3, 10 y 30 horas el acero recubierto presentó mejor resistencia a la oxidación de vapor por tener menor ganancia de masa. Esto sugiere la pérdida del componente orgánico en estos tiempos de ensayo, lo cual está de acuerdo con las curvas de pérdida de peso del material híbrido discutidas en el capítulo 4.3 (figura 19). El acero al desnudo tiene mayor ganancia de masa hasta 300 horas y puede ser debido a la formación de óxidos y espinelas debido a la cantidad de Cr y Si en el sustrato, sin embargo a 100 horas el acero recubierto tiene un incremento de masa mayor con respecto al acero desnudo debido a la degradación del recubrimiento, la formación de óxidos y espinelas correspondientes, y ya para 300 horas de ensayo se aprecia un decremento en la curva, lo que indica la pérdida de recubrimiento y/o de los óxidos que se formaron durante todo el ensayo. El cromo es un elemento que tiene gran influencia en la velocidad de oxidación

pues el acero P92 tiene un 8.70% de cromo que tiende a formar óxidos protectores que reducen la velocidad de oxidación, aunque los otros elementos de aleación también juegan un papel muy importante. Observando las curvas se puede decir que la velocidad de oxidación del acero al desnudo tiene una tendencia tipo lineal y el acero recubierto una tendencia tipo logarítmica.

En la figura 39 se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X del acero P92 recubierto con capas de sílice-zirconia, en donde se ha identificado la formación de óxidos provenientes de la corrosión del sustrato utilizado a medida que transcurre el tiempo de exposición de 1 a 300 h. De manera general, los óxidos formados en la superficie metálica fueron  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Llama la atención que hasta 300 h en atmósfera de vapor de agua no se detecta la formación de óxidos de cromo.

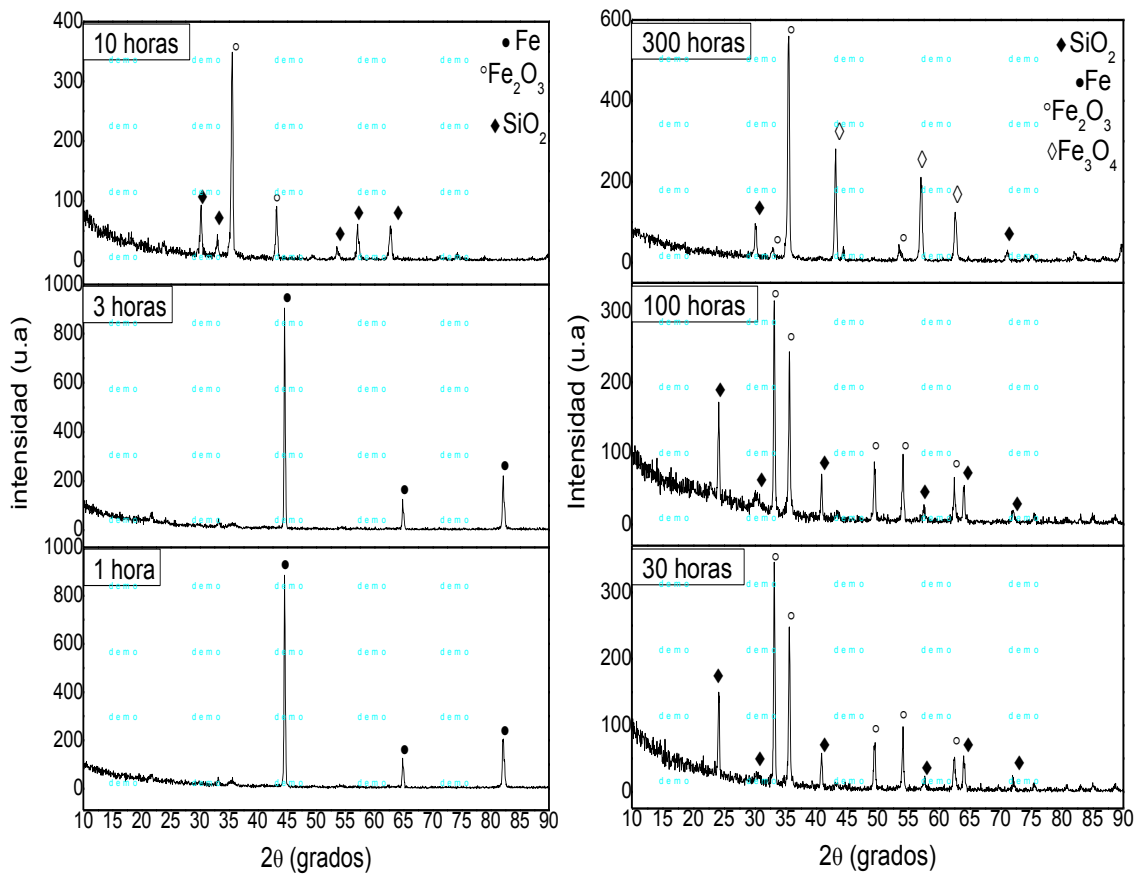


Figura 39. Espectros de DRX de acero P92 con recubrimiento de sílice-zirconia después de ensayos en atmósfera de vapor de agua a 650 °C a diferentes tiempos de exposición.

Según los espectros de difracción mostrados, se aprecia claramente durante las primeras horas de exposición (1 a 3 h) los picos característicos del hierro en aproximadamente 45, 65 y 85° en  $2\theta$ , no se observan picos característicos de  $\text{SiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  por lo que se puede decir que la capa de recubrimiento híbrido permanece con su estructura amorfa y el Fe ha difundido a través de la capa híbrida o bien se detecta al Fe debido a la penetración de los rayos X a través de la capa híbrida.

A partir de un tiempo de exposición de 10 horas comienza la formación de picos característicos de  $\text{SiO}_2$  en ~30, 32, 55, 58 y 64° en  $2\theta$  de acuerdo con la carta JPDS y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) en ~35, 42° en  $2\theta$  que provienen de la reacción del recubrimiento híbrido y del acero utilizado como sustrato, respectivamente, con el oxígeno presente en la atmósfera a la que las muestras se encuentran expuestas. De acuerdo con el comportamiento del acero en la curva de ganancia y/o pérdida de peso (figura 38) durante 1 y 3 horas de ensayo el acero no sufre ningún cambio, a medida que avanza el tiempo de exposición se incrementa la formación de óxidos, por lo que se puede justificar que a partir de 30 horas hay un incremento de masa en el acero recubierto, según los espectros de difracción comienza la formación de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

A partir de 300 horas de ensayo comienza la formación de picos característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) en ~41, 56, 62° en  $2\theta$  de acuerdo con la carta JPDS, según la gráfica de la figura 38 entre 100 y 300 horas de ensayos el acero recubierto tiene una pérdida de peso, lo cual sugiere que la capa híbrida continúa degradándose debido a la presencia de  $\text{SiO}_2$  y a la formación de óxidos de hierro continua ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Estos productos de corrosión están de acuerdo con elementos que componen el acero (ver tabla 4), sin que se detecte hasta 300 h la presencia de óxidos de cromo.

La figura 40 muestra imágenes macroscópicas de los sustratos recubiertos con capas a base de sílice-zirconia y tratados en atmósfera de vapor de agua a diferentes tiempos a 650 °C.

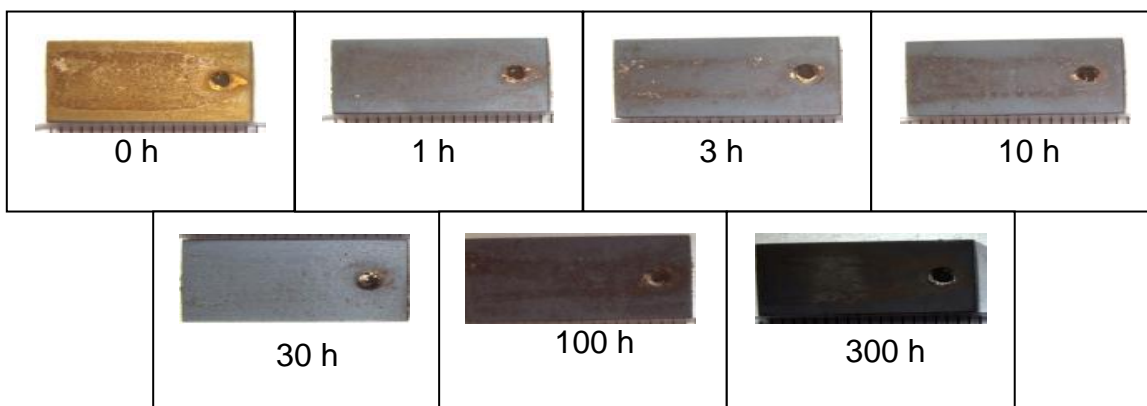


Figura 40. Fotografías del acero P92 recubierto con capas a base de silice-zirconia tratado a diferentes tiempos en atmósfera de vapor de agua a 650 °C.

En la figura 40 se puede observar los cambios de coloración de las muestras según las horas de ensayo para el acero P92 recubierto con 2 capas de Si y 1 capa de zirconio. Antes de ser ensayado (0 horas) la muestra se aprecia de un color naranja en toda la superficie, sin embargo a partir de 1 hora de ensayo este color desaparece y se aprecian superficies con zonas oscuras. En 100 y 300 horas de ensayo se observa que toda la superficie de la muestra toma un color negro. Los detalles del cambio y deterioro en la morfología de las partículas sobre la superficie sólo se aprecian en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB), que se muestran en la Figura 41.

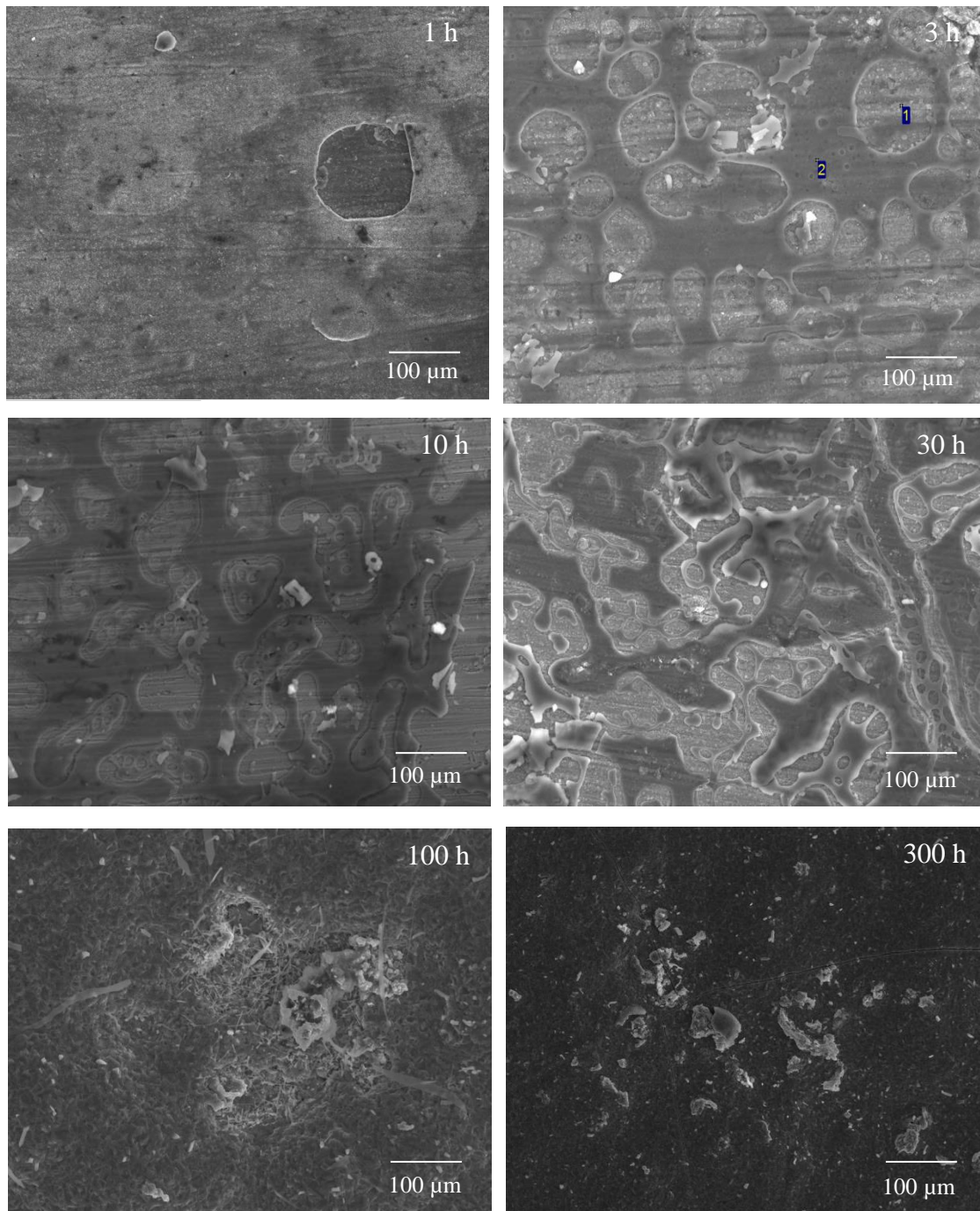


Figura 41. Imágenes obtenidas por MEB de sustratos recubiertos con sílice y zirconia ensayados en atmósfera de vapor de agua a diferentes tiempos y 650 °C.

En la figura 41 se muestran las morfologías de la superficie de cada sustrato, ensayados a las diferentes horas en atmósfera de vapor de agua, en donde se aprecia a 1 hora de ensayo la capa híbrida depositada en el acero, a medida que incrementa el tiempo de

ensayo (3 horas), la capa comienza a degradarse formando aglomerados redondeados, a 10 horas de ensayo la micrografía muestra que los círculos que se formaron por la degradación de la capa híbrida comienzan a deformarse lo que implica mayor de degradación de la capa, como se aprecia en la micrografía a 30 horas de ensayo, a partir de 100 horas la morfología de la superficie cambia, se observan segmentos de la capa híbrida densificada (zonas en color blanco), a 300 horas de ensayo se parecía una morfología de superficie más compacta donde se observan aglomerados de color blanco que corresponden a la capa de híbrido y según los análisis de DRX formación de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2SiO_4$ .

#### 4.4.3 Recubrimiento base sílice en sustrato de acero P92.

La figura 42 muestra los cambios de masa por unidad de superficie del acero P92, recubierto con capas de sílice y sin recubrir, después del ensayo a 650 °C en atmósfera de vapor de agua como función de tiempo. Cabe mencionar que el acero está recubierto por 3 capas de Silicio.

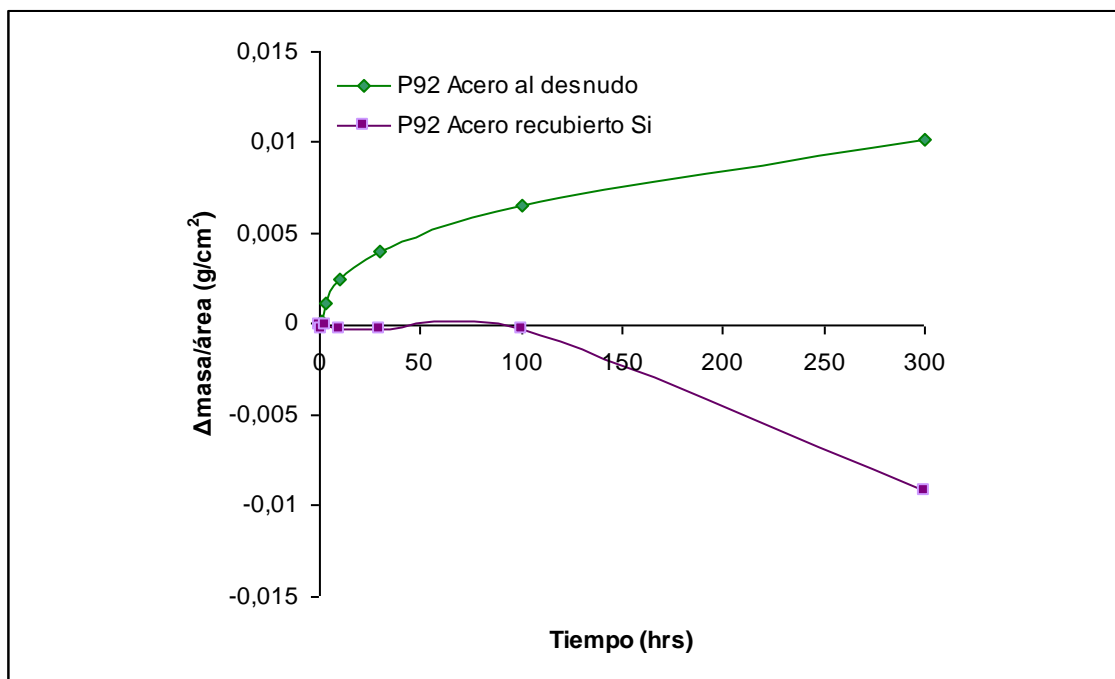


Figura 42 Cambio de masa en función del tiempo a 650 °C en atmósfera de vapor de agua del acero P92 con recubrimiento base sílice.

En la figura 42 se observa el cambio de masa por unidad de superficie del acero P92 sin recubrir y recubierto con capas a base de sílice donde se aprecia que el acero sin recubrir

muestra una ganancia en peso lineal a medida que transcurre el tiempo de ensayo en las condiciones de prueba mencionadas, desde la primera hora hasta las 300 h de ensayo lo que corresponde a los productos de oxidación generados en la superficie. Estos productos son óxidos formados y pueden observarse en los espectros de DRX (figura 43).

Por otra parte, el acero P92 recubierto con sílice no muestra una variación en peso considerable en 1 y hasta 100 h de ensayo el peso disminuye indicando que el recubrimiento híbrido se degrada desde las primeras horas de ensayo. A 300 h se observa una pérdida de peso la cual corresponde a la degradación total de la parte orgánica del recubrimiento.

En la figura 43 se muestran los resultados de difracción de rayos X del acero P92 recubierto con capas de sílice en donde se han identificado la formación de óxidos que se formaron durante los ensayos en atmósfera de vapor de agua a 390 °C y diferentes tiempos de exposición.

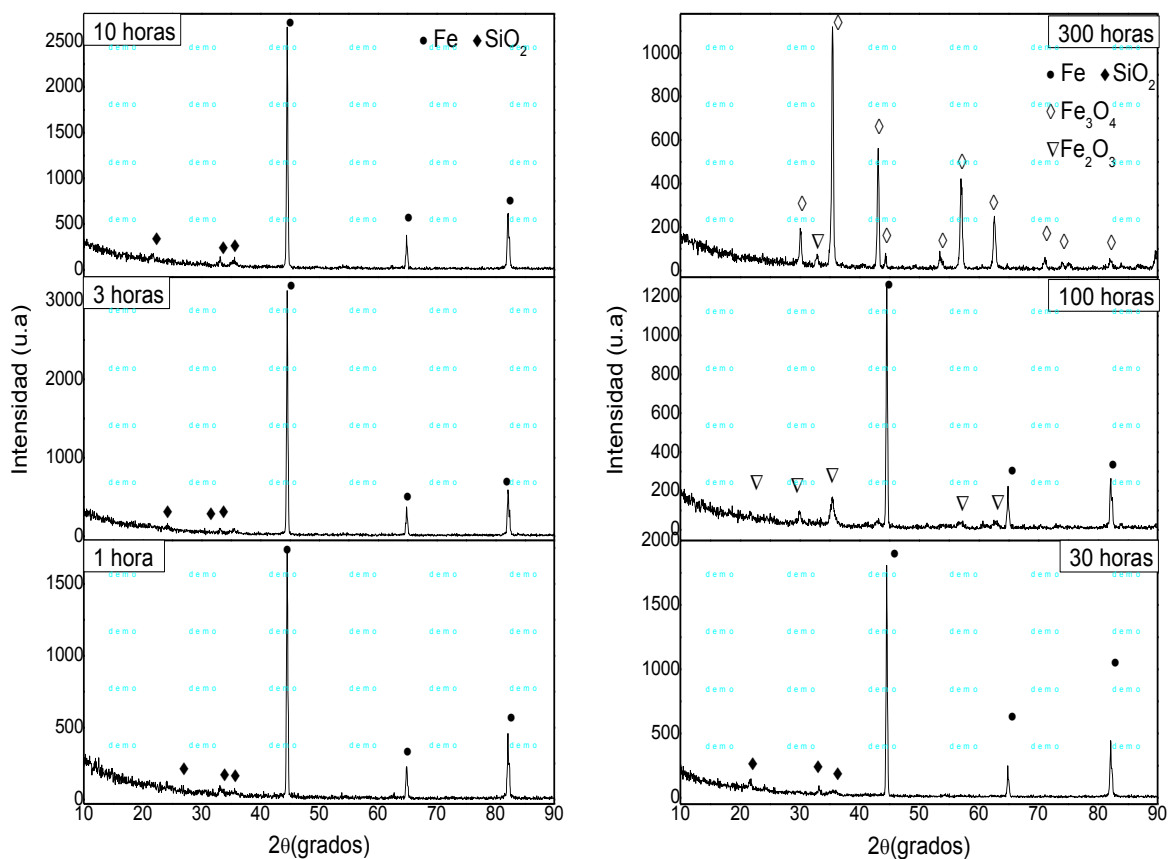


Figura 43. Espectros de difracción de rayos x del acero P92 recubierto con capas de sílice a 650°C,



ensayados en vapor de agua a tiempos de 1,3,10,30,100 y 300 horas.

De acuerdo con los resultados observados en los espectros de difracción se aprecia que en los tiempos de 1, 3, 10 y 30 horas se forman mayoritariamente óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) el cual muestra picos en  $\sim 28, 32$  y  $36^\circ$  en 2 theta, de acuerdo con la carta JPDS.....y se observa la presencia de picos que corresponden a Fe en  $\sim 45, 65$  y  $81^\circ$  en 2 theta lo cual indica el carácter híbrido de la capa en esas horas de ensayo además continua reaccionando con el oxígeno presente formando óxidos de silicio, a 100 horas de ensayo se observa la formación de picos correspondientes a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en  $\sim 21, 30, 34, 59,$  y  $35^\circ$  en 2 theta, lo que indica la degradación de la capa híbrida y por consecuencia la reacción del oxígeno presente en la atmósfera con el hierro del sustrato formando óxidos de hierro, además según la gráfica de peso (figura 42) muestra un decremento considerable en el peso, indicando la degradación de la capa híbrida, a 300 horas de ensayo comienza la formación de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en  $\sim 31, 35, 41, 42, 54, 58, 61, 69, 71$  Y  $80^\circ$  en 2 theta y se aprecian picos que corresponden a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en  $\sim 32^\circ$  en 2 theta.

La figura 44 muestra imágenes macroscópicas de los sustratos recubiertos con capas a base de sílice y tratados en atmósfera de vapor de agua y diferentes tiempos a  $650^\circ\text{C}$ .

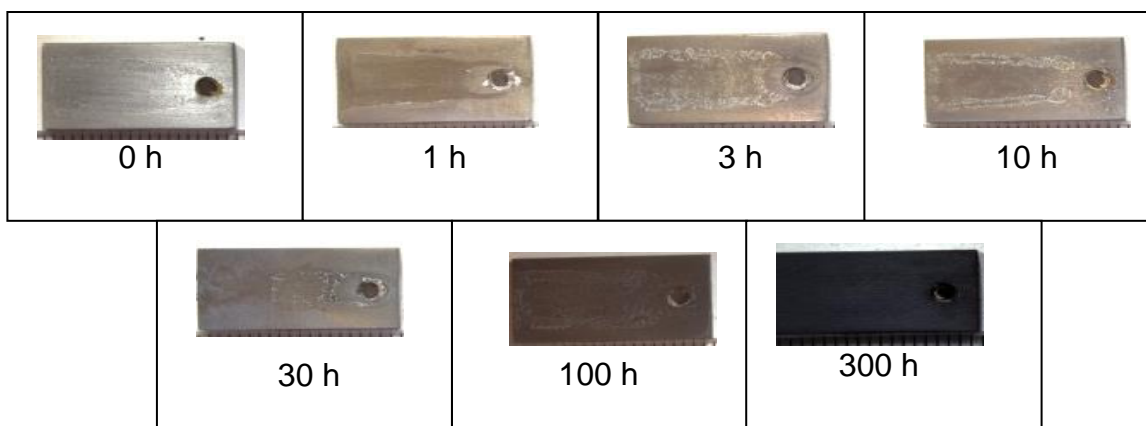


Figura 44. Fotografías del acero P92 recubierto con capas a base de sílice tratado a diferentes tiempos en atmósfera de vapor de agua a  $650^\circ\text{C}$ .

Se observa el aspecto de la superficie de la muestra antes de ser ensayada (0 h) la capa no tiene color y se muestra una superficie lisa y brillante, en las primeras horas de ensayo

(1 a 30 h) se muestra un cambio a color café, se aprecian zonas en donde la capa híbrida se diferencia del material base, pero se mantiene adherida; a 100 horas se observa un desprendimiento claro de parte de la capa depositada y el color de la muestra se oscurece; a 300 horas de ensayo ya no se aprecian residuos de capa adherida y adicionalmente la muestra cambió a un color negro, producto de los compuestos de oxidación formados.

En la figura 45 se muestra en imágenes de MEB la morfología de la superficie de cada sustrato ensayados a las diferentes horas en atmósfera de vapor de agua, en donde se aprecia a 1 hora de ensayo la capa híbrida depositada en el acero, a medida que incrementa el tiempo de ensayo (3 horas), la capa comienza a degradarse en donde se aprecia que en algunas zonas se degrada más rápidamente con respecto a otras, sin embargo en comparación con el sustrato recubierto con sílice y zirconia, según la micrografía a 10 y 30 horas no se observa la degradación de la capa híbrida, se observa la formación de hojuelas y aglomerados que según drx corresponde a la formación de  $\text{SiO}_2$ , y según la pérdida de peso a estas temperaturas es muy poca y puede deberse a la reacción entre la capa híbrida y el oxígeno de la atmósfera formando el óxido correspondiente, en 100 horas se muestra una morfología con aglomerados más grandes con respecto a la micrografía anterior (30 h) además se aprecia la presencia de agujas, a 300 horas se aprecia una morfología diferente con respecto a las anteriores en donde se aprecian grandes aglomerados

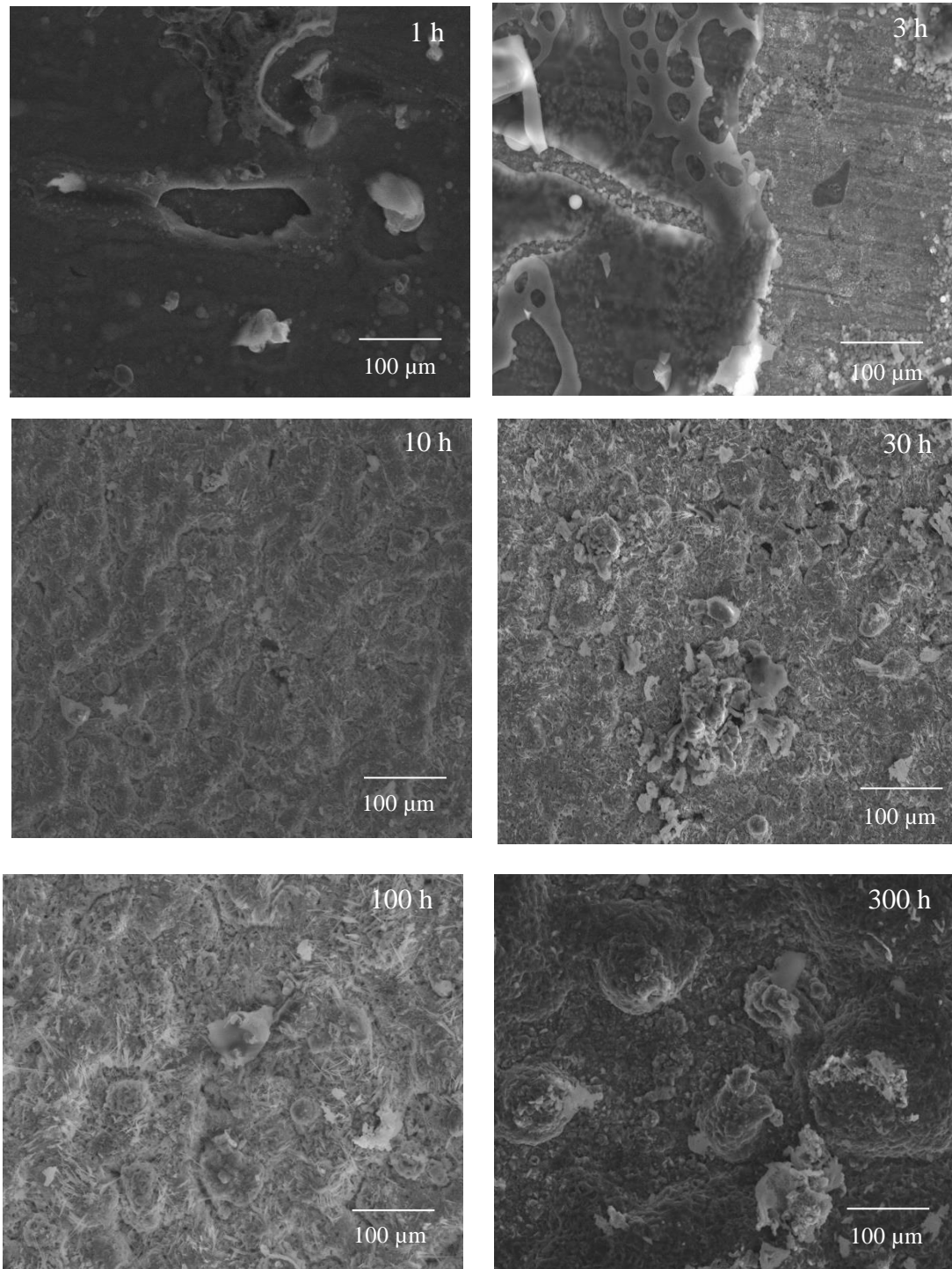


Figura 45. Imágenes obtenidas por MEB de sustratos recubiertos ensayados en atmósfera de vapor de agua a diferentes tiempos y 650 °C.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Todos los materiales híbridos sintetizados por sol gel poseen una estructura amorfa como lo demuestran los espectros obtenidos por FT-IR y DRX antes de someterse a los diferentes ensayos de atmósfera y temperatura.
- Los ensayos de pérdida de peso cumulativa para monolitos con 5% y 20% de óxido de zirconio en atmósfera de nitrógeno (conducidos durante 3 horas a 400°, 600°, 800° y 1000° C) registraron una pérdida total de 50% y 46% respectivamente. Esta pequeña diferencia en pérdida de peso que podría no ser significativa impide al autor pronunciarse respecto al efecto del contenido de óxido de zirconio en la pérdida de peso cumulativa, requiriéndose de un nuevo ensayo con una mayor cantidad de muestras para eliminando el efecto del área superficial.
- Ambos monolitos con óxido de zirconio estructural conservan su carácter híbrido hasta los 400° C durante tres horas. A partir de 600° C comienza la cristalización del óxido de zirconio como indican los picos característicos de la fase cristalina en los difractogramas. No se observó la formación de óxido de silicio debido a la ausencia de oxígeno en la atmósfera, por lo tanto se requieren de temperaturas más altas o tiempos de permanencia más largos para la formación del SiO<sub>2</sub>.
- Los ensayos de pérdida de peso cumulativa para monolitos 5% y 20% de óxido de zirconio en atmósfera de vapor de agua (conducidos durante 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas a 650° C) se registraron pérdidas de 60.53% y 70.53% respectivamente. Lo anterior se puede atribuir a un mayor contenido inicial de agua física adsorbida en la muestra con mayor contenido de óxido de zirconio, posible gracias a un área superficial mayor (mayor porosidad) como se comprobó en las imágenes de microscopía electrónica.
- El hecho que la muestra monolítica con 20% de óxido de zirconio conserve su carácter híbrido hasta 100 horas de exposición mientras que el espécimen con 5% de óxido zirconio presente picos de difracción a partir de 10 horas indica que el contenido de zirconio incrementa la estabilidad de la estructura híbrida.
- Respecto a los monolitos ensayados (durante 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas a 650° C) en atmósfera simulada de incineradora de residuos (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 8% vol HCl 2000 vppm H<sub>2</sub>O 15% vol -200 vppm SO<sub>2</sub>) la muestra con 5% contenido de óxido de zirconio registró una pérdida cumulativa de 63.93%. Esta cifra es mayor en comparación a las muestras ensayadas en vapor de agua y nitrógeno debido a que la atmósfera simulada es más agresiva.
- Esta muestra conserva su carácter híbrido hasta 30 horas de ensayo en atmósfera simulada, sin embargo a partir del siguiente punto de medición se detecta la cristalización de ambos ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>.
- En los ensayos de pérdida cumulativa de peso en sales fundidas (60% NaNO<sub>3</sub>+40% KNO<sub>3</sub>+0.3% NaCl) conducidos una temperatura de 390° C en tiempos de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 horas, la muestra con 5% contenido de óxido de zirconio pierde 53.06% en peso mientras que la muestra con 20% contenido e óxido de zirconio pierde 67.11% lo que parece indicar que la muestra con mayor contenido de zirconio se degrada más rápidamente en estas condiciones.

- Ambas muestras conservan su carácter híbrido durante todas las horas de ensayo, lo cual fue atribuido a una temperatura de ensayo que es relativamente baja para desestabilizar la estructura de los monolitos.

## Bibliografía

- [1] I.Q.I Margarita Judith Ramírez Moreno. "Obtención de carburos a partir de precursores poliméricos inorgánicos" (2010).
- [2] M.A. Villegas Broncano, J.M<sup>a</sup> Fernandez Navarro "Preparación de vidrios de silicatos alcalinos por el método sol-gel" Instituto de cerámica y vidrio, C.S.I.C Arganda del rey (Madrid).
- [3] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing" Sol gel Science (1990).
- [4] Alain C. Perrie "Introduction to sol-gel processing" Kluwer academic publishers (2002).
- [5] Majid Mohseni, Saeed Bastani, Ali Jannesari "Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol-gel based UV-curable organic-inorganic hybrid coatings" Progress in Organic (2014).
- [6] Jonh D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk "Sol gel materials: Chemistry and Applications" (2001).
- [7] Juan Reyes Gómez "Aplicación de la técnica sol gel" Universidad de Colima.
- [8] A. Conde, A. Durán, J.J de Damborenea "Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys" Progress in Organic Coatings 46 (2003) 288-296.
- [9] Yasser Ochoa, Yamileth Ortégón, Jorge Enrique Rodríguez Páez "Synthesis of TiO<sub>2</sub> anatase phase by sol-gel method: study of the effect of the presence of Acach in the system" Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC) (2010).
- [10] J.D. Wright, N.A.J. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, OPA Overseas Publishers Association, 2001.
- [11] Hiromitsu Kosuka Volume I Sol gel Science and Technology "Processing characterization and applications".
- [12] J.R. Martínez "Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica de sol-gel" (1999).
- [13] Duhua Wang, Gordon P. Bierwagen. "Sol gel coatings on metals for corrosion protection". (2009) 327-338.
- [14] Elena I. Morosanova "Silica and silica-titania-sol-gel materials: Synthesis and analytical application." Talanta (2012).
- [15] Sol-gel optics: processing and applications, in: L.C. Klein (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [16] Luis M. Carballo, Hugo M. Galindo "Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropiado para el Peletizado de Alúmina"

- [17] María Teresa Ramírez Palma, Rafael Huirache Acuña, Guillermo Espinosa Acosta y Genoveva Hernández Padrón “Estado del arte del proceso sol-gel en México” (2009).
- [18] Elsa Karen Hernández Clímaco “Oxidación de CO con catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y Cu-V/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparados por sol-gel” Universidad del Istmo (2009).
- [19] J. Castañeda Contreras “Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel” Centro Universitario de los lagos, Universidad de Guadalajara.
- [20] Veronique Bounor-Legaré, Philippe Cassagnau “In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers” Progress in polymer Science August 2014.
- [21] Ebelmen
- [22] Evgeny Borovin, Emanuela Callone, Riccardo Ceccato, Sandra Diré “Adsorptive properties of sol-gel derived hybrid organic/inorganic coatings” materials chemistry and physics (2014).
- [23] Benxue Liu, Xuejun Lin, Luyi Zhu, Xinqiaang Wang, Dong Xu “ Fabrication of calcium zirconate fibers by the sol-gel method” Ceramics International (2014).
- [24] Yun Zhang, Yue Zhang, Rui-Xing Li, Shu Yin, Tsugio Sato, Jun-Ping Li “Synthesis of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite powders by sol-gel method using acetic acid as chemical modifier” Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2014).
- [25] H. Cheraghi, M. Shahmiri, Z. Sadeghian “Corrosion behavior of TiO<sub>2</sub>-NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless Steel prepared by sol-gel method” Thin Solid Films (2012).
- [26] Xingzhong Guo, Kazuki Nakanishi, Kazuyoshi Kanamori, Yang Zhu, Hui Yang “Preparation of macroporous cordierite monoliths via the sol-gel process accompanied by phase separation” Journal of the European Ceramic Society (2014).
- [27] Bart Gawe, Kamila Gawe, Thor Christian Hobaek, Masahiro Yasuda “A simple semi sol-gel method for preparation of alumina monoliths with hierarchical pore structures” Materials Chemistry and Physics (2012).
- [28] Kedong Xia, Chunxiang Lu, Yu Yang “Preparation of anti-oxidative SiC/SiO<sub>2</sub> coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol gel method.” Applied Surface Science (2013).
- [29] Jaime Ávila, Diego Camargo-Trillos, Elizabeth Pabòn, Farid Cheine “Síntesis de xerogeles monolíticos de carbón con impregnación in-situ de níquel” (2013).

- [30] Sebashattin Kirtay "Preparation of hybrid silica sol-gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance" *Progress in Organic Coatings* (2014).
- [31] Roohangiz Zandi Zand, Kim Verbeken, Annemie Adriaens "The corrosion resistance of 316L stain less steel coated with a silane hybrid nano-composite coating" *Progress in Organic Coatings* (2011).
- [32] M Guglielmi, J. "Sol-gel Science Technology" 443. (1997).
- [33] R. Zandi-zand, A. Ershad Langroudi, A. Rahimi "Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection" *Progress in Organic Coatings* (2005).
- [34] R. Zandi-zand, A. Ershad Langroudi, A. Rahimi "Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy" *Journal of Non-Crystalline Solids* (2005)
- [35] Gilmar P. Thim, Maria A. S. Oliveira, Evandro D.A. Oliveira, Francisco C.L. Melo "Sol gel silica preparation from aqueous solutions for corrosion pretection" *Journal of Non-Crystalline Solids* 273 (2000).
- [36] H. Adelkhani, S. Nasoodi, A. H. Jafari "Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al. The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature"
- [37] J Wen, G.L. Wilkes, *Chemistry Mater* (1996) 1667.
- [38] M. Atik, F.P. Luna, S.H. Messaddeq, M.A. Aegerter, "Sol-gel thin films for corrosion protection" 517 (1997).
- [39] R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* (2001) 261.
- [40] J.D. Wright, N.A.J. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications* (2001).
- [41] Esmail Nouri, Mohammad Shahmiri, Hamid Reza Rezaie, Fatemeh Talavian. "Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process" (2011).
- [42] Carlos A. Hernández Barrios, Erika N. Remolina, Geraldine A. Contreras, Nayla J. Parada "Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (2014)



- [43] J. González-Hernández “Recubrimientos híbridos de óxido de silicio-metacrilato de metilo-arcilla montmorillonita mediante el proceso sol-gel” (2010).
- [44] Universidad mecánica III “Tratamiento de protección superficial” “Recubrimientos orgánicos e inorgánicos”.
- [45] I.Q.I Elizabeth Abigail Cerda Macedo “Recubrimientos base SiO modificado por PU, PDMS Y DMDDES para uso en aceros al bajo carbono.
- [46] José M. Albella “Laminas delgadas y recubrimientos, Preparación, propiedades y aplicaciones” (2003).
- [47] Alfonso José Vázquez Vaamonde, Juan J. Damborenea Gonzáles. “Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos” (2001).
- [48] M<sup>a</sup> del Carmen Carpintero Piñana “Recubrimientos multicapa Al/Si depositados mediante CVD en lecho fluidizado para la protección de materiales que operan a elevada temperatura” 1-2. (2005)
- [49] Duhua Wang, Gordon P. Bierwagen. “Sol gel coatings on metals for corrosion protection”. (2009) 327-338.
- [50] J. Stringer, Surf. Coat. Technol. (1998) 1-9.
- [51] G. W. Goward, Surf. Coat. Technol. (1998) 73-79.
- [52]. M.J.Juan Díaz, M. Martínez Ibañez, M. Hernández-Escolano, I. Cabedo, “Study of the degradation of hybrid sol-gel coatings in aqueous medium” Progress in Organic Coatings 77 (2014).
- [53] Damian A. López, Nataly C. Rosero-Navarro, Josefina Ballarre, Alicia Durán “Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation” Surface and coatings Technology, (2008).
- [54] Tammy L. Metroke, Robert L. Parkhill, Edward T. Knobbe “Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials-a review” Progress in Organic Coatings (2001) 233-238.
- [55] Vignesh Palanivel, Dangling Zhu, Wim J, Van Oij.” Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys” University of Cincinnati, USA. (2003).
- [56] E. Nieto, F. Fernández, P. Duran Y.C. Moure “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones.” Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del rey. Madrid (2003).
- [57] Zeno W. Wicks, JR. Frank N. Jones S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks “Organic Coatings Science and Technology” Third Edition (2006).
- [58] M.A. Aegerter, M. Mennig “Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users” Springer Science & Business Media (2004).
- [59] A. S. Hernández, A. Arenillas, E. G. Calvo, J. Ángel Meléndez “Xerogeles de carbono competitivos y a medida de la aplicación” Instituto Nacional del Carbón, CSIC España.

- [60] Joaquín A. González, María Emilia Villanueva, Luis E. Díaz “Desarrollo y caracterización de materiales híbridos a base de Quitina y nanohojas de óxido de grafeno” Catedra de Química Analítica Instrumental
- [61] Vasconcelos, D., Et Al., “Corrosion Resistance of stainless steel coated with Sol-Gel Silica” Non-Crystalline Solids. Pág. 135-139 (2000).
- [62] A. Marsal, F. Ansar, V. Turq, J.P. Bonino, J. M. Sobrino, Y. M. Chen J. Garcia “Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel” Surface and coatings Technology (2013).
- [63] N. Barati, M.A.Faghihi Sni, H. Ghansemi, Z. Sadeghian “Preparation of uniform TiO<sub>2</sub> Nanostructure film on 316L stainless steel by sol gel dip coating” Applied Surface Science (2009).
- [64] M.Seo, Y Akutsu, H. Kagemoto “Preparation and properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub>/metal substrates by sol-gel and dip coating” Ceramics International (2007).
- [65] D.Y. Nadargi, J.L. Gurav, N. El Hawi, A.V Rao, M. Koebel “Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol-gel process and dip-coating” Journal of alloys and compounds, (2010).
- [66] J. R. Davis “Surface Engineering for corrosion and wear resistance” Pág. 11 (2001).
- [67] Ing. Maria de Lourdes Montes Rodríguez. “Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias” (2000).
- [68] Francisco Javier Piñeiro Cruz “Corrosión a altas temperaturas” Apuntes de docencia (2010)
- [69] Moore JJ, Chemical Metallurgy, Butter worth-Heinemann.
- [70] Luis Bilurbina Alter, Francisco Liesa Mestres, José Ignacio Iribarren Laco “Corrosión y protección” Edición UPC (2003).
- [71] María de Lourdes Montes Rodríguez “Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias” Tesis doctoral, IPN (2007).
- [72] I.Q.I María de Lourdes Montes Rodríguez” “Oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias base cobre” Centro de investigación e innovación tecnológica Tesis de maestría (2008).
- [73] David Fuller Brain “Estudio del periodo inicial lineal en la cinética de oxidación del fierro con vapor de agua a alta temperatura” Boletín de la sociedad chilena de química. (1959).

- [74] José Felipe Izquierdo “Cinética de las reacciones químicas” (2004).
- [75].H. E. Avery ”Cinética química básica y mecanismos de reacción” (2002)
- [76] Zeller, F. Dettenwanger, M. Schutze “Influence of water vapour on the creep and fatigue properties of TiAl”.
- [77] Shigeii Taniguchi, Narihito Hongawara, Toshio Shibata. “Influence of water vapour on the isothermal oxidation behavior of TiAl at high temperatures”.
- [79] José Luddey Marulanda, Saúl Isaac Castañeda, Francisco Javier Pérez “Estudio de microestructura composición de la oxidación en vapor a 700 y 750°C de los aceros austeníticos AISI 304, 316 y 317”.
- [80] José Luis Trintacho, Facundo Almeraya, José Chacon “Estudio de la corrosión por sales fundidas en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, depositado por plasma spray” (2010).
- [81] Jose Luddey Marulanda, Brayan Andre Posada, David Gamboa. “Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado térmico” (2007).  
*[<http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/216/1/proteccion-contra-corrosion-por-sales-fundidas-de-acero-al-carbono.pdf>].*
- [82] Laura Sánchez García “Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante “CVD-FBR” para aplicaciones en turbinas supercríticas” (2008).
- [83] P. Calvillo, G. Atxaga, A.M. Irisarri “Estudio del comportamiento a la fluencia de un acero tipo P91” (2001).
- [84] J. R. Marline “Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel.”
- [85] Lucia Fernández Carrasco “Aplicación de la espectrografía infrarroja al cemento del estudio aluminoso” CSIC, España.
- [86] T. Vázquez Moreno “Tablas de frecuencia y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento”.
- [87] M. J. Juan Díaz, M. Martínez Ibañez, M, Hernández Escolano, L.Cabedo, R. Izquierdo J, Suay “Study of the degradation of hybrid sol-gel coatings in aqueous medium” Progress in Organic Coating (2014)