

PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS HÍBRIDAS (ORGÁNICO-INORGÁNICO) SOBRE ACERO INOXIDABLE 304

Jorge H. Bautista-Ruiz*
William Aperador**
Arnoldo E. Delgado***

Recibido: 24/01/2011

Aceptado: 11/10/2011

RESUMEN

Este trabajo muestra la conformación de películas cerámicas del sistema híbrido SiO_2 - TiO_2 -Polímero Orgánico, a partir de tetraetil-ortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), y tetra-butoxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) y sintetizado por el método sol-gel en diferentes concentraciones volumétricas de los precursores. Este sistema híbrido se depositó sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica de inmersión (dip-coating). Se estudió la viabilidad de obtener recubrimientos híbridos homogéneos sobre este tipo de sustrato y evaluar las propiedades superficiales. Para tal efecto, se estudió microdureza y adhesión del recubrimiento. Adicionalmente, se caracterizó la superficie de las películas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Del estudio se concluye que las características de las películas cambian en función de la cantidad volumétrica de los precursores utilizados en la conformación de las mismas.

Palabras clave: recubrimientos híbridos, sol-gel, acero inoxidable, adhesión, microdureza.

* MSc. Universidad Francisco de Paula Santander. Avenida Gran Colombia No 12E - 96. B Colsag. Edificio de Laboratorios. San José de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia, E-mail: jorgebautista@ufps.edu.co

** Ph. D. Director Grupo de Ingeniería de Materiales. Universidad Militar Nueva Granada, E-mail: william.aperador@unimilitar.edu.co

*** MSc. Grupo de Ingeniería de Materiales. Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, E-mail: arnoldo.delgado@unimilitar.edu.co

MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID FILMS (ORGANIC – INORGANIC) ON STAINLESS STEEL 304

ABSTRACT

This article shows the creation of ceramic films of the SiO₂ - TiO₂ Organic Polymer hybrid system from Tetraethyl-Orthosilicate (Si (OC₂H₅)₄) and Titanium Tetrabutoxide (Ti(OBu)₄) synthesized through the sol-gel method in several volumetric concentrations of precursors. This hybrid system was deposited on AISI 304 stainless steel substrates through the dip-coating technique. Feasibility for obtaining hybrid and homogeneous coatings on this type of substrate and evaluating the surface properties was studied. For such a purpose, the coating microhardness and adhesion were studied. Additionally, the film surface was characterized through the SEM (Scanning Electron Microscopy). The study concluded that characteristics of films change in function of the volumetric amount of precursors used for creating films.

Key words: hybrid coatings; sol-gel; stainless steel; adhesion; microhardness.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace décadas surgió la posibilidad de combinar compuestos orgánicos e inorgánicos y obtener nuevos materiales con mejores propiedades que las de los materiales constituyentes. Uno de los primeros acercamientos al procesamiento de estos materiales fue en la industria de los polímeros. Materiales como arcillas minerales, talcos, etc., se adicionaron a estructuras poliméricas. Sin embargo, el concepto de híbrido no era aún implementado para estos nuevos materiales [1].

Se puede definir un híbrido como la combinación de dos o más materiales en una geometría y escala predeterminada con un óptimo desempeño en aplicaciones específicas, donde los componentes pueden ser un gas o simplemente espacio; esta característica los diferencia de los materiales compuestos. Son muchas las aplicaciones de los materiales híbridos, como por ejemplo, el desarrollo de películas libres de Cr para reemplazar los recubrimientos para la conversión de cromatos en la industria aeroespacial y automotriz [2]; la aplicación de películas orgánico-inorgánico depositadas sobre acero inoxidable 304 para que actúen como blanco en el intercambio protónico en membranas bipolares [3]; la aplicación de recubrimientos orgánicos sobre morteros como protección contra la corrosión en estructuras de concreto reforzado [4]; en el mejoramiento de la protección a la corrosión de recubrimientos híbridos silica/epoxy obtenidos por sol-gel que contienen nanopartículas derivadas de la boehmita [5]; Deposición de películas híbridas de polisiloxano sobre sustratos de acero inoxidable 316L por inmersión en un sol preparado catálisis ácida hidrolítica y co-policondensación de TEOS [6] y la síntesis de recubrimientos orgánico-inorgánico se a partir del tetraetilortosilicato (TEOS) y el viniltriacetoxisilano (VTAS) vía proceso dual que involucra reacción de sol-gel y la polimerización radical [7], entre otras.

Las propiedades de los materiales híbridos son las contribuciones individuales de la fase inorgáni-

ca y la orgánica; dependiendo de la naturaleza de la interfase se clasifican en tres clases [1]:

Clase I.- Las moléculas orgánicas están embebidas en la red del compuesto inorgánico y enlaces débiles (Van del Waals, enlaces de hidrógeno o balance hidrófobo-hidrofílico) mantienen unida la estructura del material.

Clase II.- Las dos fases están ligadas a través de enlaces químicos fuertes (covalentes, iónicos o ion-covalente) Además, dentro de este tipo de híbridos los componentes orgánicos e inorgánicos pueden tener interacciones de enlaces débiles como los de la clase I.

Clase III.- Son los llamados biocompuestos producidos por biomineralización natural, esto es, una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico (por ejemplo, huesos y dientes de mamíferos, conchas de invertebrados, etc.).

En general, a este tipo de materiales híbridos orgánico-inorgánicos se les ha nombrado de diferentes formas; las más aceptadas son: Ormosils (organically modified silicates, silicatos orgánicamente modificados) o Ormocers (organically modified ceramics, cerámicos orgánicamente modificados).

Una de las técnicas de procesamiento más empleadas en la obtención de los híbridos orgánico-inorgánicos es el método de sol-gel. Es un método muy flexible que permite procesar materiales a temperatura ambiente; esta característica es muy importante cuando se emplean polímeros. Además, es una técnica de relativamente bajo costo, ya que no se requieren equipos sofisticados para su utilización. Otra ventaja es la obtención de productos como películas, monolitos o polvos de alta pureza.

De forma descriptiva, este proceso involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), y la gelación del sol para formar una red en una fase líquida continua. Esto es, a partir de un compuesto organometálico (que es el precursor del compuesto inorgánico), generalmente alcóxidos metálicos, se hidroliza para obtener el sol y posteriormente se condensa para obtener el gel. [1, 8-13].

Adicionalmente, sol-gel es un método de obtención de películas híbridas (orgánico-inorgánico), que permite procesar materiales a temperatura ambiente. [2]. Estas películas posibilitan la protección de sustratos metálicos, ante el desgaste mecánico, mejorando así sus características superficiales [9-20].

El componente orgánico actúa como conformador de red; por esta razón, estos componentes deben ser polimerizables. Por lo tanto, es posible la introducción de una red polimérica orgánica en la red polimérica de óxidos metálicos. [9-11]. En algunos casos los componentes orgánicos pueden actuar como modificadores de red y como impedimento en los enlaces del átomo inorgánico; esto significa que las propiedades pueden ser nuevamente determinadas [20].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La conformación del sol inorgánico se desarrolló por medio de la preparación de una solución A, la cual contenía el solvente etanol (EtOH), el acomplejante (2,4 Pentanodiona), y el precursor de titanio, tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$). Luego se procedió a obtener la solución (B), compuesta por etanol (EtOH), el precursor de Silicio, tetraetil-ortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y agua desionizada; para lograr una mezcla homogénea, se utilizó agitación a 340 rpm, luego se procedió a mezclar las soluciones A y B. La parte orgánica corresponde a la solución C; esta se preparó con oxydianilina y benzenetetracarboxílico, usando n-n dimetil acetamida como disolvente y en agitación durante 60 min. Finalmente, se mezclaron las soluciones (A+B)+C. En la figura 1 se muestra esquemáticamente el proceso para conformación del sol híbrido.

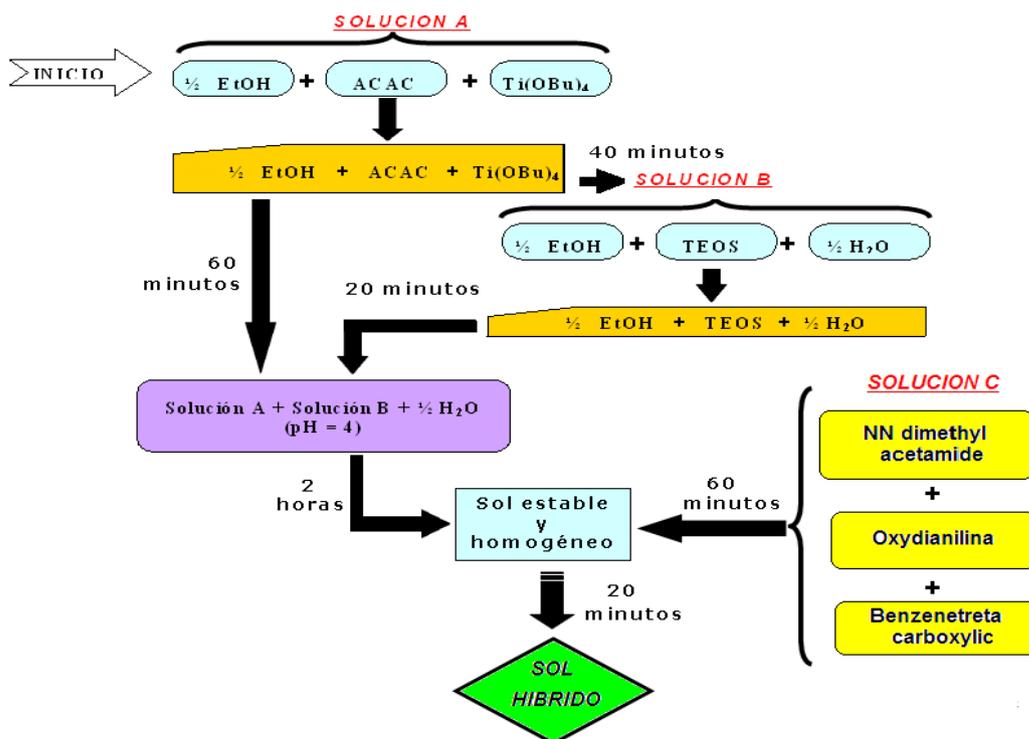


Figura 1: Esquema del procedimiento experimental empleado en la obtención del sol híbrido.

Fuente: elaboración propia

La siguiente fase consistió en obtener los recubrimientos sobre los sustratos de acero 304 y secarlos a 180°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

En la tabla 1, se registran las concentraciones de los precursores utilizados en el presente estudio. Los dos tipos de concentraciones empleadas en la conformación del sistema binario híbrido fueron Si/Ti/PO 10/90 y 30/70, respectivamente, tomando como base una relación volumétrica 3 inorgánico/ 1 orgánico.

Tabla 1. Concentraciones volumétricas de los precursores para el sistema híbrido.

Recubrimiento	Concentración de precursores	
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Ti (OBu) ₄
R1	10%	90%
R2	30%	70%

Fuente: elaboración propia

La caracterización topográfica de los recubrimientos se desarrolla por medio de la técnica MEB en un equipo LEO modelo 430, con una corriente aplicada de 1,5 nA y 15 kV en el filamento, proporcionando un aumento de 1000x para observar la topografía de las películas híbridas sobre el sustrato recubierto.

Las medidas de microdureza sobre el sustrato de acero AISI/SAE 304 y las películas cerámicas se tomaron con un micro-durómetro digital, modelo HVS 1000, aplicando una carga de 98 mN con un tiempo de contacto de 20 s.

Para complementar el estudio, se seleccionó el método de determinación de la adhesión desarrollado y patentado por la firma DAIMLER BENZ bajo la norma N° 81. Para hacer la prueba se aplica una carga de 150 kg sobre la superficie recubierta, con el indentador cónico de diamante 120° de apertura y una punta redondeada con un radio de 0,2 mm.

La carga se aplica, y origina sobre la superficie de la muestra, una impresión con grandes tensiones inducidas de tracción y compresión a su alrededor. El valor de las tensiones puede superar la energía de adhesión de la interface sustrato-recubrimiento causando el desprendimiento en algunas zonas [8]. Este método facilita la determinación cualitativa del grado de adherencia de las películas por medio de la carta Daimler Benz:

- G1: Superficie totalmente lisa, sin cuarteamiento y desprendimiento de recubrimiento.
- G2: Presencia de grietas alrededor de la huella.
- G3: Presencia de mayor número de grietas y cuarteamiento.
- G4: Huella cuarteada sin presencia de desprendimiento
- G5: Una presencia alta de desprendimiento y superficie hundida.
- G6: La mayor parte de la superficie alrededor de la huella está hundida y/o desprendida.

Es necesario que el indentador penetre la matriz (sustrato) de modo que garantice la deformación de la interfase recubrimiento sustrato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por medio de MEB se observa la presencia de microgrietas de la capa protectora R1 (figura 2); esto se debe al tratamiento de pulido en la superficie del acero; sin embargo, las películas tipo R2, como la mostrada en la figura 3, que contiene mayor presencia de silicio presenta menor agrietamiento. Por consiguiente, el silicio aporta mayor homogeneidad en la estructura de conformación de la capa híbrida. Además, la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica entre los materiales (sustrato-recubrimiento) es otra condición que aporta a la presencia de micro-agrietamientos generalizados a lo largo de la capa híbrida.

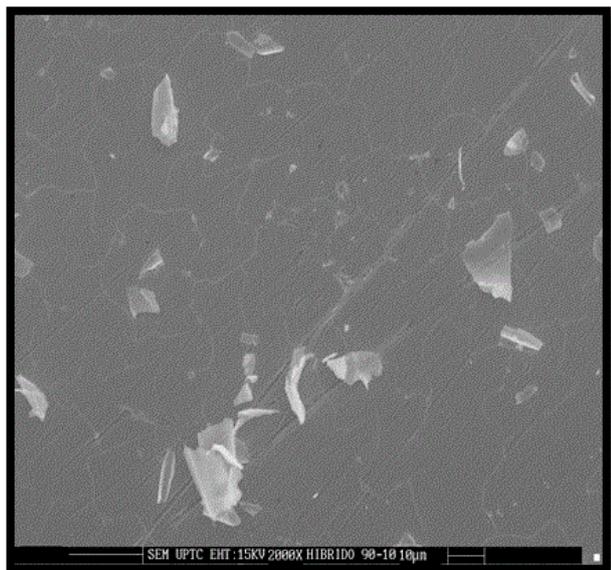


Figura 2: Micrografía de SEM a 1000X de un recubrimiento híbrido tipo R1

Fuente: elaboración propia

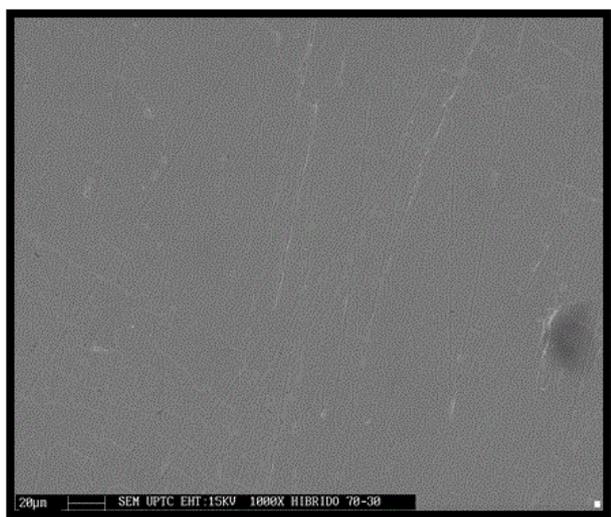


Figura 3: Micrografía de MEB a 1000X de un recubrimiento híbrido tipo R2

Fuente: elaboración propia

En la tabla 2, se registran los valores de microdureza para las películas y el sustrato. Se observa el aporte, en los valores de microdureza, de las películas con mayor contenido del precursor de titanio en su conformación. Sin embargo, es de resaltar que para los dos tipos de película aumentan los valores de microdureza si estos son comparados con los valores obtenidos para el sustrato AISI 304.

Tabla 2: Valores de microdureza para las películas y el sustrato

Tipo de Recubrimiento	Microdureza [Vickers(HV)]
R1	313
R2	291
Acero sin recubrir	231

Fuente: elaboración propia

Las figuras 4 y 5 presentan los resultados de las indentaciones para las películas tipo R1 y tipo R2, respectivamente. Para el caso de los recubrimientos tipo R1, el resultado de la comparación cualitativa con la carta patrón de norma muestra un grado de adhesión G2. Este resultado indica escaso cuarteamiento alrededor de la huella.

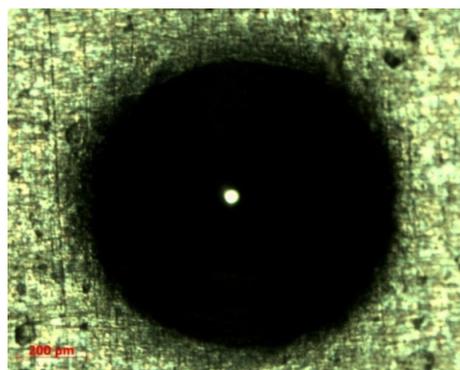


Figura. 4: Evaluación de la adhesión de una película tipo R1

Fuente: elaboración propia

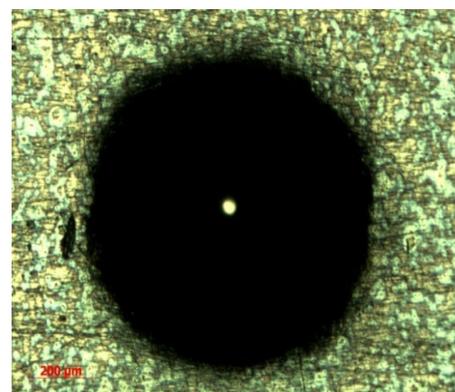


Figura. 5: Evaluación de la adhesión de una película tipo R2.

Fuente: elaboración propia

En relación con la figura 5, se observa el resultado de un grado de adhesión G1, es decir, que la película tipo R2 no muestra cuarteamiento ni grietas alrededor de la huella, y el recubrimiento es homogéneo.

La tabla 3 registra el consolidado de los resultados obtenidos en el estudio de adhesión.

Tabla 3. Resultados de la evaluación de adhesión para las películas híbridas

Tipo de película	Grado de adhesión
R1	G2
R2	G1

Fuente: elaboración propia

4 CONCLUSIONES

Los resultados de MEB muestran muy poco agrietamiento para las películas tipo R2. Este efecto se corrobora con la evaluación de la adhesión al mostrar un grado G1 que afirma que las películas de este tipo no muestran cuarteamiento ni grietas alrededor de la huella, y el recubrimiento es homogéneo, comportamiento atribuible al alto contenido del precursor de titanio presente en el sol del cual se obtuvieron los recubrimientos.

5 AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas"-COLCIENCIAS.

REFERENCIAS

- [1] J. Alvarado. "Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero," [En línea], acceso agosto 2008; Disponible: <http://www.qro.cinvestav.mx/~ceramics/PaginawebHibridos/lineas.htm>, 2008.
- [2] F. Andreatta *et al.*, "Development and industrial scale-up of ZrO₂ coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1-2, pp. 3-14, 2011.
- [3] T. Wang *et al.*, "Fabrication of continuous mesoporous organic-inorganic nanocomposite films for corrosion protection of stainless steel in PEM fuel cells," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 4, pp. 1498-1504, 2011.
- [4] T. Zafeiropoulou *et al.*, "Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortars," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1-2, pp. 175-180, 2011.
- [5] N. Pirhady Tavandashti, y S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 384-391, 2010.
- [6] O. Trabelsi *et al.*, "Synthesis via sol-gel process and characterization of novel organic-inorganic coatings," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 24, pp. 3910-3916, 2011.
- [7] J. H. Bautista-Ruiz, "Producción y caracterización de capas cerámicas SiO₂-TiO₂-ZrO₂ sintetizadas por el método SOL-GEL para aplicaciones anticorrosivas," tesis de Maestría, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, 2006.
- [8] M. Villicaña *et al.*, "Recubrimientos híbridos anticorrosivos SiO₂-PMMA por el método sol-gel aplicado al Cu," presentado en XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering, V Argentinian Congress of Chemical Engineering, Buenos Aires, 2006.
- [9] H. Kozuka, ed, "Handbook Sol-Gel Science and Technology Processing: Characterization and Applications," Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2001, 688 p.
- [10] D. Mitzi, "Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3283-3298, 2001.
- [11] M. Zaharescu *et al.*, "Hybrid Inorganic-Organic Sol-Gel Coatings in the SiO₂-TiO₂ System," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 32, no. 1-3, pp. 173-177, 2004.
- [12] A. N. Khramov *et al.*, "Hybrid Organic-Ceramic Corrosion protection coatings whit encapsulated organic corrosion inhibitors," *Thin Solid Films*, vol. 447-448,

- no. 2004, pp. 549-557, 2004.
- [13] L. C. Klein, ed, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes," New Jersey: William Andrew Publishing/Noyes, 1998, 407 p.
- [14] J. H. Bautista-Ruiz *et al.*, "Influencia del tipo de sinterizado en el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos sol-gel," *Respuestas*, vol. 13, no. 2, pp. 5-10, 2008.
- [15] J. H. Bautista-Ruiz *et al.*, *Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*, Tunja: UPTC, 2008, 76 p.
- [16] G. A. Andrade Muñoz, "Conformación de recubrimientos de silicio -circonio y silicio-titanio-circonio utilizando la técnica sol-gel," tesis de Pregrado, Ingeniería Física, Universidad del Cauca, Popayán, 2003.
- [17] A. C. Pierre, *Introduction to sol - gel processing*, 2 ed., Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2002, 409 p.
- [18] R. M. German, "Fundamental of sintering," en *Engineered Materials Handbook*, L. F. Heather y W. D. Nikki, eds., p. 1217: ASM International, 1991.
- [19] P. P. Traskoma-Paulette, y A. Nazeri, "Effects of sol-gel coatings on the localized corrosion behavior of 304 stainless steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1307-1310, 1997.
- [20] C. Sánchez *et al.*, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1-3, pp. 65-76, 1988.