

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL  $ZrO_2$ - $SiO_2$  SOBRE  
ALEACIONES DE MAGNESIO WEXX PARA APLICACIONES A ELEVADA  
TEMPERATURA**

**DIANA CAROLINA ARIZA BAUTISTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SOBRE  
ALEACIONES DE MAGNESIO WEXX PARA APLICACIONES A ELEVADA  
TEMPERATURA**

**DIANA CAROLINA ARIZA BAUTISTA**  
Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniera Química

**Director**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**  
Ph.D Ciencia y Tecnología de Materiales  
Escuela de Ingeniería Química

**Co-Directores**

**ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA**  
Ph.D Ciencia y Tecnología de Materiales  
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

**CLAUDIA NIEVES BARRERA**  
Ingeniera Química  
Escuela de Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

*Dedicado a:*

*Primero a Jehová Dios por ser mi guía y darme la fortaleza afrontar cada una de las adversidades que han hecho parte de mi vida.*

*A mi mamá, María del Pilar Bautista quien siempre me motivo a seguir adelante para ser una mujer fuerte e independiente.*

*A mi abuelita por su ayuda incondicional, mis tíos Martha y Jairo por confiar en mí a pesar de mí misma.*

*A mis amigas, Paolita, Nayla, Margareth, Adri, Olguita por ser parte de mi vida, por su ayuda, motivación y consejos y aprender a través de uds que la verdadera amistad existe.*

*Y a todas aquellas personas que hicieron parte de este camino y contribuyeron a la realización de este sueño.*

***Diana Carolina Ariza Bautista.***

## AGRADECIMIENTOS

Expresando mis sinceros agradecimientos a:

El *Doctor Fernando Viejo Abrante* y la Doctora *Ana E. Coy Echeverría* por su infinita paciencia y apoyo para la realización de este proyecto.

A los laboratorios de Difracción de Rayos X, Laboratorio de Grupo de Investigación en Polímeros y al **Ing. Guillermo Acero** de la Escuela de Ingeniería Química, por su colaboración en las diferentes pruebas realizadas y a los técnicos del laboratorio de metalografía de Ingeniería Metalúrgica Domingo y Ambrosio por su disposición y paciencia.

Al ingeniero Diego y la ingeniera Laura Rueda por su colaboración siempre que fue necesario.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	19
1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO .....	19
1.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE .....	20
1.3. PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS PZ/GPTMS .....	20
1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS PZ/GPTMS .....	21
1.4.1. Caracterización reológica.....	21
1.4.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	21
1.4.3. Estudio de descomposición del precursor orgánico.....	21
1.5. PRETRATAMIENTO POR CONVERSIÓN QUÍMICA .....	22
1.6. SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL .....	23
1.7. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	23
1.8. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	24
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO .....	25
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	26
2.2.1. Caracterización reológica.....	26
2.2.2. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	27
2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA). .....	31
2.2.4. Descomposición térmica (DSC). .....	32
2.2.5. Difracción de rayos X (DRX). .....	33
2.2.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	34
2.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL .....	36

3. CONCLUSIONES .....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	51

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición nominal de la aleación WE43-T6 (% en peso) .....	20
Tabla 2. Asignación de bandas de absorción IR y su intensidad para los precursores PZ en PrOH y GPTMS. ....	29

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Diagrama del procedimiento experimental.....	19
<b>Figura 2.</b> Micrografía electrónica de barrido de la estructura de la aleación WE43-T6.....	25
<b>Figura 3.</b> Evolución de la viscosidad del sol para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar PZ:GPTMS. ....	26
<b>Figura 4.</b> Espectros IR de los precursores: a) PZ; b) deconvolución del espectro de PZ en la región de 1180 a 1040 $\text{cm}^{-1}$ ; c) GPTMS y d) deconvolución del espectro de GPTMS en la región de 1150 a 1050 $\text{cm}^{-1}$ . ....	27
<b>Figura 5.</b> Espectro IR de la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación del sol en función de la variación molar PZ:GPTMS y del tiempo de envejecimiento: a) espectros generales; b)-d) espectros en la región de 1300 a 800 $\text{cm}^{-1}$ . ....	30
<b>Figura 6.</b> Análisis TGA de los soles preparados variando la relación molar de los precursores (PZ:GPTMS). ....	32
<b>Figura 7.</b> Análisis DSC de los soles preparados variando la proporción molar de los precursores (PZ:GPTMS).....	33
<b>Figura 8.</b> Análisis DRX del sistema PZ:GPTMS expuesto a diferentes temperaturas: a) PZ:GPTMS 100:0; b) PZ:GPTMS 70:30. ....	34
<b>Figura 9.</b> Espectro IR para el sistema PZ:GPTMS 70:30 en función del tratamiento térmico: a) espectros generales; y deconvoluciones del espectro en la región de 1160 a 800 $\text{cm}^{-1}$ , en general, a diferentes temperaturas: b) $T_{\text{amb}}$ , c) y d) 120 y 250°C, e) y f) 300 y 500°C. ....	35
<b>Figura 10.</b> Micrografía electrónicas de los recubrimiento PZ:GPTMS 70:30 con pretratamiento en 4%v/v de HF a diferentes tiempos de inmersión: a)-b) 4 horas, c) micrografía BSE 4 horas, d) 8 horas y e) detalle 8 horas....	37

**Figura 11.** Micrografías electrónicas de la evolución de la degradación térmica del recubrimiento PZ:GPTMS 70:30. a) 120°C; b) 250°C; c) 275°C y d) 300°C.....38

**Figura 12.** Micrografía electrónicas de la disolución de la matriz de Mg para los recubrimientos PZ:GPTMS 70:30: a-c) 250°C y d) 300°C. ....39

**Figura 13.** Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos para diferentes relaciones molares PZ.:GPTMS expuestos a temperatura de curado de 60°C por 24 horas: a) y b) 50:50; c) y d) 90:10. ....40

## RESUMEN

**TITULO:** Síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones de magnesio WE43-T6 para aplicaciones a elevada temperatura.\*

**AUTOR:** Ariza Bautista, Diana Carolina.\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Aleaciones de magnesio, recubrimientos híbridos sol-gel, corrosión, tierras raras.

### **CONTENIDO:**

Actualmente existe un gran interés hacia la búsqueda y desarrollo de procesos y tecnologías ambientalmente amigables. Las aleaciones de magnesio son considerados los materiales estructurales más ligeros otorgándole importante aplicación en la industria automotriz y beneficiando en el ahorro de combustible y por lo tanto la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>; especialmente las aleaciones WEXX presentan un buen comportamiento mecánico a temperaturas cercanas a 300°C, sin embargo su uso está limitado debido a que su capa Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO es inestable y reactiva en ambientes ácidos y neutros. Por esta razón se acude a mecanismos de protección como el diseño de recubrimientos que permitan ampliar y facilitar la aplicación de estos materiales. En el presente trabajo se realizó la síntesis de recubrimientos híbridos por el método sol-gel sobre la aleación de magnesio WE43-T6 con potencial aplicación a elevada temperatura. La síntesis se llevó a cabo a partir de una mezcla variando la relación molar del precursor inorgánico, propóxido de circonio (PZ), y orgánico, GPTMS, empleando ácido acético como agente quelante y catalizador, y agua para promover la reacción de hidrólisis. Se prepararon soles para el diseño de recubrimientos híbridos PZ:GPTMS para mejorar la resistividad térmica de la aleación previamente tratada por conversión química con ácido fluorhídrico (HF) 4% vol. De acuerdo con los resultados obtenidos, se confirmó que el pretratamiento por conversión química incremento la resistencia a la corrosión del magnesio cuando la aleación fue inmersa por un periodo de 8 horas en solución de HF; respecto a los recubrimientos, para una relación molar PZ:GPTMS 70:30, estos se conservaron virtualmente homogéneos hasta temperaturas de 200°C.

---

\* Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirectores: Ph.D Ana E. Coy Echeverría. Ing. Claudia Nieves Barrera.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS OF SOL-GEL HYBRIDS COATINGS ON MAGNESIUM ALLOYS WE43-T6 FOR TEMPERATURE HIGH APPLICATIONS\*.

**AUTHOR:** Diana Carolina Ariza Bautista\*\*.

**KEYWORDS:** Magnesium alloys, sol-gel hybrid coatings, acid catalysis, corrosion, rare earths.

### **DESCRIPTION:**

There is currently a great interest in the research and development of environmentally friendly technologies and processes. Magnesium alloys are considered the lightest structural materials giving important application in the automotive industry and benefiting fuel economy and therefore reducing CO<sub>2</sub> emissions; especially WEXX alloys have good mechanical behavior at temperatures near 300°C, but its use is limited because their layer Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO is unstable and reactive in acidic and neutral environments. For this reason we turn to protection mechanisms as the design of coatings to expand and facilitate the application of these materials. In the present study hybrid coatings were synthesized by the sol-gel method on the magnesium alloy WE43-T6 with potential application at elevated temperature. The synthesis was carried out from a mixture varying the molar ratio of inorganic precursor, zirconium propoxide (PZ), and organic, GPTMS, using acetic acid as chelating agent and catalyst, and water to promote hydrolysis reaction. Sols were prepared for the design of hybrid coatings PZ:GPTMS to improve the thermal resistivity of pretreated alloy by chemical conversion with hydrofluoric acid (HF) 4% vol. According with the results obtained, was confirmed that pretreatment by chemical conversion increased the corrosion resistance of magnesium when the alloy was immersed for a period of 8 hours in HF solution; about the coatings, to a molar ratio PZ:GPTMS 70:30, these were kept virtually homogeneous up to temperatures of 200°C.

---

\* Degree Project. Researching modality.

\*\* Physical-chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisors: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirector: Ph.D Ana E. Coy Echeverria. Ing. Claudia Nieves Barrera.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un gran interés en el desarrollo de procesos que minimicen el impacto ambiental, entre los que se comprende el empleo de tecnologías que reduzcan el consumo de materiales y que, una vez cumplido su ciclo de vida útil, puedan ser reutilizados. Resultado del avance en este concepto aparece el empleo del magnesio [1]. Por su baja densidad, el magnesio es considerado el material más ligero dentro de la industria de los materiales estructurales lo que le otorga una importante aplicación en el sector automotriz para la fabricación de vehículos más ligeros, y que trae como consecuencia beneficios en el ahorro de combustible y reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

No obstante, a pesar de ofrecer atractivas características, el magnesio presenta varias limitaciones. En forma pura, las propiedades mecánicas del magnesio son pobres y, por tal motivo, se emplea en forma de aleación junto con otros elementos aleantes tales como Al, Zn, Mn, Zr, Th, Ce, etc, elementos que le confieren mejores prestaciones mecánicas y, además, amplían el rango de su temperatura de aplicación. Particularmente, las aleaciones de magnesio WEXX (Mg-RE-Y) con contenidos en tierras raras (RE) presentan buen comportamiento mecánico a temperaturas cercanas a 300°C. En estas aleaciones, el itrio (Y) actúa como refinador de grano incrementando aún más su resistencia a la fluencia. A este grupo pertenece la aleación WE43 (4%Y, 3% en peso de tierras raras) que ha encontrado aplicación en la industria aeroespacial como elemento estructural, siendo empleada para fabricación de motores, piezas de helicópteros y componentes de satélites [2,3].

La otra limitante del magnesio es su baja resistencia a la corrosión y oxidación. En general, en ambientes húmedos el magnesio presenta baja resistencia a la corrosión, hecho principalmente asociado a la formación de celdas galvánicas con

otros metales. Es bien conocido que la presencia de impurezas tales como Fe, Cu y Ni generan problemas de corrosión galvánica, donde estas impurezas actúan como cátodos en el medio corrosivo. Esto es debido a que el potencial estándar de reducción del magnesio es el más bajo de todos los metales, siendo de -2,38 V a 25°C respecto al hidrógeno, por lo que es un elemento muy reactivo y suele presentarse en los sistemas electroquímicos como ánodo. No obstante, el potencial de corrosión del magnesio en soluciones acuosas es -1,73 V. La diferencia entre este potencial y el potencial teórico estándar se atribuye a la formación en la superficie de una capa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$  que concede cierta protección al sustrato para rangos de pH por encima de 10. Sin embargo, en condiciones ácidas o neutras esta película no es estable, exponiendo al material base a la acción del ambiente agresivo [2–4].

Por otro lado, en ambientes secos, las aleaciones de magnesio son altamente reactivas en presencia de oxígeno. Con el incremento de la temperatura, la velocidad de oxidación aumenta considerablemente, ya que la capa de óxido de magnesio que se forma sobre la superficie se transforma en una estructura porosa reduciendo la resistencia a la oxidación de la aleación. Hasta temperaturas de 350°C el resultado es la pérdida de brillo metálico en la superficie y la formación de una película delgada de óxido de bajo carácter protector. En cambio, el proceso de oxidación a temperaturas más elevadas (500°C) modifica la morfología de los productos de oxidación obtenidos. Éstos son esponjosos, lo que genera una degradación mucho más severa de la aleación, pues el oxígeno penetra fácilmente a través de los poros de la película formada e induce su crecimiento [4,5].

Estudios recientes revelan que la resistencia a la oxidación de las aleaciones de magnesio mejora con la adición de elementos de tierras raras (Ce, Ta, Y, etc.) [4]. Sin embargo, a pesar del notorio incremento en la resistencia a la oxidación, la película de  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  formada sigue siendo bastante inestable y reactiva, por lo que normalmente se debe acudir a otros mecanismos de protección entre los

que se destaca el diseño de recubrimientos mediante técnicas como electroless, la conversión química, el anodizado y el método sol-gel.

Este último es empleado comercialmente en diversas aplicaciones dentro de la fabricación de materiales cerámicos. Los recubrimientos obtenidos por este método son adherentes, de composición precisa y elevada pureza. Por otro lado, al ser de naturaleza cerámica, son químicamente inertes, lo que otorga a la aleación excelentes propiedades de barrera, mejorando de forma apreciable la resistencia a la corrosión y oxidación de los diferentes sustratos metálicos sobre los que son depositados [6, 7]. Además, presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, que los hacen aún más atractivos. Otras ventajas que ofrece el diseño de este tipo de recubrimientos son el empleo de un equipamiento relativamente sencillo y el bajo grado de preparación superficial del sustrato a recubrir, que reduce significativamente los costos de producción [6, 8].

Existen dos tipos de recubrimientos sol-gel, inorgánicos e híbridos. La síntesis de recubrimientos inorgánicos se basa en el desarrollo de redes a partir del empleo de precursores de películas inorgánicas. Estos compuestos corresponden a la fórmula general  $M(OR)_n$ , siendo M un catión metálico y R un grupo alquilo y dan lugar a óxidos del tipo  $MO_2$ . Este tipo de recubrimiento otorga propiedades barrera sobre diferentes metales a elevadas temperaturas, obteniendo resultados ventajosos, entre los que destaca su elevada resistencia al desgaste y la mayor adhesión entre el metal y el recubrimiento [9].

Una alternativa recurrida es la síntesis de recubrimientos base circonia ( $ZrO_2$ ) caracterizados por su excelente adhesión, alta resistencia al desgaste y dureza, elevada resistencia a la oxidación y coeficiente de expansión térmica, que está en el rango de  $12-14 \times 10^{-6} K^{-1}$  similar a la de los metales [10]. Estas propiedades hacen del  $ZrO_2$  un material apropiado como recubrimiento protector frente a la corrosión y la oxidación [11–13]. Sin embargo, existen ciertas limitantes para su

aplicación, como la notable tendencia al agrietamiento que presentan los recubrimientos obtenidos con 1  $\mu\text{m}$  de espesor, debido a las tensiones que se producen durante el secado y tratamiento térmico. Además, durante este tratamiento se requieren elevadas temperaturas de curado (400-600°C) para la densificación del recubrimiento, lo cual no es favorable para las aleaciones de magnesio, teniendo en cuenta su pobre resistencia a la oxidación a altas temperaturas y su bajo punto de fusión (650°C) [13–15].

Es por ello que, en la actualidad, se está investigando la adición de precursores de películas orgánicas para dar lugar a lo que se denominan recubrimientos híbridos. El uso de este tipo de precursores favorece la flexibilidad de la película concediendo menor tendencia al agrietamiento y una reducción de las temperaturas de curado por debajo de 150°C [14–16]. Usualmente, se emplean precursores órgano alcoxisilano (base sílice) de estructura  $\text{R}'\text{-Si(OR)}_3$ , donde  $\text{R}'$  es un grupo funcional orgánico tipo amino, epoxy, vinil, metacrilato, entre otros, siendo el 3-glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), cuyo funcional es el grupo epoxy, uno de los más empleados en la síntesis de recubrimientos sol-gel ya que origina estructuras aislantes y de elevada densidad [15–17].

Sin embargo, uno de los problemas fundamentales que existe en el diseño de este tipo de recubrimientos  $\text{ZrO}_2\text{:GPTMS}$  radica en la etapa de síntesis del sol. Los precursores de  $\text{ZrO}_2$  (normalmente propóxido de circonio, PZ) son fácilmente hidrolizables, es decir, presentan alta reactividad en presencia de agua, lo que induce a la inminente precipitación de hidróxidos ( $\text{Zr(OH)}_4$ ) originando separación de fases, incluso precipitando con la humedad ambiental [15, 18]. Este hecho, además, implica que la velocidad de hidrólisis de los precursores órgano alcoxisilanos sea muy inferior comparada con alcóxidos de circonio, por lo que la síntesis vía sol-gel de óxidos mixtos  $(\text{Zr,Si})\text{O}_2$  debe ser metódica para lograr un sistema homogéneo [19, 20].

Por lo tanto, para poder controlar las reacciones de hidrólisis y condensación de soles con presencia de precursores de Zr se recurre a estrategias químicas como: 1) adición metódica del agua durante el proceso de síntesis; 2) catálisis ácida para acelerar la reacción del alcóxido de silicio y para el control de la velocidad de la reacción de condensación; y 3) reducción de la velocidad de hidrólisis del precursor más reactivo (PZ) por medio de la adición de agentes quelantes tales como acetilacetona, acetato de etilo o ácido acético. Este último se emplea en la mayoría de las reacciones ya que forman complejos moleculares de elevada estabilidad [21–24].

Una baja relación molar de ácido acético (AcOH/PZ), forma un sol altamente viscoso ya que no habrá suficiente agente complejante ni catalizador que favorezca la reacción de hidrólisis, y se acelerará la reacción de condensación, hecho que no es conveniente para la aplicación de recubrimiento; en cuanto a la relación molar de agua (H<sub>2</sub>O/PZ), esta no debe ser muy baja ya que la hidrólisis sería incompleta aun cuando ya se haya consumido toda el agua, mientras que, para una alta relación molar la hidrólisis transcurre hasta completarse resultando un gel homogéneo [24–27].

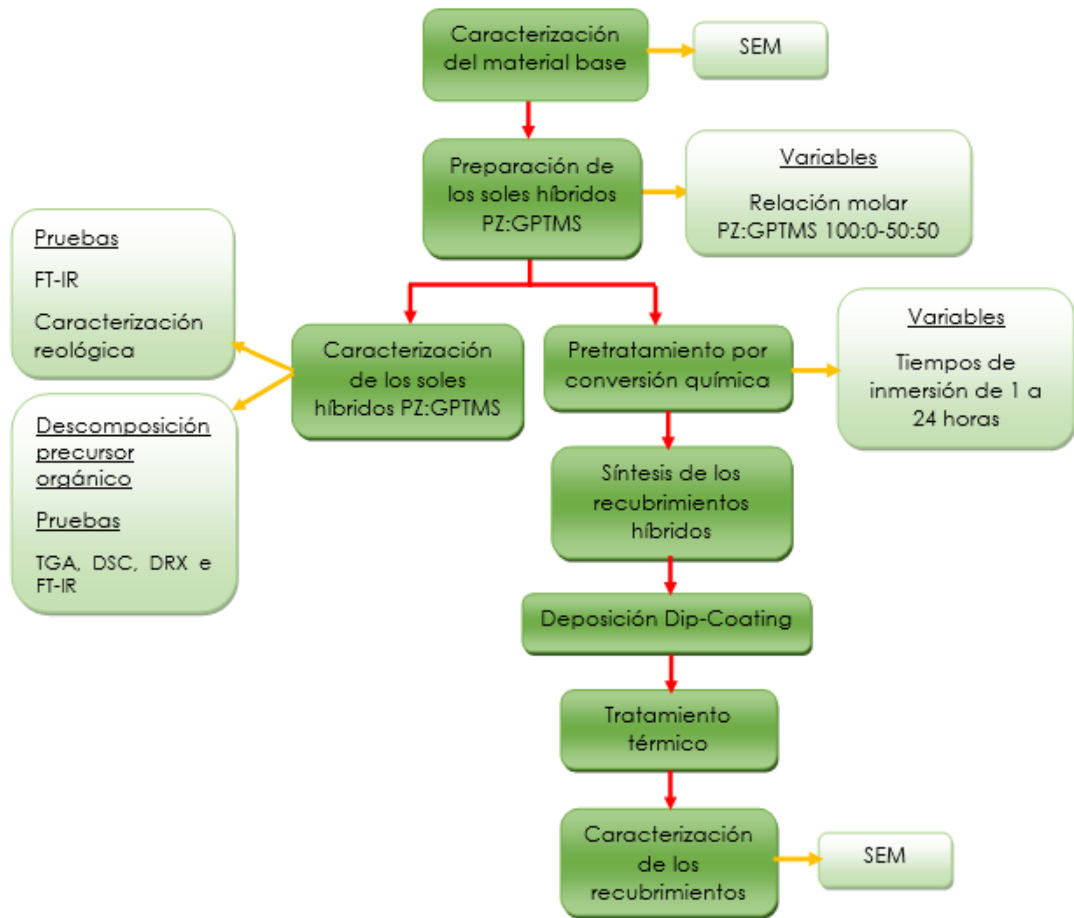
Finalmente, debido a que se obtiene soles ácidos estos no pueden ser aplicados directamente sobre las aleaciones de magnesio porque presentarían problemas de corrosión. Es por ello que se recurre a pretratamientos por conversión química con ácido fluorhídrico (HF) con el fin de eliminar la capa pasiva de Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO para ser sustituida por una capa cerámica de MgF<sub>2</sub> que garantice la adherencia y uniformidad del recubrimiento híbrido sobre la aleación [28].

Basado en lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue llevar a cabo la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel base (Zr,Si)O<sub>2</sub> depositados sobre la aleación de magnesio WE43-T6, material con potenciales aplicaciones a elevada temperatura.

# 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se presenta el diagrama del procedimiento experimental donde se resume la metodología empleada en el desarrollo del presente trabajo.

**Figura 1.** Diagrama del procedimiento experimental.



## 1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

El material base utilizado fue la aleación WE43-T6 suministrada por Magnesium Elektron Ltda. en forma de láminas con dimensiones de 20x7x3mm. La composición nominal de la aleación se muestra en la Tabla 1 [29, 30].

**Tabla 1.** Composición nominal de la aleación WE43-T6 (% en peso)

<b>Y</b>	<b>Nd</b>	<b>Gd</b>	<b>Zr</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>
4,6	2,4	1,1	0,4	<0,01	Balance

## **1.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE**

Para la caracterización microestructural de la aleación se preparó superficialmente una muestra por medio de un desbaste gradual con papel de carburo de silicio (SiC) con granulometría desde P240 hasta P1200. Posteriormente, se pulió con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$  hasta lograr una superficie especular. A continuación, la muestra fue atacada con una solución de ácido pícrico con objeto de revelar la microestructura de la aleación. Las muestras, ya preparadas, se examinaron mediante el uso del microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM), QUANTA FEG 650 facilitado por el Laboratorio de Microscopía ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará (PTG) de la UIS, que cuenta con dos detectores, uno de energía dispersivas de rayos X (EDX) que permite un análisis cuantitativo/cualitativo en cualquier tipo de muestra, y un detector de electrones retrodispersados (BSE) que permite el análisis de superficies mediante contraste de número atómico promedio (Z contraste) de las fases presentes.

## **1.3. PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS PZ/GPTMS**

Los soles híbridos se prepararon a partir de los precursores propóxido de circonio (PZ, 70% p/p) como fuente de  $\text{ZrO}_2$ , y el 3-glicidiltrimetoxisilano (GPTMS, 100%p/p) como precursor orgánico de  $\text{SiO}_2$ . Inicialmente, se preparó una solución de propóxido de circonio con ácido acético. Este último tiene como objetivo actuar de agente quelante con el fin de estabilizar el sol y evitar la hidrólisis espontánea del propóxido en el seno del sol cuando entra en contacto con el agua y, por tanto, la formación de hidróxido de circonio que provocaría la separación de fases. Una vez estabilizada dicha solución, se incorporó el precursor GPTMS y se agitó a

temperatura ambiente por 20 minutos para asegurar una mezcla homogénea. Por último, se añadió agua para llevar a cabo el proceso de hidrólisis de los precursores, que fue agregada gota a gota como medida adicional preventiva para evitar la hidrólisis espontánea del precursor PZ comentada con anterioridad.

Dentro del proceso de síntesis se establecieron como variables de estudio la relación molar entre precursores PZ/GPTMS entre 100:0 y 50:50 y tiempo de envejecimiento del sol por hasta 8h.

#### **1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS PZ/GPTMS**

**1.4.1. Caracterización reológica.** Se analizó la evolución de la viscosidad en función del tiempo de envejecimiento. Para este fin se empleó un reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 con una aguja ULA0.0 a 240 rpm facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Se tomaron datos de viscosidad (cP) a temperatura ambiente (25°C aproximadamente).

**1.4.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR).** El estudio de la estructura química de los precursores y la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación en el sol-gel híbrido, se llevaron a cabo empleando el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADSU 84005 de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

**1.4.3. Estudio de descomposición del precursor orgánico.** Con objeto de definir la temperatura idónea de tratamiento térmico durante la aplicación del recubrimiento fue necesario previamente conocer la temperatura de descomposición del precursor orgánico GPTMS. Para ello se realizó un estudio mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Con base en estudios previos [31], la muestra analizada por DRX y FT-IR fue el sol con relación PZ:GPTMS 70:30, que se dejó secar por un periodo de tiempo de 10 días quedando al final una muestra de polvo.

#### **✚ Análisis termogravimétrico (TGA).**

Se realizó empleando el equipo de análisis térmico DISCOVERY Series TA Instruments Q500 ubicado en el PTG usando un flujo de nitrógeno de 50mL/min y una rampa de calentamiento de 3°C/min desde una temperatura de 25°C hasta 900°C.

#### **✚ Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Se empleó el equipo de descomposición térmica DISCOVERY Series TA Instruments Q20 ubicado en el PTG. El ensayo se llevó a cabo en presencia de flujo de nitrógeno de 50mL/min con rampa de calentamiento de 3°C/min desde una temperatura de 25°C hasta 500°C.

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

De forma complementaria, las muestras fueron analizadas por DRX. Este análisis se llevó a cabo utilizando el difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE (PTG) con rango de medición 3,5-70° 2theta y radiación CuK $\alpha$ 1.

#### **✚ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).**

Finalmente, para completar el estudio, se analizó la modificación de los espectros IR con la temperatura de tratamiento térmico. Para ellos se empleó el mismo espectrofotómetro mencionado en el apartado anterior (1.5.2.).

### **1.5. PRETRATAMIENTO POR CONVERSIÓN QUÍMICA**

Se realizó la preparación superficial de las muestras mediante desbaste con papel de SiC hasta una granulometría P1200. Seguido, fueron lavadas con etanol y secadas con aire caliente. Posteriormente, las muestras fueron sumergidas en una

solución de ácido fluorhídrico con una concentración 4% vol, para tiempos de inmersión de hasta 24 horas. Una vez cumplidos dichos tiempos las muestras fueron retiradas de la solución, se lavaron con agua destilada, etanol y secadas con aire caliente.

## **1.6. SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL**

Para la deposición de los recubrimientos sobre la superficie de la aleación estudiada, se utilizó un dip-coater proporcionado por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS. Las muestras previamente tratadas por conversión química fueron sumergidas verticalmente en el sol a una velocidad constante de inmersión de 2 mm/s, donde permanecieron inmersas durante 2 minutos con el fin de garantizar la adhesión del recubrimiento sobre la superficie de la aleación. Cumplido este tiempo, se retiraron a una velocidad de extracción equivalente a la utilizada en el proceso de inmersión.

## **1.7. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Una vez obtenidos los recubrimientos para las diferentes relaciones molares PZ:GPTMS (90:10, 70:30 y 50:50) mediante la técnica de dip-coating las muestras fueron secadas al aire libre durante 30 minutos. Posteriormente para los recubrimientos con relaciones molares PZ:GPTMS de 90:10 y 50:50 se realizó un tratamiento térmico de curado con el fin de retirar etanol y agua presentes, consistió en secar las muestras en una estufa a una temperatura de 60°C durante 24 horas.

Para evaluar la degradación del recubrimiento 70:30 sobre la aleación, cada muestra fue expuesta por un periodo de 4 horas a temperaturas entre 120°C y 300°C.

## **1.8. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

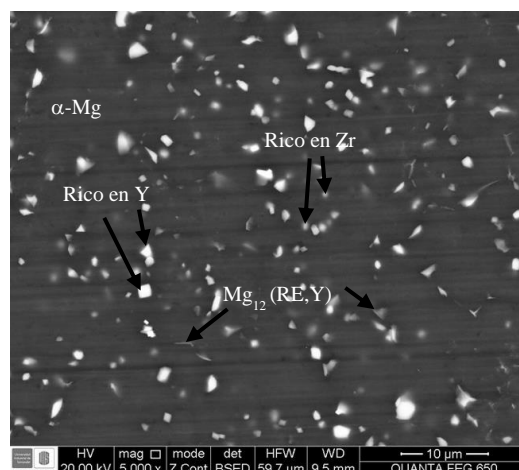
La caracterización de los recubrimientos se realizó con el microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM), QUANTA FEG 650, el mismo equipo empleado para la caracterización microestructural del material base.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

En la Figura 2 se muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la aleación WE43-T6. Se observa que la microestructura de la aleación está compuesta por una matriz  $\alpha$ -Mg y precipitados esféricos y cúbicos que se encuentran aleatoriamente en la matriz. El análisis SEM muestra que la composición de la segunda fase es  $Mg_{12}(RE,Y)$  donde RE es principalmente Nd. Los precipitados esféricos son ricos en Zr y los precipitados cúbicos se componen de Y y pequeñas cantidades de Nd [29].

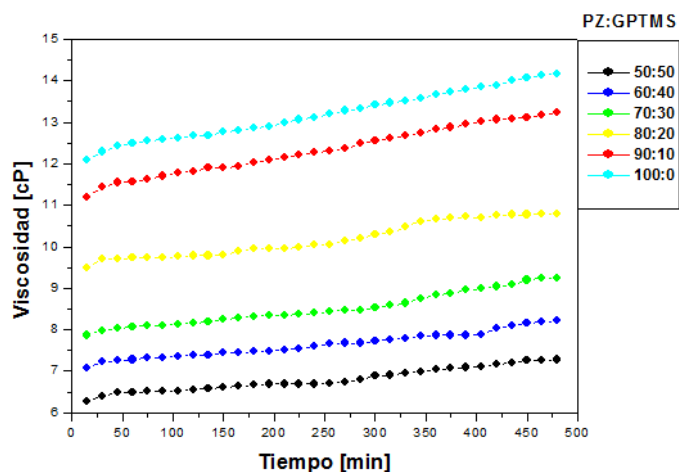
**Figura 2.** Micrografía electrónica de barrido de la estructura de la aleación WE43-T6.



## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

**2.2.1. Caracterización reológica.** La figura 3 presenta la evolución de la viscosidad del sol en función del tiempo de envejecimiento variando la relación molar de PZ:GPTMS.

**Figura 3.** Evolución de la viscosidad del sol para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar PZ:GPTMS.



En primer lugar, se aprecia un aumento de la viscosidad con el tiempo de envejecimiento asociado a los procesos de hidrólisis y condensación que suceden durante el proceso de gelificación [15, 25]. También se observa que la viscosidad disminuye a medida que aumenta el contenido de GPTMS debido principalmente a la menor viscosidad de este precursor comparada con la del precursor PZ, lo que mejora la estabilidad del sol.

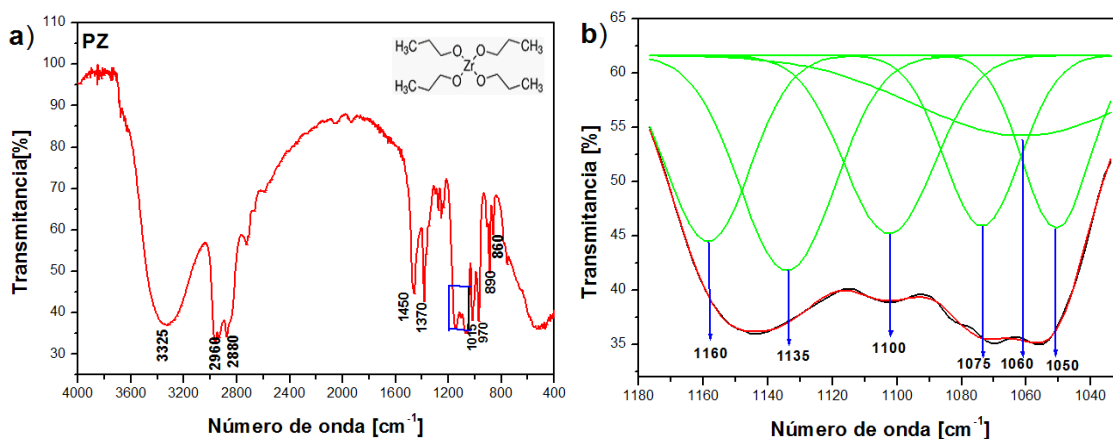
Así mismo, a medida que disminuye el contenido de GPTMS y se incrementa el de PZ, considerando que el volumen de AcOH y H<sub>2</sub>O no varía respecto a la mezcla de precursores, las relaciones AcOH/PZ y H<sub>2</sub>O/PZ se van reduciendo. Este hecho provoca que la reacción de condensación prevalezca sobre la reacción de hidrólisis, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de gelificación y se

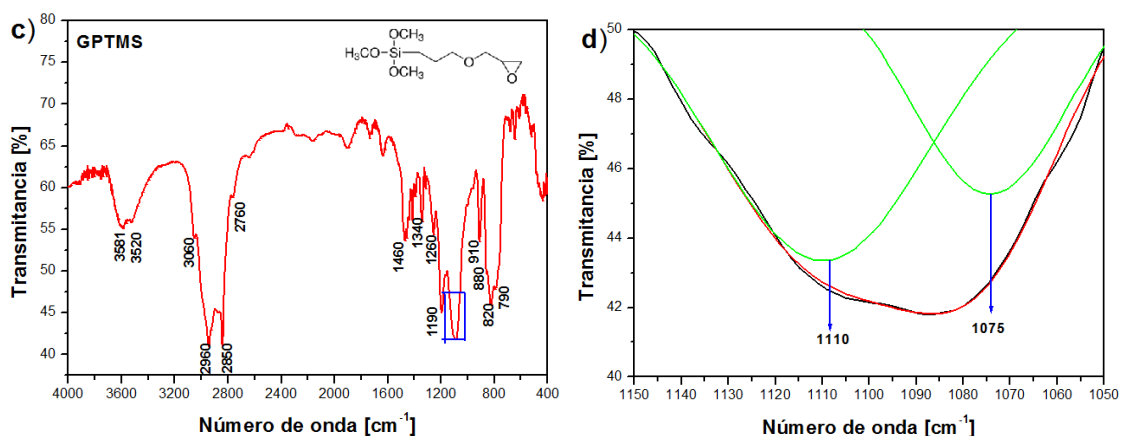
manifiesta como un incremento de la pendiente de la curva, siendo más notorio en las curvas obtenidas para las relaciones de precursor PZ:GPTMS más altas (90:10 y 100:0) [25, 26, 32].

**2.2.2. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).** En la figura 4 se presentan los espectros IR de los precursores empleados en la síntesis de los soles.

En el espectro IR del precursor PZ se observa la banda a  $3325\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la presencia del grupo O-H del PrOH, así como las bandas comprendidas entre  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  que se generan por la vibración producida por la tensión y flexión, respectivamente, del enlace C-H de los grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metilo ( $-\text{CH}_3$ ) (figura 4a) [27, 33, 34]. Sin embargo, la región de interés en el presente análisis y que permite estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación se encuentra comprendida entre  $1200$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ . En este sentido, la figura 4b muestra el análisis por deconvolución en dicha región. Se pueden apreciar 6 bandas todas ellas relacionadas con la tensión del enlace C-O tanto del precursor PZ como del solvente (PrOH) (ver tabla 2).

**Figura 4.** Espectros IR de los precursores: a) PZ; b) deconvolución del espectro de PZ en la región de  $1180$  a  $1040\text{ cm}^{-1}$ ; c) GPTMS y d) deconvolución del espectro de GPTMS en la región de  $1150$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$ .





La mayoría de estas bandas son compartidas por ambos compuestos, por lo que el análisis se suele centrar fundamentalmente en la banda localizada en torno a  $1160\text{cm}^{-1}$  que está relacionada exclusivamente a la presencia del precursor PZ y la tensión del enlace Zr-O-C [35–38]. Existe también otra banda del precursor PZ a  $1075\text{cm}^{-1}$  sin embargo, su análisis es más complejo debido a que presenta una intensidad débil y se encuentra solapada con otras bandas de absorción muy próximas entre sí.

Por otra parte, en la figura 4c se muestra el espectro IR del precursor GPTMS. Además, de las bandas de metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2$ ), es posible identificar las bandas del grupo epoxi característico de este precursor como la banda de los enlaces C-H ubicada en  $3060\text{cm}^{-1}$  y las relacionadas con la vibración “breathing” en  $1260$  y  $910\text{cm}^{-1}$  y otra en  $880\text{cm}^{-1}$  debidas a la vibración de los enlaces C-O-C y C-O del anillo epoxídico, respectivamente [39, 40].

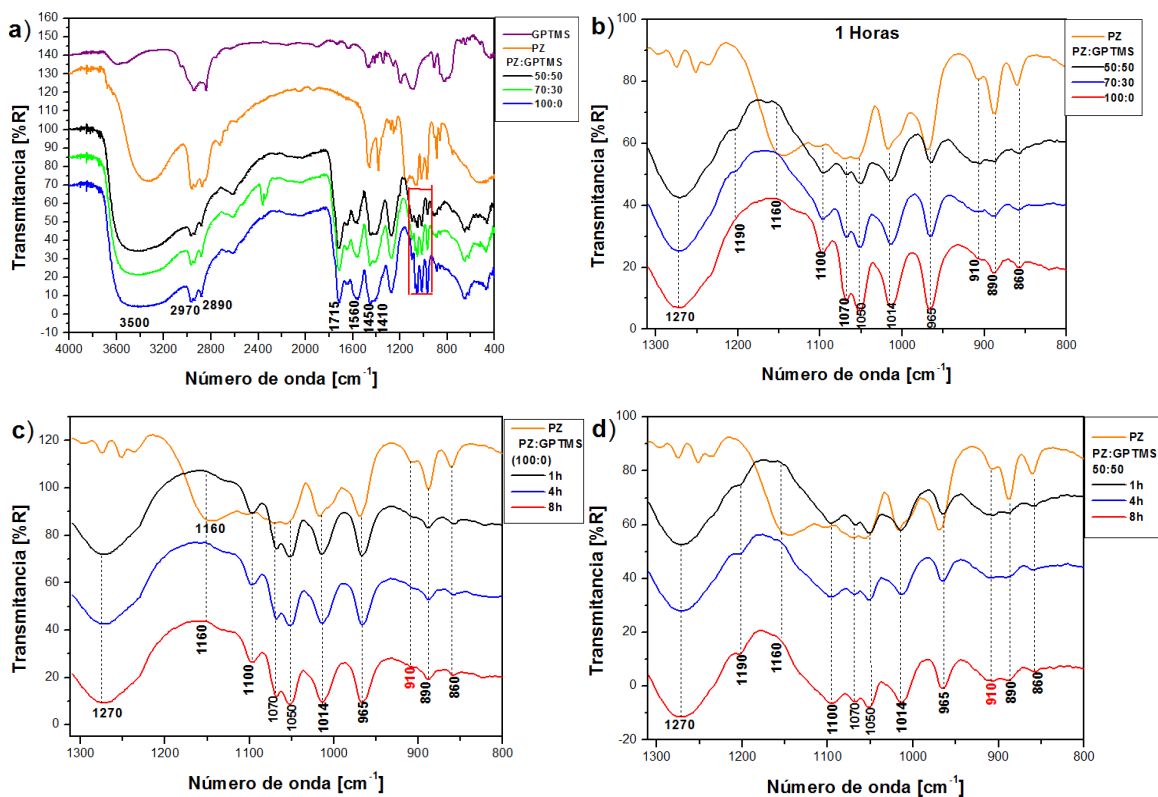
**Tabla 2.** Asignación de bandas de absorción IR y su intensidad para los precursores PZ en PrOH y GPTMS.

PZ/PrOH			GPTMS		
Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Vibración	Intensidad	Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Vibración	Intensidad
3325	$\nu(-OH)PrOH$	Muy fuerte	3581	$\nu(O-H)$	Fuerte
2960	$\nu(C-H)CH_3$	Fuerte	3520	$\nu(O-H)$	Fuerte
2880	$\nu(C-H)CH_2$	Fuerte	3060	$\nu(C-H)$	Débil
1450	$\nu(C-H)CH_3$	Muy fuerte	2960	$\nu(C-H)CH_3$	Muy fuerte
1370	$\nu(C-H)CH_2$	Muy fuerte	2850	$\nu(C-H)CH_2$	Muy fuerte
1160	$\nu(C-O)PZ$	Fuerte	1460	$\nu(C-H)CH_3$	Fuerte
1135	$\nu(C-O)PZ/PrOH$	Fuerte	1340	$\nu(C-H)CH_2$	Fuerte
1100	$\nu(C-O)PZ/PrOH$	Débil	1260	$\nu(C-O-C)epoxi$	Fuerte
1075	$\nu(C-O)PZ$	Débil	1190	$\nu(Si-C)$	Fuerte
1060	$\nu(C-O)PrOH$	Débil	1110	$\nu(Si-O-C)$	Débil
1050	$\nu(C-O)PrOH$	Débil	1074	$\nu(Si-O-C)$	Débil
1015	$\nu(C-O)PZ/PrOH$	Muy fuerte	910	$\nu(C-O-C)epoxi$	Fuerte
970	$\nu(C-O)PrOH$	Muy fuerte	880	$\nu(C-O)$	Débil
890	$\nu(C-O)PrOH$	Muy fuerte	820	$\nu(Si-C)$	Fuerte
860	$\nu(C-O)PrOH$	Fuerte	790	$\nu(Si-O)$	Débil

También se observa las bandas en 1110 y 1074 cm<sup>-1</sup>, y 790cm<sup>-1</sup> pertenecientes a la tensión de los enlaces Si-O-C y Si-O, respectivamente. Además, se encuentran las bandas 1190 y 820 cm<sup>-1</sup> características del enlace Si-C y el balanceo de los grupos metilo (-CH<sub>2</sub>) de la cadena orgánica [39].

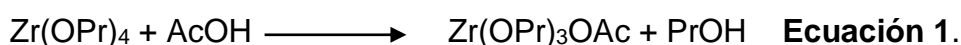
Finalmente, como es típico de los alcoxilanos de películas híbridas, el GPTMS tiene tendencia a la hidrólisis por la humedad ambiental, lo que se refleja en las bandas ubicadas alrededor de 3500cm<sup>-1</sup> relacionadas con la presencia de enlaces O-H.

**Figura 5.** Espectro IR de la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación del sol en función de la variación molar PZ:GPTMS y del tiempo de envejecimiento: a) espectros generales; b)-d) espectros en la región de 1300 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .



Con relación al proceso de hidrólisis y condensación en la figura 5a se muestra el espectro general IR de los soles PZ:GPTMS para diferentes relaciones de precursores PZ:GPTMS. Se observan las bandas características asociadas a la presencia de grupos OH en 3500 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  [33, 41]. Así mismo, también aparecen las bandas relacionadas con la presencia de ácido acético a 1715  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la tensión del enlace C=O, así como las bandas centradas en 1560, 1450 y 1270  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con el efecto quelante del ácido acético, la diferencia entre estas bandas (1560 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ ) da como resultado una baja separación de frecuencia ( $\Delta\nu = 110\text{cm}^{-1}$ ), lo que alude que el grupo  $-\text{COO}$  actúa en modo de coordinación como quelante bidentado confirmando así que el ácido acético modifica el proceso de hidrólisis el precursor PZ [38, 42].

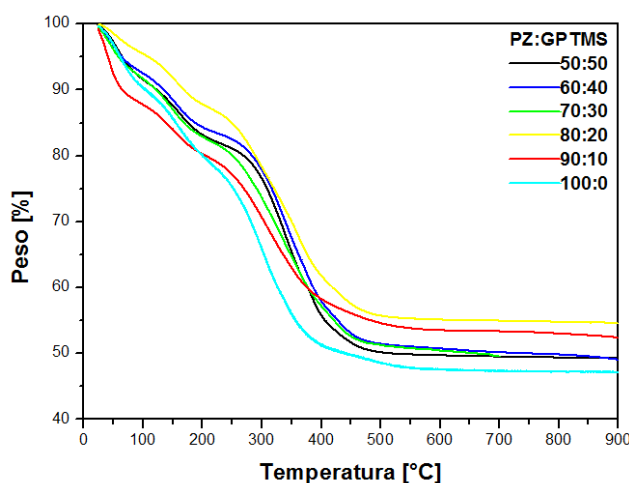
Un detalle de la región 1300-800  $\text{cm}^{-1}$  (figura 5b) muestra como desde tiempos iniciales de una hora de envejecimiento, la banda relacionada con la presencia del precursor PZ ( $1160\text{cm}^{-1}$ ) disminuye drásticamente de intensidad, desapareciendo para los soles con relaciones PZ:GPTMS 70:30 y 50:50, mientras que la banda relacionada con el efecto quelante del AcOH se hace muy evidente (figura 5c). Ambos hechos son indicativos de la disociación del precursor PZ para formar complejos de mayor estabilidad en presencia de ácido acético (ver ecuación (1)).



Las bandas vinculadas a la presencia de GPTMS ( $1190$  y  $910 \text{ cm}^{-1}$ ) aparecen como un ligero hombro en los soles con relación PZ:GPTMS 70:30 y 50:50, esto puede estar relacionado con un proceso de hidrólisis casi completo de este precursor. Otras bandas del GPTMS están muy próximas a las de PZ haciendo que estas se solapen dificultando su análisis.

**2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).** Las gráficas obtenidas del análisis de termogravimetría de los soles secos son mostradas en la Figura 6. Se aprecia una primera pérdida de masa que sucede entre  $25^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$  aproximadamente, relacionada en su mayoría con la evaporación de alcohol ocluido en la red del gel. Posteriormente, de  $100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  se espera otra región asociada a la eliminación de agua fisisorbida y ácido acético. Hasta este punto la pérdida de masa corresponde a un 20%.

**Figura 6.** Análisis TGA de los soles preparados variando la relación molar de los precursores (PZ:GPTMS).



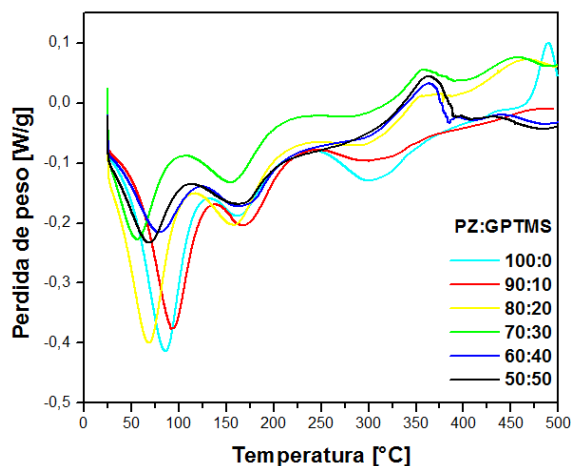
Finalmente, a partir de 300°C y hasta aproximadamente 450°C se observa una pérdida de masa más significativa de hasta un 30% (para un total del 50% aproximadamente) sugiriendo un proceso de degradación térmica de la red híbrida por la descomposición de los grupos orgánicos y la deshidroxilación progresiva del óxido. A partir de 450°C no se observa cambios adicionales indicando que por encima de dicha temperatura no ocurren más transformaciones [43, 44].

**2.2.4. Descomposición térmica (DSC).** La figura 7 muestra el grado de descomposición térmica de las diferentes especies que conforman el sol. El comportamiento térmico de PZ:GPTMS muestra una importante pérdida de peso centrada alrededor de 70-80°C en dos etapas que involucran reacciones exotérmicas en el intervalo de temperatura entre 50°C y 200°C relacionadas a la evaporación de solvente (PrOH) y de agua fisisorbida en la matriz del sol y ácido acético centrada entre (140-160°C) [43–46].

Adicionalmente, se observa la transformación de Zr(OH) en ZrO<sub>2</sub>, usando el método sol-gel este cambio se ha documentado a temperaturas cercanas a los 300°C involucrando posible eliminación de agua estructural y pérdida de grupos

hidroxilo terminales. Finalmente, se aprecian dos picos endotérmicos alrededor de 360°C y 450°C, el primero, cuya intensidad se acentúa con el contenido de GPTMS podría estar vinculado con la pérdida de especies orgánicas. El segundo, está relacionado con la formación de la fase tetragonal.

**Figura 7.** Análisis DSC de los soles preparados variando la proporción molar de los precursores (PZ:GPTMS).

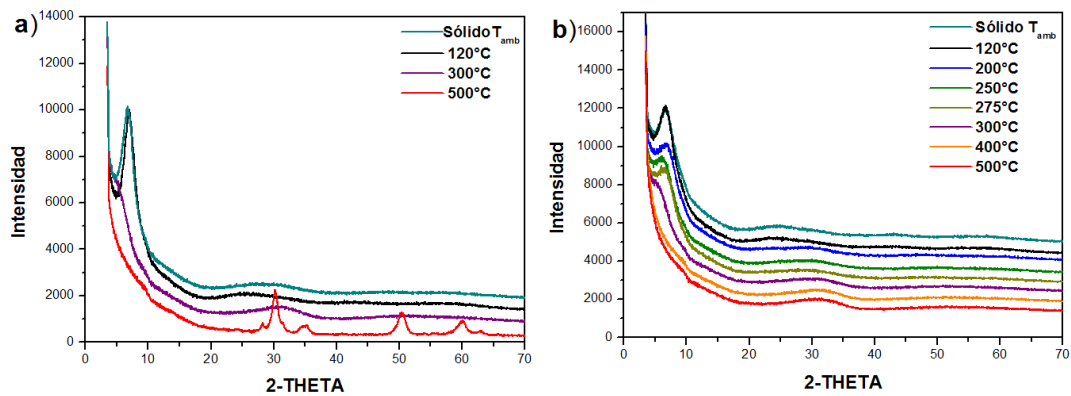


Este último comportamiento estructural se observa exclusivamente para el sol PZ:GPTMS 100:0 (sin GPTMS). El hecho de que no aparezca esta transformación en los soles híbridos posiblemente esté relacionado con la presencia de GPTMS ya que este precursor modifica la red del sistema dando un carácter amorfo a la estructura para un amplio rango de temperatura [44–47].

**2.2.5. Difracción de rayos X (DRX).** Los resultados de difracción de rayos X observados en la figura 8 muestran un cambio estructural de los soles sólidos por efecto de la temperatura. En las figuras 8a y 8b se observa una banda alrededor de 10°(2THETA) la cual va disminuyendo y no se aprecia a partir de 300°C, posiblemente vinculado a la deshidroxilación de las muestras para luego generar el óxido, hecho que concuerda con los resultados obtenidos mediante TGA y DSC. Asimismo, se puede apreciar que ambas muestras son amorfas a temperaturas

inferiores a 300°C, sin embargo, a 500°C el sol inorgánico (figura 8a) presenta las bandas características de la fase tetragonal, el ancho y poca intensidad de estas son típicas de sólidos con tamaño de cristal pequeño. En cambio, en los soles híbridos (figura 8b) esta transformación se modifica con la adición de GPTMS presentando un pico incipiente en 30°(2THETA) resultando un material completamente amorfo [48].

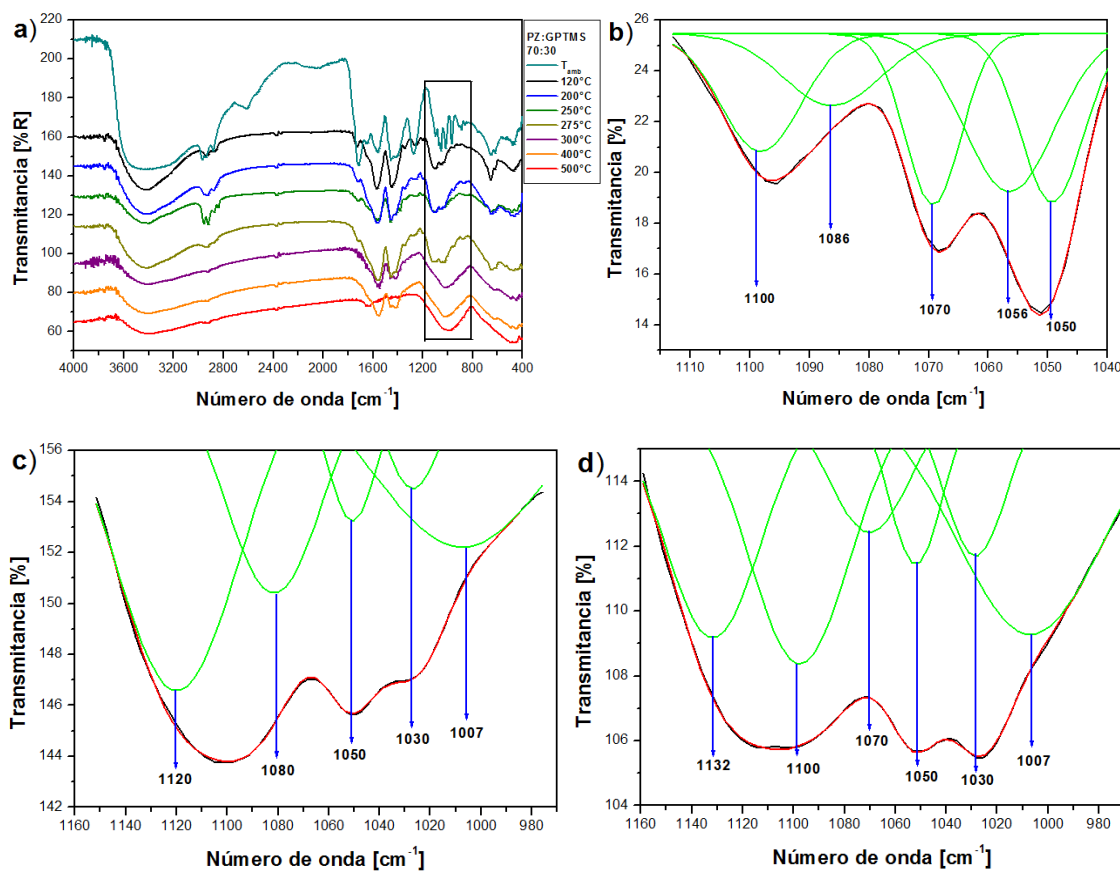
**Figura 8.** Análisis DRX del sistema PZ:GPTMS expuesto a diferentes temperaturas: a) PZ:GPTMS 100:0; b) PZ:GPTMS 70:30.

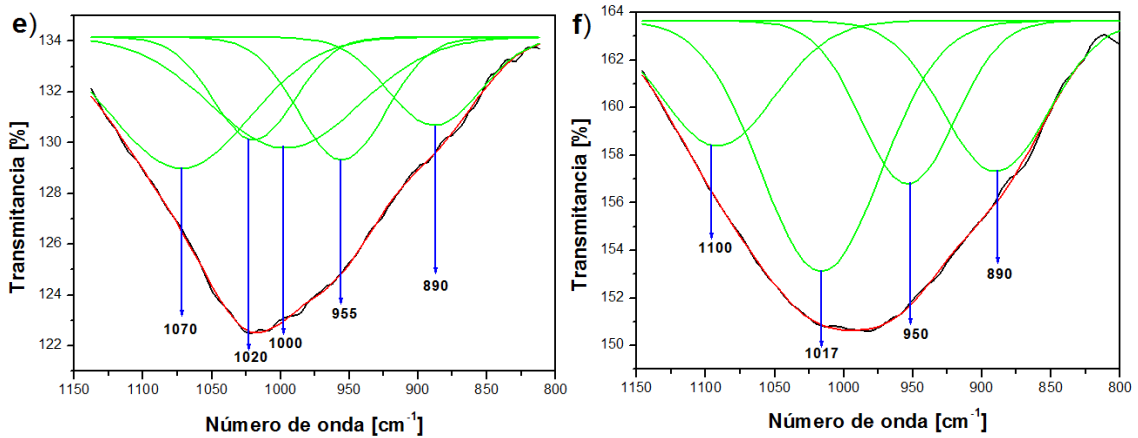


**2.2.6. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).** En la figura 9 se muestran los espectros IR generales y las deconvoluciones en la región de 1160 a 800  $\text{cm}^{-1}$  obtenidos para el sistema PZ:GPTMS 70:30, en función de la temperatura del tratamiento térmico. En los espectros generales (figura 9a) es evidente la transformación de algunas bandas con el aumento de la temperatura. A 120°C ocurre una disminución significativa de las bandas localizadas entre 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces O-H y C-H respectivamente. Ahora, la banda asociada a la presencia de ácido acético (1715 $\text{cm}^{-1}$ ), también disminuye considerablemente. Con respecto a las bandas relacionadas con el modo quelante bidentado (1560-1450 $\text{cm}^{-1}$ ), éstas son muy estables ante el cambio de temperatura; sin embargo, cuando se alcanzan los 500°C las bandas son eliminadas por completo.

En la deconvolución mostrada en la figura 9b, se puede observar que aún existen bandas típicas del precursor PZ. Algunas de éstas se hicieron más intensas comparadas con el espectro del precursor, por ejemplo las bandas ubicadas en 1100, 1070, 1056 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con la presencia de alcohol procedente de la hidrólisis de los precursores. Asimismo, la banda 1086  $\text{cm}^{-1}$  se asigna la formación de enlaces Si-O. Sin embargo, con un incremento de la temperatura.

**Figura 9.** Espectro IR para el sistema PZ:GPTMS 70:30 en función del tratamiento térmico: a) espectros generales; y deconvoluciones del espectro en la región de 1160 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , en general, a diferentes temperaturas: b)  $T_{\text{amb}}$ , c) y d) 120 y 250 $^{\circ}\text{C}$ , e) y f) 300 y 500 $^{\circ}\text{C}$ .





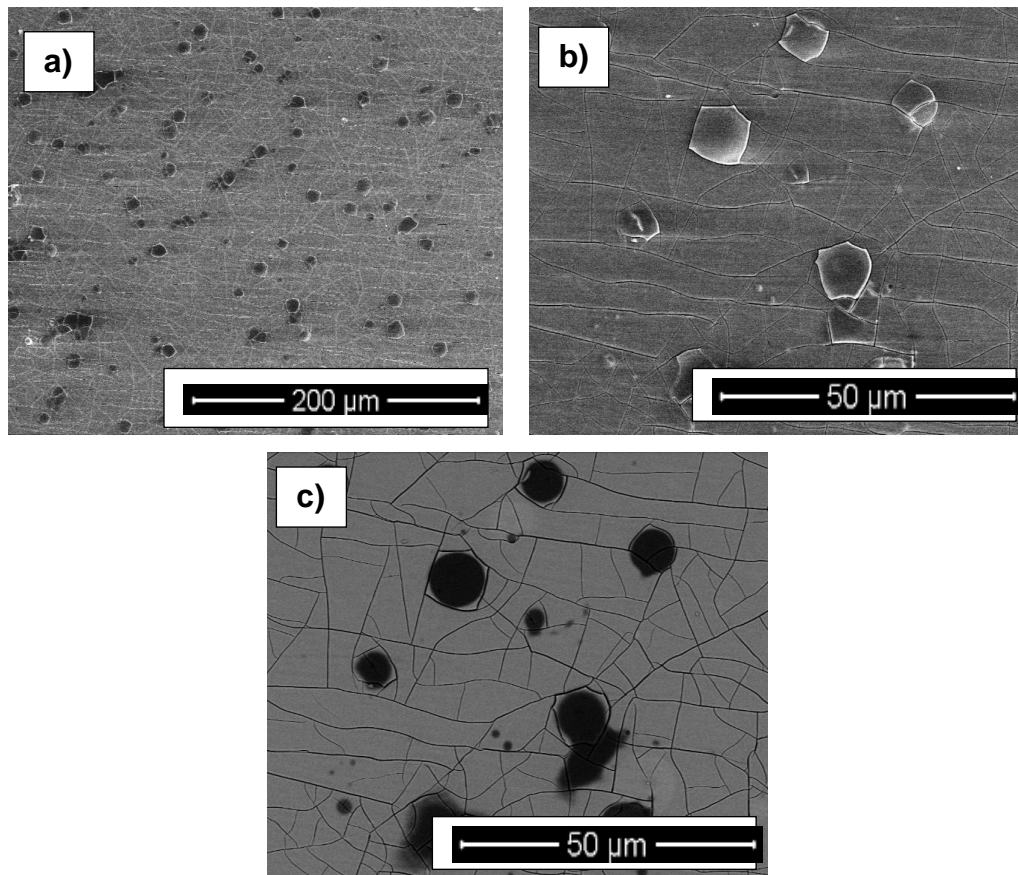
Por encima de 300°C, el espectro se modifica sustancialmente y aparece una nueva banda centrada a 1020  $\text{cm}^{-1}$  posiblemente relacionada con la formación de enlaces Zr-O-Zr o Zr-O-Si, lo cual corroboraría los resultados obtenidos mediante TGA, DSC y DRX .

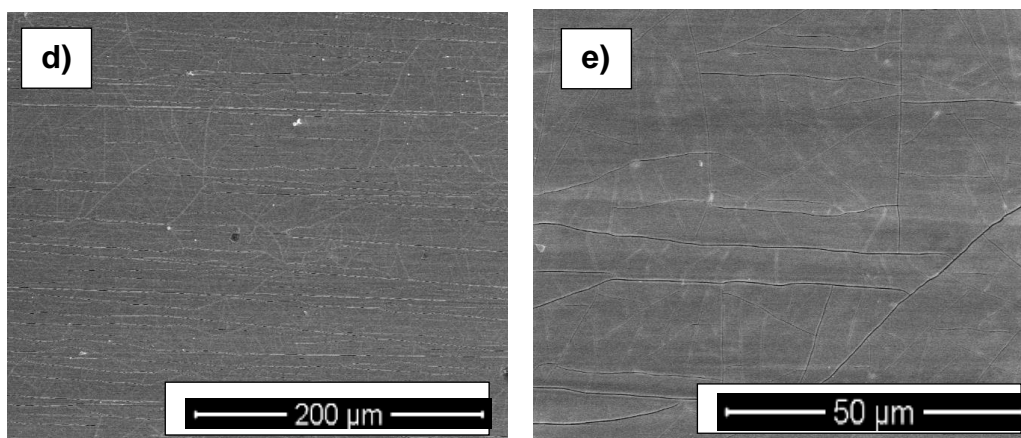
### 2.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

En la Figura 10 se presentan las micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos con relaciones molares PZ:GPTMS 70:30 y con un pretratamiento de las muestras en 4%vol. de HF a diferentes tiempos de inmersión en la solución ácida, de los cuales se analizaron los periodos de 4 y 8 horas (a 1 y 2 horas se obtuvieron resultados similares a los de 4 horas). En general, se observa que los recubrimientos obtenidos presentan agrietamiento, lo que podría deberse al mayor contenido en circonio en los recubrimientos para esta proporción y las diferentes velocidades de hidrólisis de los precursores. En relación con el tiempo de inmersión en HF, las muestras con pretratamiento de 4 horas, además del agrietamiento, presentaron zonas localizadas de color oscuro (figura 10a), que observadas a mayor detalle (figura 10b) señalan que corresponden a zonas donde el recubrimiento se encuentra levantado. El análisis mediante BSE (figura 10c)

permite asociar el desprendimiento del recubrimiento con la corrosión sufrida por el material base, lo que pone de manifiesto que la capa de  $\text{MgF}_2$  formada a este tiempo de inmersión no es lo suficientemente protectora, quedando partes descubiertas que reaccionan con el sol-gel generando la corrosión del sustrato. Un mayor tiempo de tratamiento, permitió obtener recubrimientos más homogéneos y libres de corrosión (figura 10 d) y e)). En este sentido, se considera que 8 horas de inmersión en HF es el tiempo necesario para lograr un recubrimiento con mejores características morfológicas y protectoras.

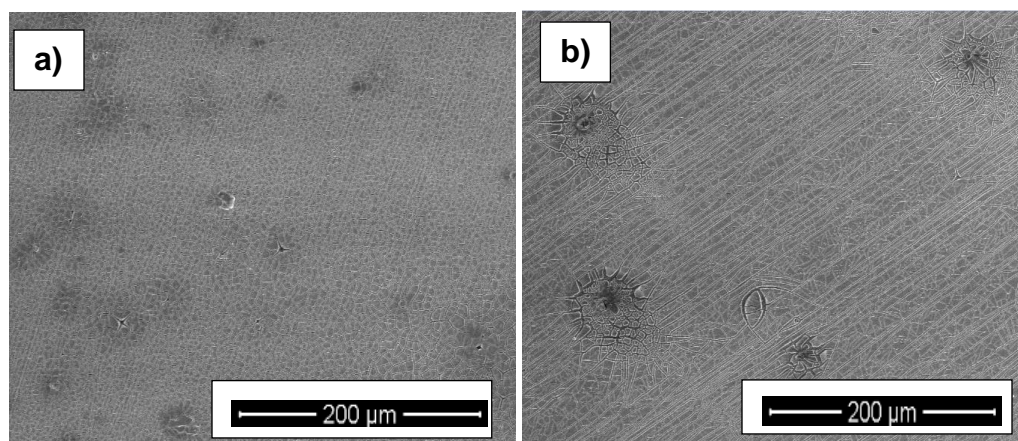
**Figura 10.** Micrografía electrónica de los recubrimiento PZ:GPTMS 70:30 con pretratamiento en 4%v/v de HF a diferentes tiempos de inmersión: a)-b) 4 horas, c) micrografía BSE 4 horas, d) 8 horas y e) detalle 8 horas.

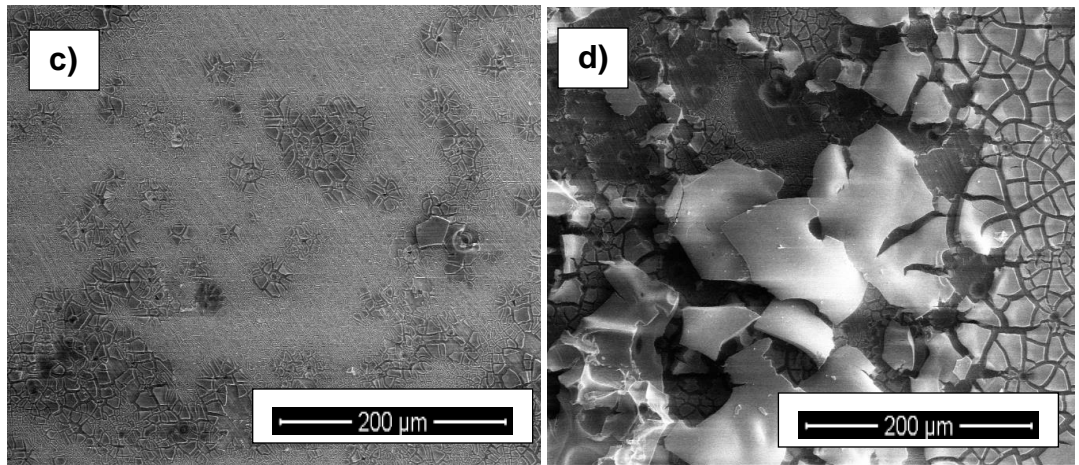




Por otro lado, en la Figura 11 se presenta la evolución de la degradación térmica de los recubrimientos para una relación molar PZ:GPTMS 70:30, donde es posible observar que a medida que se incrementa la temperatura comienzan a aparecer nódulos de degradación del recubrimiento, posiblemente en regiones con mayor segregación del precursor orgánico causada por las diferentes velocidades de hidrólisis del precursor de Zr con relación al de silicio (figuras (a) y (b)). Así mismo, se aprecia que el deterioro se acentúa a partir de 275°C evidenciándose notables cambios en la morfología del recubrimiento (Figura 11(c)), de tal forma que para 300°C se observa exposición parcial del material base (Figura 11(d)).

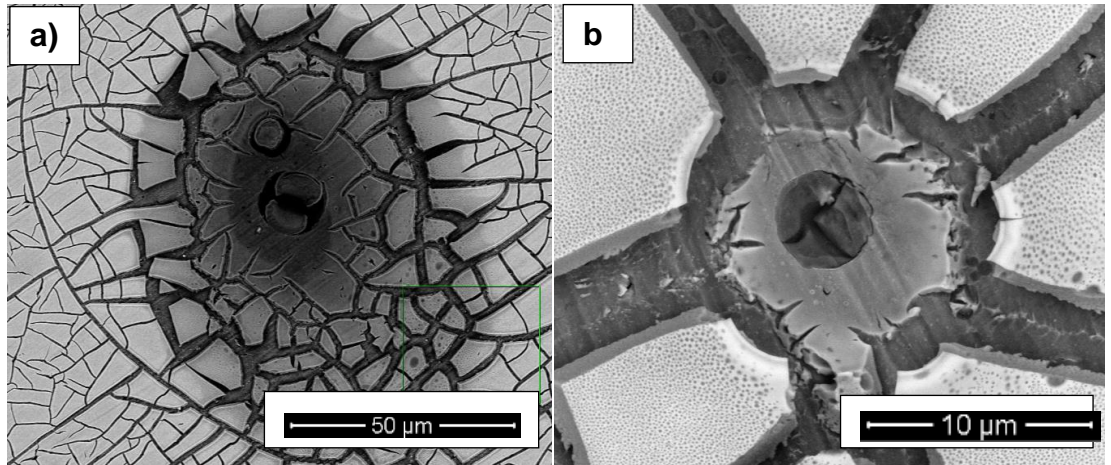
**Figura 11.** Micrografías electrónicas de la evolución de la degradación térmica del recubrimiento PZ:GPTMS 70:30. a) 120°C; b) 250°C; c) 275°C y d) 300°C.

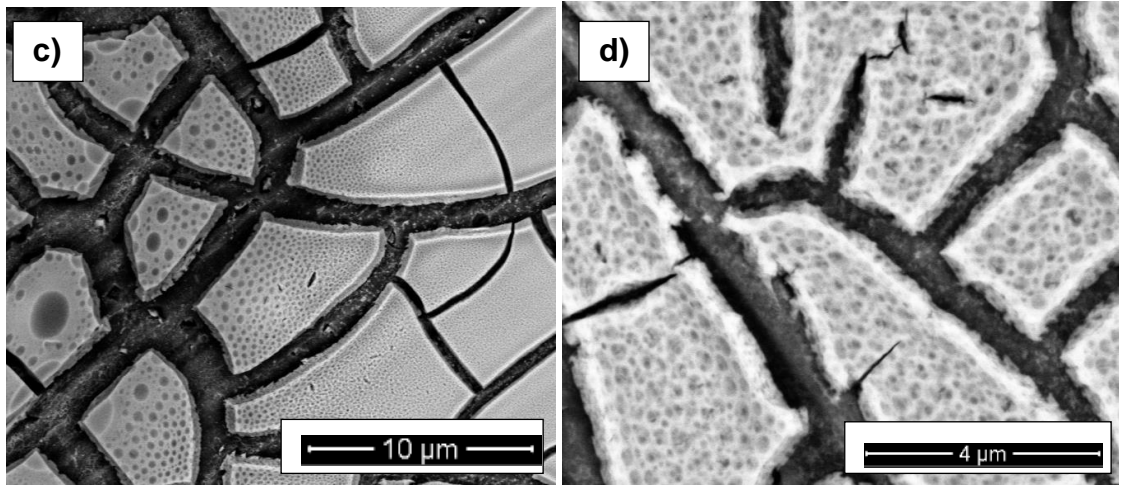




En la Figura 12 se muestra varios detalles del deterioro del recubrimiento con la temperatura donde se puede observar que ésta comienza principalmente en regiones que presentan pequeños agujeros esféricos centrales. Estos podrían estar asociados a la disolución de las fases ricas en Zr presentes en la aleación WE43 durante el pretratamiento en HF, solubles en presencia de dicho ácido. (figuras 12(a) y (b)) [29].

**Figura 12.** Micrografía electrónica de la disolución de la matriz de Mg para los recubrimientos PZ:GPTMS 70:30: a-c) 250°C y d) 300°C.

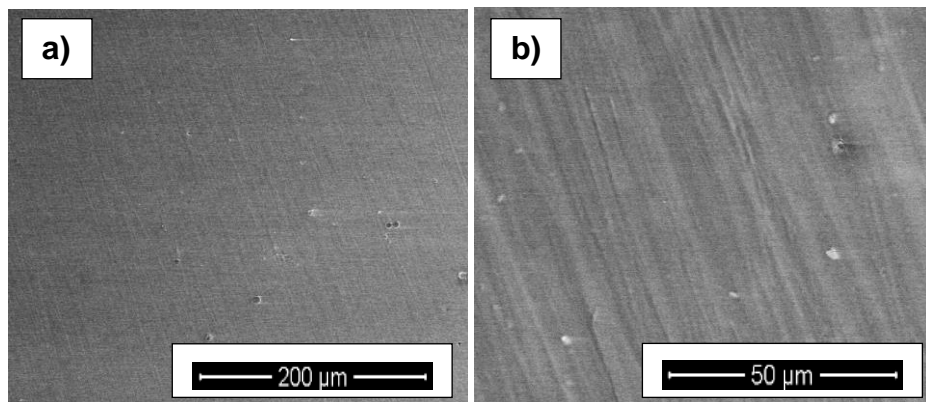


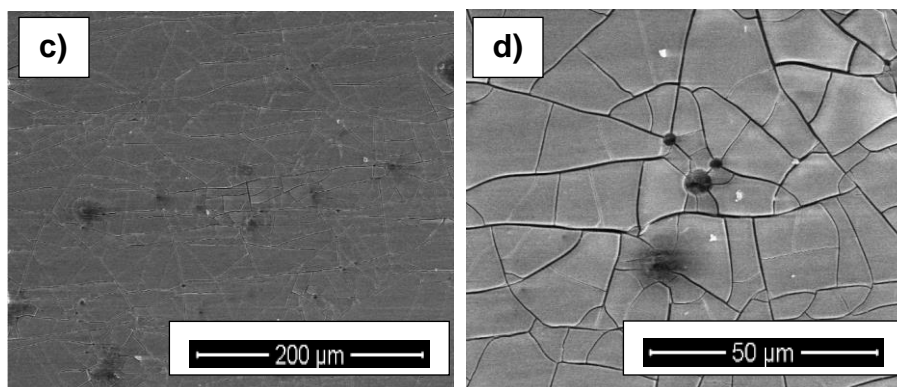


Por otro lado, también se puede apreciar el efecto de la temperatura en la contracción térmica de la red híbrida resultante de la degradación del componente orgánico, y que origina la formación de una estructura porosa y que deja expuesto al material desnudo (figuras 12 (c) y (d)).

Finalmente, con el objetivo de estudiar la influencia de las diferentes relaciones molares PZ:GPTMS empleadas para la síntesis de los recubrimientos, se caracterizarán recubrimientos con proporciones molares PZ:GPTMS 50:50 y 90:10 (Figura 13).

**Figura 13.** Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos para diferentes relaciones molares PZ.:GPTMS expuestos a temperatura de curado de 60°C por 24 horas: a) y b) 50:50; c) y d) 90:10.





De los resultados obtenidos se destaca la homogeneidad y la ausencia de agrietamiento del recubrimiento 50:50 debido a una mayor flexibilidad que proporciona el precursor GPTMS. Por otro lado, el recubrimiento 90:10 presenta agrietamiento causado por la mayor proporción de precursor; así mismo también se observa como la remoción de partículas de Zr deja espacios esféricos vacíos que son posibles regiones de generación de tensión dentro del recubrimiento.

### 3. CONCLUSIONES

Se sintetizaron óxidos mixtos  $ZrO_2-SiO_2$  con diferente relación molar, la adición de  $SiO_2$  modifica el comportamiento estructural y mejora la estabilidad térmica del  $ZrO_2$  obteniéndose geles amorfos.

Los soles obtenidos mediante catálisis ácida son muy estables en los que la viscosidad y estabilidad depende de la relación PZ/ $H_2O$  y PZ/AcOH.

La concentración de circonia en el recubrimiento es muy importante, a mayor contenido de precursor PZ se presentó agrietamiento y zonas de segregación del precursor GPTMS probablemente debido a la diferente velocidad de hidrólisis de ambos precursores. La variación del contenido en GPTMS incrementa las características morfológicas y la homogeneidad del recubrimiento PZ/GPTMS siendo la mejor relación encontrada 50:50, cuyos recubrimientos son virtualmente libres de agrietamiento.

El tiempo de inmersión necesario de las muestras de aleación en la solución ácida de HF 4% vol fue de 8 horas, ya que a tiempos inferiores (1, 2 y 4 horas) no se alcanza a formar la capa protectora de  $MgF_2$  sobre la aleación, y a 24 horas la aleación presenta una coloración grisácea oscura debido posiblemente a la formación de una capa de óxido.

La degradación de los recubrimientos se origina por defectos en la superficie en parte atribuida a la disolución de fases ricas en Zr durante el pretratamiento en HF, y se ve acentuada por encima de  $275^\circ C$  donde es significativa la contracción térmica de la red debida a la degradación del componente orgánico.

#### 4. RECOMENDACIONES

Para la obtención de recubrimientos más homogéneos se recomienda mayores tiempos de agitación con el fin de lograr mejor interacción química entre los precursores y producir materiales con propiedades mejoradas como menor tendencia al agrietamiento y mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Para aplicaciones a elevadas temperaturas se propone el uso de sales de Ce u óxidos como  $Y_2O_3$  o  $CuO$  y así mejorar la estabilidad térmica del circonio.

Para lograr aumentar el pH de los soles se sugiere disminuir la concentración de ácido acético y de esta manera minimizar el efecto de corrosión sobre las aleaciones de Mg.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kulekci, M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 39 (9-10), 851–865.
- [2] Arrabal, R., Matykina, E., Viejo, F., Skeldon, P., & Thompson, G. E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings. *Corrosion Science*, 2008, 50(6), 1744–1752.
- [3] Casajús Grassi, P. *Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyección térmica y láser*. Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [4] López, M. D., Múnez, C. J., Carboneras, M., Rodrigo, P., Escalera, M. D., & Otero, E. Influence of temperature on oxidation behaviour of ZE41 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1-2), 131–136.
- [5] Medved, J., Mrvar, P., & Voncina, M. Oxidation Resistance of AM60, AM50, AE42 and AZ91 Magnesium Alloys. *Magnesium Alloys—Corrosion and Surface Treatments*, 2011, (pp. 15 – 28).
- [6] Zheng, S., & Li, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 54(2), 174–187.
- [7] Wang, D., & Bierwagen, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4), 327–338.

- [8] Guglielmi, M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 8(1-3), 443–449.
- [9] Tang, M., Liu, H., Li, W., & Zhu, L. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium. *Materials Letters*, 2011, 65(3), 413–415.
- [10] Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H. R., & Talayian, F. Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol–gel process. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(21-22), 5109–5115.
- [11] Ehrhart, G., Capoen, B., Robbe, O., Boy, P., Turrell, S., & Bouazaoui, M. Structural and optical properties of n-propoxide sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2006, 496(2), 227–233.
- [12] Paterson, M. J., & Ben-Nissan, B. Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 86, 1996, 153–158.
- [13] Soo, M. T., Prastomo, N., Matsuda, A., Kawamura, G., Muto, H., Noor, A. F. M., ... Cheong, K. Y. Elaboration and characterization of sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films treated with hot water. *Applied Surface Science*, 2012, 258(13), 5250–5258.
- [14] Zaharescu, M., Predoana, L., Barau, A., Raps, D., Gammel, F., Rosero-Navarro, N. C., ... Aparicio, M. SiO<sub>2</sub> based hybrid inorganic–organic films doped with TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys. *Corrosion Science*, 2009, 51(9), 1998–2005.

- [15] Rosero Navarro, N. C., & Navarro, C. R. *Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras*. Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- [16] Davis, S. R., Brough, A. R., & Atkinson, A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 315(1-2), 197–205.
- [17] Fontinha, I. R., Salta, M. M., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. S. EIS Study of Amine Cured Epoxy-silica-zirconia Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of the Aluminium Alloy EN AW 6063. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2013, 31(6), 307–319.
- [18] Li, Q., Zhong, X., Hu, J., & Kang, W. Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 63(2), 222–227.
- [19] López, A. C., Gallardo Serra, J., & Durán, A. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de  $ZrO_2$   $SiO_2$  obtenidos por sol gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 2011, 40(6), 429–434.
- [20] Bautista-H, J. H., Camargo, J., Ortiz, C., Vera, E., Rodríguez-Páez, J. E. *Estudio del desempeño anticorrosivo de recubrimientos tipo  $SiO_2$   $TiO_2$   $ZrO_2$  obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y sinterizados por vía plasma y convencional*. Tunja, Colombia.
- [21] Bautista-H, J. H., Camargo, J., Ortiz, C., Vera, E., Rodríguez-Páez, J. E. *Estudio del desempeño anticorrosivo de recubrimientos tipo  $SiO_2$   $TiO_2$   $ZrO_2$  obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y sinterizados por vía plasma y convencional*. Tunja, Colombia

- [22] Huang, W., Yang, J., Meng, X., Cheng, Y., Wang, C., Zou, B., ... Cao, X. (2011). Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared via sol-gel process. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3), 1360–1368.
- [23] Voevodin, N. N., Grebasch, N. T., Soto, W. S., Kasten, L. S., Grant, J. T., Arnold, F. E., & Donley, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41(4), 287–293.
- [24] Cruz, R. S. Da. *Óxidos mistos e microporosos preparados pelo método sol-gel como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida*. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [25] Rojas Cervantes, M. L. *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método SOL-GEL* (Primera ed.). Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2012.
- [26] Rubio Alonso, F. *Estudio químico-físico de la preparación por el métodos sol-gel de materiales del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*. Universidad Complutense de Madrid, 1994.
- [27] Wolf, C., & Rüssel, C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(14), 3749–3755.
- [28] Turhan, M. C., Lynch, R., Killian, M. S., & Virtanen, S. Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn). *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1), 250–257.

- [29] Coy, A. E., Viejo, F., Skeldon, P., & Thompson, G. E. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*, 2010, 52(12), 3896–3906.
- [30] Rzychoń, T., Michalska, J., & Kiełbus, A. Corrosion resistance of Mg-RE-Zr alloys. *Manufacturing Engineering*, 2007, 21(1), 51–54.
- [31] Zhong, X., Li, Q., Hu, J., Yang, X., Luo, F., & Dai, Y. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(1), 52–56.
- [32] Fu, C. J., Zhan, Z. W., Yu, M., Li, S. M., Liu, J. H., & Dong, L. Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium (IV) n-propoxide. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9, 2603–2619.
- [33] Limpo, J., Rubio, J., & Oteo, J. L. (1993). Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *BOL SOC. ESP. CERAM. VIDR*, 32, 31–35.
- [34] Scott, A. F., Gray-Munro, J. E., & Shepherd, J. L. Influence of coating bath chemistry on the deposition of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane films deposited on magnesium alloy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2), 474–483.
- [35] Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal of materials science letters*, 1998, 7(21), 1839–1842.

- [36] Elvira, M. R., Mazo, M. A., Tamayo, A., Rubio, F., & Rubio, J.L. Study and Characterization of Organically Modified Silica-Zirconia Anti-Graffiti Coatings Obtained by Sol-Gel. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2013, 7, 120–131.
- [37] Fernández, A., Rubio, J., & Oteo, J. L. Análisis por FT-IR de los primeros momentos de la hidrólisis del TPOZ. *BOL SOC. ESP. CERAM. VIDR*, 1993, 32(6), 363–368.
- [38] Ochi, M., Nii, D., Suzuki, Y., & Harada, M. Thermal and optical properties of epoxy/zirconia hybrid materials synthesized via in situ polymerization. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(10), 2655–2661.
- [39] Guangqi, L. U., Jianzhong, S. U. N., Qiyun, Z., Lu, G., Sun, J., & Zhou, Q. Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, 15(6), 899–905.
- [40] Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., & Mencer, H. J. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic–inorganic hybrid materials. *Thermochimica Acta*, 2004, 414(2), 219–225.
- [41] Chandra, N., Singh, D. K., Sharma, M., Upadhyay, R. K., Amritphale, S. S., & Sanghi, S. K. Synthesis and characterization of nano-sized zirconia powder synthesized by single emulsion-assisted direct precipitation. *Journal of colloid and interface science*, 2010, 342(2), 327–32.
- [42] Varma, P. C. R., Colreavy, J., Cassidy, J., Oubaha, M., Duffy, B., & McDonagh, C. Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol–gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66(4), 406–411.

- [43] Araújo Ferreira e Santos, M., Lôbo, I. P., & Serpa da Cruz, R. Synthesis and characterization of novel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Materials Research*, 2014, 17(3), 700–707.
- [44] Tiwari, S. K., Adhikary, J., Singh, T. B., & Singh, R. Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L. *Thin Solid Films*, 2009, 517(16), 4502–4508.
- [45] Lopez, T., Asomoza, M., & Gomez, R. A thermal study of the SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel system. *Science*, 1993, 223, 233–240.
- [46] Enríquez, J. M. H., Serrano, L. A. G., Alamilla, R. G., & Lajas, L. A. C. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO<sub>2</sub> con fase monoclinica. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 2009, 22(2), 1–9.
- [47] Casado Coterillo, C. *Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales*. Universidad de Cantabria, 2005.
- [48] Aguilar, D. H., Torres-Gonzalez, L. C., Torres-Martinez, L. M., Lopez, T., & Quintana, P. A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol–Gel System: ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 158(2), 349–357.

## BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, D. H., Torres-Gonzalez, L. C., Torres-Martinez, L. M., Lopez, T., & Quintana, P. A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol–Gel System: ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* , 2001, vol. 158, no. 2, pp. 349-357.

Araújo Ferreira E Santos, M., LÔBO, I.P. y Serpa Da Cruz, R. Synthesis and characterization of novel ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides. *Materials Research*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 700-707.

Arrabal, R., Matykina, E., Viejo, F., Skeldon, P., & Thompson, G. E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings. *Corrosion Science* , 2008, vol. 50, no. 6, pp. 1744-1752.

Bautista-Ruiz, J. H., Camargo, J., Ortiz, C., Vera, E., & Rodríguez-Páez, J. E. Estudio del desempeño anticorrosivo de recubrimientos tipo SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y sinterizados por vía plasma y convencional.

Bautista-Ruiz, J. H., Camargo, J., Ortiz, C., Vera, E., & Rodríguez-Páez, J. E. Estudio del desempeño anticorrosivo de recubrimientos tipo SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub> obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y sinterizados por vía plasma y convencional.

Casado Coterillo, C. *Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales*, 2005.

Casajús Grassi, P. *Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyección térmica y láser, 2010.*

Chandra, N., Singh, D. K., Sharma, M., Upadhyay, R. K., Amritphale, S. S., & Sanghi, S. K. Synthesis and characterization of nano-sized zirconia powder synthesized by single emulsion-assisted direct precipitation. *Journal of colloid and interface science*, 2010, vol. 342, no. 2, pp. 327-32.

Coy, A. E., Viejo, F., Skeldon, P., & Thompson, G. E. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 12, pp. 3896-3906.

CRUZ, R.S. Da. *Óxidos mistos e microporosos preparados pelo método sol-gel como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida, 2001.*

Davis, S. R., Brough, A. R., & Atkinson, A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 315, no. 1-2, pp. 197-205.

Ehrhart, G., Capoen, B., Robbe, O., Boy, P., Turrell, S., & Bouazaoui, M. Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 496, no. 2, pp. 227-233.

Elvira, M. R., Mazo, M. A., Tamayo, A., Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. Study and Characterization of Organically Modified Silica-Zirconia Anti-Graffiti Coatings Obtained by Sol-Gel. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2013, vol. 7, pp. 120-131.

Enríquez, J.M.H., Serrano, L.A.G., Alamilla, R.G. y Lajas, L.A.C. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO<sub>2</sub> con fase monoclinica. *Sociedad*

*Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 2009, vol. 22, no. 2, pp. 1-9.

FERNÁNDEZ, A., RUBIO, J. y OTEO, J. Análisis por FT-IR de los primeros momentos de la hidrólisis del TPOZ. *BOL SOC. ESP. CERAM. VIDR*, 1993, vol. 32, no. 6, pp. 363-368.

Fontinha, I. R., Salta, M. M., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. EIS Study of Amine Cured Epoxy-silica-zirconia Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of the Aluminium Alloy EN AW 6063. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2013, vol. 31, no. 6, pp. 307-319.

Fu, C. J., Zhan, Z. W., Yu, M., Li, S. M., Liu, J. H., & Dong, L. Influence of Zr/Si Molar Ratio on Structure, Morphology and Corrosion Resistance of Organosilane Coatings Doped with Zirconium (IV) n-propoxide. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, pp. 2603-2619.

Guangqi, L. U., Jianzhong, S. U. N., & Qiyun, Z. H. O. U. Synthesis and characterization of waterborne epoxy curing agent modified by silane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 15, no. 6, pp. 899-905.

Guglielmi, M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, vol. 8, no. 1-3, pp. 443-449.

Huang, W., Yang, J., Meng, X., Cheng, Y., Wang, C., Zou, B., ... & Cao, X. Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared via sol-gel process. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 168, no. 3, pp. 1360-1368.

Kulekci, M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2007, vol. 39, no. 9-10, pp. 851-865.

Li, Q., Zhong, X., Hu, J., & Kang, W. Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 2008, vol. 63, no. 2, pp. 222-227.

Limpo, J., Rubio, J., & Oteo Mazo, J. L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *BOL SOC. ESP. CERAM. VIDR*, 1993, vol. 32, pp. 31-35.

Lópes, A.C., Gallardo Serra, J. y Durán, A. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de  $ZrO_2$   $SiO_2$  obtenidos por sol gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram*, 2001, vol. 40, no. 6, pp. 429-434.

López, M. D., Múnez, C. J., Carboneras, M., Rodrigo, P., Escalera, M. D., & Otero, E. Influence of temperature on oxidation behaviour of ZE41 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 491, no. 1-2, pp. 131-136.

Lopez, T., Asomoza, M. y Gomez, R. A thermal study of the  $SiO_2$ - $ZrO_2$  sol-gel system. *Science*, 1993, vol. 223, pp. 233-240.

Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M., & Mencer, H. J. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials. *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 414, no. 2, pp. 219-225.

Medved, J., Mrvar, P., & Vončina, M. Oxidation Resistance of AM60, AM50, AE42 and AZ91 Magnesium Alloys. *Magnesium Alloys—Corrosion and Surface Treatments*, 2011, pp. 15 - 28.

Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H. R., & Talayian, F. Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol–gel process. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, no. 21-22, pp. 5109-5115.

Ochi, M., Nii, D., Suzuki, Y., & Harada, M. Thermal and optical properties of epoxy/zirconia hybrid materials synthesized via in situ polymerization. *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, no. 10, pp. 2655-2661.

Paterson, M. J., & Ben-Nissan, B. 1996. Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 86-87, no. 1, pp. 153-158.

Rojas Cervantes, M.L. *Diseño y síntesis de materiales «a medida» mediante el método SOL-GEL*. 2012, Primera ed.

Rosero Navarro, N.C. y Navarro, C.R. *Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras*, 2011.

Rubio Alonso, F. *Estudio químico-físico de la preparación por el métodos sol-gel de materiales del sistema SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, 1994.

Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of zirconium propoxide. A study by infrared spectroscopy. *Journal of materials science letters*, 1998, vol. 17, no. 21, pp. 1839-1842.

Rzychoń, T., Michalska, J., & Kielbus, A. Corrosion resistance of Mg-RE-Zr alloys. *Manufacturing Engineering*, 2007, vol. 21, no. 1, pp. 51-54.

Scott, A. F., Gray-Munro, J. E., & Shepherd, J. L. Influence of coating bath chemistry on the deposition of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane films deposited on magnesium alloy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 343, no. 2, pp. 474-483.

Soo, M. T., Prastomo, N., Matsuda, A., Kawamura, G., Muto, H., Noor, A. F. M., ... & Cheong, K. Y. Elaboration and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films treated with hot water. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 13, pp. 5250-5258.

Tang, M., Liu, H., Li, W., & Zhu, L. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, no. 3, pp. 413-415.

Tiwari, S. K., Adhikary, J., Singh, T. B., & Singh, R. Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no. 16, pp. 4502-4508.

TURHAN, M.C., LYNCH, R., KILLIAN, M.S. y VIRTANEN, S. 2009. Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn). *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 250-257.

Varma, P. R., Colreavy, J., Cassidy, J., Oubaha, M., Duffy, B., & McDonagh, C. Effect of organic chelates on the performance of hybrid sol-gel coated AA 2024-T3 aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 66, no. 4, pp. 406-411.

Voevodin, N. N., Grebasch, N. T., Soto, W. S., Kasten, L. S., Grant, J. T., Arnold, F. E., & Donley, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, 2001, vol. 41, no. 4, pp. 287-293.

Wang, D., & Bierwagen, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64, no. 4, pp. 327-338.

Wolf, C., & Rüssel, C. Sol-gel formation of zirconia: preparation, structure and rheology of sols. *Journal of Materials Science*, 1992, vol. 27, no. 14, pp. 3749-3755.

Zaharescu, M., Predoana, L., Barau, A., Raps, D., Gammel, F., Rosero-Navarro, N. C., ... & Aparicio, M. SiO<sub>2</sub> based hybrid inorganic-organic films doped with TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1998-2005.

Zheng, S. y Li, J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, vol. 54, no. 2, pp. 174-187.

Zhong, X., Li, Q., Hu, J., Yang, X., Luo, F. y DAI, Y. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 69, no. 1, pp. 52-56.