

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE
MAGNESIO**

**CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS
NAYLA JULIETH PARADA GAMBOA**

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

2011

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE
MAGNESIO**

**CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS
NAYLA JULIETH PARADA GAMBOA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Codirector

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Escuela de Ingeniería Química

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

2011

Dedicado a:

A Dios, que fue y seguirá siendo mi guía para afrontar sabiamente cada una de las situaciones que se presentan en mi vida.

A mi Madre, CRISTINA BARRIOS que con su esfuerzo, trabajo y dedicación, me permitió alcanzar esta meta. Sin duda alguna, la persona más importante en mi vida. La motivación para luchar por ser cada día mejor y seguir adelante sin importar los obstáculos.

A mi padre, que recuerdo todos los días de mi vida y que siempre llevo en mi corazón.

A mis hermanos y familia, por sus consejos, apoyo y compañía. Todos parte fundamental de mi vida.

A mis amigos, por las preocupaciones y alegrías compartidas. Por el gran cariño brindado.

Finalmente a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a que este sueño hoy sea realidad. Nunca olvidaré el apoyo brindado.

Carlos Andrés Hernández Barríos.

Dedicado a:

A mis padres Lucy y Jorge,

Por su amor, sacrificio y lucha durante estos años.

A mis hermanas

*Por su apoyo durante este tiempo, por sus consejos y la motivación
en cada momento de mi vida.*

A mis amigas y amigos,

*Gracias por la confianza, su amistad y todos los instantes de
alegrías y tristezas que hemos compartido.*

Nayla Parada Gamboa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

La *Doctora Ana E. Coy Echeverría* y el *Doctor Fernando Viejo Abrante* por su apoyo y confianza depositada para la realización de este trabajo.

Al grupo de investigación en desarrollo y tecnología de nuevos materiales (*GIMAT*).

Al *Grupo de Investigación en Corrosión*, por su colaboración en las pruebas electroquímicas.

Al *Ing. Guillermo Acero* de la Escuela de Ingeniería Química, por su colaboración en las diferentes pruebas realizadas.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1 GENERALIDADES	20
1.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO..	20
1.3 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	20
1.4 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	22
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
2.1 MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO	26
2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	26
2.3 PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS-APS.....	26
2.3.1 Preparación de los soles.....	26
2.3.2 Preparación de los soles dopados con cerio.....	27
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	27
2.4.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)	27
2.4.2 Caracterización reológica.....	27
2.5 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL MEDIANTE LA TÉCNICA DIP-COATING.....	28

2.6 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS	28
2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	29
2.8 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	29
2.8.1 Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	29
2.8.2 Ensayo de inmersión	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO.....	31
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	31
3.2.1 Espectroscopía infrarroja (IR)	31
3.2.2 Caracterización reológica.....	35
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL.....	35
3.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	38
3.4.1 Ensayo de polarización cíclica potenciodinámica	38
3.4.2 Ensayo de inmersión	43
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.....	25
Figura 2. Curva representativa obtenida del ensayo polarización anódica potenciodinámica.	30
Figura 3. (a) Macrografía óptica y (b) difractograma de rayos x de la aleación AZ91D.....	31
Figura 4. Espectros IR de los precursores: (a) TEOS, (b) GPTMS y (c) APS.....	32
Figura 5. Espectros IR de: (a) Sol antes de agregar APS y (b) Sol con APS para diferentes tiempos de envejecimiento.....	33
Figura 6. Reacciones de hidrólisis, condensación y entrecruzamiento en el proceso de gelificación.....	35
Figura 7. Evolución de la viscosidad del sol para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APS:GPTMS.....	36
Figura 8. Macrografías y micrografías electrónicas de los recubrimientos para diferentes relaciones molares de APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento.....	37
Figura 9. Curvas de polarización del material base y recubierto con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento después de inmersión en solución 0,1 M de NaCl por 30 min.	39

Figura 10. Curvas de polarización para los recubrimientos con las condiciones óptimas, dopadas con diferentes porcentajes de cerio después de inmersión en solución 0,1 M de NaCl por a) 30 min y b) 24 h41

Figura 11. Macrografías del material base y recubrimientos con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento, después de 7 días de inmersión en una solución 0,1 M de NaCl.....43

Figura 12. Macrografías de los recubrimientos con las condiciones óptimas de APS:GPTMS y tiempo de envejecimiento, con y sin cerio después de 7 días de inmersión en solución 0,1 M de NaCl44

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química en porcentaje en peso de la aleación AZ91D.....	25
Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la figura 9	40
Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la figura 10	42

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo 1. Perfiles de concentración de los elementos presentes en el recubrimiento dopado con una proporción molar de 2,5% de cerio.....	53.
Anexo 2. Comparación entre las macrografías y micrografías ópticas de los recubrimientos con relación molar APS : GPTMS de 0,25:1, para tiempos de envejecimiento desde 20 hasta 40 min.....	55.

RESUMEN

TÍTULO: Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio.¹

AUTORES: HERNÁNDEZ BARRIOS, Carlos Andrés; PARADA GAMBOA, Nayla Julieth.²

PALABRAS CLAVES: Aleaciones de magnesio, recubrimientos híbridos sol-gel, inhibidores de corrosión, dip-coating.

CONTENIDO

Las aleaciones de magnesio son los materiales estructurales más ligeros que existen en la actualidad, sin embargo su uso está limitado debido a la baja resistencia a la corrosión que presentan. Por esta razón, se han centrado esfuerzos para encontrar un método de protección efectivo contra la corrosión que permita extender su aplicación. Recientemente se han reconocido los recubrimientos híbridos sol-gel obtenidos a partir mezclas de precursores orgánicos e inorgánicos, como un excelente método de protección contra la corrosión en aleaciones y metales. Las películas sol-gel permiten la incorporación de inhibidores de corrosión, que suministran un efecto de doble protección o autocurado, mejorando su resistencia a la corrosión. La síntesis de dichos recubrimientos se realiza principalmente mediante la técnica dip-coating, la cual consiste en un proceso de inmersión-extracción en el que la muestra es sumergida a una velocidad controlada en el sol. El objetivo del trabajo fue la caracterización de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas, utilizando para ello una de las aleaciones de magnesio más comerciales la AZ91D. Con el fin de lograr este propósito se estudiaron los recubrimientos mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, así como también con espectroscopía infrarroja, en tanto que la evaluación de la resistencia a la corrosión se realizó mediante pruebas electroquímicas y de inmersión. Los resultados experimentales permitieron determinar que los recubrimientos obtenidos fueron homogéneos, uniformes y con excelente resistencia a la corrosión.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Dra. Ana E. Coy Echeverría. Codirector Dr. Fernando Viejo Abrante.

ABSTRACT

TITLE: Development of sol-gel coatings with corrosion inhibitors for magnesium alloys protection³

AUTHORS: HERNÁNDEZ BARRIOS, Carlos Andrés; PARADA GAMBOA, Nayla Julieth.⁴

KEY WORDS: Magnesium alloys, hybrid sol-gel coating, corrosion inhibitors, dip-coating.

DESCRIPTION

Nowadays, the magnesium alloys are the lightest structural materials that exist; however their low corrosion resistance limits their potential applications. For this reason, great part of the efforts has been focused on finding methods adequate for effective protections against corrosion that allow extend their application. Recently, hybrids sol-gel coatings, by mixing organics and inorganics precursors, have been recognized as a good alternative for protection against corrosion for alloys and metals. Further, the hybrid sol-gel films allow incorporation of corrosion inhibitors that provide a double protection effect with improved corrosion resistance. The aim of the work was to characterize hybrid sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors attending to their physicochemical and anticorrosion properties, using one of the magnesium alloys more commercial, i.e. the AZ91D alloy. For this purpose optical and scanning electronic microcopy, as well as, infrared spectroscopy, were used, while the evaluation of the corrosion resistance was performed by electrochemical and immersion techniques. The experimental results confirmed that, for some specific conditions the coatings were homogeneous, uniform and with excellent corrosion protection.

³ Research work.

⁴ Physical-chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Directora Dra. Ana E. Coy Echeverría. Co-director Dr. Fernando Viejo Abrante.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio son los materiales estructurales más ligeros existentes en la actualidad. Su baja densidad ($1,7 \text{ g/cm}^3$) equivalente a sólo $1/4$ de la densidad del hierro y $2/3$ la del aluminio, junto con sus aceptables propiedades mecánicas hacen que las aleaciones de magnesio tengan una excelente resistencia específica [1,2,3]. Debido a sus propiedades y a su facilidad para ser trabajado, el magnesio y sus aleaciones se consideran entre los materiales ingenieriles con más futuro en la fabricación de numerosos componentes ligeros tales como partes de automóviles, partes de computadores, componentes aeroespaciales, teléfonos celulares, entre otros.

Especial énfasis se ha mostrado en la industria del transporte. Debido a las rigurosas leyes ambientales que buscan disminuir las emisiones y consumo de combustibles, las grandes empresas fabricantes de automóviles y aviones se han centrado en producir diseños cada vez más ligeros, fijando su atención en el magnesio y sus aleaciones, ya que permiten reducir el peso de las estructuras sin sacrificar la resistencia mecánica del componente fabricado [3].

Sin embargo, el magnesio presenta una elevada reactividad superficial, debido a su bajo potencial estándar de electrodo que lo convierte en uno de los metales más activos que existe. Esto influye de manera directa en sus propiedades electroquímicas, de tal forma que la resistencia a la corrosión de sus aleaciones se muestra seriamente afectada. Este hecho es más notorio aún en presencia de contenidos de elementos aleantes o impurezas, sobre todo en medios agresivos con contenidos en ión cloruro, tales como los ambientes marinos. En este tipo de ambientes, el magnesio o sus aleaciones sufren problemas serios de corrosión localizada, corrosión bajo tensión y fatiga, problemas que constituyen su más grande desventaja y restringen en gran medida su aplicación a nivel industrial [4].

La corrosión de las aleaciones magnesio puede ser controlada y minimizada de innumerables formas. Entre ellas está la producción de aleaciones de alta pureza, mediante el control, por debajo de sus contenidos límites, de impurezas tales como hierro, níquel, cobalto, y cobre principalmente, elementos nocivos por su elevada actividad catódica. Por otro lado, existe una gran cantidad de técnicas físicas y/o químicas para proteger de la corrosión al magnesio y sus aleaciones. Recientemente, se ha mostrado interés en la tecnología sol-gel, método ampliamente usado para la producción de películas de naturaleza vítrea o cerámica, que ofrecen una barrera físico-química que protege al metal del medio corrosivo. Especial atención ha recibido la síntesis de recubrimientos sol-gel híbridos orgánico-inorgánico. Entre algunas de las ventajas más importantes de este tipo de recubrimientos están su baja temperatura de procesamiento, la capacidad de producir recubrimientos en piezas con formas complejas, y procedimientos simples de aplicación fácilmente adaptables a escala industrial [5]. Más recientemente, se ha comprobado que la gran flexibilidad de este tipo de recubrimientos permite la inclusión de inhibidores de corrosión dentro de la estructura polimérica, que confiere al recubrimiento propiedades autocurativas en caso de que exista un daño bajo condiciones de operación.

Este trabajo tiene como principal objetivo la caracterización de recubrimientos sol-gel híbridos dopados con inhibidores de corrosión, atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas, utilizando para ello una de las aleaciones de magnesio más comerciales, la aleación AZ91D (9%Al – 1%Zn). Esta aleación presenta una excelente combinación de propiedades mecánicas y colabilidad que la convierten en una buena elección para la fabricación de gran número de componentes.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES

Las aleaciones de magnesio–aluminio son las más comerciales y por ende las más usadas para diferentes aplicaciones. Este grupo está conformado por aleaciones con contenidos entre un 2 a un 10% en peso de aluminio, que es agregado para aumentar las propiedades mecánicas [2,6]. Debido a su baja densidad y gran ligereza, este tipo de aleaciones se usa ampliamente en la industria automotriz, para la fabricación de partes tales como llantas, marcos de asientos, cajas de cambios, volantes, colectores de admisión, cigüeñales, entre otros. Aplicaciones importantes de este tipo de aleaciones se registran también en la industria aeroespacial donde se usan en hélices, alas, colas y motores. En la industria militar las aleaciones de magnesio-aluminio son usadas la fabricación de antenas de radar, misiles, entre otros [7,8].

1.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

El potencial estándar de electrodo del magnesio a una temperatura de 25 °C es de -2,37 V, lo que lo convierte en uno de los metales más activos y al mismo tiempo dificulta su uso en diversas aplicaciones. La reducción de la resistencia a la corrosión es asociada a la presencia de elementos diferentes al magnesio, sean impurezas o aleantes, por encima de su límite de tolerancia. Esto se debe a la formación de sitios catódicos activos asociados a la presencia de fases intermetálicas ricas en elementos con baja solubilidad en la matriz del magnesio [4, 9,10,11]. El efecto corrosivo de estas fases depende fundamentalmente de su naturaleza o poder catódico. Las impurezas más comunes en las aleaciones de magnesio en orden de impacto sobre el fenómeno de la corrosión son Fe, Co, Ni y Cu [4,12]. Todas ellas presentan una influencia enormemente perjudicial sobre la

velocidad de corrosión en agua de mar a menos de 0,2% en peso dentro de la aleación.

Para contrarrestar el efecto de estos aleantes, el magnesio suele ser aleado con manganeso y zinc, que suministran resistencia a la corrosión al disminuir el efecto de impurezas potencialmente perjudiciales (principalmente Fe) cuando han excedido el límite de tolerancia. Por otro lado, el aluminio en aleaciones AZXX, permite la formación de fase β ($Mg_{17}Al_{12}$) que puede tener funciones de barrera o de cátodo galvánico dependiendo de su fracción volumétrica en la matriz [4].

El medio también influye en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio. El magnesio presenta una excelente resistencia a la corrosión en medios álcalis cuando el pH es superior a 10,5 como consecuencia de la formación de una capa estable en la superficie de $Mg(OH)_2$. Por el contrario, es fuertemente atacado por corrosión en medios ácidos minerales, excepto en el ácido fluorhídrico donde forma capas que lo protegen de una potencial corrosión. En cuanto a pH neutros, la aleación se ve seriamente afectada bajo ambientes marinos, donde la presencia de iones cloruro rompen las capas protectoras que pueden existir en la superficie, promoviendo la corrosión localizada por picadura [4].

1.3 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

La protección de las aleaciones de magnesio es un proceso complicado debido a la excesiva actividad de este elemento. Es por ello que en la actualidad no existen técnicas eficientes que permitan la protección adecuada de estas aleaciones. Una de las formas más estudiadas de protección es diseñar aleaciones con un control estricto de las impurezas o con microestructuras menos propensas al proceso de corrosión [2,6]. Por otro lado, recientemente se han venido desarrollando métodos de modificación superficial principalmente por láser e implantación iónica con

objeto de buscar un aumento de la resistencia a la corrosión mediante la formación de películas metálicas de elevada homogeneidad química [1,2,13].

Sin embargo, la alternativa más comúnmente empleada consiste en el diseño de recubrimientos o películas protectoras. Los recubrimientos son una de las formas más efectivas de prevenir la corrosión en las aleaciones metálicas al suministrar una barrera entre el metal y el ambiente. Los principales recubrimientos que se están desarrollando para las aleaciones de magnesio comprenden los tratamientos de: anodizado [14], electroplateado [15] y conversión química [16,17]. Sin embargo, en la actualidad está creciendo de forma notoria el interés por la síntesis de recubrimientos vía sol-gel debido a las excelentes ventajas que representa su uso.

1.4 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

Los recubrimientos sol-gel ofrecen grandes ventajas frente a otros métodos convencionales, entre las que están: gran adhesión, baja preparación de la superficie, bajas temperaturas de tratamiento, uso de equipos relativamente sencillos y económicos (convencionalmente por dip-coating), aplicación en piezas con formas complejas y el uso de materiales con baja toxicidad [1, 5,18].

El sol-gel es un proceso que permite crear una malla polimérica sobre la superficie de la aleación que suministra resistencia a la corrosión y al desgaste. Esta malla se forma por reacciones sucesivas de condensación y polimerización de precursores moleculares en un medio líquido. El proceso se lleva a cabo en cuatro etapas: 1) hidrólisis, 2) condensación y polimerización de monómeros para formar cadenas y partículas, 3) crecimiento de las cadenas y las partículas, 4) aglomeración de las estructuras poliméricas seguida de la formación de mallas que se extienden por todo el medio líquido originando la formación del gel.

Existen tres tipos de recubrimientos sol-gel: inorgánicos, orgánicos e híbridos. El método inorgánico sol-gel, implica el desarrollo de las mallas a través de la formación de una suspensión coloidal o sol (generalmente óxidos), y su potencial gelificación [6]. Este tipo de recubrimientos no suministra una adecuada protección al sustrato, debido a la fragilidad y elevada tendencia al agrietamiento que impide obtener recubrimientos libres de grietas para espesores mayores a 1 μm [19].

Generalmente, el método más utilizado hasta el momento ha sido el orgánico, debido a que permite obtener películas más flexibles, con menos tendencia al agrietamiento. Este proceso inicia con una solución de un precursor metal alcóxido de la forma $\text{M}(\text{OR})_n$ en un solvente orgánico de bajo peso molecular. M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, entre otros, aunque normalmente suelen ser base silano ($\text{Si}(\text{OR})_n$) por su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis; y R es un grupo alquilo de la forma $(\text{C}_x\text{H}_{2x-1})$ [1,5].

Actualmente, se está investigando la posibilidad de implementar una combinación de las dos técnicas (orgánico-inorgánico) para la producción de recubrimientos híbridos, ya ampliamente utilizados en aleaciones de aluminio. Este método busca hacer uso de la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y de la baja tendencia al agrietamiento de los orgánicos, para la obtención de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión. Para la elaboración de recubrimientos híbridos sol-gel, se adicionan moléculas orgánicas en el sol inorgánico. La naturaleza de los grupos funcionales orgánicos afecta las propiedades de curado de los recubrimientos híbridos, dentro de los cuales se han evaluado los precursores con grupos funcionales amino, epoxy, vinil, metacrilato, entre otros [19].

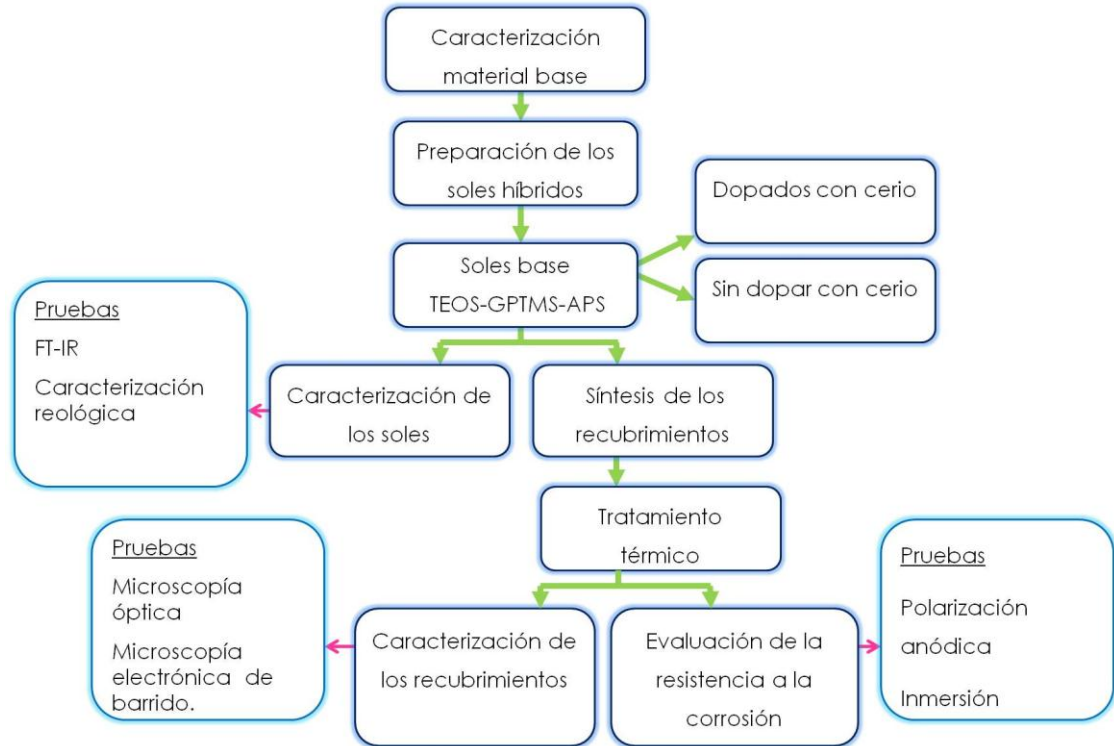
Por otro lado, en los últimos años se han reportado modificaciones en el proceso sol-gel al incorporar inhibidores de corrosión en los recubrimientos [20,21,22]. La incorporación de estos elementos en el proceso sol-gel, ha permitido la elaboración de recubrimientos más resistentes a la corrosión como lo han

evidenciado diferentes estudios realizados en aleaciones de aluminio. Esto se debe a que los inhibidores de corrosión, forman depósitos insolubles sobre las inclusiones o fases metálicas catódicas, desacelerando el proceso de corrosión. En este sentido, la incorporación de iones cerio en recubrimientos híbridos sol-gel ha revelado un aumento considerable de la protección contra la corrosión, sobretodo con relación a su efecto de autocurado [22,23]. No obstante, son escasas las investigaciones reportadas sobre el proceso sol-gel con inhibidores de corrosión en aleaciones de magnesio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra el diagrama del procedimiento experimental donde se resume la metodología utilizada que se describe a continuación.

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.



Fuente: Autores

2.1 MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

El material base usado para la presente investigación fue la aleación de magnesio AZ91D, suministrada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Manchester, Inglaterra), en forma de láminas de 2 mm de espesor y con una composición química compuesta por aluminio, zinc, manganeso y otros elementos como impurezas, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química en porcentaje en peso de la aleación AZ91D.

Al	Zn	Si	Cu	Mn	Fe	Ni	Be	Otros	Mg
8,8	0,67	0,03	<0,001	0,22	0,002	0,0005	0,0011	<0,01	90,26

Fuente: Acta Materialia

2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

Las muestras se prepararon superficialmente mediante un desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC, con granulometría de 120, 240, 400, 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3 μm y 1 μm . Posteriormente, fueron atacadas ligeramente con una solución de ácido pícrico (10 ml ácido acético, 6 g ácido pícrico, 100 ml etanol), según la norma ASTM E-407 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”, para hacer visible las características estructurales de la aleación [24].

La caracterización microestructural del material se realizó mediante el uso de los siguientes equipos: el microscopio óptico OLYMPUS GX71, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS), el difractómetro de rayos X marca SIEMENS, modelo D500, de la Escuela de Química de la UIS y el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 de la Universidad de Antioquia, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.3 PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS-GPTMS-APS

2.3.1 Preparación de los soles. Los recubrimientos sol-gel fueron preparados a partir del precursor inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) y los precursores orgánicos glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APS). El TEOS y el GPTMS tienen la función de suministrar una estructura polimérica tridimensional base sílice mediante un proceso de hidrólisis y condensación de ambos precursores, mientras el APS cumple el objetivo de aumentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por medio de la reacción entre los grupos epoxi (GPTMS) y amino (APS), acelerando el proceso de gelificación del sol.

Con base en investigaciones anteriores [25,26], los precursores TEOS y GPTMS fueron mezclados en una proporción molar constante 3:1, utilizando etanol como solvente. Posteriormente, se adicionó ácido acético diluido (0,5% vol), como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación. Finalmente, se agregó APS, que por su elevada reactividad, se añadió lentamente.

Por otra parte, también con base en investigaciones anteriores se establecieron como parámetros fijos de estudio, una relación en volumen 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS, y como variables de estudio proporciones molares de 0,25:1, 0,20:1 y 0,15:1 del precursor APS con respecto al precursor GPTMS, y tiempos de envejecimiento de los soles desde 10 hasta 80 minutos. La síntesis de los recubrimientos se llevó a cabo a temperatura ambiente [25].

2.3.2 Preparación de soles dopados con cerio. Con el fin de estudiar el efecto de la incorporación del cerio en los recubrimientos, se seleccionó el sol con las condiciones óptimas de proporción TEOS–GPTMS-APS y tiempo de envejecimiento, y se dopó con proporciones molares de 0,5, 1,5 y 2,5% de acetato de cerio ($\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) con respecto a los precursores. Estas proporciones molares se seleccionaron con base en estudios anteriores [25,26].

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja (IR). El estudio de la estructura química de los precursores y de las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en el sol a diferentes tiempos de envejecimiento, se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADZU 84005 de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

2.4.2 Caracterización reológica. La caracterización reológica de los soles en función de las proporciones molares APS:GPTMS previamente establecidas,

se realizó a temperatura ambiente en el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Dichas pruebas se llevaron a cabo utilizando la aguja ULA 0.0. Las medidas de viscosidad se registraron cada 5 minutos por tiempos máximos de 80 minutos.

2.5 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL MEDIANTE LA TÉCNICA DIP-COATING

Para obtener los recubrimientos por la técnica dip coating, fue necesario la preparación superficial previa de las muestras. Para ello, fueron desbastadas con papel de SiC, hasta una granulometría de 600. Posteriormente, fueron limpiadas con etanol en un baño ultrasónico durante 3 minutos y luego secadas con aire. El equipo usado para realizar la deposición del sol sobre la superficie de la aleación fue el dip-coater facilitado por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS. Las muestras fueron sumergidas verticalmente en el sol envejecido, durante 2 minutos a una velocidad constante de inmersión de 6 cm/min. Una vez cumplido este tiempo, se retiraron a una velocidad de extracción equivalente a la utilizada en el proceso de inmersión. Con base en la literatura [27], se determinó que 2 minutos era tiempo suficiente para garantizar la adhesión del recubrimiento.

2.6 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Después de la obtención del recubrimiento mediante Dip-Coating, las muestras fueron secadas al aire libre durante 30 minutos. Seguidamente, se realizó un tratamiento térmico de curado-sinterizado que consistió en secar las muestras en una estufa a una temperatura de 60 °C durante 4 horas, finalizando con una temperatura de 120 °C durante 2 horas. El tratamiento térmico de las muestras fue necesario para garantizar la evaporación completa del solvente y el agua contenidos en la película. Por otro lado, el aumento de la temperatura fue gradual para evitar la formación de grietas en el recubrimiento.

2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de los recubrimientos se realizó con los mismos equipos utilizados en la caracterización microestructural del material base.

2.8 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar la protección frente al fenómeno de corrosión ofrecida por los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y ensayos de inmersión. Todas las muestras fueron caracterizadas antes y después de los ensayos por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido.

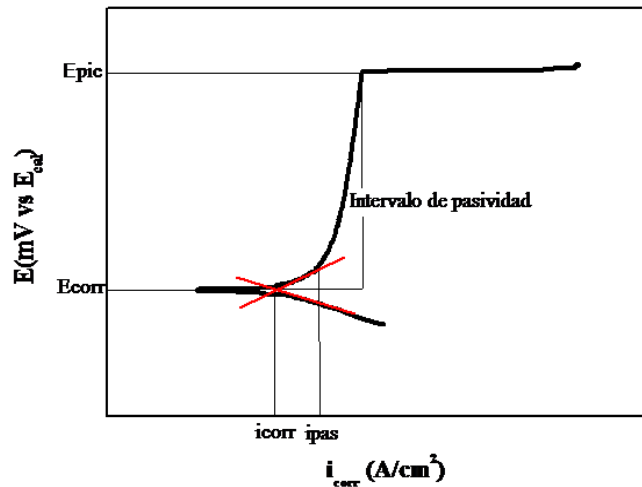
2.8.1 Ensayo de polarización anódica potenciodinámica. Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con el potencióstato ACM Instruments facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. Se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia (calomelanos), un electrodo auxiliar (platino) y un electrodo de trabajo (muestra). Los ensayos se realizaron en una solución 0,1 M de NaCl. Las muestras, con un área geométrica de 1 cm^2 , se sumergieron en la solución salina por 30 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica en el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm^2 , [25].

A través del estudio de las curvas obtenidas por esta técnica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada, los cuales se explican a continuación y se encuentran indicados en la Figura 2.

- *Potencial de corrosión (E_{corr}):* potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.

- *Densidad de corriente de corrosión (i_{corr})*: densidad de corriente establecida en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo, y que es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión. Su valor se determina a partir de las pendientes de Tafel entorno a ± 50 mV con respecto a E_{corr} [28].
- *Potencial de picadura o ruptura (E_{pic})*: potencial de ruptura de la película superficial protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada.
- *Intervalo de pasivación*: establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva (protegido) y se encuentra definido por la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$.
- *Densidad de corriente de pasivación (i_{pas})*: densidad de corriente del material en condiciones pasivas.

Figura 2. Curva representativa obtenida del ensayo polarización anódica potenciodinámica.



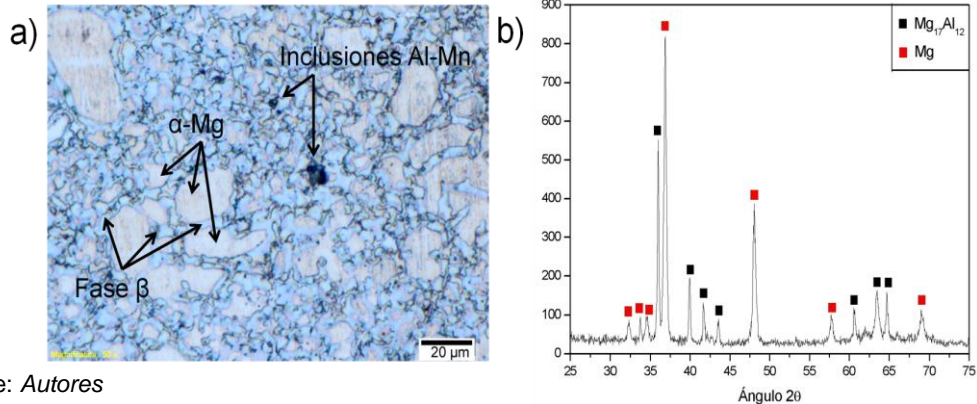
Fuente: CONTRERAS G. Protección contra la corrosión de aleaciones mediante recubrimientos sol-gel

2.8.2 Ensayo de Inmersión. Los ensayos de inmersión se realizaron por un tiempo de 7 días en solución salina. Se llevaron a cabo tanto sobre el material base, como en los materiales recubiertos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

Figura 3. (a) Micrografía óptica y (b) Difractograma de Rayos X de la aleación AZ91D.



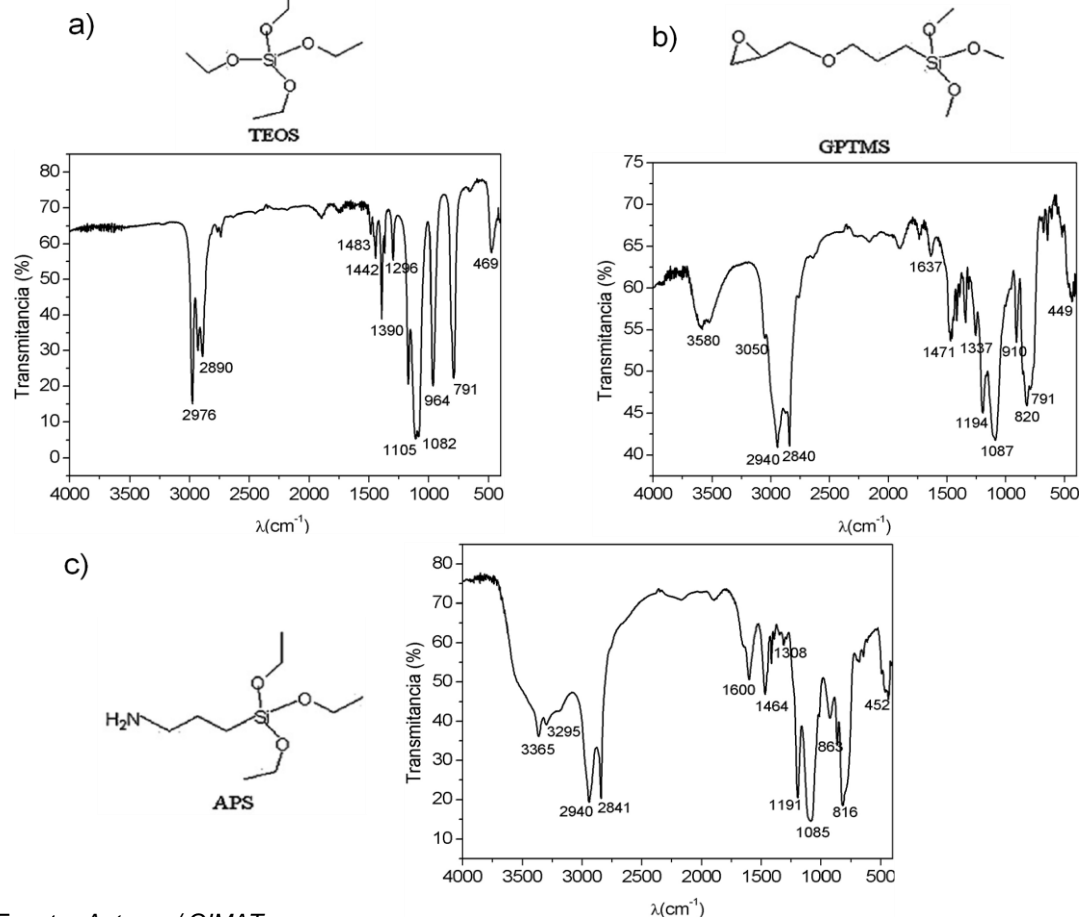
Fuente: Autores

En la Figura 3(a) se muestra la micrografía óptica de la aleación AZ91D, donde se observa que la microestructura es la típica de una aleación de moldeo, constituida por dendritas de α -Mg y por la fase eutéctica Mg₁₇Al₁₂ (fase β). Estas fases son las que están presentes de forma más abundante en la aleación, tal como se evidencia en el difractograma mostrado en la Figura 3(b). Por otro lado, en la micrografía también es posible observar algunas inclusiones, del tipo Al_xMn_y, cuya formación ya ha sido reportada con anterioridad y que se presentan como resultado de la adición de manganeso a la aleación con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión [4]. Estas inclusiones se encuentran en proporciones tan pequeñas, que no se alcanzan a registrar en el difractograma de rayos X de la aleación.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

3.2.1 Espectroscopía infrarroja (IR). Los espectros IR de los precursores utilizados en la síntesis de los recubrimientos, se presentan a continuación en la Figura 4.

Figura 4. Espectros IR de los precursores: (a) TEOS, (b) GPTMS y (c) APS.



Fuente: Autores / GIMAT

La Figura 4(a) muestra el espectro IR del precursor TEOS, donde es posible observar los grupos químicos característicos de este compuesto. Las bandas a 1105, 791, 469 cm^{-1} están relacionadas con los modos de vibración de tensión, flexión y deformación fuera del plano, respectivamente, del enlace Si-O, mientras que la banda a 1082 cm^{-1} se asocia con la vibración causada por la tensión del enlace Si-O-C del grupo alcóxido. Por otro lado, las bandas entre 2800-3000 y 1300-1500 cm^{-1} se originan por la vibración producida por la tensión y flexión, respectivamente, del enlace C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo ($-\text{CH}_3$).

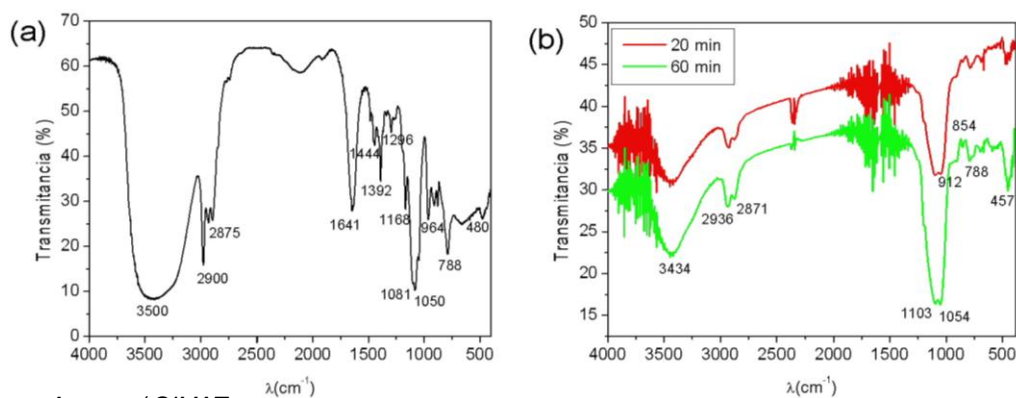
A diferencia del precursor TEOS, en el espectro IR del precursor GPTMS que se muestra en la Figura 4(b), es posible identificar el grupo epoxi característico de este compuesto, cuyas bandas aparecen a 1637 y 910 cm^{-1} debido a la vibración

de los enlaces C-O y C-O-C del anillo epoxídico, respectivamente. Otro enlace característico es el Si-C asociado a la presencia del grupo funcional orgánico cuya banda se ubica a 1194 cm^{-1} en el espectro IR.

Por último, en la Figura 4(c) se muestra el espectro IR del precursor APS, cuyas bandas más representativas se ubican a $3365\text{-}3295$ y 1600 cm^{-1} , asociadas a la tensión y flexión del enlace N-H, y a 1310 cm^{-1} debida a la tensión del enlace C-N, todas ellas relacionados con el grupo amino característico de este compuesto. Al igual que en el caso del GPTMS, se vuelve a observar la banda alrededor de 1190 cm^{-1} atribuida a la presencia del grupo funcional orgánico.

En la Figura 5 se presentan los espectros IR de los soles antes y después de agregar el APS para diferentes tiempos de envejecimiento.

Figura 5. Espectros IR de: (a) Sol antes de agregar APS y (b) Sol con APS para diferentes tiempos de envejecimiento.



Fuente: Autores / GIMAT

El espectro IR del sol en medio ácido antes de agregar el precursor APS, Figura 5(a), muestra la aparición de una nueva banda a 1050 cm^{-1} asociada a la vibración producida por la tensión de los enlaces Si-O-Si. Esto es indicio de que las reacciones de hidrólisis y condensación han empezado a llevarse a cabo. Sin embargo, la presencia de la banda a 1081 cm^{-1} originada por la tensión de los enlaces Si-O-C, señala que el proceso de hidrólisis sólo ha ocurrido de forma parcial. Finalmente, en este espectro se observa una banda ancha en 3500 cm^{-1}

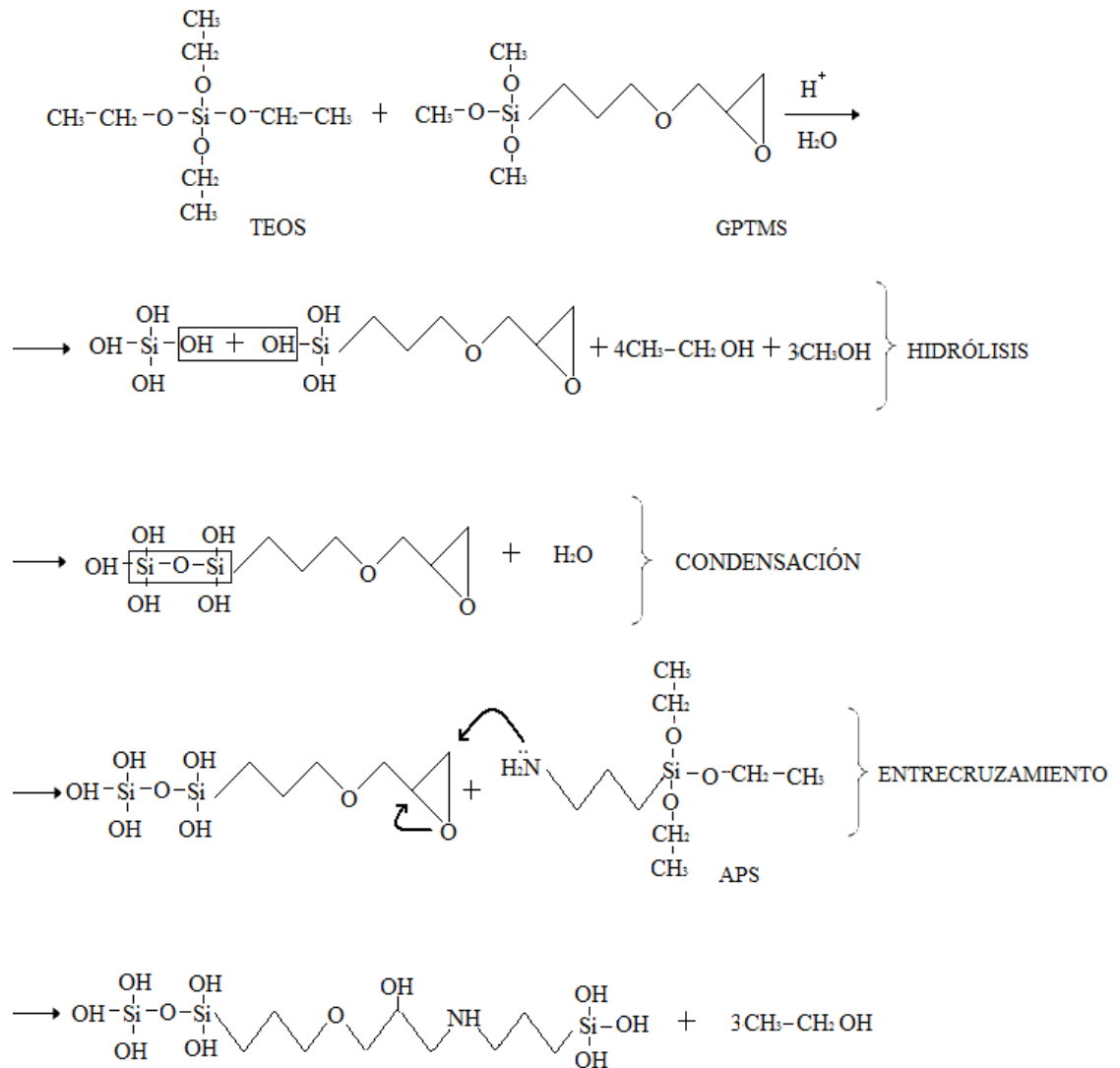
que advierte la existencia de grupos OH provenientes del agua y etanol existente en el medio de hidrólisis, así como también del agua formada durante el proceso de condensación.

Por otra lado, a partir de la Figura 5(b) que presenta el espectro IR del sol después de añadir el precursor APS y para diferentes tiempos de envejecimiento, se observa un aumento en la intensidad de la banda ubicada alrededor de 1050 cm^{-1} relacionada con la presencia de los enlaces Si-O-Si asociados al proceso de hidrólisis y condensación. Así mismo, cabe destacar la ausencia de la banda a 1080 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace Si-O-C. Con base en lo anterior, se puede concluir que la presencia del precursor APS acelera el proceso de hidrólisis y condensación, y que desde tiempos tempranos de envejecimiento dichas reacciones ocurren prácticamente de forma completa. Otro hecho que revela que la reacción de los precursores es casi completa es la ausencia de las bandas correspondientes al grupo amino del APS y al grupo epoxi del GPTMS.

En la Figura 6 se muestra el esquema de las reacciones de hidrólisis y condensación que suceden durante el proceso de envejecimiento, con el propósito de argumentar teóricamente los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja. Inicialmente, las moléculas de los precursores TEOS y GPTMS sufren un proceso de hidrólisis en medio ácido en el cual se descompone la estructura Si-OR (R= Et, Me) formando grupos Si-OH y liberando moléculas de etanol y metanol. Seguidamente, parte de las moléculas de los precursores se unen mediante los grupos Si-OH formados en la etapa anterior, dando origen a la formación de enlaces Si-O-Si entre el TEOS y el GPTMS, y liberando una molécula de agua en cada reacción de condensación. Finalmente, al añadir el APS, el grupo amino, además de acelerar el proceso de hidrólisis y condensación del TEOS y GPTMS, fomenta el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas al llevar a cabo un ataque nucleófilo sobre el grupo epoxi del GPTMS abriendo dicho grupo funcional y uniéndose a la cadena TEOS-GPTMS. Durante esta etapa, los

grupos Si-OEt del APS sufren también un proceso de hidrólisis, generando más grupos OH susceptibles de generar enlaces por condensación [25].

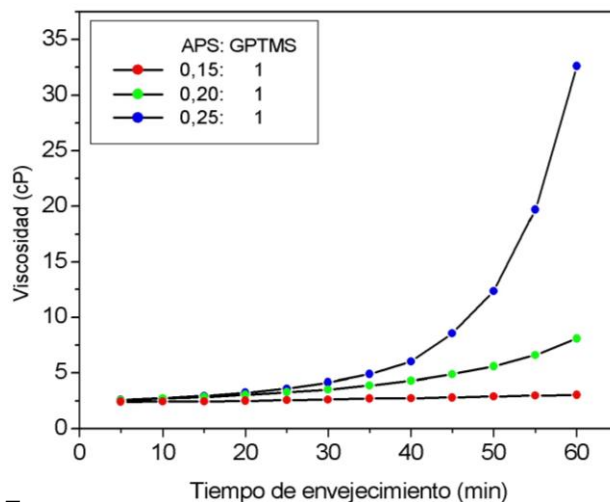
Figura 6. Reacciones de hidrólisis, condensación y entrecruzamiento en el proceso de gelificación.



Fuente: Autores

3.2.2 Caracterización reológica. La Figura 7 presenta la evolución de la viscosidad del sol en función del tiempo de envejecimiento para diferentes relaciones molares de APS:GPTMS trabajadas en el transcurso de la investigación.

Figura 7. Evolución de la viscosidad del sol para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APS:GPTMS.



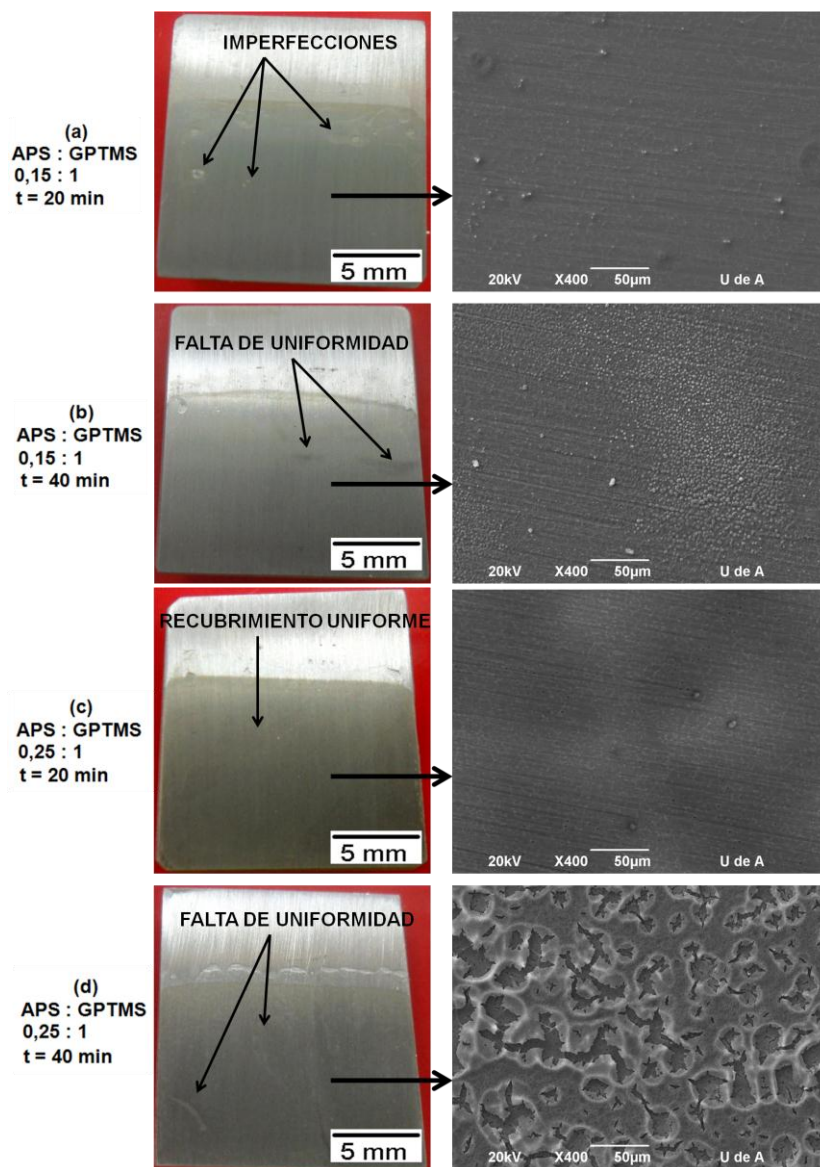
Fuente: Autores / GIMAT

Se puede observar que al aumentar la relación molar APS:GPTMS el incremento de la viscosidad es más acelerado, manifestando la gran influencia del precursor APS sobre el proceso de gelificación. Esto se debe a que el APS fomenta el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y acelera el proceso de hidrólisis y condensación. Para relaciones molares de APS:GPTMS mayores que 0,25:1, el aumento de la viscosidad es tan rápido que se imposibilita el control de esta propiedad y, por ende, del proceso de gelificación; esto también sucede para la relación molar de 0,25:1 a tiempos de envejecimiento superiores a 40 minutos. Por el contrario, relaciones molares menores que 0,15:1 generan tiempos de gelificación muy largos y poco viables a nivel industrial.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

En la Figura 8 se muestran las macrográficas y micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos para diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento, donde se evidencian cambios en la uniformidad y homogeneidad de las películas.

Figura 8. Macrográficas y micrográficas electrónicas de los recubrimientos para diferentes relaciones molares de APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento.



Fuente: Autores

Los recubrimientos con una relación molar APS:GPTMS de 0,15:1 presentan una apariencia bastante uniforme pero existen algunas imperfecciones, Figura 8(a). Además, al analizar las micrográficas electrónicas se percibe que hay problemas de homogeneidad y uniformidad, debido a que estos recubrimientos presentan aglomeraciones. El mal aspecto de estos recubrimientos se atribuye a la baja viscosidad que presentan los soles con estas relaciones molares (ver Figura 7).

Con el aumento del tiempo de envejecimiento dicha viscosidad permanece prácticamente constante, por lo que los problemas de homogeneidad siguen evidenciándose y todavía se observan zonas del recubrimiento con diferentes características morfológicas (Figura 8(b)).

Con relación al uso de relaciones molares de APS:GPTMS, en la Figura 8(c) se muestra el recubrimiento obtenido para un tiempo de envejecimiento de 20 minutos. Se advierte que el recubrimiento es más continuo y uniforme. Sin embargo, para tiempos de envejecimiento de 40 minutos, la viscosidad del sol es tan alta que origina películas discontinuas, de elevado espesor y con presencia de zonas de agrietamiento. En el anexo 2 se realiza una comparación entre los recubrimientos con esta relación molar, y con tiempos de envejecimiento desde 20 hasta 40 min.

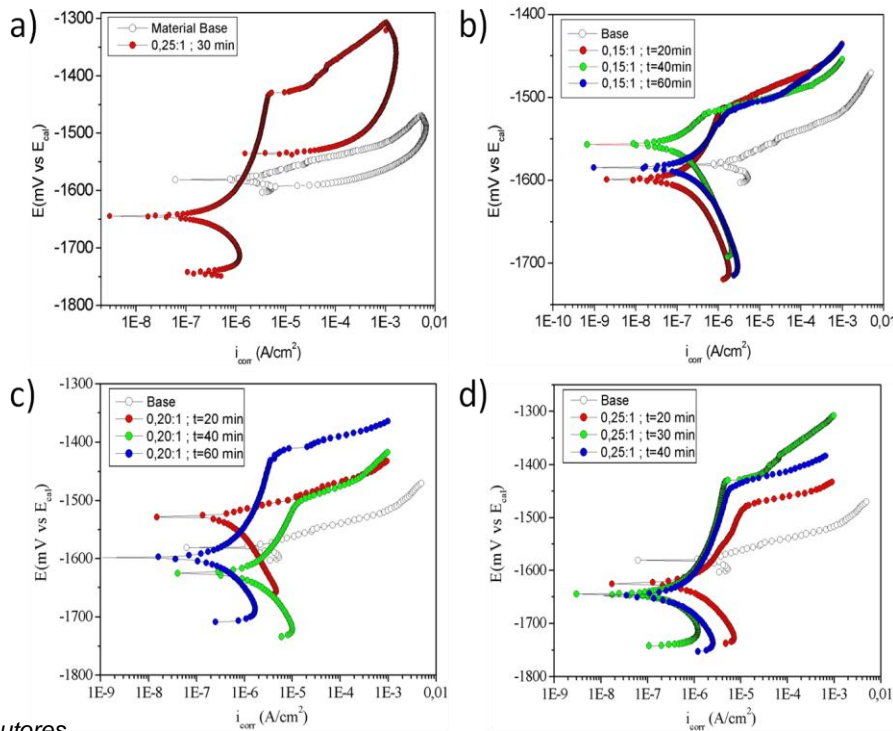
Con base en lo anteriormente expuesto y utilizando como criterios de selección la uniformidad y homogeneidad, debido a la protección que suministra una película con estas propiedades, se llega a la conclusión que los recubrimientos más continuos y homogéneos se encuentran a relaciones molares APS:GPTMS de 0,25:1 y tiempos de envejecimiento entre 20 y 40 minutos, que corresponde al rango de viscosidad desde 3,2 hasta 6,0 cP. No obstante, en la Figura 7 se observa que los soles con relación molar de 0,20:1 y tiempos de envejecimiento entre 30 y 50 minutos están también dentro de este rango de viscosidad, razón por la que, bajo estas condiciones, los recubrimientos también exhiben muy buena apariencia.

3.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.4.1 Ensayo de polarización cíclica potenciodinámica. En la Figura 9 se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización cíclica potenciodinámica del material objeto de estudio y los recubrimientos con relaciones molares APS:GPTMS de 0,15:1, 0,20:1 y 0,25:1, para diferentes

tiempos de envejecimiento, después de 30 min en solución 0,1 M de NaCl. Las curvas de las Figuras 9(b), (c) y (d) se graficaron de forma anódica con el fin de permitir la correcta visualización y diferenciación de cada una de ellas; así mismo todas van acompañadas de una tabla donde se resumen los valores electroquímicos más importantes, tabla 2.

Figura 9. Curvas de polarización del material base y recubierto con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento después de inmersión en solución 0,1 M de NaCl por 30 min.



Fuente: Autores

Como se puede evidenciar en la Figura 9(a), el material base tiene una densidad de corriente de corrosión alta, no posee zona de pasivación y repasiva a un valor de potencial menor al de corrosión, lo que indica su alta actividad y escasa resistencia en el medio de ensayo. Así mismo, se observa que los recubrimientos sol-gel incrementan la resistencia a la corrosión del material al disminuir la densidad de corriente de corrosión, aumentar la zona de pasivación y permitir la repasivación del material a un valor de potencial mayor al de corrosión.

Por otro lado, en las Figuras 9(b), (c) y (d) es evidente que, en general, a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento y la proporción del precursor APS, las películas formadas presentan mejor comportamiento frente a la corrosión, con un rango de pasivación más grande. Esto se confirma en la tabla 2, donde se observa que las películas disminuyen la densidad de corriente de corrosión del material base entre 1 y 2 órdenes de magnitud, y que aumentan el rango de pasivación ($E_{pic} - E_{corr}$) desde valores entre 50 hasta 212 mV, presentado por el recubrimiento con una relación molar APS:GPTMS de 0,25:1 y tiempo de envejecimiento de 30 min.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 9.

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	E_{rp} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	i_{pas} (A/cm ²)	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	$E_{pic} - E_{rp}$ (mV)	$E_{rp} - E_{cor}$ (mV)
Material base	-1580	-	-1593	1,1E-6	-	-	-	-13
0,15:1;20 min	-1599	-1515	-1546	8,1E-8	4,9E-7	84	31	53
0,15:1;40 min	-1557	-1520	-1550	5,5E-8	1,9E-7	37	30	7
0,15:1;60 min	-1584	-1532	-1543	5,2E-8	4,4E-7	52	11	41
0,20:1;20 min	-1527	-	-1549	2,1E-7	-	-	-	-22
0,20:1;40 min	-1625	-1502	-1546	6,2E-7	5,2E-6	123	44	79
0,20:1;60 min	-1598	-1429	-1548	1,1E-7	1,7E-6	169	119	50
0,25:1;20 min	-1624	-1484	-1542	2,9E-7	3,9E-6	140	58	82
0,25:1;30 min	-1645	-1433	-1535	2,1E-7	2,3E-6	212	102	110
0,25:1;40 min	-1648	-1444	-1540	2,2E-7	2,4E-6	204	96	108

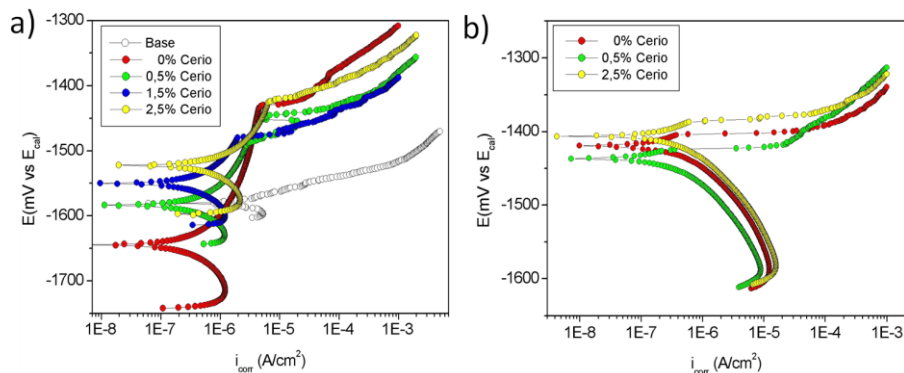
Fuente: Autores

Al analizar detalladamente los datos obtenidos por medio de los ensayos de polarización cíclica potenciodinámica presentados con anterioridad, se observa una estrecha relación entre los mismos y el comportamiento reológico de los soles (Figura 7), de tal forma que el intervalo de viscosidad de 3,2 a 6 cP, en el que se encuentran los soles que proveen películas más continuas y uniformes, coincide

con el rango de viscosidad conformado por los soles que suministran recubrimientos más resistentes a la corrosión.

En los soles con relación molar APS:GPTMS de 0,15:1, aunque la viscosidad del sol aumenta con el tiempo de envejecimiento, no alcanza el intervalo óptimo en menos de 60 minutos, lo que explica porque la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos con estos soles incrementa con el tiempo de envejecimiento, pero nunca alcanza a ser tan significativa como la de los obtenidos con relaciones molares de APS mayores. Por otro lado, los recubrimientos con relaciones molares de 0,20:1 y 0,25:1 con tiempos de envejecimiento de 40 a 60 minutos y 20 a 40 minutos, respectivamente, son los que en general presentan mayor protección contra la corrosión.

Figura 10. Curvas de polarización para los recubrimientos con las condiciones óptimas, dopados con diferentes porcentajes de cerio después de inmersión en solución 0,1 M de NaCl por a) 30 min y b) 24 h.



Fuente: Autores

Con base en lo anteriormente expuesto se estableció como condiciones óptimas aquéllas utilizadas para los recubrimientos con relación molar de 0,25:1 y tiempo de envejecimiento de 30 minutos. Bajo estas condiciones se decidió evaluar la influencia de la incorporación del cerio en la estructura del recubrimiento.

En la Figura 10 se presentan las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización para relaciones molares de 0,5, 1,5 y 2,5% de cerio después de

inmersión durante 30 min y 24 h en solución 0,1 M de NaCl cuyos parámetros electroquímicos más importantes se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. *Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 10.*

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	E_{rp} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	i_{pas} (A/cm ²)	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	$E_{pic} - E_{rp}$ (mV)	$E_{rp} - E_{corr}$ (mV)
30 MINUTOS EN INMERSIÓN								
Material base	-1580	-	-1593	1,1E-6	-	-	-	-13
0% Ce	-1645	-1433	-1535	2,1E-7	2,3E-6	212	102	110
0,5% Ce	-1583	-1491	-1530	1,7E-7	1,5E-6	92	39	53
1,5% Ce	-1549	-1479	-1525	1,0E-7	1,1E-6	70	46	24
2,5% Ce	-1522	-1425	-1516	2,5E-7	3,5E-6	97	91	6
24 HORAS EN INMERSIÓN								
0% Ce	-1419	-1404	-1526	7,4E-8	2,2E-7	15	122	-107
0,5% Ce	-1437	-1426	-1525	4,1E-8	1,2E-7	11	100	-88
2,5% Ce	-1405	-1387	-1524	8,5E-8	3,2E-7	18	137	-119

Fuente: *Autores*

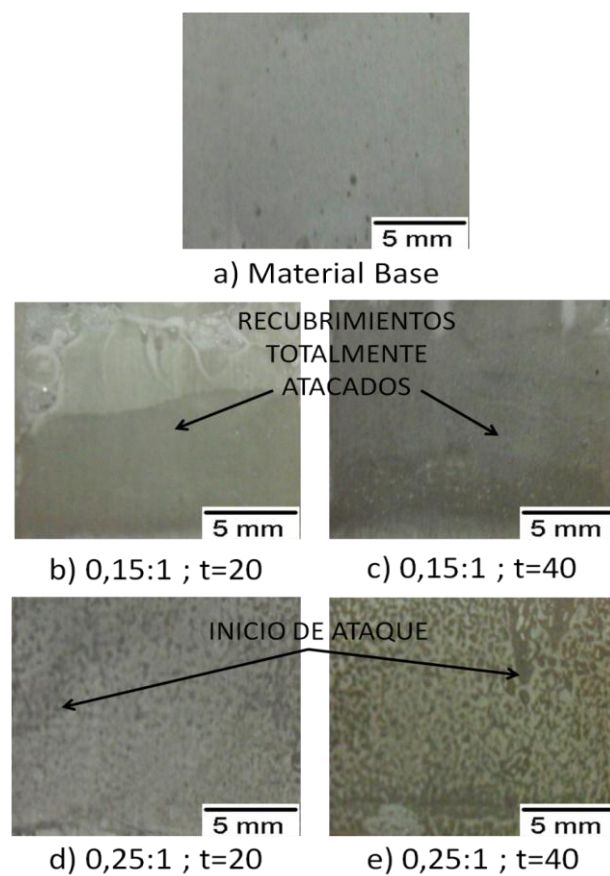
Al comparar las curvas de polarización de los recubrimientos dopados con cerio con respecto a la curva del recubrimiento sin cerio, Figura 10(a), se concluye que después de 30 minutos de inmersión en el medio de ensayo todavía no se alcanza a observar el efecto benéfico de la incorporación de este elemento en la estructura de las películas. Es evidente que la adición de cerio no modifica significativamente la densidad de corriente de corrosión y, sin embargo, si reduce el rango de pasivación. No obstante, cabe mencionar que el efecto de la adición de cerio realmente se debe observar una vez el recubrimiento ha perdido sus características protectoras. Es por ello que se realizaron ensayos de polarización cíclica después de 24 horas en inmersión.

En este sentido, como se evidencia en la Figura 10(b), aunque el material pierde prácticamente sus propiedades pasivas, la densidad de corriente de corrosión disminuye ligeramente con respecto a las registradas a media hora de inmersión. Aún así, los resultados obtenidos mediante este ensayo tampoco permiten establecer un criterio de selección de la concentración de cerio que concede al

recubrimiento la mayor protección contra la corrosión. Esto se debe principalmente a que la propiedad de autocurado suministrada por este elemento se observa bajo períodos prolongados de exposición de las películas al medio agresivo, suficientes para permitir la iniciación de picaduras en el recubrimiento [26,29,30,31]. Por esta razón, se decidió realizar finalmente un ensayo de inmersión de 7 días, en solución salina, con el objetivo de observar la propiedad de autocurado suministrada por el cerio a los recubrimientos.

3.4.2 Ensayo de inmersión. La Figura 11 muestra las macrográficas de la aleación y los recubrimientos base TEOS-GPTMS-APS con diferentes tiempos de envejecimiento obtenidas después del ensayo de inmersión por 7 días.

Figura 11. Macrográficas del material base y recubrimientos con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento, después de 7 días de inmersión en solución 0,1 M de NaCl.

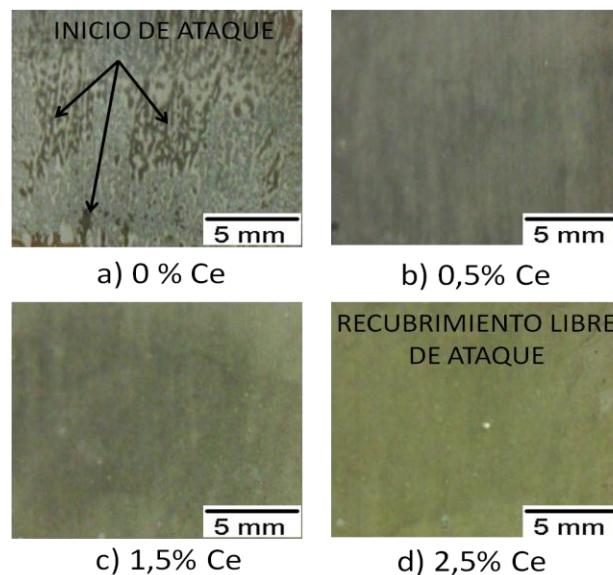


Fuente: Autores

A partir de la Figura 11(a) se observa que la superficie del material base presenta una capa blanca correspondiente a productos de corrosión fundamentalmente hidróxido de magnesio, indicando que la aleación se encuentra totalmente corroída.

Por otro lado, los recubrimientos con relación molar APS:GPTMS de 0,15:1 están bastante atacados, hasta el punto de que los productos de corrosión han empezado a desprender el recubrimiento, Figura 11(b) y (c). Sin embargo, al aumentar la relación molar hasta 0,25:1 se evidencia que el recubrimiento no se encuentra tan deteriorado después del ensayo de inmersión, Figura 11(d) y (e). Se concluye que a estas condiciones las películas exhiben un mejor comportamiento frente al fenómeno de corrosión, tal como se había establecido en los ensayos electroquímicos, no obstante, la mejora de resistencia a la corrosión alcanzada no es suficiente para inhibir por completo la degradación del material.

Figura 12. Macrográficas de los recubrimientos con las condiciones óptimas de APS:GPTMS y tiempo de envejecimiento, con y sin cerio después de 7 días de inmersión en solución 0,1 M de NaCl.



Fuente: Autores

Con respecto a la influencia de la adición de cerio, en la Figura 12 se presenta las macrografías de los recubrimientos con las condiciones óptimas de APS:GPMTS (0,25:1) y tiempo de envejecimiento (30 min) con y sin cerio, después del ensayo de inmersión por 7 días.

En general, se destaca que todos los recubrimientos dopados con cerio presentan un excelente estado después del ensayo de inmersión. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de cerio, el recubrimiento presenta un tono más amarillo. Este hecho se atribuye a la precipitación de hidróxido de cerio sobre la superficie del material. Con relación a este fenómeno se confirma que: i) en primer lugar, el cerio proporciona un efecto de doble-protección al sustrato metálico en caso de que la película sufra algún tipo de deterioro; ii) y, en segundo lugar, la presencia de cerio parece alterar las características físico-químicas del recubrimiento base disminuyendo su efecto protector.

No obstante, teniendo en cuenta la elevada reactividad del material base, se destaca la excelente protección otorgada por este tipo de recubrimientos, hecho que los establece como una alternativa promisoriosa en la protección de las aleaciones de magnesio.

4. CONCLUSIONES

- En general, los recubrimientos sol-gel mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D al reducir la densidad de corriente de corrosión y conferir al material propiedades pasivas.
- La viscosidad del sol es una variable de estudio de gran importancia durante el proceso de gelificación, cuyo adecuado seguimiento y control permite, no sólo la obtención de películas más continuas y homogéneas, sino también más resistentes frente al fenómeno de corrosión.
- El precursor APS desempeña un papel fundamental en proceso de gelificación, al acelerar de forma notoria el proceso de condensación y fomentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, lo que permite reducir el tiempo de envejecimiento del sol a valores viables a nivel industrial.
- La incorporación de cerio en la estructura de los recubrimientos, permitiendo la obtención de películas con protección más prolongada frente al fenómeno de corrosión.

5. RECOMENDACIONES

- La evaluación del efecto inhibidor del cerio se debe realizar mediante ensayos electroquímicos de corrosión de larga duración, que suministren el tiempo suficiente para que este elemento actúe migrando y bloqueando los centros de corrosión con óxidos e hidróxidos de cerio. Así mismo, se puede estudiar por medio de otras técnicas de caracterización la morfología de la superficie de las películas, el crecimiento de las capas, la cristalinidad, la distribución y estado de cada uno de los elementos presentes en el recubrimiento.
- El trabajo revela el gran futuro que tienen los recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión en la protección de las aleaciones de magnesio. Así mismo, fomenta la investigación de este tipo de recubrimientos, cuya aplicación ha sido poco estudiada en las aleaciones ligeras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GRAY, J.E and LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. En: Journal of Alloys and Compounds. 2002. no. 336, p.88-113.
- [2] MIKE J, Danielson. Magnesium Alloys. En: Environmental Effects on Engineered Materials. Nueva York : Marcel Dekker Inc, 2001.
- [3] TANA, A.L.K, *et al.* Multilayer sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium. En: Surface & Coatings Technology. 2005. no.198, p.478- 482.
- [4] LING SONG, Guang and ATRENS, Andrej. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. En: Advanced engineering materials. 1999. no. 1, p.11-33.
- [5] WANG, Duhua and BIERWAGEN, Gordon. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. En: Progress in Organic Coatings. 2009. no. 64, p.327-338.
- [6] POLMEAR, Ian. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann. 2005.
- [7] HORST E, Friedrich and BARRY L. Mordike. Magnesium Technology. Germany. Springer. 2006.
- [8] KULEKCI KEMAL, Mustafa. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. En: International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2008. no. 39, p.851-865.

- [9] ZENG Rong-chang, *et al.* Review of studies on corrosion of magnesium alloys. En: Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006. no.16, p. s763-s771.
- [10] ZHANG, Shiyang, *et al.* Corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy with electroless plating pretreatment and Ni-TiO₂ composite coating. En: Materials characterization. 2010. no. 61, p.269-276.
- [11] TAMAR, Yair and MANDLER, Daniel. Corrosion inhibition of magnesium by combined zirconia silica sol-gel films. En: Electrochimica Acta. 2008. no. 53, p.5118-5127.
- [12] ZHANG, Tao; LI, Ying and FUHUI Wang. Roles of β phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy. En: Corrosion Science. 2006. no. 48, p.1249-1264.
- [13] COY, A.E, *et al.* Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. En: Corrosion Science. 2010. no. 52, p.387-397.
- [14] ARDELEAN, H, *et al.* Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes. En: Corrosion Science. 2009. no. 51, p.3030-3038.

[15] ZHANG, Ziping, *et al.* Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D. En: Applied Surface Science. 2009. no. 255, p.7773-7779.

[16] LIU, Feng. *et al.* Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. En: Transactions Nonferrous Metals Society of China. 2008. no. 18, p.s344-s348.

[17] HU, Junying. *et al.* Composite anticorrosion coatings for AZ91D magnesium alloy with molybdate conversion coating and silicon sol–gel coatings. En: Progress in Organic Coatings. 2009. no. 66, p.199-205.

[18] GUGLIELMI, Massimo. Sol-gel coatings on metals. En: Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. no.8, p.443-449.

[19] ZHENG, ShunXing. *et al.* Inorganic-organic sol-gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. En: J Sol Gel Technol. 2010. no. 54, p.174–187.

[20] YUE, Xu. *et al.* Preparation and characterization of sol- gel coatings doping with cerium ingredients on aluminum alloy surface. En: Journal of Rare Earths. 2007. vol.25, p.193-196.

[21] SCHEM, M. *et a.* CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. En: Corrosion Science. 2009. no. 51, p.2304-2315.

[22] GIGANDET, M. *et al.* Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors. En: Surface & Coatings Technology. 2008. no. 202, p.2052-2058.

[23] DAMRON, Matt. *et al.* Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. En: Progress in Organic Coatings. 2001. no. 41, p.226-232.

[24] American Society of Testing and Materials (ASTM). Norma ASTM E407-07e1. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. 1999.

[25] CONTRERAS G, Geraldine. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, Venezuela-Caracas. 2011.

[26] ZHONG Xiankang, *et al.* Effect of cerium concentration on microstructure morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. En: Progress in Organic Coatings. 2010. no. 69, p.52-56.

[27] ZHELUDKEVICH M.L, *et al.* Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. En: Electrochimica Acta. no.51. 2005. p.208-217.

[28] American Society of Testing and Materials (ASTM). Norma ASTM G3-89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 1999.

[29] WANG, Cheng. *et al.* Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloys in ethanol solution its resistance corrosion. En: Corrosion Science. 2009. no. 51, p.2916–2923.

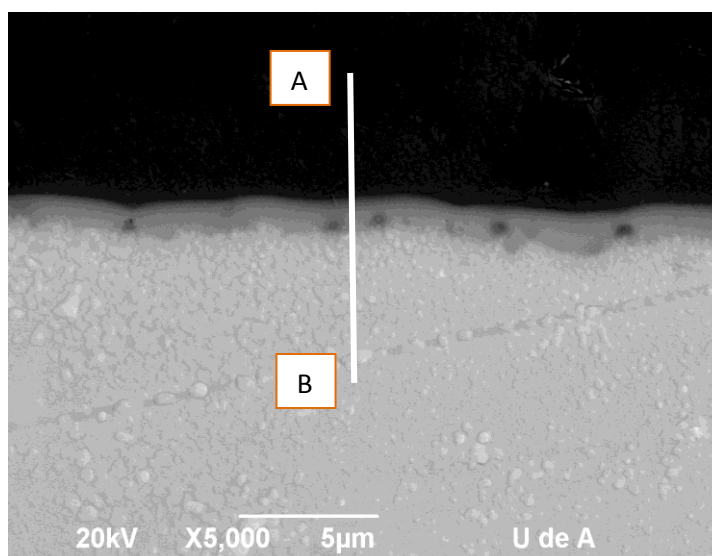
[30] HAMDY Abdel, Enhancing the corrosion resistance of magnesium alloy AZ91D in 3.5 per cent NaCl solution by cerate conversion coatings. En: Anti-Corrosion Methods and materials. 2006. no.6. Vol.53, p.367-373.

[31] LI Lingije, *et al.* Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnerisum alloys. En: Journal of Rare Earths. 2007. no.3. Vol.26, p.383-387.

ANEXOS

ANEXO 1. PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL RECUBRIMIENTO DOPADO CON UNA PROPORCIÓN MOLAR DE 2,5% DE CERIO.

Con el objetivo de conocer la distribución de los elementos, específicamente el cerio, se realizó un perfil de concentración mediante EDX de acuerdo a la trayectoria mostrada en la micrografía electrónica de barrido.

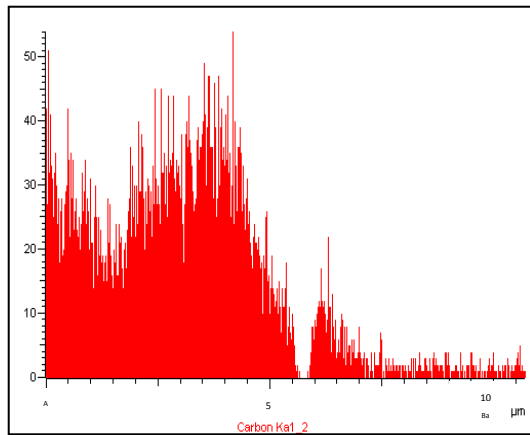


Fuente: *Autores/SEM*

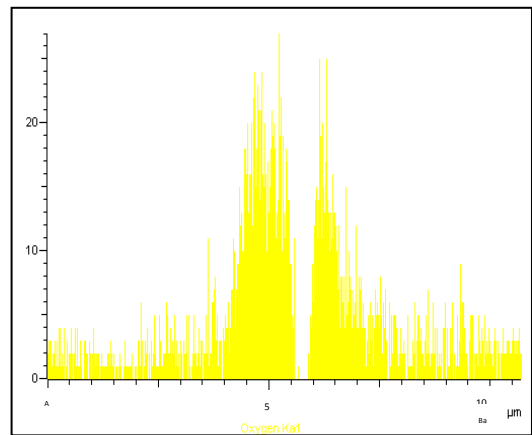
A partir de los perfiles obtenidos que se muestran a continuación, se puede concluir que el cerio se encuentra uniformemente distribuido a lo largo de todo el recubrimiento lo que resulta benéfico por el efecto inhibitor que este elemento aporta a la película.

Por otra parte, también es posible conocer la distribución de otros elementos presentes en el recubrimiento y en la aleación tales como carbono, silicio, oxígeno, aluminio y magnesio.

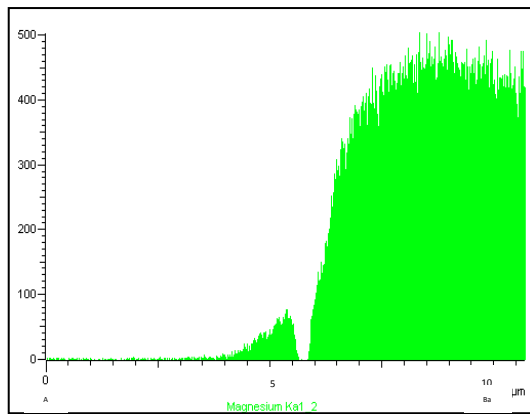
Anexo 1. Perfil de concentraciones obtenidos mediante EDX para: a) carbono, b) oxígeno, c) magnesio, d) silicio, e) aluminio y f) cerio.



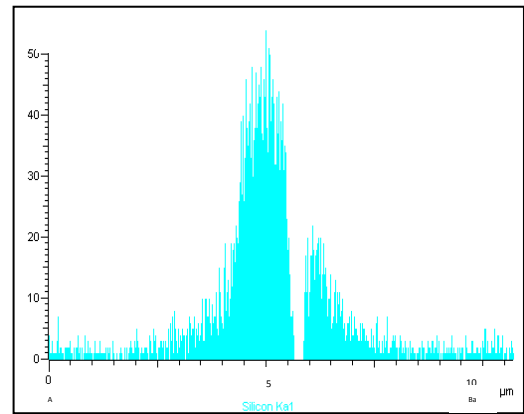
a) Carbono



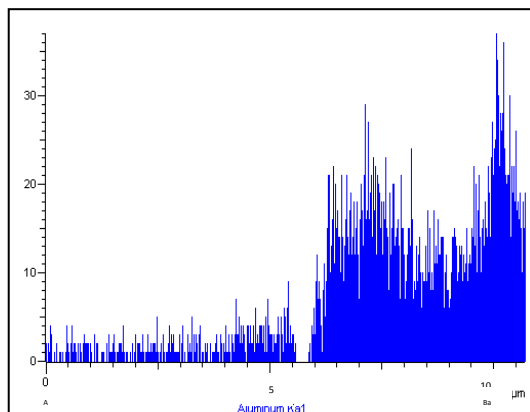
b) Oxígeno



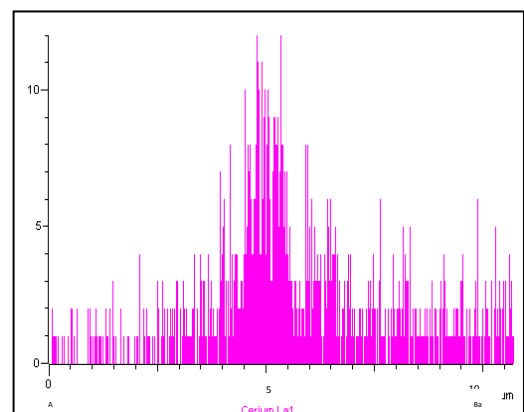
c) Magnesio



d) Silicio



e) Aluminio

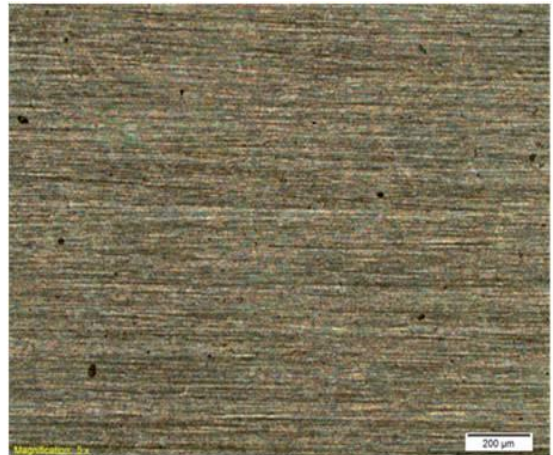


f) Cerio

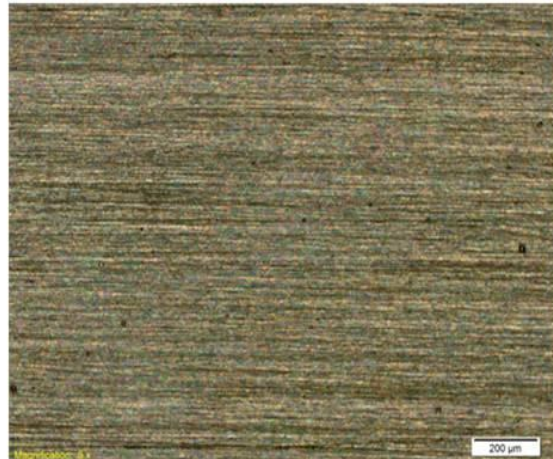
Fuente: Autores

ANEXO 2. COMPARACIÓN ENTRE LAS MACROGRAFÍAS Y MICROGRAFÍAS ÓPTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS CON RELACIÓN MOLAR APS: GPTMS DE 0,25:1, PARA TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO DESDE 20 HASTA 40 MIN.

t= 20 min



t= 30 min



t= 40 min



