

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA
PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES DE Mg-3%Al.**

**VICTOR ANDRÉS ARGUELLO JAIMES
DIEGO ALBERTO SISA MALPICA**

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

2011

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA
PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES DE Mg-3%Al.**

**VICTOR ANDRÉS ARGUELLO JAIMES
DIEGO ALBERTO SISA MALPICA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO QUÍMICO**

**Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE
DIRECTOR**

**Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA
CO-DIRECTORA**

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

2011

DEDICATORIA

Al que es mi esperanza de gloria ,al santo y al justo ,a quien me consuela en mis tristezas y a quien me inspira en mis triunfos , al único y sabio Dios JESUCRISTO ¡Gracias!.

a mi padre Eduardo de quien aprendí la disciplina y la constancia

a mi madre Evila ; gracias por su inmenso amor y su apoyo en cada momento de mi vida.

a todos mis compañeros y amigos con quienes tuve la oportunidad de compartir momentos durante mi carrera.

a Diego mi compañero de proyecto por su respaldo, dedicación y su buena disposición en cada etapa del proyecto.

VICTOR ANDRÉS

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, Rey del Cielo y de la Tierra, Amo y Señor de todo lo creado, por permitirme alcanzar este gran triunfo en mi vida.

A mis padres Próspero y Rosalba, y a mis hermanos Daniel Andrés y Javier Mauricio, por su apoyo incondicional y desinteresado, y por el cariño y aprecio; gracias a ustedes es que he podido alcanzar esta meta y continuar el arduo camino de la vida.

A todos y cada uno de mis familiares.

A Víctor, mi compañero de proyecto, por su apoyo, dedicación y trabajo para que este proyecto fuera realidad.

A todos mis amigos colegas con quienes tuve la oportunidad de compartir momentos tristes pero también alegres, triunfos y derrotas, a mis parceros de traspasada y de estudio; gracias también a ustedes.

“ANTES, EN TODAS ESTAS COSAS, SOMOS MÁS QUE VENCEDORES, POR MEDIO DE AQUEL QUE NOS AMÓ. POR LO CUAL ESTOY SEGURO QUE NI LA MUERTE, NI LA VIDA, NI ÁNGELES, NI PRINCIPADOS, NI POTESTADES, NI LO PRESENTE, NI LO PORVENIR, NI LO ALTO, NI LO PROFUNDO, NI NINGUNA OTRA COSA CREADA NOS PODRÁ SEPARAR DEL AMOR DE DIOS, QUE ES EN CRISTO JESÚS SEÑOR NUESTRO”

Romanos 8, 37 - 39

DIEGO ALBERTO

AGRADECIMIENTOS

Los autores Victor Argüello y Diego Sisa agradecen a:

Dr. Fernando Viejo y Dra. Ana Emilse Coy, directores de este proyecto, por su dedicación y por guiarnos en la realización del presente proyecto.

Ing. Darío Yesid Peña, director del Grupo de Investigación en Corrosión sede UIS Guatigurá.

Domingo Suarez, técnico, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

Ing. Edgar Farfán, profesor, Laboratorio de Biomateriales, Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

Dra. Elcy Córdoba, profesora, Laboratorio de Cerámicos, Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	17
2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1 ALEACIONES DE MAGNESIO.....	19
2.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	19
2.3 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE MAGNESIO.....	20
2.3.1 ANODIZADO (PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION)...	20
2.3.2 ELECTROLESS.....	20
2.3.3 CONVERSIÓN QUÍMICA.....	21
2.3.4 PROCESO SOL-GEL.....	21
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO.....	24
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO..	25
3.3 PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS.....	25
3.3.1PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS BASE TEOS- GPTMS- APS.....	25
3.3.2 PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS- APS MODIFICADOS CON PRECURSOR FOSFONA- TO.....	26
3.3.3 PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS- APS DOPADOS CON CERIO.....	27
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	27
3.4.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR).....	27
3.4.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	27

3.5	APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL MEDIANTE LA TÉCNICA DIP-COATING.....	28
3.6	TRATAMIENTO TÉRMICO: SECADO Y CURADO.....	28
3.7	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	28
3.8	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	29
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN AZ31.....	31
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	31
4.2.1	ESPECTROSCOPIA IR.....	31
4.2.2	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	34
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	35
4.4	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	36
4.4.1	RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS-APS.....	36
4.4.2	RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS-APS MODIFICADOS CON PRECURSOR FOSFONATO.....	39
4.4.3	RECUBRIMIENTOS SOL-GEL HÍBRIDOS BASE TEOS-GPTMS-APS DOPADOS CON CERIO.....	40
5.	CONCLUSIONES.....	43
6.	RECOMENDACIONES.....	44
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	45
8.	ANEXOS.....	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. Procedimiento experimental	24
FIGURA 2. Esquema general de una curva de polarización potenciodinámica.....	29
FIGURA 3. Micrografía óptica de la aleación AZ31 revelada con solución de ácido pícrico.....	31
FIGURA 4. Espectros IR de los precursores: (a) TEOS, (b) GPTMS y (c) APS.	32
FIGURA 5. Espectros IR de a) sol hidrolizado y b) soles envejecidos durante tiempos distintos.....	33
FIGURA 6. Evolución de la viscosidad (cP) vs el tiempo de envejecimiento de soles preparados con diferentes proporciones molares de APS:GPTMS.	34
FIGURA 7. Micrografías obtenidas por MEB de varios recubrimientos realizados sobre la aleación AZ31: a y b) 0,15:1-40 min; c y d) 0,25:1-30 min, e y f) 0,25:1-40 min.....	35
FIGURA 8. Micrografías obtenidas por MEB del recubrimiento realizado sobre la aleación AZ31 con proporción de APS: GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento: a) vista superficial y b) sección transversal.....	36
FIGURA 9. Curvas de polarización anódicas del material base y del material recubierto con diferentes proporciones APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento: a) 0,15:1 y b) 0,25:1.....	37
FIGURA 10. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para recubrimientos modificados con diferentes proporciones molares de precursor fosfonato.....	39
FIGURA 11. Curvas de polarización anódica obtenidas para recubrimientos dopados con diferentes proporciones de cerio.....	40
FIGURA 12. Curvas de polarización potenciodinámicas para recubrimientos sol-gel sin cerio, y con 2,5%Ce para tiempos de inmersión de 30 minutos y 24 horas.....	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Propiedades de algunas aleaciones comerciales comparadas con las aleaciones de magnesio AZ80 y AZ31.....	19
TABLA 2. Composición másica porcentual de la aleación de magnesio AZ31	24
TABLA 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica de las muestras ensayadas e ilustradas en la figura 9.....	38
TABLA 4. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos modificados con precursor fosfonato, comparados con la aleación base y el sol-gel	40
TABLA 5. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la figuras 11.	41
TABLA 6. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la figura 12	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Asignación de las principales bandas de los espectros IR de los precursores ilustrados en la figura 4.	49
ANEXO B. Asignación de las bandas principales de los espectros IR de los soles ilustrados en la figura 5.....	49

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE ALEACIONES DE Mg-3%Al.*

AUTORES: ARGÜELLO JAIMES, Víctor Andrés; SISA MALPICA, Diego Alberto.**

PALABRAS CLAVE: Aleación de magnesio AZ31, sol-gel, polarización anódica, inhibidores de corrosión.

DESCRIPCIÓN: El desarrollo de las aleaciones ligeras, tales como las aleaciones de magnesio o aluminio, constituye un tema de vital importancia en industrias como la automotriz y aeronáutica, debido a sus excelentes relaciones resistencia/densidad. El magnesio, además de ser el elemento estructural más ligero, también es el elemento estructural más activo existente. Es por ello que el magnesio se disuelve en presencia de los elementos con los que suele ser aleado, causando problemas de corrosión generalizada o localizada dependiendo de las condiciones de servicio.

En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos sol-gel híbridos, los cuales se modificaron sustituyendo el precursor TEOS por un precursor fosforado y se doparon con inhibidores de corrosión con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ31; a fin de estudiar la influencia de las distintas proporciones de APS y los tiempos de envejecimiento en el proceso de gelificación se establecieron proporciones de APS:GPTMS comprendidas entre 0,15:1 y 0,25:1 y tiempos de entre 10 y 60 minutos respectivamente. Dichos recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

Por otra parte su resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica. Los resultados muestran que recubrimientos con proporciones APS-GPTMS 0,25:1-30 minutos presentan mayor continuidad y homogeneidad con respecto a las demás proporciones; así mismo, recubrimientos con 2,5% molar de Ce presentan las mejores propiedades electroquímicas ya que poseen una excelente combinación de baja densidad de corriente de corrosión y un elevado rango de pasividad con respecto a los demás recubrimientos con y sin dopaje.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Fernando Viejo Abrante. Codirector: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOL-GEL COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF Mg-3%Al ALLOYS.*

AUTHORS: ARGÜELLO JAIMES, Víctor Andrés; SISA MALPICA, Diego Alberto.**

KEYWORDS: AZ31 Magnesium alloy, sol-gel, anodic polarization, corrosion inhibitor.

DESCRIPTION: The development of light alloys such as magnesium or aluminum alloys, is a matter of vital importance in industries such as automotive and aeronautics, due to its excellent strength/density ratios. Magnesium, besides being lighter structural element, is also the most active structural element exists. That's why magnesium dissolves in the presence of elements that are usually alloyed corrosion problems causing widespread or localized depending on the conditions of service.

In the present work were synthesized hybrid sol-gel coatings, which were modified by replacing the TEOS precursor by a precursor phosphor and doped with corrosion inhibitors to improve the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31; in order to study the influence of different proportions of APS and aging times in the process of gelation is established APS:GPTMS ratios between 0,15:1 and 0.25:1 and times of between 10 and 60 minutes respectively. These coatings were characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Moreover its corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization tests. The results show that coating with APS-GPTMS proportions 0,25:1-30 minutes have greater continuity and consistency with respect to the other ratios, and coatings with 2.5 mol% of Ce presents the best electrochemical properties as they have an excellent combination of low corrosion current density and a high range of passivity with respect to the other coatings with and without doping.

*Degree Project

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: PhD. Fernando Viejo Abrante. Co-director: PhD. Ana Emilse Coy Echeverría.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las aleaciones ligeras, tales como las aleaciones de magnesio o de aluminio, constituye un tema de vital importancia en industrias como la automotriz y aeronáutica, debido a sus excelentes relaciones resistencia/densidad, que permite reducir el peso vehículo y, por tanto, el consumo de combustible ^[1]. En la industria automotriz, por ejemplo, la reducción de 100 kg en un vehículo representa un ahorro de 0,5 L de combustible por cada 100 km recorridos ^[2].

El magnesio es el metal estructural con la menor densidad que existe, algo que lo hace muy atractivo para el uso en este tipo de aplicaciones. Sin embargo, su uso se ha visto limitado debido a los problemas de corrosión que presenta. El magnesio, además de ser el elemento estructural más ligero, también es el elemento estructural más activo existente; es por ello que el magnesio se disuelve en presencia de los elementos con los que suele ser aleado, causando diferentes problemas de corrosión dependiendo de las condiciones de servicio ^[1].

Para que se puedan aprovechar, entonces, las ventajas de estas aleaciones, es necesario diseñar un sistema de protección adecuado. Entre los sistemas de protección existentes para aleaciones ligeras, en la actualidad, la técnica sol-gel se destaca especialmente por ser una técnica de fácil aplicación y relativo bajo costo. La técnica sol-gel se caracteriza por la formación de películas cerámicas con buenas propiedades frente a la corrosión y el desgaste ^[3,4]. Además, esta técnica permite obtener recubrimientos con distintas composiciones y propiedades en función de la propiedad superficial deseada ^[5].

Durante muchos años se han venido utilizando para la síntesis de recubrimientos sol-gel, precursores inorgánicos con objeto de obtener recubrimientos cerámicos base sílice (SiO_2) o zirconia (ZrO_2) con buenas propiedades al desgaste y corrosión. Sin embargo, estos recubrimientos presentan restricciones en su aplicación como son la formación de grietas y el límite de grosor de la película debido a las tensiones durante el secado y el tratamiento térmico ^[3].

En la literatura se ha encontrado que los recubrimientos híbridos (inorgánico-orgánico) presentan muy buen desempeño frente a la corrosión en medios acuosos ^[6]. El componente inorgánico tiene como función incrementar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento híbrido, además de mejorar propiedades como la abrasión y la resistencia térmica, mientras que el incremento de la concentración del componente orgánico en el recubrimiento reduce la temperatura de curado, promoviendo la formación de películas de mayor espesor ^[3].

Cuando los recubrimientos sol-gel híbridos son integrales, estos forman una barrera física uniforme, y relativamente densa sobre sustratos metálicos. Sin embargo, los iones corrosivos aún se difunden a través de la porosidad, disolviendo los elementos metálicos en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato. En este sentido, el dopaje con inhibidores de corrosión proporciona una protección activa, especialmente cuando la integridad del recubrimiento está comprometida ^[6]. Entre los inhibidores más usados para incrementar la protección contra la corrosión de los recubrimientos híbridos se encuentran las sales de tierras raras, que han sido estudiados con mayor profusión por su excelente protección frente a la corrosión ^[7, 8].

Basado en lo anteriormente expuesto, los objetivos del presente trabajo de investigación son, en primer lugar, sintetizar recubrimientos sol-gel híbridos sobre la aleación de magnesio AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn) bajo diferentes condiciones experimentales y evaluar su mecanismo de protección contra la corrosión; y en segundo lugar, estudiar la influencia de la adición de distintas proporciones de sales de cerio sobre dicho mecanismo de protección. Es de aclarar que la aleación AZ31 se caracteriza por una resistencia mecánica media, y encuentra aplicación en la fabricación de piezas con formas complejas de responsabilidad moderada, como partes de los chasis de automóviles, fuselajes de trenes, tranvías, aviones, etc.^[1].

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Aleaciones de Magnesio

Debido a que la característica más importante del magnesio es su densidad ($1,7\text{g/cm}^3$), sus aleaciones se usan donde la reducción de peso es una consideración importante, por ejemplo, en componentes de automoción y aeronáutica ^[1]. Es bien conocido que estas aleaciones presentan inferiores propiedades mecánicas que muchas de las aleaciones comerciales. Sin embargo, al considerar su gravedad específica, estas propiedades pueden volverse altamente atractivas (tabla 1).

Tabla 1. Propiedades de algunas aleaciones comerciales comparadas con la aleaciones de magnesio AZ80 y AZ31 ^[2].

ALEACIÓN	Densidad [g/cm ³]	Límite elástico [MPa]	Razón módulo de fluencia-gravedad es-
AA7075 T6 (Al)	2,8	497	177,5
Ti - 6Al - 4V	4,5	759	168,7
AISI 302 (acero inoxidable)	7,9	966	122,3
Acero HSLA	7,9	379	48
AZ80	1,8	276	153,3
AZ31	1,77	165 - 193	93,2 - 109

En este sentido, las aleaciones de magnesio han reemplazado a otros metales y sus respectivas aleaciones en una variedad de componentes de automóviles y otras estructuras livianas. Ejemplos concretos incluyen cubiertas de válvulas y engranajes de distribución, bastidores de cajas de transmisión y embragues, radiadores, entre muchos otros ^[1].

2.2 Resistencia a la corrosión

A pesar de su excelente gravedad específica, el problema del magnesio y sus aleaciones ha sido su insuficiente resistencia a la corrosión para muchas aplicaciones, dado que posee el más elevado potencial de electronegatividad de los metales estructurales, y en consecuencia, una gran tendencia a polarizarse anódica-

mente en condiciones de servicio, generando problemas de corrosión galvánica, fundamentalmente en ambientes salinos^[4, 5].

La investigación en metalurgia de magnesio ha evidenciado que la habilidad de este elemento para resistir la corrosión en este tipo de ambientes, depende fuertemente del mantenimiento de las impurezas (hierro, níquel, cobre) bajo sus límites máximos durante toda la operación de producción^[7,8]. Es bien conocido que pequeñas cantidades de impureza (0,02%) de hierro o cobre, disminuyen drásticamente la resistencia a la corrosión de la aleación^[9, 10]. Por otro lado, en presencia de la mayoría de los elementos con los cuales suele ser aleado, el magnesio también suele sufrir corrosión de naturaleza galvánica^[11].

2.3 Métodos de protección de aleaciones de magnesio

Entre los principales métodos de protección contra la corrosión de las aleaciones de magnesio se encuentran:

2.3.1 Anodizado (Plasma Electrolytic Oxidation)

Es una técnica utilizada para generar películas superficiales protectoras de óxido o hidróxido a partir de la oxidación superficial del elemento base. Esta película se obtiene por medio de procedimientos electroquímicos, de manera que se logra una mayor resistencia a la corrosión y desgaste del material. Sin embargo, las películas de hidróxido de magnesio formadas mediante anodizado son altamente porosas y se descomponen con facilidad en soluciones ácidas o neutras. También son relativamente frágiles y pueden romperse bajo tensión^[11].

2.3.2 Electroless

Este método permite la obtención de depósitos metálicos a partir de soluciones acuosas, en donde una sal metálica es reducida a su forma metálica elemental y depositada sobre la superficie. Los recubrimientos electroless ofrecen buena resistencia al desgaste y a la corrosión, baja porosidad y espesor uniforme, aún en

componentes de formas complejas. Sin embargo, debido a la alta actividad química del magnesio, los procesos de electroless suelen ir acompañados de una gran cantidad de hidrógeno liberado, y las películas electrolíticas tienen, por otra parte, una débil adhesión sobre las aleaciones de magnesio ^[11].

2.3.3 Conversión química

Los recubrimientos de conversión química hacen referencia a los procesos donde el metal es inmerso en una solución que contiene ciertos compuestos que reaccionan para formar una película protectora ^[10]. Particularmente, los recubrimientos de conversión basados en cromatos han sido muy comunes en el pasado para la protección de la corrosión de aleaciones de aluminio ^[11]. Sin embargo, debido a los efectos cancerígenos del cromo (VI) su uso ha sido recientemente prohibido. En la actualidad se están investigando recubrimientos base fosfatos, fluoruros o estanatos, pero hasta la fecha no se ha podido alcanzar la misma calidad de recubrimientos obtenidos con los cromatos.

2.3.4 Proceso sol-gel

Este proceso se basa en la polimerización de especies precursoras en estado líquido (sol) a baja temperatura, a partir de reacciones de hidrólisis y condensación, que originan un aumento en la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel). Finalmente, tras un tratamiento térmico adecuado se obtiene un material cerámico. La ventaja más importante del método sol-gel, y que no está disponible en los métodos convencionales de recubrimiento, es su versatilidad, es decir, su capacidad de obtener recubrimientos que presenten propiedades específicas deseadas, que pueden ser elegidas de maneras tan dispares, desde un recubrimiento de elevada superficie específica y porosidad, hasta un recubrimiento denso ^[12]. Otra ventaja es que se pueden obtener recubrimientos cerámicos mediante operaciones sencillas, tal como la técnica de inmersión-extracción denominada comúnmente “dip-coating”^[11]. Este proceso consiste en sumergir y extraer el sustrato en la suspensión (sol-gel), a velocidad controlada y condiciones atmosféricas.

ricas, formándose una capa de líquido sobre la superficie del sustrato, que mediante un posterior proceso de secado y sinterización, se adhiere formando una estructura coherente y predominantemente sólida ^[5,12]. Durante un posterior proceso de sinterización, se permite la eliminación de agua, evaporación de solventes, eliminación de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y finalmente los cambios estructurales necesarios hasta que la fase de interés es obtenida y la adherencia del soporte sea la deseada. ^[5, 13]

Los alcóxidos metálicos son los precursores más comunes para la preparación de soles, cuya fórmula general es $M(OR)_n$, donde M es el metal, R es el grupo alquilo y n es el estado de valencia del metal ^[5]. Durante muchos años se han venido utilizando para la síntesis de recubrimientos sol-gel, precursores inorgánicos que permiten obtener recubrimientos base SiO_2 (sílice) o ZrO_2 (zirconia) con buenas propiedades al desgaste y corrosión. Alcoxisilanos, tales como el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrametoxisilano (TMOS) y alcóxidos de zirconio, titanio y aluminio son comúnmente usados en la ruta sol-gel para preparar recubrimientos protectores de corrosión. Sin embargo, estos recubrimientos presentan restricciones en su aplicación, como es la incapacidad de obtener espesores superiores a 1 μm , debido a la formación de grietas durante el secado y el tratamiento térmico ^[3].

En la literatura se ha encontrado que los recubrimientos híbridos (inorgánico-orgánico) presentan muy buen desempeño frente a la corrosión en medios acuosos ^[6]. Este tipo de recubrimientos son principalmente preparados a partir de una mezcla de alcóxidos (precursor inorgánico) y organoalcóxidos (precursor orgánico) de estructura $R_o-Si(OR)_3$, donde R_o es un grupo funcional orgánico.

En estos recubrimientos, el componente inorgánico tiene como función incrementar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento híbrido, además de mejorar propiedades como la abrasión y la resistencia térmica; por otra parte, el incremento de la concentración del componente orgánico en un recubrimiento híbrido redu-

ce la temperatura de curado, promoviendo la formación de películas de mayor espesor^[3].

Cuando los recubrimientos sol-gel híbridos son integrales, éstos forman una barrera física uniforme, y relativamente densa sobre sustratos metálicos. Sin embargo, los iones corrosivos aún se difunden a través de la porosidad, disolviendo los elementos metálicos en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato^[8]. En la actualidad, el desarrollo de nuevos sistemas de películas con protección activa contra la corrosión, no sólo implica protección mecánica de la superficie cubierta con una densa barrera, sino además deben proveer propiedades autosellantes, que permite la protección contra la corrosión incluso después del daño parcial de la película. Esas propiedades pueden ser logradas impregnando inhibidores específicos de corrosión hacia el sistema de la película. Dichos inhibidores pueden proveer protección activa, especialmente cuando la integridad del recubrimiento está comprometida^[14]. Entre los inhibidores más usados para incrementar la protección contra la corrosión de los recubrimientos híbridos se encuentran las sales de tierras raras, que han sido estudiados con mayor profusión por su excelente protección frente a la corrosión^[7,8].

Por otro lado, Khramov et al recientemente han utilizado precursores funcionales base fósforo y encontrado que estos recubrimientos presentan mayor afinidad sobre el magnesio que los recubrimientos base silicio, y permiten así una capa sol-gel con una fuerte adherencia a la superficie de magnesio. Este fenómeno se deduce finalmente en una sustancial mejora de la resistencia a la corrosión, debido al fuerte enlazamiento químico de los grupos fosfonato al sustrato de magnesio^[14].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Material objeto de estudio

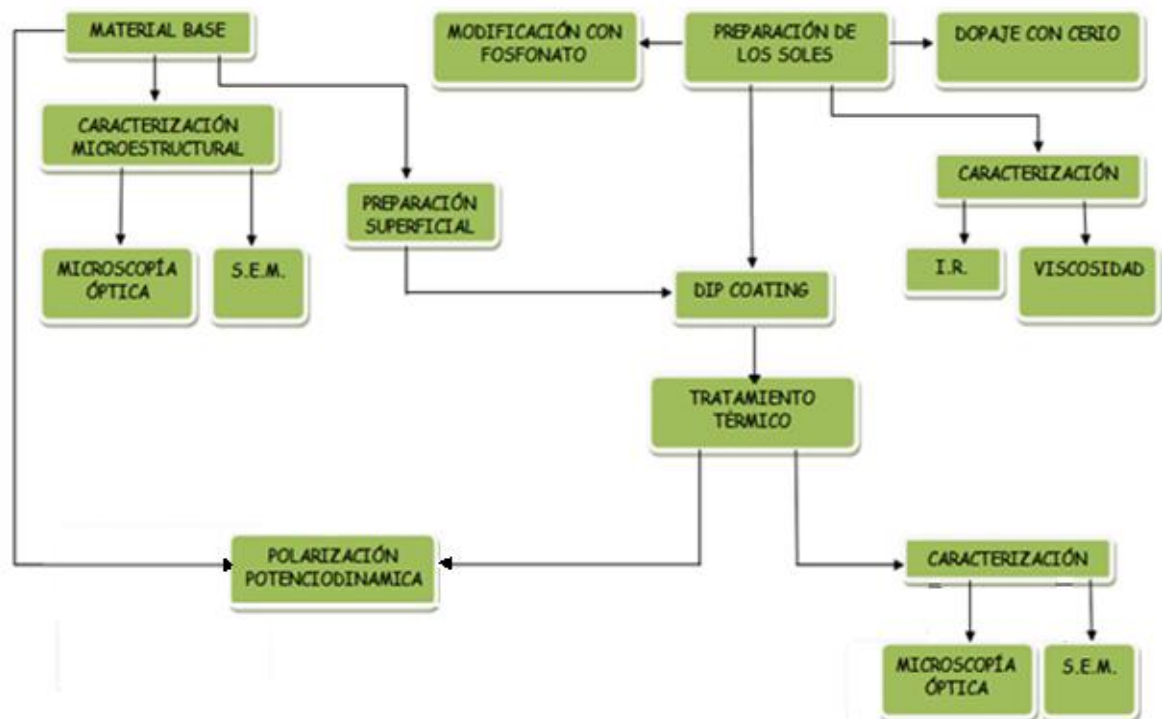
El material objeto de estudio, fue la aleación de magnesio AZ31, suministrada por MagnesiumElektron (Reino Unido), en forma de láminas de 3 mm de espesor, cuya composición másica se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición másica porcentual de la aleación de magnesio AZ31.

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
Balance	2,8 – 3,2	0,82	0,4	0,02	0,0015	0,0021	0,0009

En la figura 1 se observa el diagrama experimental llevado a cabo a lo largo de la investigación, en el que se muestran todas y cada una de las pruebas realizadas tanto para la aleación base como para cada uno de los recubrimientos.

Figura 1. Procedimiento experimental.



Fuente: Autores.

3.2 Caracterización del material objeto de estudio

Se prepararon superficialmente muestras de la aleación mediante un proceso de desbaste y pulido. Para el desbaste se utilizó papel abrasivo de hasta granulometría 1200. Posteriormente, se procedió a pulir las muestras con pasta de diamante de 3 y 1 μm hasta obtener un acabado superficial tipo especular. A continuación, las muestras se atacaron con solución de ácido pícrico (10 ml de ácido acético y 6 g de ácido pícrico en 100 ml de etanol) con el fin de revelar la microestructura general del material.

Para la caracterización microestructural se utilizó un microscopio óptico OLYMPUS GX71 facilitado por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander, y el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM 6490, facilitado por la Universidad de Antioquia. Dicho microscopio electrónico está equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

3.3 Preparación de soles híbridos

3.3.1 Preparación de soles híbridos base TEOS – GPTMS – APS

Se utilizaron 3 tipos distintos de precursores para la preparación de los soles híbridos: tetraetoxisilano (TEOS) como precursor inorgánico, y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APS), como precursores orgánicos funcionalizados. La función del TEOS y el GPTMS fue la de proporcionar un esqueleto base silicio mediante un proceso de hidrólisis y condensación de ambos precursores; mientras que el APS fue añadido para favorecer el grado de entrecruzamiento de dicho esqueleto a través de la reacción entre los grupos epoxi (GPTMS) y amino (APS), así como a través de su propio proceso de hidrólisis y condensación con los otros dos precursores. Esto permitió activar y acelerar el proceso de gelificación del sol^[15].

Para la preparación del sol, los precursores TEOS y GPTMS fueron mezclados en una proporción molar constante de 3:1 usando etanol como solvente y con una agitación constante de 250 rpm. Esta solución se mezcló con ácido acético diluido (0,5% vol) y agitada por 15 minutos. Finalmente, se agregó el agente de entrecruzamiento, APS, que, debido a su elevada reactividad, fue añadido lentamente para permitir que el proceso de gelificación ocurriera de manera uniforme y homogénea.

Se estableció un intervalo de estudio de contenido en APS, con objeto de evaluar la influencia de su adición en la aceleración del proceso de envejecimiento. En este sentido, se fijaron proporciones molares de 0,15:1, 0,20:1 y 0,25:1 de APS respecto al precursor GPTMS, con objeto de obtener un intervalo de tiempos de gelificación finales entre 1 y 3 horas aproximadamente, tiempos razonables desde el punto de vista tanto de estudio como de viabilidad industrial. Proporciones mayores a 0,25:1 de APS dieron lugar a procesos de gelificación rápidos, violentos e incontrolables del sol, mientras que proporciones inferiores a 0,15:1 ralentizaron el proceso de gelificación por encima de las 8 horas^[15].

Finalmente, también se decidió evaluar la influencia del tiempo de envejecimiento del sol en la calidad del recubrimiento, establecido entre el momento que se adiciona el agente de entrecruzamiento (APS) y el momento en que se realiza el recubrimiento mediante dip-coating. Dicho tiempo de envejecimiento se estableció entre 10 y 60 minutos CON intervalos de 10 minutos.

3.3.2 Preparación de soles híbridos modificados con precursor fosfonato

Se evaluó el efecto de la modificación del sol híbrido con precursores fosfonato en la calidad de la protección contra la corrosión obtenida. Para ello se seleccionaron los soles híbridos que se consideraron óptimos para la aleación, desde el punto de vista de la calidad de protección brindada frente a la corrosión y en función de la proporción de APS y el tiempo de gelificación.^[13] Dichos soles se modificaron mediante la sustitución del precursor TEOS por diferentes porcentajes molares de un

precursor adicional: tris (trimetilsilil) fosfato (10 y 20%). El nuevo precursor fue adicionado inmediatamente después del TEOS y previo al proceso de hidrólisis.

3.3.3 Preparación de soles híbridos dopados con cerio

Así mismo, se estudió el efecto de autocurado de los recubrimientos dopados con sales lantánidas. Esta vez los soles híbridos considerados óptimos se doparon con diferentes proporciones de cerio (0,5, 1,5 y 2,5% molar), en forma de acetato de cerio $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$. La adición del agente dopante se realizó durante el proceso de hidrólisis en medio ácido, manteniéndose el resto del procedimiento exactamente igual que el descrito para los recubrimientos sin dopante.

3.4 Caracterización de los soles

3.4.1 Espectroscopía infrarroja (IR)

Con objeto de poder interpretar las reacciones que sucedían durante los procesos de hidrólisis, condensación y envejecimiento, se llevó a cabo un estudio mediante espectroscopía infrarroja de diferentes muestras representativas que incluyeron los precursores individuales, el sol hidrolizado y un sol envejecido por diferentes tiempos. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADZU 84005, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

3.4.2 Caracterización reológica

De forma complementaria, con el fin de evaluar cómo afecta la viscosidad del sol en la calidad del recubrimiento final obtenido, se realizó un estudio reológico del proceso de gelificación. Se analizaron soles TEOS-GPTMS (3:1) con las diferentes proporciones molares de APS:GPTMS seleccionadas [(0,15-0,25):1]. Para ello se utilizó un viscosímetro BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 con una aguja ULA0.0, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Se tomaron datos de viscosidad (cP) cada 5 minutos durante el proceso de gelificación para tiempos finales de 1 hora y a una temperatura de 25°C aproximadamente.

3.5 Aplicación de recubrimientos sol-gel mediante la técnica Dip-coating

Previo al proceso de recubrimiento, las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo hasta granulometría 1200 y, posteriormente, secadas con etanol y aire caliente. La deposición del sol sobre la superficie metálica se realizó con ayuda de un dip-coater diseñado por la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UIS y facilitado por el Laboratorio de Cerámicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS. Se sumergieron muestras del material en soles con distintos tiempos de envejecimiento a una velocidad de inmersión constante de 6 cm/min, donde permanecieron sumergidas por 2 minutos a fin de garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento sobre la superficie de las muestras. Cumplido dicho tiempo, la muestra fue retirada conservando la misma velocidad utilizada en el proceso de inmersión.

3.6 Tratamiento térmico: secado y curado

Una vez recubiertas las muestras, se secaron durante 30 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico de curado-sinterizado en una estufa, donde permanecieron 4 horas a 60°C, para evaporar la mayor parte del etanol, y después a 120°C, durante 2 horas, donde el resto del etanol y el agua fueron retirados del recubrimiento. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de reducir la formación de grietas en el recubrimiento.

3.7 Caracterización de los recubrimientos

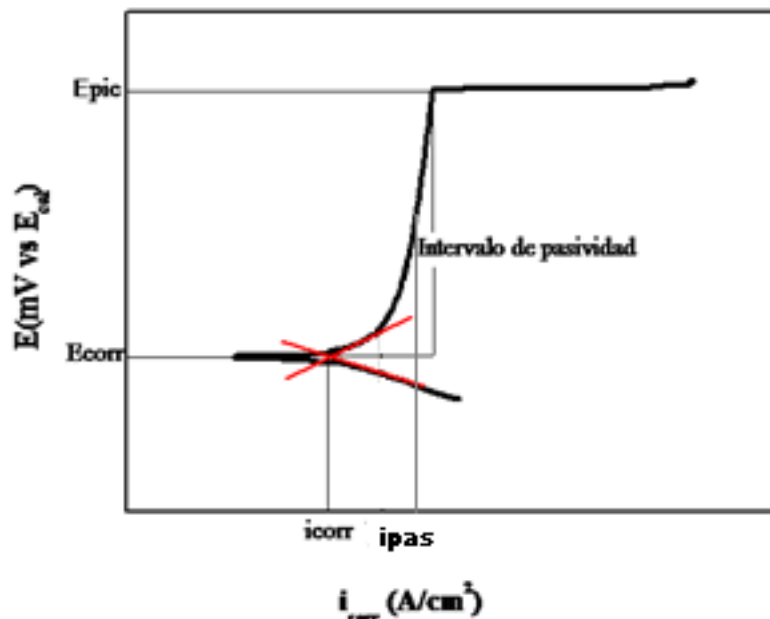
Los recubrimientos sintetizados a partir de diferentes proporciones de APS y diferentes tiempos de envejecimiento fueron caracterizados con los microscopios óptico y electrónico de barrido, descritos en el numeral 3.2, con el fin de identificar sus características fisicoquímicas tales como composición, espesor y posibles defectos superficiales tales como grietas.

3.8 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Con objeto de evaluar la resistencia a la corrosión localizada de los materiales objeto de estudio, se llevó a cabo ensayos de polarización anódica potenciodinámica mediante el uso de un potenciostato ACM Instruments facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. 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, tales como el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura (E_{pic}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente de pasivación (i_{pas}) e intervalo de pasividad ($E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$)^[16] (figura 2).

Para el ensayo se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fue la muestra objeto de estudio, mientras que el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia utilizados, fueron platino y calomel saturado, respectivamente.

Figura 2. Esquema general de una curva de polarización potenciodinámica



Fuente: CONTRERAS, Geraldine, Informe de pasantía Universidad Simón Bolívar (2011)

El medio de ensayo utilizado fue una solución aireada 0,1M de NaCl y el área de exposición de las muestras fue aproximadamente 1cm^2 . Previo al ensayo, las muestras 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 $0,3\text{ mV/s}$ y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm^2 .

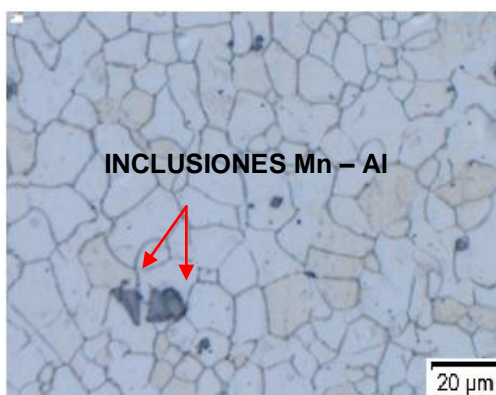
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Caracterización de la aleación AZ31

En la figura 3 se muestra la micrografía obtenida por microscopía óptica de la microestructura de la aleación AZ31 revelada con solución de ácido pícrico.

Se puede apreciar que la aleación presenta una microestructura típica de forja, con granos equiaxiales de α -Mg homogéneos y de un tamaño comprendido alrededor de los $10\ \mu\text{m}$ ^[17], y con presencia de inclusiones de forma irregular, cuya composición corresponde a compuestos de fórmula genérica Mn - Al ^[18].

Figura 3. Micrografía óptica de la aleación AZ31 revelada con solución de ácido pícrico.



Fuente: Autores

4.2 Caracterización de los soles

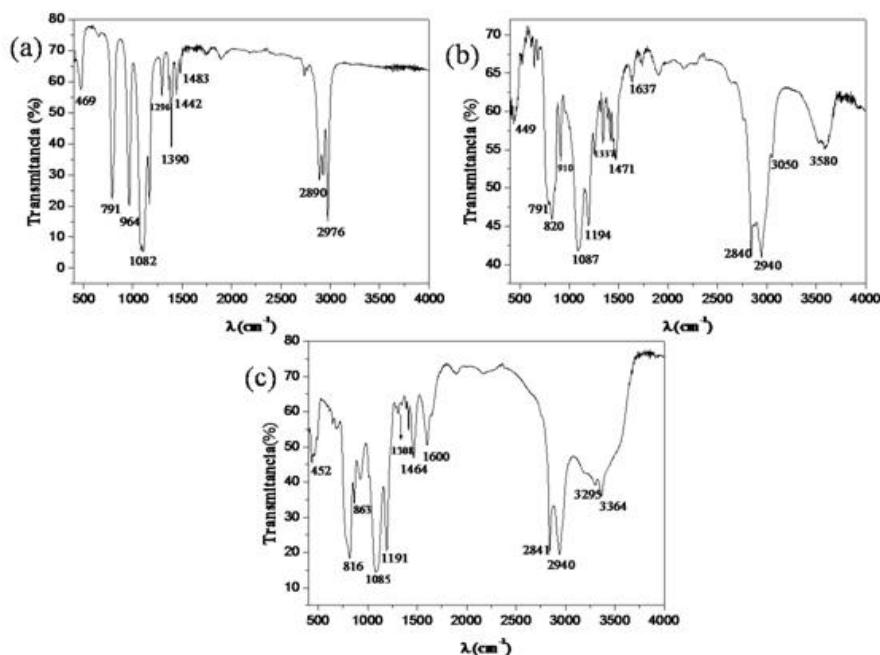
4.2.1 Espectroscopía IR

En el espectro IR del precursor TEOS (Figura 4a) se pueden identificar dos tipos de bandas características que pertenecen a este compuesto: las asociadas a la vibración de tensión (ν) y flexión (δ) del enlace C-H de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$), entre $2800\text{-}3000$ y $1300\text{-}1500\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente; y las bandas correspondientes a la vibración de la estructura Si-O-Et, que se identifica por una banda centrada en torno a los $1100\ \text{cm}^{-1}$, que presenta una dupla corresponden-

diente a la tensión de los enlaces Si-O (1107 cm^{-1}) y Si-O-C (1082 cm^{-1}), y las bandas entorno a 790 y 470 cm^{-1} , asociadas a la flexión del enlace Si-O^[19].

En comparación con el TEOS, el precursor GPTMS se caracterizó principalmente por la presencia de varias bandas adicionales características (figura 4b): las bandas asociadas a la vibración de los enlaces C-O y C-O-C del anillo epoxídico (1637 y 910 cm^{-1}); y la banda a 1194 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-C ($\nu_{\text{Si-C}}$), característica de los precursores orgánicos^[19].

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



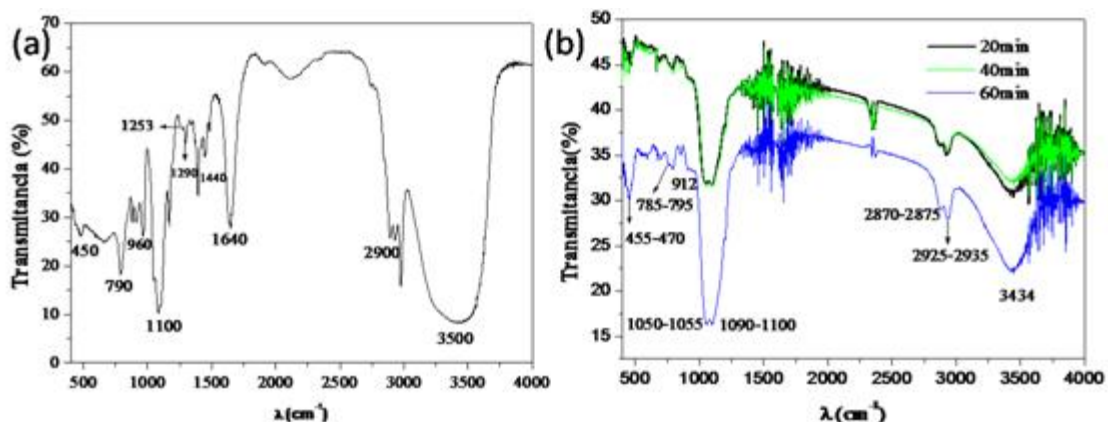
Fuente: Autores/GIMAT

Finalmente, a diferencia de los dos precursores anteriores, el APS posee un grupo amino ($-\text{NH}_2$) en su estructura molecular que origina la aparición de bandas asociadas a las vibraciones de tensión y flexión del enlace N-H del grupo amino primario (3295 , 3364 y 1600 cm^{-1}) y del enlace C-N entorno a 1310 cm^{-1} (Figura 4c).

Con respecto a los soles, en la figura 5(a) se muestra el espectro IR de la solución hidrolizada después de estar en medio ácido acético diluido por 15 minutos. Se pueden identificar dos bandas características: la primera de ellas ubicada entre 1050 y

1100 cm^{-1} que agrupa tres señales diferentes y en la que se destaca la presencia de una nueva banda adicional a 1050 cm^{-1} perteneciente a la vibración de los enlaces Si-O-Si (ν_{as}), que indica que está ocurriendo el proceso de hidrólisis y condensación parcial de las moléculas de los precursores; y la banda ubicada en 1080 cm^{-1} que evidencia todavía la existencia de enlaces Si-O-C, y revela que los precursores no se han hidrolizado completamente. Por otro lado, la banda centrada alrededor de 3500 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de enlaces OH⁻ aparece como consecuencia del agua y el etanol del medio de hidrólisis, así como de la producción de moléculas de agua durante el proceso de condensación^[19].

Figura 5. Espectros IR de a) sol hidrolizado y b) soles envejecidos durante tiempos distintos.



Fuente: Autores/GIMAT

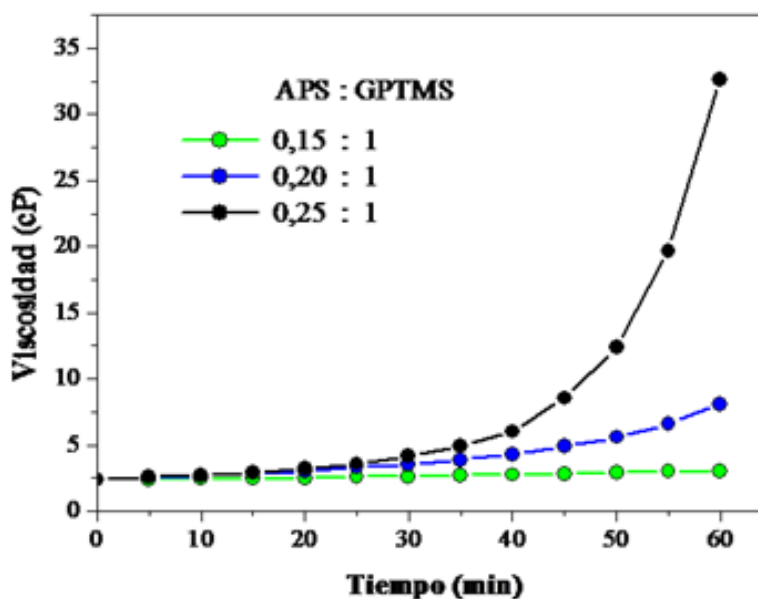
Por otro lado, el espectro IR de los soles envejecidos para diferentes tiempos (20, 40 y 60 min) se muestran en la figura 5(b), donde se advierte primeramente un aumento en la intensidad de la señal correspondiente a la vibración de enlaces Si-O-Si a 1050 cm^{-1} y la desaparición de la señal de 1080 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O-C. Ambos hechos son indicadores fundamentales de que el proceso de hidrólisis se ha llevado a cabo de forma completa y que el proceso de condensación se ha incrementado considerablemente. Por otro lado, también desaparecen las bandas indicativas del grupo epoxi (1640 cm^{-1}) y del grupo

amino primario ($3250\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$), lo que indica que la reacción entre ambos grupos se llevó a cabo favorablemente incluso para los primeros tiempos de envejecimiento. En los anexos A y B se resumen las principales bandas de los espectros IR ilustradas en las figuras 4 y 5.

4.2.2 Caracterización reológica

En la figura 6 se puede observar que la viscosidad de las soluciones aumentó directamente con la proporción de APS y con el tiempo de envejecimiento siguiendo una ley exponencial, de tal forma que, para determinados tiempos, el sol sufrió un cambio acentuado en su viscosidad hasta el momento en el cual que se gelificó completamente. Ejemplo de este fenómeno fue evidenciado en soles preparados con proporciones 0,25:1 para los que se observó que, en el periodo comprendido que entre 40 a 60 minutos de envejecimiento, la viscosidad del sol se quintuplicó llegando a 32 cP, valor final para el cual el sol estaba completamente gelificado [18].

Figura 6. Evolución de la viscosidad (cP) vs el tiempo de envejecimiento de soles preparados con diferentes proporciones molares de APS:GPTMS.



Fuente: Autores/GIMAT

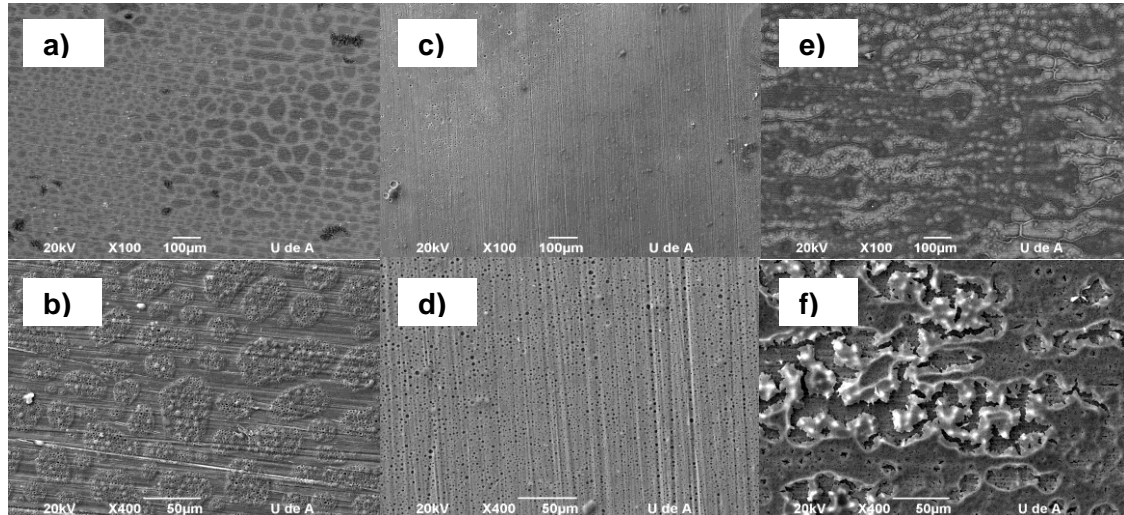
Por otro lado, es importante notar que pequeños incrementos en la proporción de APS modificaron de forma considerable la curva de viscosidad, acelerando el proceso de gelificación.

4.3 Caracterización de los recubrimientos

En la figura 7 se muestran algunas micrografías electrónicas de los recubrimientos (vista general y detalle), donde se observan características tales como grietas, poros y zonas recubiertas y sin recubrir.

En general, para la condición 0,15:1-40 minutos, se observan zonas claras y zonas oscuras que corresponden a zonas sin recubrimiento y zonas recubiertas, respectivamente, lo que indica la falta de continuidad en el recubrimiento para estas condiciones ^[18,20] (Figuras 7a y 7b).

Figura 7. Micrografías obtenidas por MEB de varios recubrimientos realizados sobre la aleación AZ31: a y b) 0,15:1-40 min; c y d) 0,25:1-30 min, e y f) 0,25:1-40 minutos.



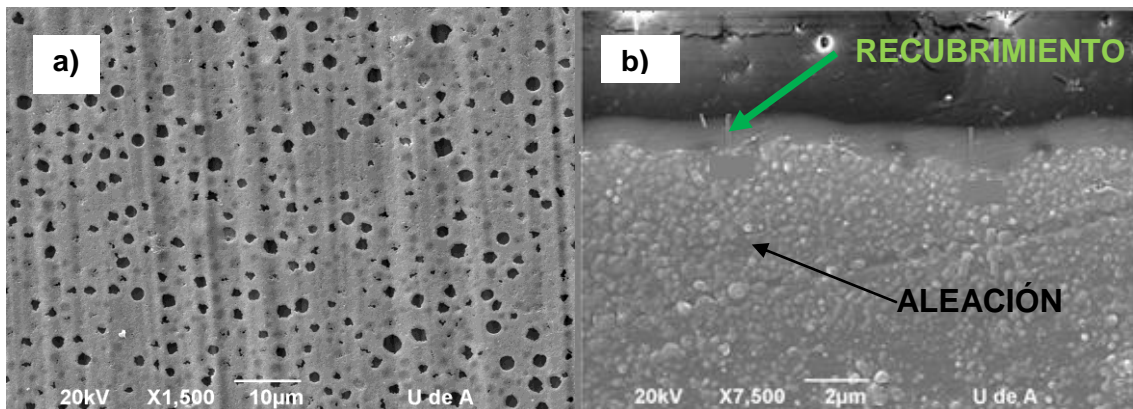
Fuente: Autores

A medida que se aumenta la proporción de APS en el sol, se mejora la continuidad y uniformidad del recubrimiento sobre la superficie, de tal forma que, para la proporción 0,25:1-30 min, se aprecia un recubrimiento continuo y homogéneo, con una microestructura porosa (figuras 7c y 7d). Finalmente, para las condiciones

más extremas (0,25:1 – 40 min), el sol adquiere una viscosidad tan elevada que su aplicación origina películas de elevado espesor, induciendo la formación de grietas (figuras 7e y 7f).

En la figura 8 se muestran detalles de la vista superficial y de la sección transversal del recubrimiento obtenido sobre la aleación AZ31 recubierta con sol-gel con una proporción de APS: GPTMS de 0,25:1 y un tiempo de envejecimiento de 30 minutos. Se destaca el alto grado de porosidad de estas películas con un tamaño de poro de aproximadamente entre 1 y 2 μm (figura 8a), que podría facilitar la difusión de cerio y favorecer su efecto inhibitor de corrosión. Por otro lado, en la sección transversal se puede apreciar que para esta condición, los recubrimientos fueron uniformes, alcanzando un espesor aproximado de entre 1 y 2 μm (figura 8b).

Figura 8. Micrografías obtenidas por MEB del recubrimiento realizado sobre la aleación AZ31 con proporción de APS: GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento: a) vista superficial y b) sección transversal.



Fuente: Autores

4.4 Evaluación de la Resistencia a la corrosión

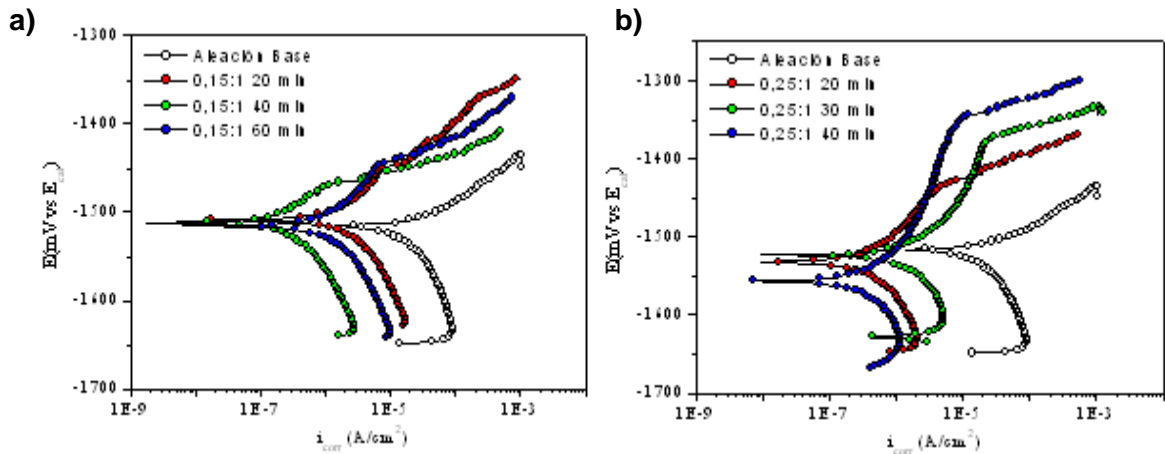
4.4.1. Recubrimientos sol-gel híbridos base TEOS-GPTMS-APS

En la figura 9 se encuentran las curvas de polarización anódicas de la aleación base y recubierta con sol-gel para proporciones de APS de 0,15:1 y 0,25:1, y dife-

rentes tiempos de gelificación, después de inmersión en solución 0,1M de NaCl por 30 min.

En general, se puede apreciar como la aleación base (sin recubrir), presenta una resistencia a la corrosión muy baja, con tendencia a sufrir tanto corrosión generalizada como por picadura, al ser expuesta a la solución salina. Por otro lado, todos los recubrimientos sol-gel realizados con proporciones 0,15:1 de APS presentaron una mejora de la resistencia a la corrosión respecto a la aleación base, ya que lograron disminuir entre 1 y 2 órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Dichos recubrimientos presentan además cierto carácter pasivo y protector, con rangos de pasividad de alrededor de 70 mV para la mejor condición experimental (60 min de envejecimiento) (figura 9a).

Figura 9. Curvas de polarización anódicas del material base y del material recubierto con proporciones APS:GPTMS y tiempos de gelificación: a) 0,15:1 y b) 0,25:1.



Fuente: Autores

Así mismo, los recubrimientos obtenidos con proporciones de APS:GPTMS de 0,25:1 mejoraron en gran medida la resistencia a la corrosión de la aleación, ampliando considerablemente la zona de pasividad respecto a los recubrimientos 0,15:1 (figura 9b).

En la tabla 3 se listan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica, tanto de la aleación base como cada uno de los re-

cubrimientos sol-gel en las proporciones y tiempos de envejecimiento especificados.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica de las muestras ensayadas e ilustradas en la figura 9.

Material	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de pasividad (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
Aleación Base	-1514	1,50E-5	-	-	-
Recubrimiento APS - t_{envej}					
0,15:1 20 min	-1502	1,00E-6	-1449	53	3,05E-6
0,15:1 40 min	-1511	1,00E-7	-1466	45	4,30E-7
0,15:1 60 min	-1512	3,00E-7	-1442	70	2,70E-6
0,20:1 20 min	-1497	3,10E-7	-1459	38	7,46E-7
0,20:1 40 min	-1520	2,85E-6	-1469	51	7,09E-6
0,20:1 60 min	-1519	1,82E-6	-1466	53	4,23E-6
0,25:1 20 min	-1531	2,53E-7	-1437	94	1,20E-6
0,25:1 30 min	-1523	1,03E-6	-1379	150	9,02E-6
0,25:1 40 min	-1556	2,53E-7	-1343	213	2,61E-6

Fuente: Autores

A partir de los resultados se comprueba que los recubrimientos obtenidos con la condición 0,25:1 – 40 min presentan las mejores características electroquímicas y presentan una excelente combinación de baja densidad de corriente de corrosión y elevado rango de pasivación. Sin embargo, revisando la curva de evolución de la viscosidad para relaciones molares APS:GPTMS de 0,25:1 ilustrada en la figura 6, se observa que tiempos de envejecimiento de 40 minutos están muy próximos al umbral donde se acelera el proceso de gelificación. En este sentido, se ha observado que pequeñas modificaciones dentro de estas condiciones experimentales pueden alterar drásticamente las características del recubrimiento, encontrando desde películas con excelentes características protectoras a otras no uniformes con elevado espesor y agrietamiento (figura 7f).

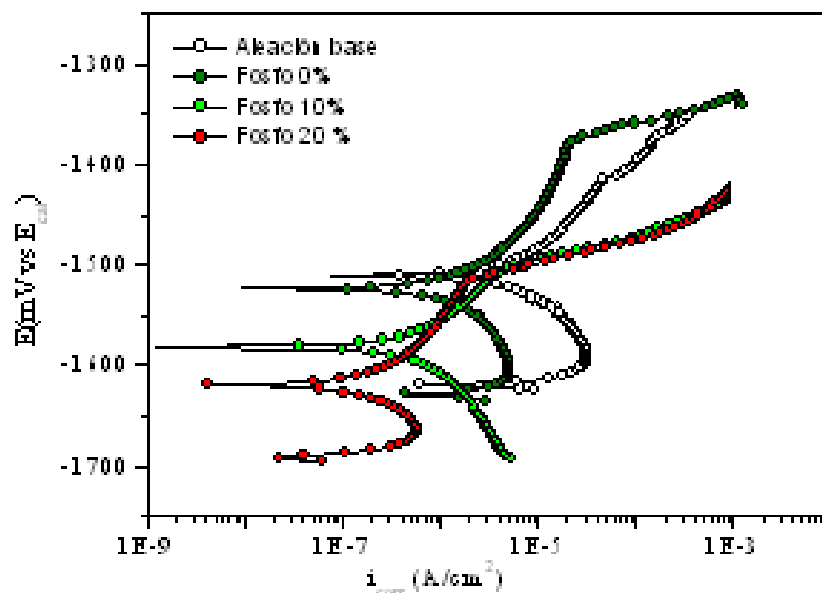
Con objeto de seleccionar una condición experimental menos crítica como referencia para estudios posteriores, se decidió optar por una condición con un tiempo de envejecimiento menor, pero que mantuviera buenas características electroquí-

micas. Finalmente, se eligió como condición experimental de referencia la condición 0,25:1-30 minutos. En trabajos previos ya se ha comprobado que bajo dichas condiciones se consiguen buenas características protectoras al tiempo que los resultados obtenidos son reproducibles^[18].

4.4.2 Recubrimientos sol-gel híbridos base TEOS-GPTMS-APS modificados con precursor fosfonato.

La influencia de diferentes contenidos en precursor fosfonato en las características protectoras del recubrimiento se muestra en la figura 10. En general, se observa que aunque existe una ligera disminución de las características pasivas del recubrimiento, existe también una reducción paulatina del valor de i_{corr} a medida que se incrementa la presencia de fosfonato, hasta alcanzar valores alrededor de un orden de magnitud menor con relación al recubrimiento base (de $1E-6$ hasta $2,4E-7$) (ver tabla 4). Se puede pensar entonces que la sustitución parcial del precursor TEOS por el precursor fosfonato mejora en cierta forma, aunque no sustancialmente, las características protectoras del recubrimiento^[21.22].

Figura 10. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para recubrimientos modificados con diferentes proporciones molares de precursor fosfonato.



Fuente: Autores

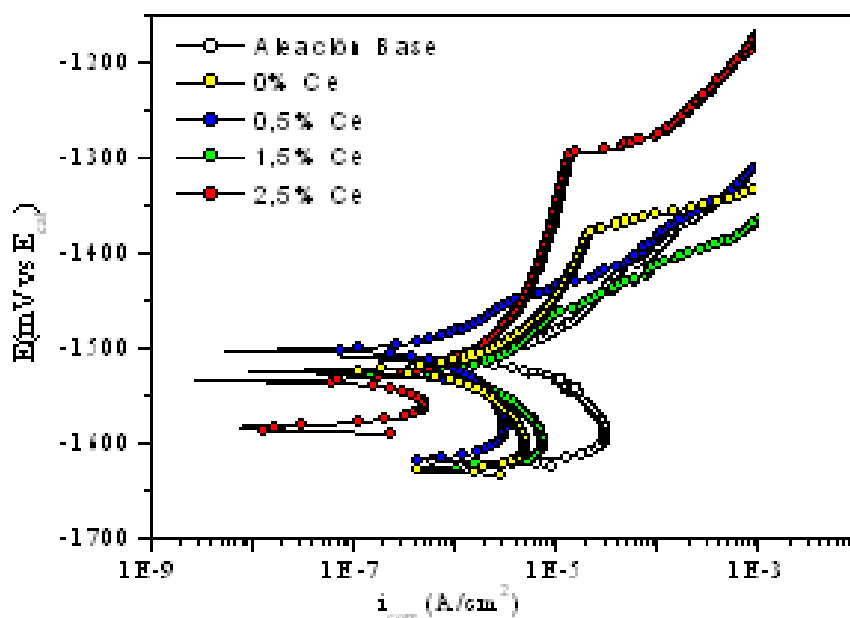
Tabla 4. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos modificados con precursor fosfonato, comparados con la aleación base y el sol-gel.

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de pasividad (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
Aleación base	-1514	1,50E-5	-	-	-
Recubrimiento (0,25:1-30 min)					
0% Fosfonato	-1523	1,03E-6	-1379	150	9,02E-6
10% Fosfonato	-1580	6,18E-7	-1505	75	1,27E-6
20% Fosfonato	-1617	2,44E-7	-1510	107	6,18E-7

4.4.3 Recubrimientos sol-gel híbridos base TEOS-GPTMS-APS dopados con cerio.

Con relación al efecto de la adición de cerio a los recubrimientos, en la figura 11 cabe destacar que el recubrimiento con contenido de 2,5% molar de cerio presenta una mejora ostensible de las propiedades electroquímicas del recubrimiento, alcanzando los menores valores de i_{corr} y los mayores rangos de pasividad, con respecto a los demás tipos de recubrimientos con y sin dopaje.

Figura 11. Curvas de polarización anódica obtenidas para recubrimientos dopados con diferentes proporciones de cerio.



Fuente: Autores

En la tabla 5 se resumen los valores de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la figura 11. Es evidente que a medida que aumenta la proporción de cerio añadido al recubrimiento mejoran las características electroquímicas del mismo, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión en cerca de un orden de magnitud y aumentando el rango de pasividad en cerca de 100 mV, con relación al recubrimiento de referencia (0,25:1-30 min). De hecho, es de resaltar que los recubrimientos dopados con 2,5 %Ce presentan unas características electroquímicas similares o incluso superiores a las presentadas por los recubrimientos obtenidos para la condición 0,25:1-40 min.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la figura 11.

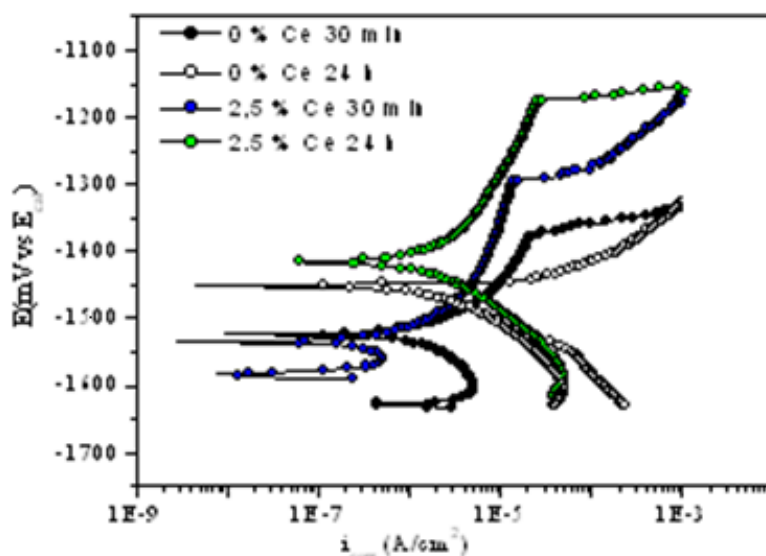
Recubrimiento	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de pasividad (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
Aleación base	-1514	1,50E-5	-	-	-
0% Ce	-1523	1,03E-6	-1379	150	9,02E-6
0,5% Ce	-1527	1,88E-6	-1460	67	4,62E-6
1,5% Ce	-1502	8,13E-7	-1373	129	8,00E-6
2,5% Ce	-1535	3,95E-7	-1290	245	5,87E-6

Fuente: Autores

Sin embargo, para poder evaluar realmente el mecanismo de actuación del cerio, se realizaron ensayos de polarización anódica para tiempos más prolongados de inmersión en la solución agresiva. En este sentido, en la figura 12 se presentan la comparación de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras recubiertas con sol-gel bajo la condición 0,25:1-30 min sin cerio y con dopaje de 2,5% Ce, para tiempos de inmersión de 30 min y 24 horas.

Se observa que las características electroquímicas del recubrimiento sol-gel sin cerio, transcurridas 24 horas de inmersión, se reducen sustancialmente, del tal forma que el valor de i_{corr} aumenta cerca de un orden de magnitud respecto al mismo recubrimiento después de 30 min de inmersión, al mismo tiempo que pierde por completo su pasividad. Se deduce que para este tiempo de ensayo el recubrimiento sol-gel ya se encuentra dañado

Figura 12. Curvas de polarización potenciodinámicas para recubrimientos sol-gel sin cerio, y con 2,5%Ce para tiempos de inmersión de 30 minutos y 24 horas.



Fuente: Autores

Por el contrario, el recubrimiento dopado con 2,5% Ce después de 24 horas sigue presentando una excelente resistencia a la corrosión, ya que a pesar que aumenta ligeramente el valor de i_{corr} , mantiene e incluso mejora sus propiedades pasivas, llegando hasta 340 mV de pasividad (ver tabla 6). Este resultado es indicio del efecto de autocurado que ofrece el cerio una vez que el recubrimiento se encuentra dañado^[23,24,25]. De hecho, experimentalmente se comprueba que el aspecto superficial de las muestras dopadas con Ce después del ensayo adquiere una tonalidad amarilla, señal de que el cerio está depositándose en forma de hidróxido.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la figura 12.

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de pasividad (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
0 % Ce 30 min	-1523	1,03E-6	-1379	150	9,02E-6
0% Ce 24 h	-1473	1,10E-5	-	-	-
2,5% Ce 30 min	-1535	3,95E-7	-1290	245	5,87E-6
2.5% ce 24 h	-1514	1,41E-6	-1173	341	9,49E-6

5. CONCLUSIONES

- En general, los recubrimientos sol-gel híbridos mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ31, disminuyendo su densidad de corriente de corrosión entre uno y dos órdenes de magnitud y permitiendo la aparición de una región de pasividad.
- La proporción molar de precursores APS:GPTMS afectó sustancialmente al proceso de gelificación y la viscosidad del sol, siendo un factor importante en la obtención de recubrimientos con buenas características superficiales y de resistencia a la corrosión.
- La sustitución parcial del precursor TEOS por el precursor fosfonato, aunque logró disminuir la densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos modificados, también disminuyó el rango de pasividad, lo que indica que la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos mejoró, pero no de la manera esperada.
- Los recubrimientos dopados con Ce presentaron un incremento ostensible de la resistencia a la corrosión, sobretodo aquéllos dopados con 2,5% Ce. Dicho elemento actuó como inhibidor de corrosión, proporcionando un efecto de autocurado y permitiendo mantener las propiedades electroquímicas del recubrimiento prácticamente inalteradas después de su exposición al medio por tiempos relativamente prolongados.

6. **RECOMENDACIONES**

Para estudios posteriores se recomienda:

- ❖ Realizar una caracterización más exhaustiva de cada uno de los recubrimientos sintetizados, mediante técnicas tales como espectroscopía Raman, XPS, microscopía electrónica de transmisión, difracción de Rayos X, entre otras.
- ❖ Hacer una evaluación más detallada, mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel, sobretodo aquéllos dopados con cerio, con objeto de determinar con mayor claridad su efecto en el mecanismo de autocurado de los recubrimientos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. G. LING SONG, A. ATRENS. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *AdvancedEngineeringMaterialsReviews*. 1999. 1, No. 1.
2. M. KEMAL KULECKI. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. Mersin University, Faculty of Tarsus Technical, Tarsus, Turkey. Education Springer-Verlag London. 2007.
3. J. M. GUGLIELMI, Sol-Gel coatings on metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 443-449 (1997)
4. C. BARRY CARTTE, M. GRANT NORTON. Ceramic materials: science and engineering. Chapter 22: Sols, gels and organic chemistry. P 400 – 411. Springer Science+Business Media, LLC. ISBN-13: 978-0-387-46270-7. 2007
5. M.J.MOGOLLON, A.C.N. PINZON, Síntesis de recubrimientos de hidroxapatita biológica dopada con magnesio y reforzada con TiO_2 , Bucaramanga 2011, 66 hojas Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial De Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas: Disponible en el catálogo en línea de la Universidad Industrial De Santander:
6. S. ZHENG, J. LI. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 210016 Nanjing, China. *Journal of sol gel Science and Technology*. 2010 (174 – 187).
7. J. RODRÍGUEZ MONTES, L. CASTRO MARTÍNEZ, L.C. DEL REAL ROMERO *Procesos Industriales para materiales metálicos*. Editorial Visión Net. 2ª Edición. Madrid (España). 43 – 44.

8. O.V. KARAVAIA, A.C. BASTOSA, M.L. ZHELUDKEVICH, M.G. TARY-BAB, S.V. LAMAKAB, M.G.S. FERREIRA. Localized Electrochemical Study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31. *Electrochimica Acta Journal*. Lisboa, Portugal. 2010.
9. L. CHENG YING, W. HAI-IAN, CH. ZHEN-HUA, W. HUI-ININ, Z. ZHAO, W. YOU-WU. Corrosion Properties of AZ31 Magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodized coatings. *Transactions on Nonferrous Metals Society of China*. 2007 (502 – 508).
10. J. GRAY, E. LUAN. Protective coatings on magnesium and its alloys: a critical review. *Integrated Manufacturing Technologies Institute, National Research Council Canada, 800 Collip Circle, London, Ontario, N6G 4X8 Canada. Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 88–113.
11. J. ZHANG, C. WU, Corrosion and Protection of Magnesium Alloys - A Review of the Patent Literature, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, 2, 55-68 55.
12. D.M. LIU, Q. YANG, T. TROCZYNSKI. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials* 22 (2001) 1721-1730.
13. T. ISHIZAKI, I. SHIGEMATSU, N. SAITO. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 Magnesium alloy. *Surface and coatings technology Journal*. 2009 (2288 – 2291).
14. D. WANG, G. BIERWAGEN. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University. Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327–338. Elsevier Inc.

15. A.F. GALIO et al. Doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1479–1486.
16. F. ZANOTTO, V. GRASSI, A. FRIGNANI, F. ZUCCHI. Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Corrosion Study Centre “A. Daccò”, University of Ferrara, Ferrara, Italy. Materials Chemistry and Physics Journal*. 2011 (1– 8). Elsevier Inc.
17. W. XUEMIN, Z. XIAOQI, Y. SHOUSHAN, W. GUOSONG, L. YIJIAN. The corrosion behavior of cerium-implanted magnesium alloys. *Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China. Materials Characterization Journal*. 2007. Elsevier Inc.
18. G. CONTRERAS GONZALEZ: Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel: Sartejas; noviembre de 2011: informe de pasantía: Universidad Simón Bolívar; Venezuela – Caracas.
19. J.E. RODRIGUEZ-PAEZ, A. MAFLA, G. ANDRADE ET AL. Obtención de soles estables de sílice - titania utilizando como a complejante acetilacetato. *Rev. LatinAm. Met. Mat.* [online]. ene. 2002, vol.22, no.1, p.16-20. <http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522002000100005&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0255-6952.
20. F. ZANOTTO, F. ZUCCHI, C. MONTICELLI. Corrosion behaviour of the AZ31 magnesium alloy and surface treatments for its corrosion protection. *Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/22. Università degli Studi di Ferrara*. 2007/2009.
21. A.N. KHRAMOV et al. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys. *University of Dayton Research Institute, Dayton, EEUU. Thin solids films* 514 (2006) 174 – 181.

- 22.A.N. KHRAMOV, J.A. JOHNSON. Phosphonate-functionalized ORMOSIL coatings for magnesium alloys. Universal Technology Corporation, 1270 N. Fairfield Rd., Daytona. Progress in Organic Coatings 65 (2009) 381–385.
- 23.A. PEPE et al. Recubrimientos sol-gel dopados con iones Ce depositados sobre metales de aplicación industrial. Universidad Nacional de Mar del Plata. Juan B. Justo 4302. (B7608FDQ) Mar del Plata. Argentina. CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
- 24.P.F. ROSERO-NAVARRO, J. ROMAN ET AL. Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. Journal Sol-Gel Science Technology DOI 10.1007/s10971-010-2194-9. Springer Science+Business Media, LLC 2010.
- 25.R.A. HEMING WANG, M. GOBARA. Scratch-resistant anticorrosion sol-gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol-gel route. Materials & Engineering Research Institute, Sheffield Hallam University, Howard Street, Sheffield S1 1WB, UK. Corrosion Science 52 (2010) 2565–2570.

8. ANEXOS

ANEXO A. Asignación de las principales bandas de los espectros IR de los precursores ilustrados en la figura 4.

	TEOS	GPTMS	APS
Asignación	Posición (cm ⁻¹)	Posición (cm ⁻¹)	Posición (cm ⁻¹)
δ_{op} Si-O	469	449	452
δ Si-O	791	791	791
δ C-O-C (epoxi)		910	
ν Si-O-C	1082	1087	1085
ν Si-O	1107	-	-
ν_s Si-C	-	1194	1191
δ C-O-C (epoxi)		1253	-
δ_s CH ₃	1390	1387	1389
δ_s CH ₂	1483	1471	1464
ν_s C-N	-	-	1310
δ N-H	-	-	1600
δ C-O	-	1637	-
ν_{as} CH ₂	-	2840	2841
ν_s CH ₂	2890	-	-
ν_s CH ₃	-	2941	2940
ν_{as} CH ₃	2976	-	-
ν N-H	-	-	3250-3350

9.

ANEXO B. Asignación de las bandas principales de los espectros IR de los soles ilustrados en la figura 5.

	Sol TEOS-GPTMS	Soles envejecidos
Asignación	Posición (cm ⁻¹)	Posición (cm ⁻¹)
δ_{op} Si-O	450	450-470
ν_s Si-O-Si	790	780-790
δ C-O-C (epoxi)	910	-
ν_{as} Si-O-Si	1050	1050-1060
ν Si-O-C	1080	-
ν Si-O	1100	1100
δ C-O-C (epoxi)	1253	-
δ C-O	1640	-
ν_{as} CH ₃	2875	2880
ν_s CH ₃	2900	2920
ν O-H	3500	3430