

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DE LOS TIEMPOS
DE INMERSIÓN Y ENVEJECIMIENTO EN LA CALIDAD DE LOS
RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL SINTETIZADOS SOBRE LA
ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31**

**MIGUEL ÁNGEL JAIMES PINTO
CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DE LOS TIEMPOS
DE INMERSIÓN Y ENVEJECIMIENTO EN LA CALIDAD DE LOS
RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL SINTETIZADOS SOBRE LA
ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31**

**MIGUEL ÁNGEL JAIMES PINTO
CARLOS ANDRÉS CUAO MOREU**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

**ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA
Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales**

Co-Director

**CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

Dedicatoria

A Dios, por brindarme la sabiduría y fortaleza necesarias para afrontar este reto.

*A mi familia, y en especial a mis padres, por ser el apoyo incondicional a lo largo de mi
carrera profesional.*

A mis profesores, por convertirse en fuente de conocimiento y crecimiento personal.

*A mis amigos, por ese incansable compañerismo y sentido de fraternidad verdadera
durante todo este camino.*

*A todos los que de una u otra manera hicieron parte de tantas enseñanzas y vivencias en
mi vida universitaria.*

Miguel Ángel Jaimés Pinto.

Dedicatoria

A mis padres, por ser mis guías en todo momento y por sus valiosos consejos e importantes enseñanzas, puesto que gracias a ellos soy quien soy hoy en día.

A mis hermanos, por apoyarme y brindarme su cariño más sincero.

A mi sobrina Ana Camila, por llegar a mi vida y llenarla de alegría.

A mis amigos, por brindarme su compañía en los momentos en los que más los necesite, por enseñarme el verdadero sentido de la amistad y permitirme disfrutar con ellos buenas y gratas experiencias.

A mis profesores, muchas gracias por sus aportes tanto en mi vida profesional como personal.

Y por supuesto a Dios y a la Virgen, por cuidar de mí todos los días y permitirme alcanzar mis metas.

Carlos Andrés Cuao Moreu.

Agradecimientos

A los profesores Ana Emilse Coy Echeverría y Fernando Viejo Abrante, y al Ingeniero Carlos Andrés Hernández Barrios, por su constante apoyo y dedicación en la realización de nuestro trabajo de grado.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GDMAT), al laboratorio de Electroquímica del Parque Tecnológico de Guatiguará, al laboratorio de Metalografía de la URS y al Ingeniero Guillermo Acero, por toda la colaboración prestada en el desarrollo experimental de nuestro proyecto.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
1.1. GENERALIDADES DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES.....	19
1.2. MÉTODO SOL-GEL.....	20
2. OBJETIVOS	26
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	26
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	26
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE.....	28
3.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS.....	28
3.3. DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y TRATAMIENTO TÉRMICO.....	29
3.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DEL TIEMPO DE INMERSIÓN.....	29
3.5. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO.....	30
3.5.1. Caracterización de los soles.....	30
3.5.2. Caracterización de los recubrimientos.....	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE.....	33
4.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DEL TIEMPO DE INMERSIÓN.....	35
4.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO.....	39
4.3.1. Caracterización de los soles.....	39
4.3.2. Caracterización de los recubrimientos.....	43
5. CONCLUSIONES	53
6. RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	55
BIBLIOGRAFÍA	62

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de las etapas y reacciones que ocurren en el proceso sol-gel.....	21
Figura 2. Esquema de la reacción nucleofílica entre los alcoxisilanos y el ácido acético.....	25
Figura 3. Esquema de la metodología experimental desarrollada.....	27
Figura 4. Curva representativa obtenida del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	32
Figura 5. Microestructura de la aleación AZ31 revelada por ataque con el reactivo ASTM 119 (Solución 1% vol. HNO ₃) [46], durante 5 minutos y observado mediante microscopía óptica a) 500X y b) 1500X.....	34
Figura 6. Análisis MEB-EDS de la aleación AZ31. a) Micrografía electrónica tomada a 1600X por medio de la técnica de Electrones Secundarios. b) Análisis EDS en el punto indicado en la figura 6 (a).....	34
Figura 7. Micrografías electrónicas de las condiciones experimentales analizadas para la selección del tiempo de inmersión y concentración de catalizador adecuado, donde se encuentran resaltadas las condiciones escogidas.....	36
Figura 8. Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento para diferentes concentraciones de catalizador.....	37

Figura 9. Evolución del pH de los soles con el tiempo de envejecimiento para distintas concentraciones de catalizador.....	38
Figura 10. Representación del equilibrio entre las reacciones de a) Hidrólisis y b) Condensación [39].....	39
Figura 11. Espectro IR de los precursores y sus deconvoluciones: a) y b) TEOS, y c) y d) GPTMS.....	40
Figura 12. Espectros IR y deconvoluciones de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento.....	41
Figura 13. Espectros IR y deconvoluciones de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento.....	43
Figura 14. Espectros IR y sus deconvoluciones de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: a), b) y c) 2,5%vol., y d), e) y f) 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento.....	44
Figura 15. a) Gota depositada sobre la aleación recubierta para la medición del ángulo de contacto a la condición de 5% vol. de ácido acético con tiempo de envejecimiento de 24 horas. b) Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de envejecimiento para 2,5 y 5% vol. de catalizador.....	46
Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de	

2,5 y 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento..... 48

Figura 17. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento..... 49

Figura 18. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos depositados sobre la aleación base a partir del sol a diferentes tiempos de envejecimiento, para concentraciones de ácido acético en solución acuosa de a) 2,5% vol. y b) 5% vol..... 51

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 1. Concentración elemental de especies presentes en el metal base y en la aleación comercial..... 33

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y los recubrimientos sol-gel depositados a diferentes tiempos de envejecimiento, para concentraciones de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5% vol..... 52

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DE LOS TIEMPOS DE INMERSIÓN Y ENVEJECIMIENTO EN LA CALIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL SINTETIZADOS SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31*.

AUTORES: Jaimes Pinto, Miguel Ángel. Cuao Moreu, Carlos Andrés**.

PALABRAS CLAVES: Magnesio; recubrimientos; sol-gel; ácido acético; tiempo de inmersión; tiempo de envejecimiento; corrosión.

DESCRIPCIÓN:

Se analizó el efecto de la concentración de catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento en la calidad de los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 de potencial aplicación en la industria automotriz. Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla del precursor inorgánico TEOS y el precursor híbrido GPTMS, estableciendo como variable la concentración de catalizador (ácido acético) en el sol. Posteriormente, los recubrimientos fueron obtenidos por deposición mediante la técnica dip-coating, empleando diferentes tiempos de inmersión del sustrato en el sol. Dichos recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de encontrar las mejores condiciones de concentración de catalizador e inmersión que permitieran la deposición de recubrimientos homogéneos sin causar corrosión en el metal recubierto, además se realizaron medidas de viscosidad y pH de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento. Con el propósito de estudiar a distintos tiempos de envejecimiento las condiciones seleccionadas anteriormente, los soles y recubrimientos preparados bajo tales parámetros fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja y espectroscopía de reflectancia total atenuada, medidas de ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Por otro lado, la resistencia a la corrosión ofrecida por los recubrimientos se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica en medio 0,1 M de NaCl. Los resultados demostraron que la concentración de ácido acético afecta significativamente el pH de los soles al disminuir el valor de este, con lo cual, a elevados tiempos de inmersión de la aleación en el sol se presentan problemas de corrosión superficial. No obstante, dicho catalizador también retarda el proceso de gelificación del sol, y con ello, se ven afectadas las propiedades finales del recubrimiento, de modo que, a diferentes tiempos de envejecimiento es posible obtener recubrimientos con diferentes características químicas, fisicoquímicas, microestructurales y electroquímicas.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ana Emilse Coy Echeverría, Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales. Co-Director: Carlos Andrés Hernández Barrios, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF CATALYST CONCENTRATION AND OF THE TIMES OF IMMERSION AND AGEING IN THE QUALITY OF HYBRID SOL-GEL COATINGS SYNTHESIZED ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY *.

AUTHORS: Jaimes Pinto, Miguel Ángel. Cuaa Moreu, Carlos Andrés**.

KEYWORDS: Magnesium; coatings; sol-gel; acetic acid; immersion time; ageing time; corrosion.

DESCRIPTION:

The effect of catalyst concentration and of the times of immersion and ageing in the quality of hybrid sol-gel coatings synthesized on AZ31 magnesium alloy for potential application in the automotive industry was analyzed. For this, sols were prepared from a mixture of inorganic precursor (TEOS) and hybrid precursor (GPTMS), establishing like experimental variable the catalyst concentration (acetic acid) in sols. Subsequently, coatings were obtained by deposition through dip-coating technique, using different immersion times of the substrate in sols. Such coatings were characterized by scanning electron microscopy in order to find the best conditions of catalyst concentration and immersion time that allow the deposition of uniform coatings without causing corrosion on metal coated, additionally, viscosity and pH measurements of sols at different ageing times were realized. In favor of studying the conditions selected above at different ageing times, sols and coatings prepared under these parameters were characterized through infrared spectroscopy and attenuated total reflectance infrared spectroscopy, contact angle measurements and scanning electron microscopy, respectively. On the other hand, corrosion resistance of coatings was evaluated by anodic potentiodynamic polarization in 0,1 M NaCl medium. The results showed that acetic acid concentration significantly affect the pH of sols by decreasing the value of this, which causes surface corrosion problems of the alloy to high immersion times in the sol. However, said catalyst also slows the process of gelation of the sol, and thus affects the final properties of the coating, so that, at different ageing times is possible to obtain coatings with different chemical, physical chemistry, microstructural and electrochemical characteristics.

*Bachelor Thesis.

**Faculty Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ana Emilse Coy Echeverría, PhD of Science and Technology of Materials. Co-Director: Carlos Andrés Hernández Barrios, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio, y en especial, las aleaciones AZXX (Mg-Al-Zn) han venido teniendo una reciente y progresiva aplicación en el sector automotriz, debido a la excelente combinación resistencia/peso que las convierte en los materiales estructurales más ligeros existentes en la actualidad [1]. Dentro de este grupo de aleaciones se encuentra la AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn, % en peso), que se caracteriza por presentar una resistencia mecánica media, y encuentra aplicación en la fabricación de piezas con formas complejas de responsabilidad moderada, como partes del chasis de automóviles, marcos de asientos, pedales de freno, cajas de cambios, volantes, entre otros [2].

Sin embargo, en la actualidad el número de aplicaciones de las aleaciones de magnesio es muy bajo y sus excelentes prestaciones mecánicas son usualmente desaprovechadas, debido principalmente a su baja resistencia a la corrosión, que las hace vulnerables en la mayoría de los medios en los que podrían encontrar aplicación [3]. Además, en estado aleado, el magnesio intensifica su carácter anódico frente a la mayoría de los elementos de aleación, que actúan como sitios catódicos inmersos en la matriz, favoreciendo el proceso de corrosión galvánica del componente fabricado y, por ende, la pérdida de estabilidad mecánica, así como el deterioro de su apariencia superficial [4-6].

Para que se puedan aprovechar, entonces, las ventajas de estas aleaciones, es necesario diseñar un sistema de protección adecuado, entre los que se destaca el diseño de recubrimientos mediante la técnica sol-gel, ya que promueve la formación de películas cerámicas con buenas propiedades frente a la corrosión y desgaste, es de fácil aplicación y relativo bajo costo, además de que permite obtener recubrimientos con distintas composiciones y propiedades en función de la propiedad superficial deseada [7].

Dentro de los recubrimientos sol-gel, en la actualidad se destacan aquellos de naturaleza híbrida (orgánico-inorgánica), los cuales presentan muy buen desempeño frente a la corrosión en medios acuosos [8]. En este sentido, el componente inorgánico tiene como función incrementar la adhesión entre el sustrato y la película, 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 y tiempo de curado y promueve la formación de películas de mayor espesor sin agrietamiento [7, 8-12].

Sin embargo, el principal problema que se presenta en la síntesis sol-gel de recubrimientos para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio se encuentra en la etapa de deposición del sol. Dicha deposición se lleva a cabo mediante la inmersión del sustrato en los soles que normalmente emplean medio ácido como catalizador. Bajo dichas condiciones, el magnesio no es estable y se corroe espontáneamente [13]. Es por ello que la concentración de catalizador y el tiempo de inmersión determinan el grado de interacción entre el sol y la superficie a recubrir, por lo que su control es fundamental en la inhibición de procesos electroquímicos que puedan generar deterioro en el sustrato metálico, así como influir en la adhesión del recubrimiento [7, 8, 13, 14]. Por otro lado, el tiempo de envejecimiento o de gelificación de los soles antes de la deposición define el grado de polimerización de la red de óxido metálico, así como también las características fisicoquímicas y protectoras de los recubrimientos [8, 14].

Con base en las anteriores premisas, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de la concentración de catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento en la calidad de los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 por medio de técnicas de caracterización microestructural, química, fisicoquímica y electroquímica.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. GENERALIDADES DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

La baja densidad característica del magnesio y sus aleaciones les proporciona importantes ventajas en el campo de las aleaciones ligeras, especialmente en la industria automotriz, donde ha ganado importancia debido a la demanda de vehículos cada vez más livianos y a la búsqueda de una reducción en el consumo de combustible, emisiones, ruido y vibraciones [15]. Dentro de las principales aleaciones de magnesio se encuentra la AZ31, que es una de las más utilizadas para la fabricación de piezas forjadas, destacándose por su elevada ductilidad y soldabilidad. Sin embargo, su resistencia mecánica es moderada, por lo que se emplea en aplicaciones estructurales donde no requiere soportar cargas muy grandes [1, 16-18]. En este sentido, a partir de ella se están produciendo gran cantidad de componentes como rines, partes de los chasis de automóviles, paneles de puertas, parachoques, entre otros [19-21].

Pese al gran número de aplicaciones en las que podrían ser utilizadas las aleaciones de magnesio debido a su particular combinación de propiedades, el problema de las mismas ha sido su insuficiente resistencia a la corrosión dado que, el magnesio, al poseer un potencial estándar de electrodo de tan sólo -2,38V, presenta problemas serios de corrosión galvánica en condiciones de servicio, fundamentalmente en ambientes salinos [22-25]. La corrosión de las aleaciones de magnesio depende de factores ambientales como temperatura, pH, concentración de iones cloruro y humedad relativa; además depende de su metalurgia, ya que existen elementos aleantes e impurezas que favorecen la formación de fases secundarias o compuestos intermetálicos de naturaleza catódica frente a la matriz de magnesio, que generan pares galvánicos e intensifican el proceso corrosivo [25-29].

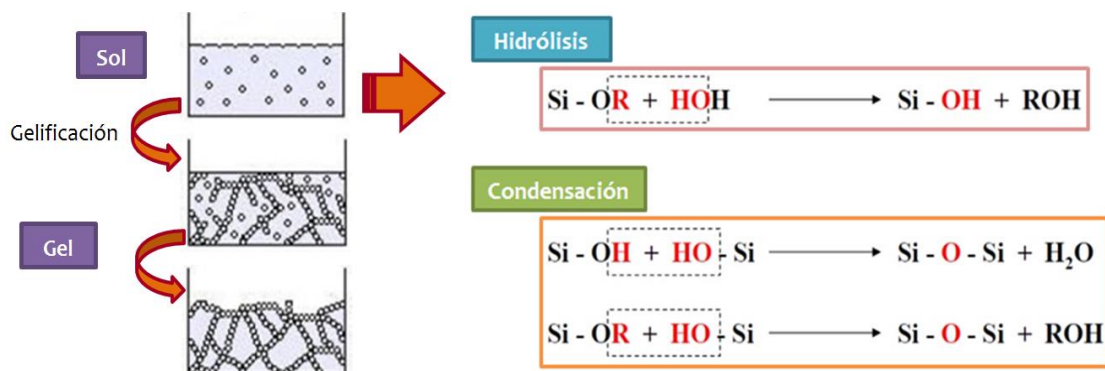
En la actualidad es difícil encontrar técnicas que ofrezcan una apropiada protección de las aleaciones de magnesio puesto que la elevada actividad de este elemento dificulta dicho proceso. Entre los métodos más empleados de protección se encuentra el diseño de aleaciones con un bajo nivel de impurezas o con microestructuras más resistentes al fenómeno de corrosión, como las que se pueden obtener con una distribución de fases secundarias de microestructura fina, continua y homogénea que actúan como barrera frente al ataque corrosivo [30].

Sin embargo, convencionalmente se ha optado por el diseño de recubrimientos o películas protectoras, debido a que forman una barrera entre el sustrato metálico y el medio agresivo, para lo que deben ser uniformes, sin porosidad y poseer buena adherencia. El diseño adecuado de un recubrimiento permitiría prevenir el proceso de corrosión de las aleaciones de magnesio y potenciar su uso [31, 32]. Existen diferentes técnicas para la aplicación de recubrimientos como son: electroless, anodizado, proyección térmica y conversión química [17, 33, 34], entre otras. En la actualidad, ha cobrado importancia el diseño de recubrimientos por el método sol-gel debido a las múltiples ventajas que representa su uso.

1.2. MÉTODO SOL-GEL

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el que, partiendo de precursores moleculares como metal-alcóxidos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto de óxido metálico mediante reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización a bajas temperaturas como se ilustra en la figura 1. Dentro de las ventajas del método sol-gel está la formación de recubrimientos cerámicos con buenas propiedades frente a la corrosión y al desgaste, su fácil aplicación puesto que permite recubrir piezas con formas complejas (dip-coating), la posibilidad de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto y su relativo bajo costo [7, 35].

Figura 1. Esquema de las etapas y reacciones que ocurren en el proceso sol-gel.



Dentro de la síntesis sol-gel se han venido utilizando precursores que constan de elementos metálicos o metaloides rodeados por ligandos que pueden ser orgánicos como en el caso de los alcóxidos metálicos, e inorgánicos como en las sales metálicas. Aun así, los precursores más empleados en el diseño de recubrimientos por esta técnica suelen ser de tipo metal-alcóxido, de estructura química M(OR)_n , donde R es un grupo alquilo ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$), O es un átomo de oxígeno y M es un ión metálico o metaloide. En ese aspecto, los alcóxidos más empleados suelen ser base silano (alcoxisilano, Si(OR)_4) por su reactividad moderada, que hace más controlable el proceso de síntesis [35].

Conforme a las características químicas de los recubrimientos, los principales alcoxisilanos son de películas inorgánicas e híbridas [9, 10]. El alcoxisilano de película inorgánica más ampliamente usado es el tetraetoxisilano (TEOS $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$). Éste permite la obtención de recubrimientos inorgánicos de SiO_2 que presentan una excelente adhesión puesto que aprovechan la formación de una película de óxidos e/o hidróxidos en condiciones ambientales sobre la superficie de la aleación para así establecer una unión con el sustrato metálico mediante enlaces químicos covalentes metal-siloxano (M-O-Si) [7, 8, 11, 12, 36]. Sin embargo, ha presentado restricciones en su aplicación por el límite de espesor de la película y la formación de grietas debido a las tensiones que se originan durante el tratamiento térmico de secado y curado, a causa de la diferencia entre su

coeficiente de expansión térmica, $0,55E-6 \text{ K}^{-1}$, y el de las aleaciones metálicas, entre ellas, las de magnesio ($26E-6K^{-1}$), evitando así, obtener recubrimientos con espesores mayores a $1 \mu\text{m}$ sin que se vean afectadas sus características morfológicas; además, en el caso particular de las aleaciones de magnesio y al igual que todas las aleaciones de bajo punto de fusión (incluyendo las aleaciones de aluminio), la síntesis de recubrimientos de esta naturaleza es inviable debido a las elevadas temperaturas empleadas durante el tratamiento térmico ($400-1000^\circ\text{C}$) [7-12, 33, 37-39].

Por otro lado, se hallan los alcoxisilanos de películas híbridas que son de la forma $R'M(OR)_{n-1}$, donde uno de los grupos alcóxido (OR) es reemplazado por un grupo funcional orgánico (R') del tipo vinilo (VTMS), epoxi (GPTMS), amino (APTES), metacrilato (MPS), entre otros. Estos grupos funcionales tienen la particularidad de reaccionar fácilmente entre sí, lo que permite aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [8, 33, 34, 40].

En este sentido, uno de los precursores de películas híbridas más usados en la síntesis de recubrimientos sol-gel es el glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), debido a que la presencia del grupo epoxy origina estructuras aislantes y de elevada densidad [3]. En general, este tipo de precursores permite obtener películas híbridas que poseen gran flexibilidad, baja tendencia al agrietamiento, tiempos y temperaturas de secado reducidos ($<120^\circ\text{C}$), lo que los hace adecuados para aleaciones de magnesio. Además, todo ello conduce a la obtención de películas de espesores considerables y excelentes características morfológicas e hidrofóbicas. Sin embargo, la principal desventaja de estos recubrimientos es su baja adhesión al sustrato metálico. Hoy en día, es común la combinación de ambos tipos de alcoxisilanos con el objeto de obtener recubrimientos "híbridos" sol-gel con propiedades mejoradas.

1.2.1. Efecto del catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento

Las reacciones del proceso sol-gel son principalmente influenciadas por el tipo de catalizador empleado, así como por el tiempo de inmersión del metal en el sol y el tiempo de envejecimiento de este último [7]. El catalizador utilizado en el proceso determina el pH del sol, y con ello, la estructura de la red formada y las características finales del recubrimiento, de modo que, a menor pH del sol se favorece la reacción de hidrólisis en comparación con la de condensación, retardando el proceso de polimerización y generando consigo estructuras menos entrecruzadas; mientras que, con el aumento del pH, prevalece la condensación del sol, acelerando su gelificación, y provocando redes poliméricas con mayor entrecruzamiento y alta porosidad [8].

En la síntesis de recubrimientos sol-gel es común el uso de catalizadores ácidos con el fin de retardar el proceso de gelificación y obtener estructuras poliméricas más lineales lo que conllevará a obtener un recubrimiento de excelentes características morfológicas y protectoras. En el caso específico de las investigaciones sol-gel que se han desarrollado sobre aleaciones de magnesio se han reportado trabajos como el de S.V.Lamaka y colaboradores [41], quienes en 2008 prepararon recubrimientos híbridos sol-gel a partir de los precursores GPTMS y TPOZ sobre la aleación de magnesio AZ31B, empleando una solución acuosa de ácido nítrico como catalizador (pH=0,5), para soles con un tiempo de gelificación de 60 minutos. En dicho trabajo, con el fin de evitar problemas de corrosión superficial en la aleación durante la deposición del recubrimiento debido al pH excesivamente ácido, se utilizó como aditivo fosfato de tris (trimetilsililo), que mediante la formación de enlaces químicos estables Mg-O-P reduce considerablemente la actividad en la superficie de la aleación, para lograr una buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico. Por otro lado, uno de los trabajos más importantes y recientes fue publicado en el año 2011 por A.J. López y colaboradores [42], que prepararon recubrimientos multicapa de SiO₂ a

partir de distintas cantidades del precursor TEOS sobre la aleación de magnesio ZE41, con el fin de buscar la condición que ofreciera una adecuada protección contra la corrosión de la aleación, utilizando una solución acuosa de ácido clorhídrico como catalizador en una concentración de 0,1 M para soles con un tiempo de gelificación de 30 minutos.

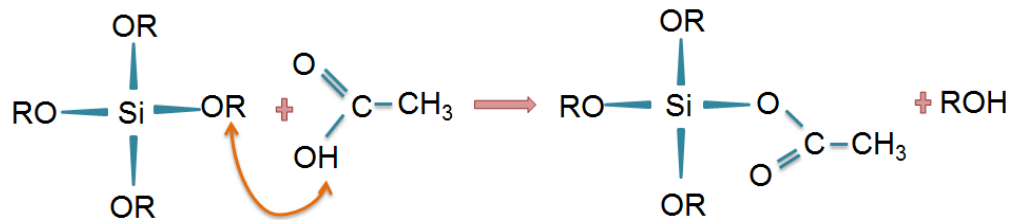
Sin embargo, el uso de dichos catalizadores supone un problema dado que las aleaciones de magnesio se ven fuertemente atacadas por corrosión en medios tan ácidos, lo que implica que se debe tener un control estricto sobre la cantidad de catalizador empleado así como del tiempo de exposición de la aleación en el sol. Del mismo modo, la disminución severa del pH trae como consecuencia la aceleración de la transición de sol a gel, ya que en estos medios se favorece la rápida hidrólisis y posterior condensación del sol, de modo que el tiempo necesario para la gelificación de éste disminuye [30].

En la actualidad, se plantea la posibilidad de emplear ácidos débiles como catalizadores en la investigación de recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones de magnesio, específicamente el ácido acético, que además de lograr un pH medianamente ácido en solución, tiene la capacidad de actuar como complejante puesto que reacciona con los alcóxidos metálicos a nivel molecular, originando nuevos precursores con diferente estructura, reactividad y funcionalidad, haciendo más difícil el proceso de hidrólisis, y de este modo tener un mayor control del proceso de gelificación del sol [7, 43-45]. Los grupos acetato del ácido se comportan como ligandos nucleofílicos al cederles un protón ácido directamente al ligando alcóxido, formándose el correspondiente alcohol y el precursor alcóxido modificado como se muestra en el esquema de la figura 2.

Por otro lado, el tiempo de inmersión del sustrato en la solución juega un papel muy importante en las propiedades finales del recubrimiento. Así, mayores tiempos de inmersión permiten obtener recubrimientos de mayor espesor [37].

Sin embargo, en el caso de las aleaciones de magnesio, tiempos prolongados de inmersión favorecen el ataque corrosivo del material debido al bajo pH en el que suele realizarse la síntesis de los recubrimientos sobre estas aleaciones [30]. Por lo tanto, una manera de evitar dicho inconveniente es mediante una correcta manipulación de esta variable.

Figura 2. Esquema de la reacción nucleofílica entre los alcoxisilanos y el ácido acético.



Finalmente, durante la transición sol-gel se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol, provocando el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación (t_g), en el que la viscosidad aumenta bruscamente [46]. En consecuencia, la influencia del tiempo de envejecimiento radica en las propiedades finales del recubrimiento depositado sobre el metal, puesto que repercute en la cinética de los procesos de hidrólisis y condensación, dejando como resultado un grado de polimerización diferente.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la concentración de catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento en la calidad de los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 por medio de técnicas de caracterización microestructural, química, fisicoquímica y electroquímica.

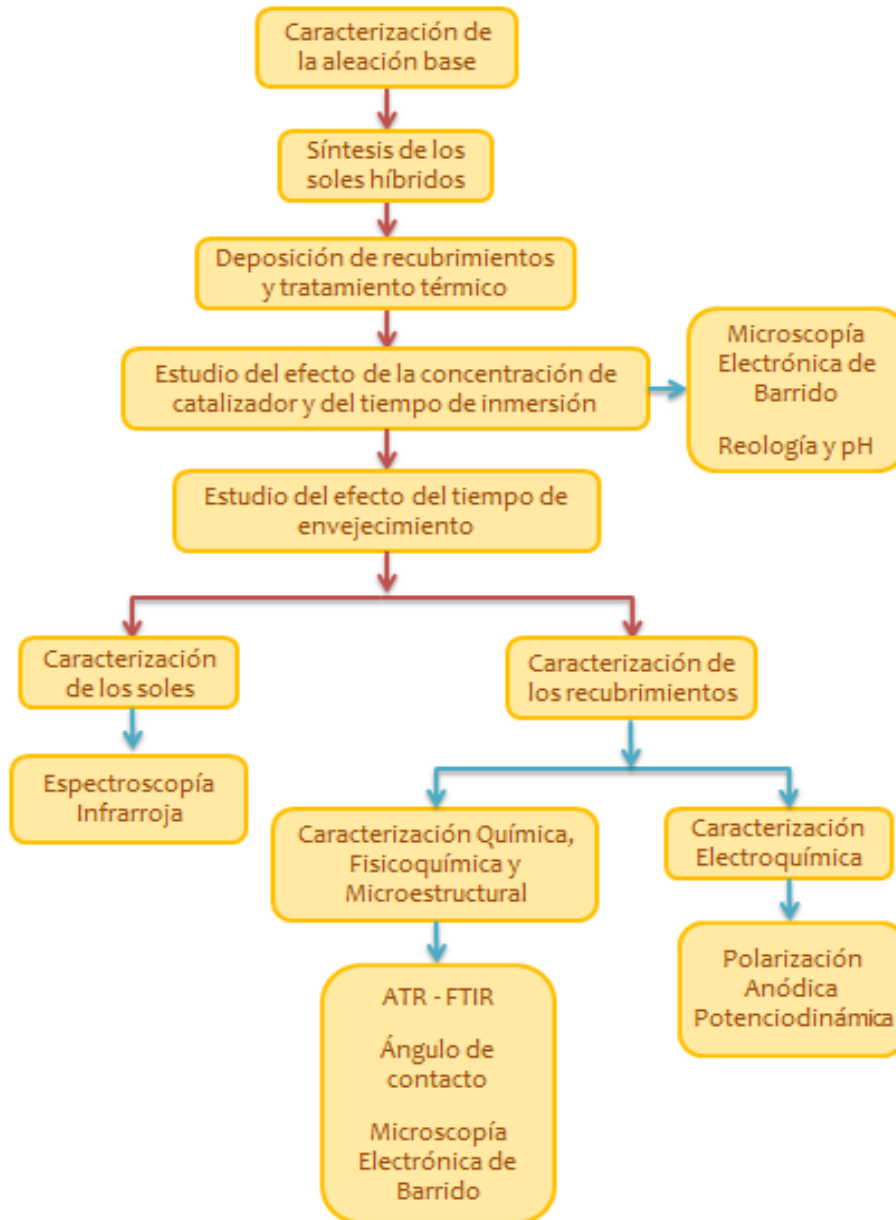
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar el efecto de la concentración del catalizador y del tiempo de inmersión en la potencial degradación del sustrato metálico.
- ✓ Evaluar el efecto del tiempo de envejecimiento sobre la cinética de gelificación de los soles y en las características morfológicas de los recubrimientos híbridos sol-gel depositados sobre la aleación de magnesio AZ31.
- ✓ Determinar el grado de protección contra la corrosión de dichos recubrimientos mediante técnicas electroquímicas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento experimental, en el que se resume la metodología empleada durante el desarrollo de la investigación.

Figura 3. Esquema de la metodología experimental desarrollada.



3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE

En la presente investigación se empleó como material de estudio la aleación de magnesio AZ31, proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Reino Unido), en forma de láminas de 2 mm de espesor. Dicha aleación fue caracterizada químicamente mediante el espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X marca BRUKER modelo S8 TIGER, del laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander (UIS), ubicado en el Parque Tecnológico de Guatigará (PTG). Por otro lado, la caracterización microestructural se realizó utilizando el microscopio óptico OLYMPUS GX71, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS y el microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650 ambiental del PTG. Este equipo está dotado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y dispersión de energía de rayos X (EDX).

Para realizar la caracterización microestructural de la aleación fue necesario su preparación superficial previa mediante desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría de 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3 y 1 μ m hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, las muestras fueron atacadas ligeramente con una solución compuesta por 1 mL de ácido nítrico, 20 mL de ácido acético, 60 mL de dietilenglicol y 20 mL de agua, según la norma ASTM E407 "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys", con el fin de revelar la estructura general de la aleación [47].

3.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES HÍBRIDOS

Los soles híbridos fueron preparados a partir del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas híbridas glicidimetoxisilano (GPTMS). De acuerdo con investigaciones anteriores, éstos

fueron mezclados en una proporción molar de 3:1 respectivamente; además, se empleó como solvente etanol y como catalizador, ácido acético, en diferentes concentraciones, fijándose una relación en volumen 1:1 de etanol y 0,45:1 de solución acuosa de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS [45, 48].

3.3. DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y TRATAMIENTO TÉRMICO

Previo a la obtención de los recubrimientos fue necesaria la preparación superficial de las muestras mediante desbaste hasta granulometría 600. Seguidamente, éstas fueron limpiadas con etanol para después ser secadas con aire caliente. La deposición de los recubrimientos se realizó mediante la técnica dip-coating que consiste en tres etapas: 1) inmersión y extracción del sustrato a velocidad constante y controlada de modo vertical, 2) evaporación de solventes y 3) fijación del recubrimiento [26]. El equipo empleado fue el dip-coater proporcionado por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS. De acuerdo con la revisión bibliográfica [49], se empleó una velocidad constante de inmersión-extracción de 6 cm/min para diferentes tiempos de inmersión del sustrato metálico en el sol. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de curado-sinterizado con aumento gradual de la temperatura para evitar la formación de grietas, que consistió en secar las muestras en una estufa a 60°C por 2 horas, y posteriormente a 120°C por 2 horas.

3.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DEL TIEMPO DE INMERSIÓN

Las secciones transversales de los recubrimientos depositados a diferentes concentraciones de solución acuosa de catalizador en el sol (1,25, 2,5, 5 y 10% vol.) y diferentes tiempos de inmersión (15, 30, 60 y 120 segundos) [49] fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido de la misma manera

como se describe en el numeral 3.1 con el fin de encontrar las mejores condiciones que permitieran la deposición de recubrimientos homogéneos sin causar corrosión en el metal recubierto, resaltando que el pH de los soles utilizados fue el más bajo obtenido para cada condición con el objetivo de generar los sistemas más agresivos en cada caso, dada la alta susceptibilidad a fenómenos de corrosión en medio ácido que caracteriza a las aleaciones de magnesio. Finalmente, de forma complementaria se llevó a cabo el estudio reológico de los soles cuyas concentraciones de catalizador en solución acuosa se mencionaron anteriormente, mediante el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 con la aguja ULA 0.0 ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Lo anterior, con el fin de analizar la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación hasta 15 días de envejecimiento. Así mismo, durante dicho ensayo se monitoreó el pH de los soles para evaluar su efecto en el proceso de gelificación.

3.5. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO

3.5.1. Caracterización de los soles

Con el fin de estudiar la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación durante su proceso de gelificación, los soles seleccionados fueron caracterizados químicamente a diferentes tiempos de envejecimiento hasta por 15 días. Para ello se empleó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU 8400S, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

3.5.2. Caracterización de los recubrimientos

Para estudiar la composición química de los recubrimientos a diferentes tiempos de envejecimiento, se utilizó la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR), empleando el espectrofotómetro

infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific. Por otro lado, con el fin de conocer el comportamiento hidrofóbico de los recubrimientos, se realizaron mediciones de ángulo de contacto con el equipo destinado para este fin, marca Dataphysics modelo OCA 15EC. Para el ensayo se empleó agua desionizada con una velocidad de descenso de 2 $\mu\text{L/s}$ para formar una gota con un volumen de 13 μL . Así mismo, las características morfológicas de los recubrimientos tales como continuidad, espesor, adherencia y uniformidad fueron evaluadas mediante el microscopio electrónico de barrido empleado en la caracterización de la aleación base. Todos los equipos descritos se encuentran en el PTG.

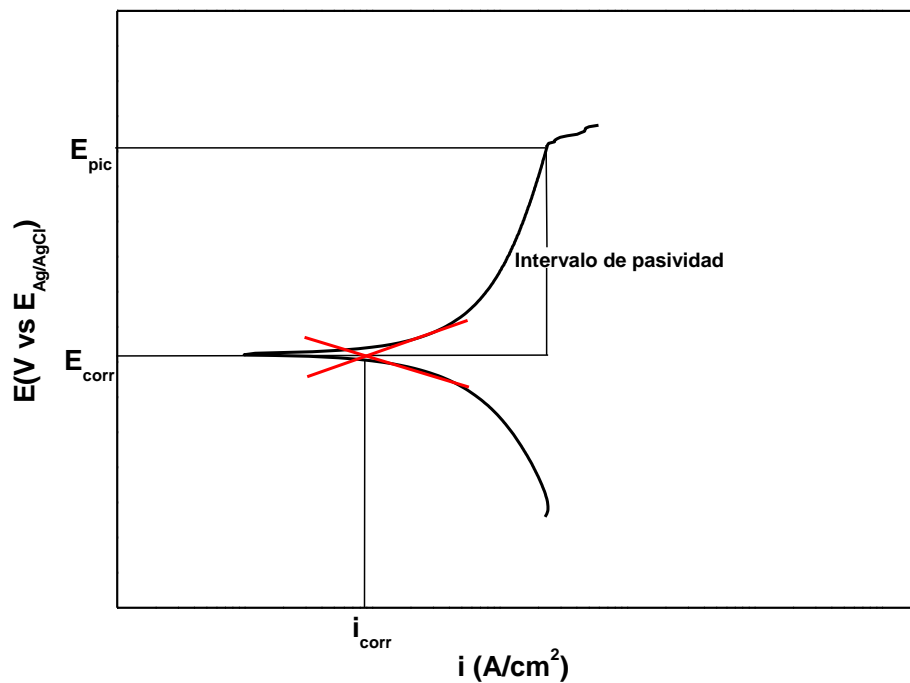
Finalmente, con el propósito de evaluar el comportamiento frente a la corrosión ofrecido por los recubrimientos bajo las diferentes condiciones de síntesis, se realizaron pruebas electroquímicas de polarización anódica potenciodinámica por medio del potencióstato Metrohm Autolab B.V. ubicado en el PTG. Se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia Ag/AgCl , 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 superficial aproximada de 1 cm^2 fueron sumergidas en solución salina por 60 minutos para permitir la estabilización del sistema. A continuación, se realizó el ensayo de polarización desde -100 mV hasta 2000mV 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 [48]. A partir del estudio de las curvas obtenidas fue posible determinar las variables de interés que se detallan a continuación y se indican en la figura 4.

- ❖ Potencial de corrosión (E_{corr}): potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.
- ❖ Potencial de picadura o ruptura (E_{pic}): potencial de ruptura de la película protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada. Dicho potencial se

caracteriza por un incremento acusado de la densidad de corriente asociada a la disolución anódica masiva del metal.

- ❖ 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.
- ❖ Intervalo de pasivación: intervalo que establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva y se encuentra definido por la diferencia $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$.

Figura 4. Curva representativa obtenida del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE

Esta caracterización se enfocó en dos aspectos a identificar: naturaleza química de la aleación y su microestructura. Respecto al primero, los resultados obtenidos por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Concentración elemental de especies presentes en el metal base y en la aleación comercial.

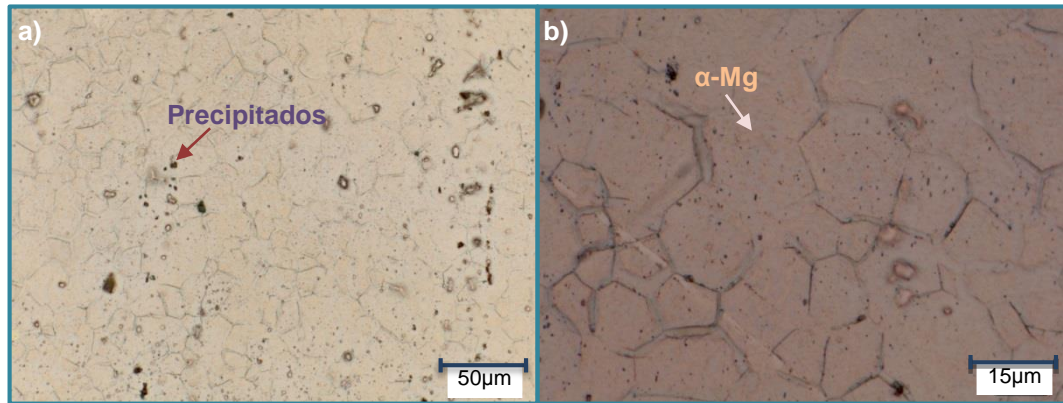
(*) %: Porcentaje en peso; ppm: Partes por millón.

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Otros
Concentración* (Aleación de estudio)	2,49%	0,90%	0,36%	41 ppm	0,30%
Concentración* (Aleación Comercial)	3,10%	0,73%	0,25%	50 ppm	<0,30%

Se observa que la aleación analizada corresponde a una aleación de magnesio cuyos elementos aleantes principales son el aluminio y el zinc, en proporciones cercanas a las de la aleación de magnesio AZ31 comercial [17]. Además, se destaca la benéfica reducción en la concentración de hierro para la aleación de estudio, debido a que es una de las impurezas más perjudiciales al generar sitios catódicos que promueven la acelerada corrosión de la matriz de magnesio, disminuyendo la resistencia al ataque electroquímico de este tipo de aleaciones [15].

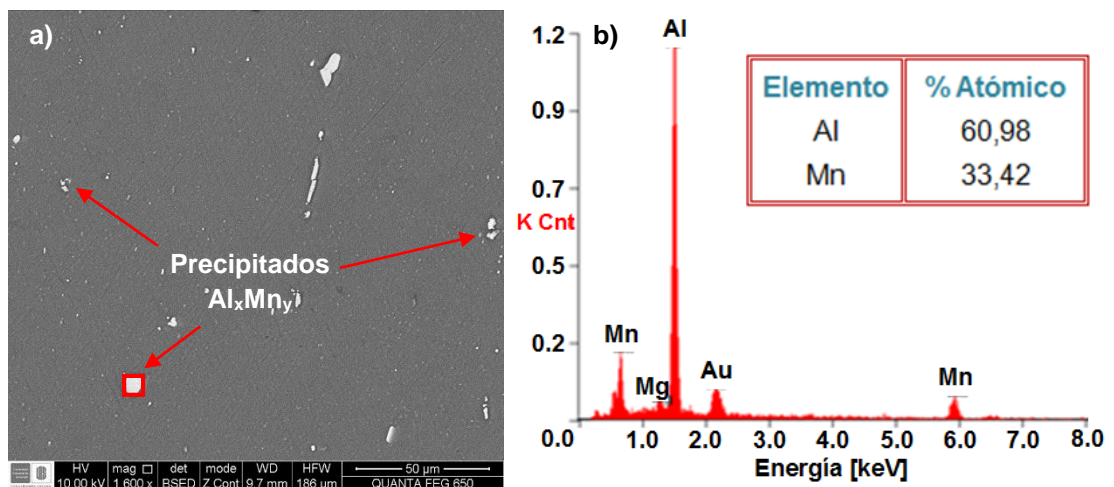
Por otra parte, con relación a la caracterización microestructural, las micrográficas ópticas del material base se muestran en la figura 5. Se observa la morfología típica de una aleación de magnesio AZ31, donde la matriz corresponde a la solución sólida α -Mg de estructura de grano equiaxial, evidencia de que el material analizado fue sometido a un proceso de conformado mecánico, específicamente, extrusión.

Figura 5. Micrografía óptica de la aleación AZ31 revelada por ataque con el reactivo ASTM 119 (Solución 1%vol. HNO₃) [46], durante 5 minutos y observado a **a) 500X** y **b) 1500X**.



Además, se revela la presencia de precipitados cuya morfología y composición se identifican con mayor detalle mediante análisis MEB-EDS, como se muestra en la figura 6; estos corresponden al compuesto intermetálico de tipo Al_xMn_y propios de esta aleación, que se forman debido a la presencia del manganeso como elemento aleante, que es agregado para mitigar, por precipitación, el efecto perjudicial de las impurezas, principalmente hierro, mejorando la resistencia a la corrosión de esta aleación [15].

Figura 6. Análisis MEB-EDS de la aleación AZ31. **a)** Micrografía electrónica tomada a 1600X por medio de la técnica de electrones secundarios. **b)** Análisis EDS en el punto indicado en la figura 6 (a).



4.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y DEL TIEMPO DE INMERSIÓN

En la figura 7 se presentan los resultados obtenidos del análisis realizado a las secciones transversales sustrato-recubrimiento para diferentes concentraciones de catalizador y tiempo de inmersión. Como se puede observar, para las concentraciones de 1,25 y 2,5% vol., los recubrimientos exhiben excelente apariencia sin presencia de productos de corrosión sobre la superficie para los tiempos máximos de inmersión, razón por la cual se consideró que no era necesario realizar el análisis para tiempos inferiores. Sin embargo, para concentraciones mayores de catalizador se observa ataque electroquímico con formación de productos de corrosión por encima de 30 segundos de inmersión para la concentración de 5% vol. y para cualquier tiempo de inmersión para la máxima concentración del 10%vol. Cabe resaltar que la formación de productos de corrosión durante la deposición del sol trae consigo además la pérdida de adherencia del recubrimiento sobre el sustrato metálico.

De los anteriores resultados se concluye que las condiciones más adecuadas para la deposición del sol se encuentran a concentraciones de ácido acético en solución acuosa de 1,25 y 2,5% vol., para todos los tiempos de inmersión evaluados, y para 5%vol., con tiempos de hasta 30 segundos de inmersión.

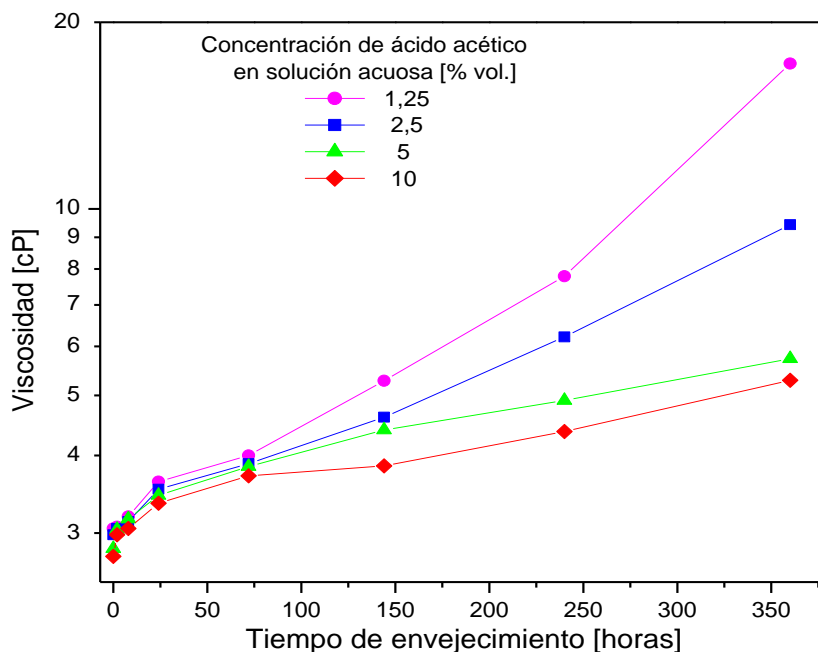
Por otro lado, en la figura 8 se presenta la evolución de la viscosidad de los soles estudiados en función del tiempo de envejecimiento. Dicha evolución sigue una trayectoria ascendente con el tiempo de envejecimiento asociada a los procesos de hidrólisis y condensación de precursores durante la transición de sol a gel. Se observa además que, al aumentar la concentración en volumen de ácido acético, el incremento de la viscosidad de los soles es menos acelerado debido al efecto estabilizante del ácido acético al formar complejos con los precursores.

Figura 7. Micrografías electrónicas de las condiciones experimentales analizadas para la selección del tiempo de inmersión y concentración de catalizador adecuado, donde se encuentran resaltadas las condiciones escogidas.

Tiempo inmersión [s]	Concentración de ácido acético en solución acuosa [%vol.]			
	1,25	2,5	5,0	10,0
120				
60				
30				
15				

5 μ m

Figura 8. Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento para diferentes concentraciones de catalizador.



Finalmente, la figura 9 muestra la evolución de pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento para todas las concentraciones de ácido acético estudiadas. Inicialmente, los soles presentan un pH que se encuentra entre valor de 4 y 5 en función de la concentración de catalizador. Sin embargo, a medida que evoluciona el proceso sol-gel se observan variaciones en su valor asociadas a diferentes etapas del proceso. En este sentido, todos los soles experimentan inicialmente un aumento del pH, desde valores de 4 hasta valores entre 4,5 y 5, debido al consumo de protones (H^+) durante la activación inicial de los grupos alcóxicos de los precursores durante el proceso de hidrólisis (figura 10 [37]). Sin embargo, después de aproximadamente 24 horas el pH entra en una región de estabilidad, que señala la existencia de un equilibrio entre las reacciones de hidrólisis y condensación debido al consumo simultáneo de protones y moléculas de agua conforme éstos se van produciendo de manera respectiva como resultado las reacciones especificadas. Finalmente, a partir de las 240 horas, el pH desciende como consecuencia de la liberación continua de protones en la reacción

de hidrólisis sin su simultáneo consumo debido a la activación completa de los grupos alcóxido; a partir de este momento predomina la reacción de condensación, generando una rápida polimerización, lo que explica el incremento acelerado de la viscosidad de los soles observado en la figura 8 para los mismos tiempos de envejecimiento. Cabe resaltar que para la concentración de ácido acético en solución acuosa de 1,25% vol., el descenso del pH descrito no se presenta debido a que, dentro de los tiempos de envejecimiento para los cuales se estableció el monitoreo de pH, éste se mantuvo constante desde las 24 horas hasta su última medición correspondiente a las 360 horas. Después de ese momento, el sol mencionado gelificó, limitando así el seguimiento de la variable medida, y permitiendo comprobar la evolución más rápida de la viscosidad para esta condición, tal como se identificó en la figura 8, de modo que se corrobora el predominio de una cinética más controlada conforme aumenta la concentración de ácido acético con una consecuente prolongación del tiempo de gelificación.

Figura 9. Evolución del pH de los soles con el tiempo de envejecimiento para distintas concentraciones de catalizador.

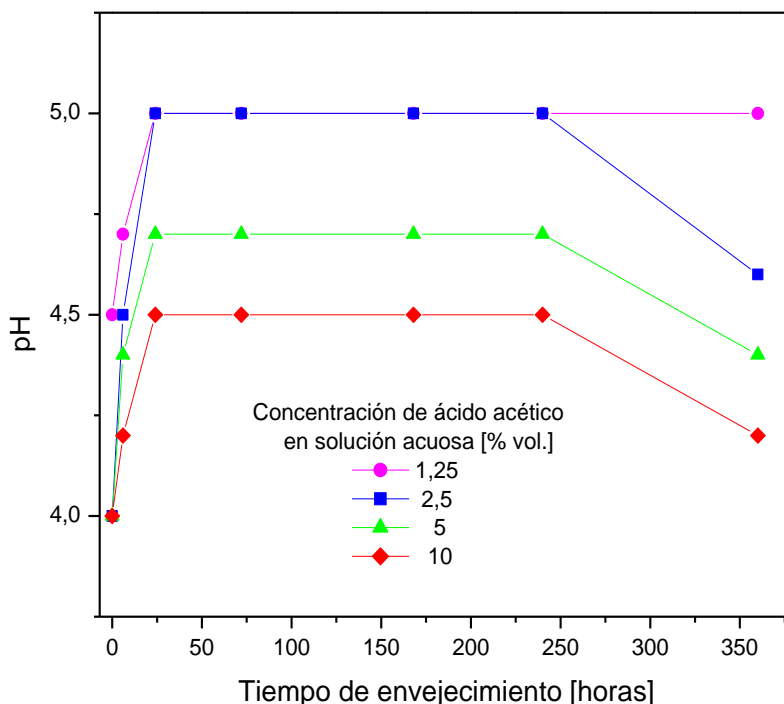
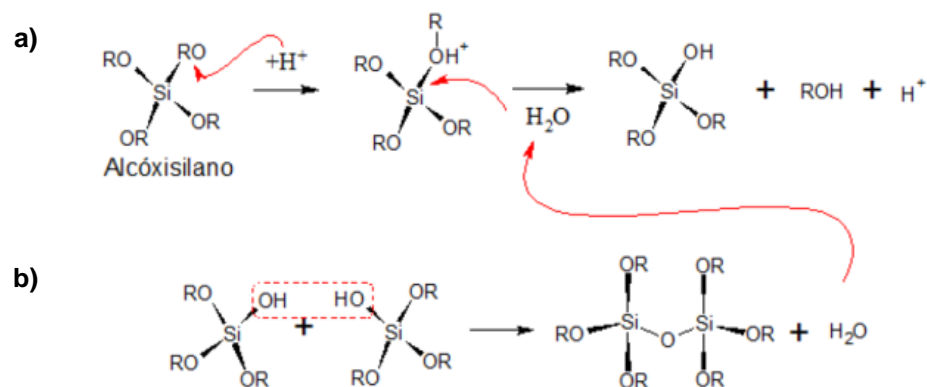


Figura 10. Representación del equilibrio entre las reacciones de **a) Hidrólisis** y **b) Condensación**.



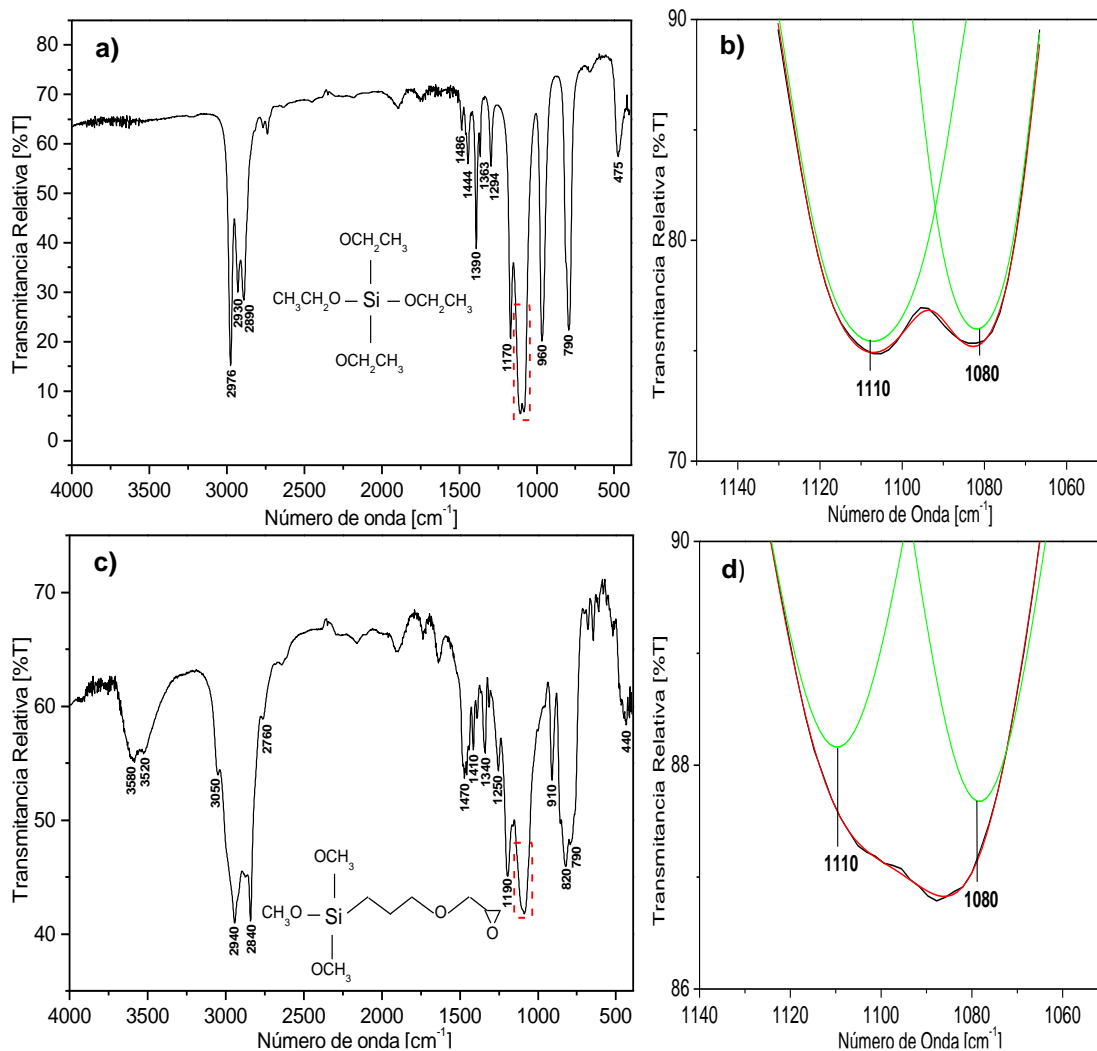
A partir de los resultados anteriores, se descartó como condición experimental de síntesis de recubrimientos la concentración de 1,25% vol. y se escogieron, las concentraciones de 2,5 y 5%vol. para un tiempo de inmersión de 30 segundos. Esta decisión se tomó en base a que mayores tiempos de inmersión permiten una mayor interacción sol-sustrato y lograr recubrimientos más uniformes en comparación con la inmersión por 15 segundos; y que una mayor concentración de ácido acético permite estabilizar la cinética de hidrólisis y condensación y retardar el proceso de gelificación. Otra razón que permitió descartar la concentración de 1,25 vol% de ácido acético fue que, paralelamente a este trabajo, se encuentra en desarrollo una investigación acerca del efecto del empleo de inhibidores como agentes dopantes dentro del recubrimiento con objeto de potenciar sus características protectoras y, bajo dicha condición, el inhibidor empleado no se estabilizaba eficientemente en el sol.

4.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO

4.3.1. Caracterización de los soles

Los espectros IR de los precursores empleados en la síntesis de los recubrimientos se muestran a continuación en la figura 11.

Figura 11. Espectro IR de los precursores y sus deconvoluciones: **a) y b) TEOS**, y **c) y d) GPTMS**.

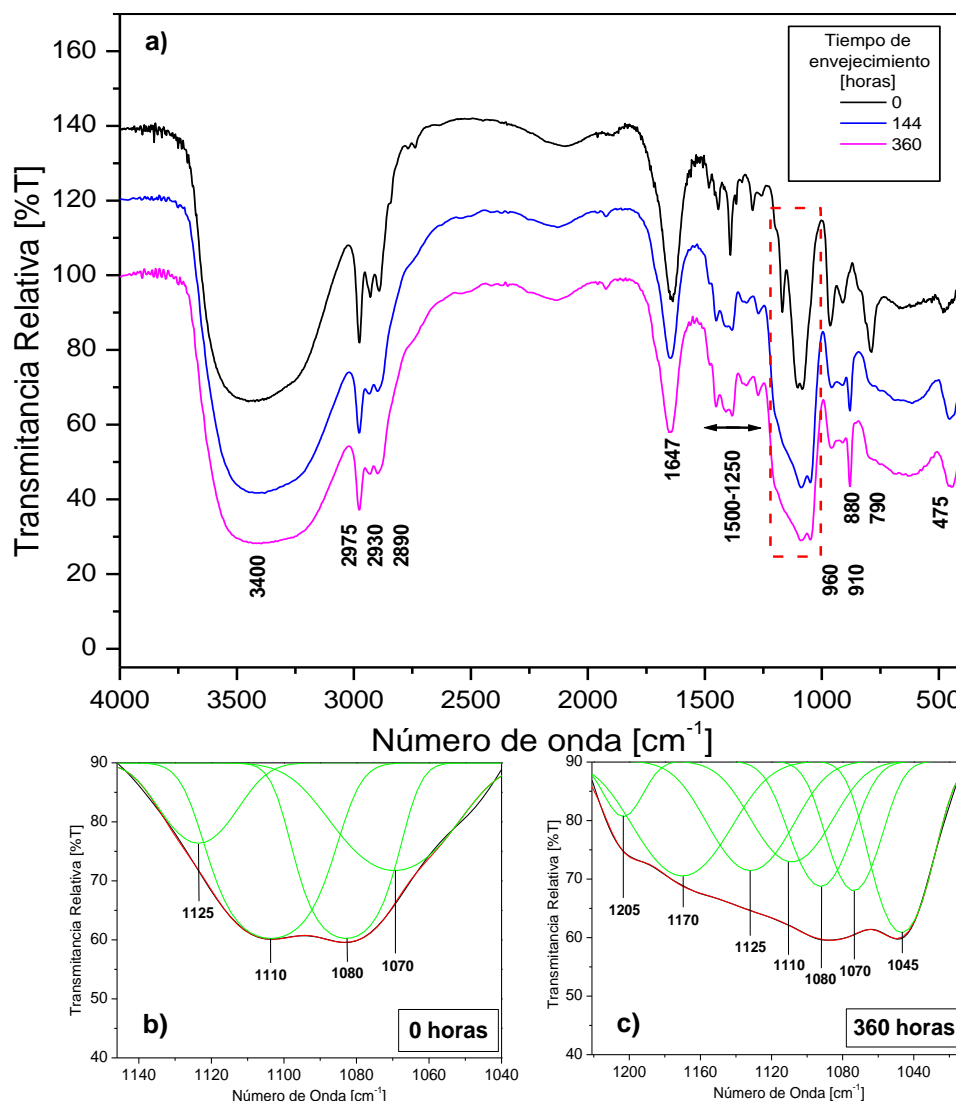


En la figura 11 (a) se presenta el espectro IR del precursor TEOS, donde es posible identificar las bandas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ que se originan por la vibración producida por la tensión y flexión, respectivamente, del enlace C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo (CH_3). Por otro lado, a 1170 cm^{-1} y 960 cm^{-1} se identifican las banda relacionadas con la vibración del enlace Si-O \cdot y la posible vibración de la estructura SiO_4 , respectivamente, además mediante el análisis por deconvolución aparecen unas bandas a 1110 y 1080 cm^{-1} , correspondientes a las tensiones asimétrica y simétrica del enlace Si-O-C, figuras 11 (a) y (b). En relación al espectro IR del precursor GPTMS, figuras 11 (c) y (d),

es posible observar que este comparte ciertas bandas con el TEOS. No obstante, a 3050, 2760, 1250 y 910 cm^{-1} se identifican las bandas debidas a la vibración de los enlaces C-O y C-O-C del anillo epoxídico, respectivamente [50, 51].

En la figura 12 se presentan los espectros IR de los soles con una concentración de ácido acético de 2,5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

Figura 12. Espectros IR y deconvoluciones de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

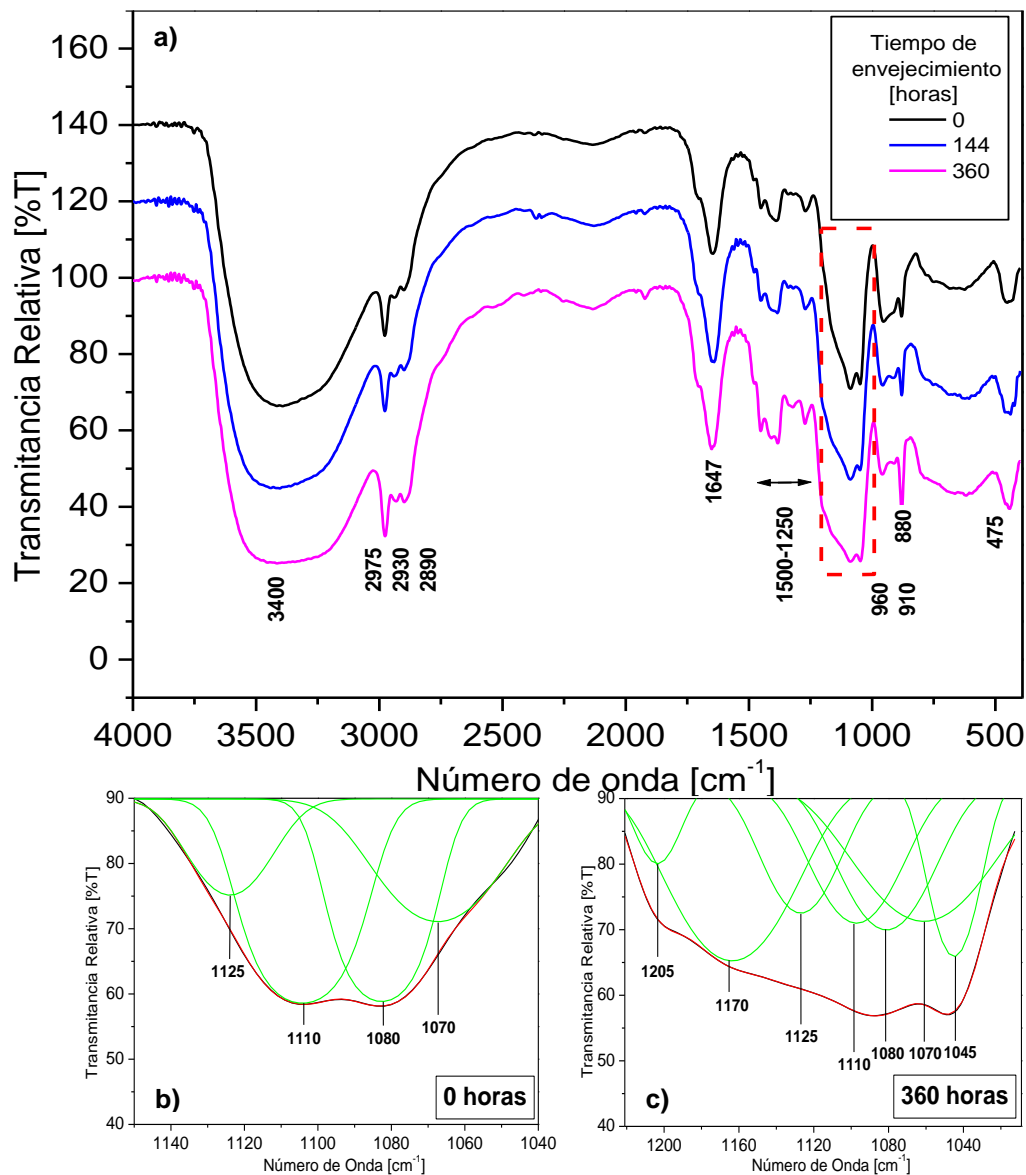


Aparte de las bandas correspondientes a los espectros IR de cada uno de los precursores empleados, es posible identificar la existencia de grupos OH correspondientes al agua y alcohol existentes en la solución por medio de la vibración de una banda ancha situada aproximadamente a 3400 cm^{-1} y otra a 1647 cm^{-1} [50]. También, se observa una banda ubicada a 880 cm^{-1} asociada a la constante formación de los enlaces C-O producto de la liberación de moléculas de etanol durante las reacciones de hidrólisis y condensación [51], figura 12 (a).

De acuerdo al estudio por deconvolución a 0 horas mostrado en la figura 12 (b), es posible identificar las banda ubicadas a 1125 y 1070 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensiones asimétrica y simétrica del enlace C-O del etanol. En este sentido, la figura 12 (c) muestra la deconvolución a 360 horas, donde se puede apreciar el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación con la aparición de unas nuevas bandas a 1205 y 1045 cm^{-1} propias de la formación de enlaces Si-O-Si [50]. De esta manera, se observa una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a los enlaces Si-O-C de los precursores ubicadas a 1110 y 1080 cm^{-1} , así como un aumento en la intensidad de las bandas situadas a 1125 y 1070 cm^{-1} relacionada con la formación de etanol.

Con relaciones a los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 5%vol., en la figura 13 se presentan los espectros IR de estos para diferentes tiempos de envejecimiento. Las diferencias más notorias respecto a los anteriores espectros IR radican en las bandas ubicadas aproximadamente a 1070 y 1045 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-O del etanol y Si-O-Si respectivamente, figura 13 (c). Dichas bandas presentan una disminución relativa en la intensidad asociada al retardo en la evolución de las reacciones de condensación debido a la mayor concentración de ácido acético en solución que al actuar como agente complejante hace más difícil el proceso de hidrólisis y por ende el de condensación, permitiendo así lograr un mayor control sobre la cinética de gelificación de los soles.

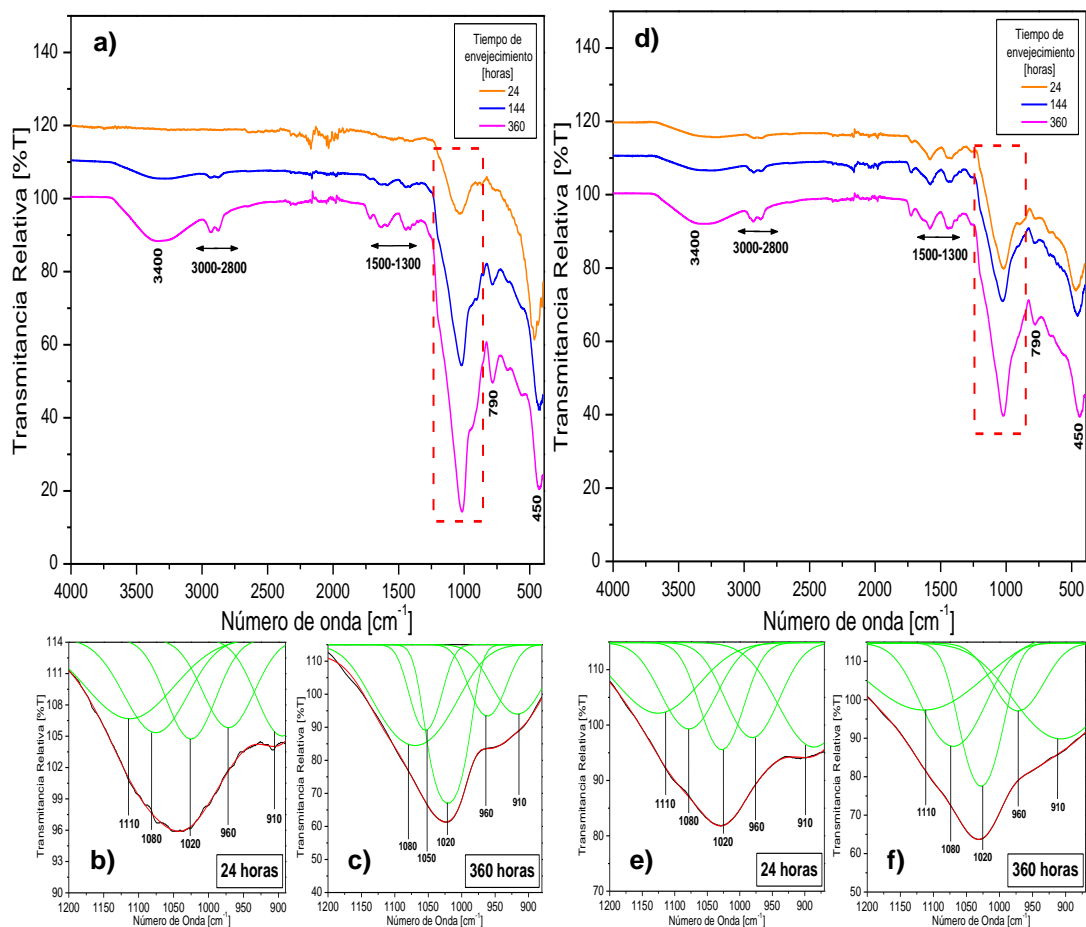
Figura 13. Espectros IR y deconvoluciones de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.



4.3.2. Caracterización de los recubrimientos

En la figura 14 se muestran los espectros IR de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación de magnesio AZ31 a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

Figura 14. Espectros IR y sus deconvoluciones de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: **a), b) y c)** 2,5%vol., y **d), e) y f)** 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento,



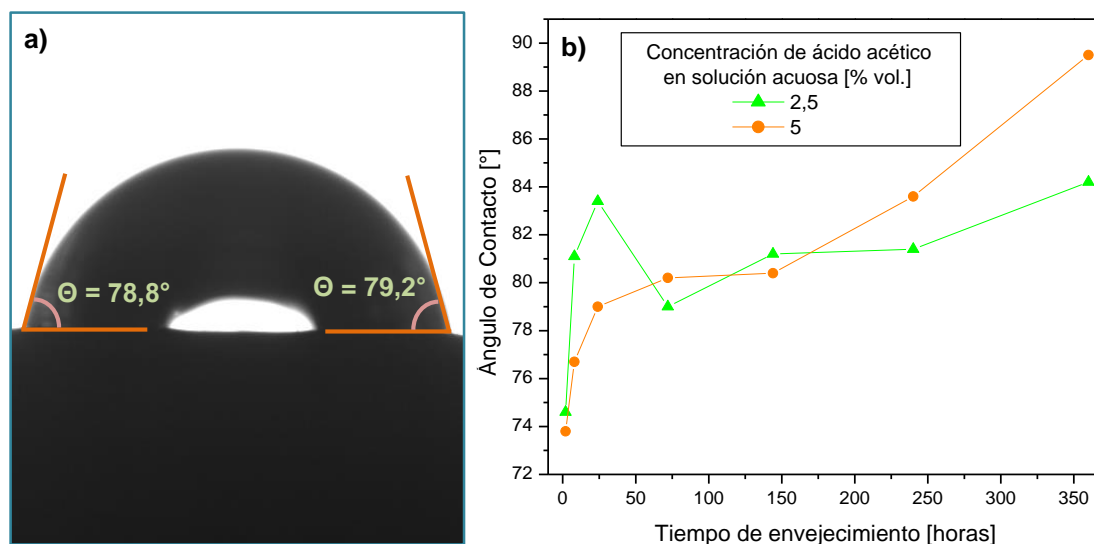
Es posible identificar la banda asociada a los enlaces OH situada aproximadamente a 3400 cm^{-1} correspondiente a los grupos silanol (Si-OH) que aumentan en proporción a medida que avanza el tiempo de envejecimiento, lo que permite alcanzar un alto grado de condensación. Sin embargo, la condensación no es completa al existir todavía una significativa proporción de grupos silanol sin reaccionar. Cabe mencionar que para los recubrimientos con una concentración de ácido acético de 5% vol., esta banda asociada a los grupos OH presenta una menor intensidad relativa como resultado del efecto complejante del catalizador.

También, se observa la presencia de los grupos C-H característicos de los precursores por las bandas ubicadas entre $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500-1300\text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado, el análisis por deconvolución permite determinar las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-C de los precursores a 1110 y 1080 cm^{-1} para 24 y 360 horas de envejecimiento, en ambas concentraciones de ácido acético. Lo anterior, es un indicativo de que los precursores no logran hidrolizarse totalmente. El desarrollo de las reacciones de condensación se evidencia a 360 horas de envejecimiento mediante un aumento relativo en la intensidad de la banda a 1020 cm^{-1} típica de los enlaces Si-O-Si [52]. Así mismo, para los recubrimientos con una concentración de ácido acético de 2,5%vol., se distingue otra banda representativa de los enlaces Si-O-Si ubicada aproximadamente a 1050 cm^{-1} , mostrando así que para dicha condición las reacciones de polimerización son más rápidas conforme avanza el tiempo debido a la menor cantidad de ácido acético en solución que ocasiona que haya un menor efecto complejante de este último.

En la figura 15 (a) se muestra el esquema representativo de la medición del ángulo de contacto para las muestras recubiertas y en la figura 15 (b) se expone la variación del parámetro medido en función del tiempo de envejecimiento para las concentraciones de catalizador de 2,5 y 5% vol. Puede observarse que el comportamiento general del ángulo de contacto es creciente conforme aumenta el tiempo de envejecimiento de los soles, lo que revela la obtención de películas con características cada vez más hidrofóbicas; lo anterior va ligado a la disminución de la presencia de enlaces Si-OH en el recubrimiento, resultantes de la reacción de hidrólisis, lo que indica una vez más que, con el incremento del tiempo de envejecimiento, se establece un mayor dominio de la reacción de condensación y un consecuente aumento de la viscosidad, tal como se ha dicho anteriormente.

Figura 15. a) Gota depositada sobre la aleación recubierta para la medición del ángulo de contacto a la condición de 5% vol. de ácido acético con tiempo de envejecimiento de 24 horas. **b)** Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo de envejecimiento para 2,5 y 5% vol. de catalizador.



Finalmente cabe resaltar que el efecto del catalizador en el comportamiento hidrofóbico del recubrimiento radica en que, con el aumento de su concentración en el sol, se establece un incremento más estable y continuo de las propiedades hidrofóbicas, como se puede ver en la figura 15 (b); esto se debe una vez más al papel como complejante que cumple este ácido, de modo que, ralentiza la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación al aportar el ion acetato que se une al alcoxisilano y bloquea la hidrólisis, justificando de esta manera la disminución en la intensidad con la que se presentan las bandas de los grupos silanol para la mayor concentración de catalizador, lográndose así una cinética más controlada del proceso con un consecuente aumento del carácter hidrofóbico; mientras que, para los recubrimientos obtenidos con una concentración de ácido acético de 2,5%vol., tal control no existe, provocando un comportamiento más variado en las propiedades fisicoquímicas de estos.

Además de lo descrito hasta ahora, las repercusiones de la variación en la cinética del proceso sol-gel, se ven reflejadas también en la morfología de la capa protectora depositada en cada caso. En la figura 16 se muestran las micrográficas

electrónicas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación de magnesio AZ31 a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

Se puede apreciar que para 24 horas de envejecimiento los recubrimientos no logran adherirse correctamente sobre la superficie de la aleación ya que se observa que el material está prácticamente descubierto. No obstante, a 72 horas los recubrimientos presentan mejor uniformidad. Lo anterior puede deberse a que a mayores tiempos de envejecimiento el sol logra adquirir una cierta viscosidad a causa de la formación de las cadenas poliméricas de sílice permitiendo así una mejor adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

Sin embargo, a elevados tiempos de envejecimiento el recubrimiento presenta agrietamiento. En este sentido, para los recubrimientos con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5%vol. se presentó este fenómeno a 144 horas, mientras que para la condición de 5%vol. el agrietamiento se generó a las 360 horas. Dicho comportamiento es atribuido a la alta viscosidad que adquieren los soles conforme avanza el tiempo dando como resultado recubrimientos con mayores espesores que al ser sometidos a un tratamiento térmico de curado-sinterizado son más propensos a sufrir agrietamiento.

En el caso de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con 5%vol., de ácido acético el agrietamiento ocurre a mayores tiempos de envejecimiento debido a que dicha concentración logra retardar el proceso de gelificación de los soles gracias a su efecto complejante, permitiendo obtener recubrimientos uniformes a mayores condiciones de envejecimiento. Lo anterior se ilustra en la figura 17 donde se muestran las secciones transversales de los recubrimientos obtenidos, evidenciándose el incremento del espesor con el tiempo de envejecimiento.

Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5%vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

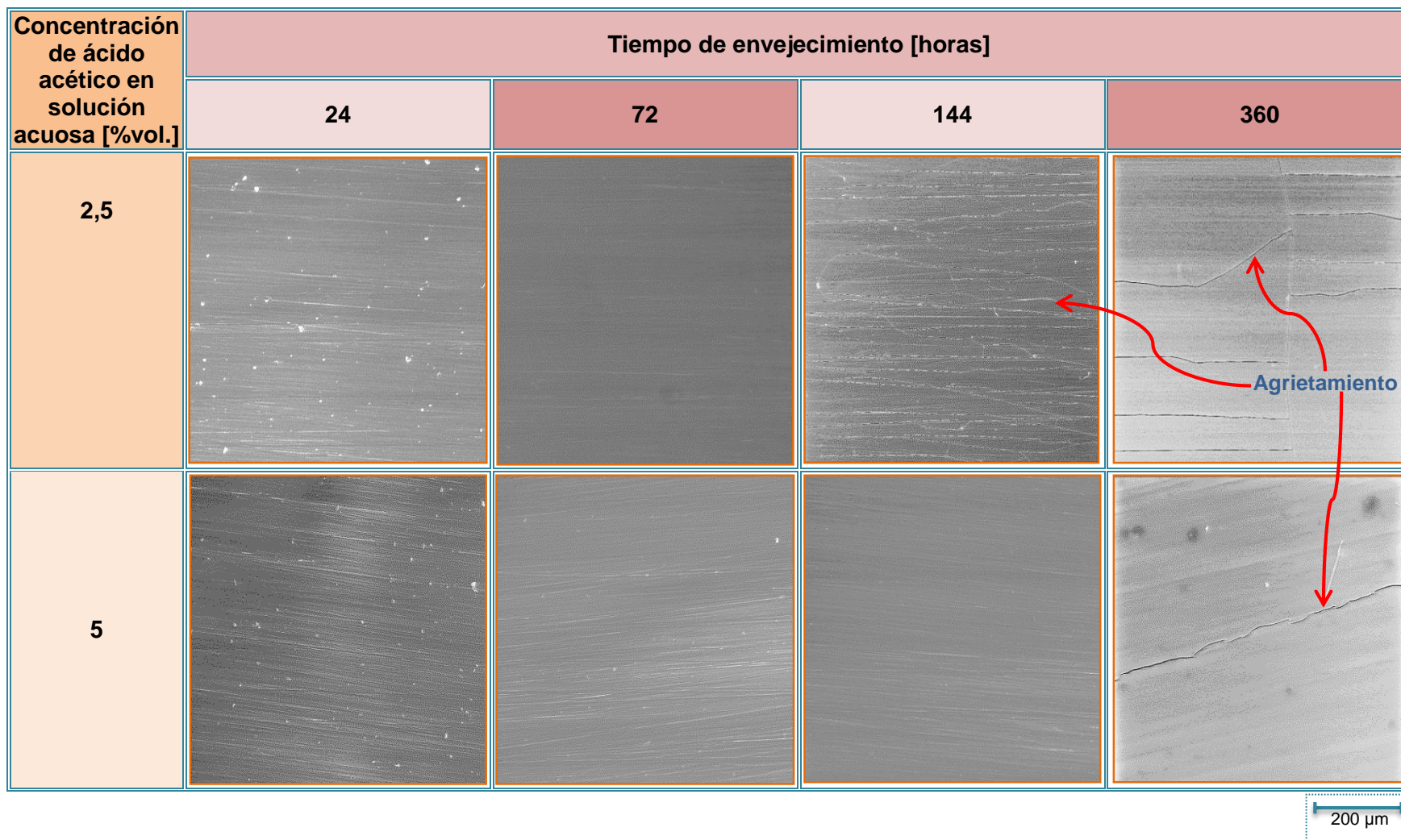
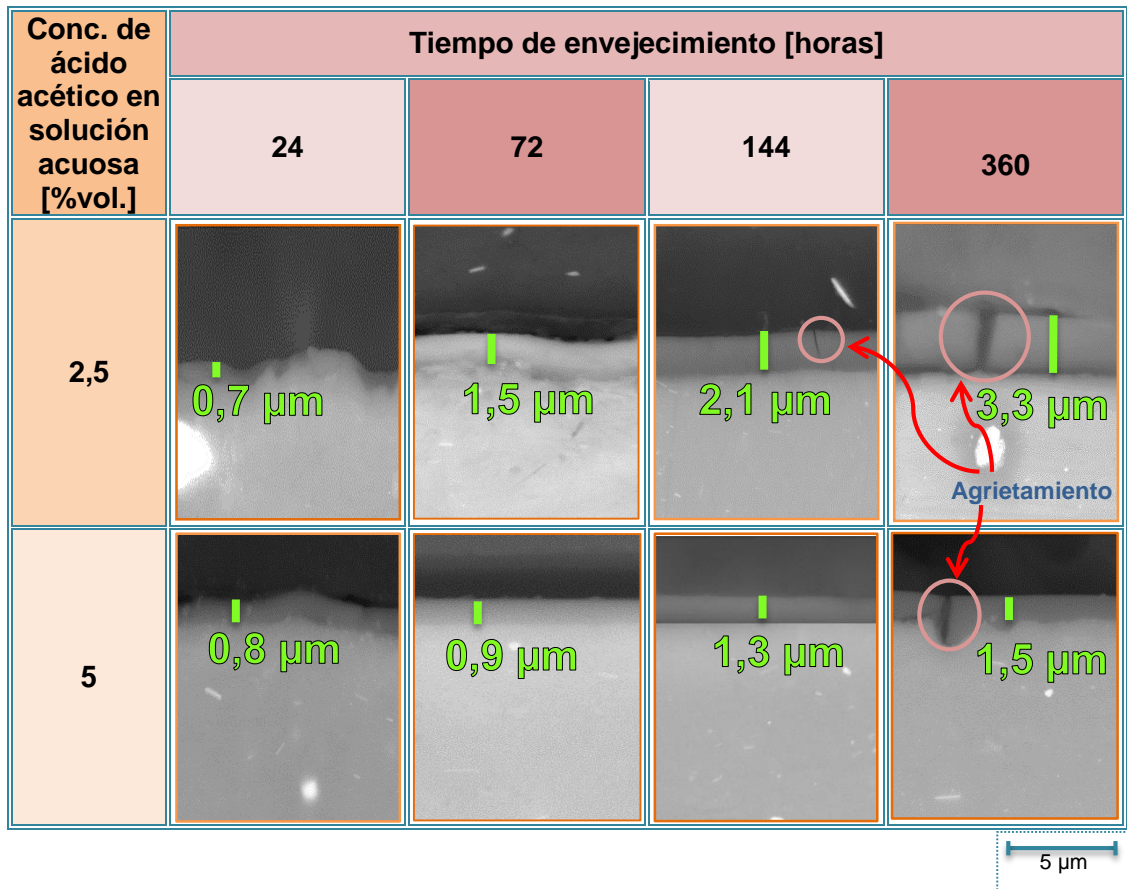


Figura 17. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5%vol. para diferentes tiempos de envejecimiento.



Para 24 horas de envejecimiento es posible observar que los recubrimientos obtenidos a partir de ambas concentraciones de ácido acético presentan un espesor similar. Este fenómeno se debe a que para dicho tiempo de envejecimiento aún la viscosidad de los soles para ambas condiciones de catalizador presenta un comportamiento bastante parecido de acuerdo a los resultados mostrados en la figura 8. No obstante, los recubrimientos con una concentración de ácido acético de 5%vol. para tiempos de envejecimiento de 144 y 360 horas poseen un menor espesor que aquellos obtenidos con una concentración de ácido acético de 2,5% vol. para 72 y 144 horas de envejecimiento respectivamente, a pesar de que los soles a partir de los cuales se obtuvieron los recubrimientos con 5%vol. de ácido acético presentaban una mayor

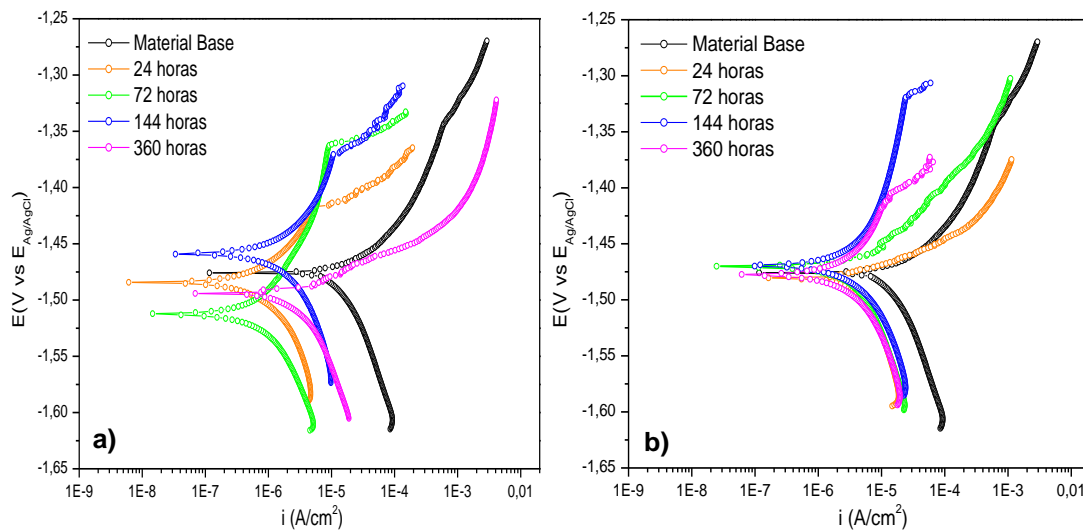
viscosidad (4,4 cP para 144 horas y 5,7 cP para 360 horas) que los recubrimientos con una concentración de catalizador de 2,5% vol. (3,8 cP para 72 horas y 4,6 cP para 144 horas). Dicho comportamiento está influenciado por la considerable actividad que experimenta la aleación al ser sumergida en los soles con una concentración de ácido acético de 5%vol., que al poseer un pH más ácido no permite obtener recubrimientos de elevados espesores. Cabe mencionar que el espesor crítico (máximo espesor de capa sin grietas) oscila para un tiempo de envejecimiento de 72 a 144 horas para los recubrimientos con 2,5%vol., de ácido acético, mientras que para aquellos con una concentración de catalizador de 5%vol., se encuentra en un rango de 144 a 360 horas de envejecimiento.

Los efectos electroquímicos de las características superficiales analizadas pueden observarse en la figura 18, donde se presentan las curvas de polarización de la aleación de estudio y de las muestras recubiertas a diferentes tiempos de envejecimiento. La densidad de corriente de corrosión del sustrato sin recubrimiento, i_{corr} , es de $5,57E-6$ A/cm²; y, con un potencial de corrosión, E_{corr} , localizado a $-1,476$ V (vs $E_{Ag/AgCl}$), no evidencia rango de pasivación, lo que indica que la disolución del material inicia inmediatamente se lleva a cabo la inmersión de la muestra en el medio de ensayo. Cabe resaltar que estos valores difieren de los parámetros electroquímicos estándar para una aleación de magnesio AZ31 comercial (de manera especial, el valor de i_{corr} , que para este caso es de $9,48E-6$ A/cm² [68]), lo que comprueba el efecto descrito en el análisis FRX, donde se mostró la diferencia composicional de la aleación de estudio respecto a la comercial, haciendo énfasis en la menor cantidad de impurezas de tipo catódico presentes en la primera, que disminuyen su velocidad de corrosión.

La figura 18 (a) muestra las curvas de polarización para los recubrimientos obtenidos a partir de soles con 2,5% vol. de ácido acético en solución acuosa. En ella es posible observar que los parámetros electroquímicos varían notoriamente de una condición a otra y que las mejores características protectoras se tienen a

las 72 horas de envejecimiento, donde se cuenta con una densidad de corriente de corrosión de $1,23E-7$ A/cm² y un intervalo de pasivación de 0,149 V. A tiempos menores la protección no es efectiva básicamente porque en los soles se da una elevada tasa de hidrólisis, provocando que éstos no cuenten con la viscosidad suficiente como para permitir la deposición de recubrimientos de espesores significativos; y a tiempos mayores a las 144 horas, la viscosidad excede los valores necesarios para obtener espesores críticos y se produce agrietamiento en el recubrimiento tal como se pudo visualizar en el análisis electrónico de las superficies recubiertas, realizado anteriormente.

Figura 18. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos depositados sobre la aleación base a partir del sol a diferentes tiempos de envejecimiento, para concentraciones de ácido acético en solución acuosa de **a)** 2,5% vol. y **b)** 5% vol.



Por otro lado, para la condición de 5% vol. de ácido acético en solución acuosa, figura 18 (b), los parámetros electroquímicos no varían de manera significativa, indicando una vez más que, con el aumento en la concentración de catalizador se establece una cinética más controlada del proceso sol-gel, que repercute también en las propiedades electroquímicas de la aleación recubierta. Otro efecto que vale la pena resaltar y que se da por las mismas causas es la obtención de las mejores características protectoras a tiempos de envejecimiento mayores, para este caso,

a 144 horas con una densidad de corriente de corrosión de $5,08E-7$ A/cm² y un intervalo de pasivación de 0,150 V. A tiempos mayores y menores a este, el recubrimiento ofrece una protección menor contra la corrosión de la aleación por las mismas causas descritas en el párrafo anterior.

Finalmente, en la tabla 2 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos sol-gel realizados a partir de las diferentes condiciones experimentales de síntesis presentadas en la figura 18.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y los recubrimientos sol-gel depositados a diferentes tiempos de envejecimiento, para concentraciones de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5% vol.

Concentración de ácido acético en solución acuosa [%vol.]	Tiempo de envejecimiento [h]	i_{corr} [A/cm ²]	E_{corr} [V]	E_{pic} [V]	Pasivación [V]
-	Aleación base	5,57E-6	-1,476	-	-
2,5	24	1,28E-7	-1,484	-1,417	0,067
	72	1,23E-7	-1,512	-1,363	0,149
	144	2,93E-7	-1,459	-1,371	0,088
	360	5,74E-7	-1,495	-	-
5	24	1,12E-6	-1,481	-	-
	72	8,17E-7	-1,471	-	-
	144	5,08E-7	-1,469	-1,319	0,150
	360	5,83E-7	-1,478	-1,418	0,060

5. CONCLUSIONES

Una mayor concentración de catalizador implica efectos negativos ligados a la interacción sustrato-sol durante la deposición del recubrimiento, ya que se da una mayor disolución de metal debida a la poca resistencia al ataque por corrosión característico de estas aleaciones en medio ácido.

La presencia de ácido acético como catalizador en el proceso sol-gel influye de manera notoria en las características de los recubrimientos obtenidos gracias a su efecto complejante que establece una cinética más controlada, y con ello, una evolución más regulada de propiedades como la viscosidad del sol y la mojabilidad de la capa protectora depositada.

Mayores tiempos de inmersión favorecen la generación de productos de corrosión en la interfase sustrato-película disminuyendo la adhesión del recubrimiento y favoreciendo procesos corrosivos localizados en la aleación.

Mayores tiempos de envejecimiento favorecen la condensación, que se traduce en un aumento de la viscosidad del sol, una mayor hidrofobicidad del recubrimiento, y en la obtención de una capa de mayor espesor. No obstante, con este último efecto, se favorece la tendencia al agrietamiento y la consecuente disminución de las características protectoras ofrecidas.

Las mejor condición de síntesis que ofrece un recubrimiento con un grado de protección significativo frente al ataque que pueda sufrir el sustrato corresponde a la concentración de ácido acético de 2,5% vol. en solución acuosa, tiempo de inmersión de 30 segundos y tiempo de envejecimiento de 72 horas, ya que proporciona las mejores características morfológicas y logra disminuir en mayor medida la velocidad de corrosión de la aleación base.

6. RECOMENDACIONES

- ❖ Complementar los análisis realizados con técnicas que permitan una mayor profundización en los fenómenos que se generan como consecuencia de la variación, tanto de la concentración del catalizador utilizado, como de los tiempos de inmersión y envejecimiento empleados en el proceso de recubrimiento vía sol-gel de la aleación de magnesio AZ31. En este sentido, se recomienda aplicar:
 - ✓ La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), con el fin de tener un seguimiento más controlado del proceso de disolución del metal recubierto en medios agresivos a largos tiempos de exposición, y con ello, establecer mecanismos que permitan una comprensión aún más acertada del comportamiento de las propiedades del recubrimiento y su papel en la protección del sustrato.
 - ✓ Ensayos mecánicos que permitan medir propiedades como el grado de adherencia y resistencia al desgaste ofrecido por los recubrimientos.

- ❖ Considerar la posibilidad de emplear otro tipo de agentes complejantes que permitan mantener un mayor control sobre la viscosidad y el pH de los soles, con el fin de estabilizarlos y de este modo evitar su acelerada gelificación.

REFERENCIAS

- [1] POLMEAR, I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals, Fourth Edition, Eds. Butterworth-Heinemann, Reino Unido, 2005.
- [2] KULEKCI, M. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. Int. J. Adv. Manuf. Tech, 2008. vol. 39, p. 851-865.
- [3] HERNÁNDEZ C.A., HERNÁNDEZ L.M., DUARTE N.Z., PEÑA D.Y., COY A.E., VIEJO F. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol – gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54 – AE. ITECKNE, 2013. vol. 10, no. 2, p. 249 – 258.
- [4] MAKAR, G.L., KRUGER, J. Corrosion of Magnesium. International Materials Reviews, 1993. vol. 38, no. 3, p. 138.
- [5] SONG, G., ATRENS, A., DARGUSCH, M. Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D. Corrosion Science, 1999. vol. 41, p.249-273.
- [6] PARDO, A., MERINO, M.C., COY, A.E., VIEJO, F., ARRABAL, R., MATYKINA. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. Jr Electrochimica Acta, 2008. vol. 53, p. 7890-7902.
- [7] ROJAS, M. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método de sol-gel. Editorial UNED, Madrid, España, 2012.
- [8] JEFFREY, C., SCHERER, W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, INC, USA, 1990.

- [9] HAN, Y., et al. Characterization of organic-inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates. *Surf.Coat.Tech*, 2008. vol. 202, p.1859-1868.
- [10] ZHONG, X., et al. A novel approach to heal the sol-gel coating system on magnesium alloy for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 2010. vol. 55, p. 2424-2429.
- [11] HU, J., et al. Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*, 2010. vol. 519, p. 1361-1366.
- [12] HU, J., et al. Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol-gel method for AZ91D magnesium alloy. *Prog. Org. Coat*, 2008. vol. 63, p. 13-17.
- [13] WANG, D., et al. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat*, 2009. vol. 64, p. 327-334.
- [14] MOUTARLIER, V. et al. Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Surf. Coat. Technol*, 2008. vol. 202, p. 2052–2058.
- [15] OBTESOL, Observatorio Tecnológico de la Soldadura, Magnesio y sus Aleaciones, 2005-2014, http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=70&Itemid=30 [Consulta: Lunes, 3 de marzo de 2014].
- [16] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales, Unidad 13. Aleaciones para ingeniería, Aleaciones ligeras, 4.2 Aleaciones de magnesio, 2013, http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13_4.html [Consulta: lunes, 3 de marzo de 2014].

[17] GRASSI CASAJÚS, Paula, Tesis Doctoral: Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyección térmica y láser, Madrid: España, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2010. p. 18-22, 24-25, 52-72, 97, <http://eprints.ucm.es/11818/1/t32453.pdf> [Consulta: lunes, 3 de marzo de 2014].

[18] MAG TECH 1: Magnesium alloys and processing technologies for light weight transport applications – A mission to Europe, Report of a DTI Global Watch Mission (2004).

[19] M, Y., N, X. Northwood and H. Hu. Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium. *Thin Solid Films*, 2004, p. 469–470, 472–477.

[20] COLE, G.S., SHERMAN, A.M. Lightweight Materials for Automotive Applications, Ford Motor Company, Dearborn, MI 48121-2053. *Materials Characterization*, 1995. vol. 35, p. 3-9.

[21] KIYOSHI, F. Emerging technology in surface modification of light metals. *Surface and Coatings Technology*, 2000. vol. 133-134, p. 264-272.

[22] FROATS, A., AUNE, T.K., HAWKE, D., UNSWORTH, W., Hillis, J. Corrosion of magnesium and magnesium alloys. *Metals Handbook*, 9th ed., ASM Int., Materials Park, 1987. vol. 13, p. 740–754.

[23] ZENG, R., ZHANG, J., HUANG, W., DIETZEL, W., KAINER, K., BLAWERT, C. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006. vol. 16, p. 763–771.

- [24] EMLEY, E. F. Principles of magnesium technology. Pergamon Press, 1966, p. 210, 235.
- [25] MAKAR, G.L., KRUGER, J. Corrosion of Magnesium. International Materials Reviews, 1993. vol. 38, no. 3, p. 140-153.
- [26] BOZEC, N., JÖNSSON, M., THIERRY, D. Atmospheric corrosion of magnesium alloys. Corrosion Science, 2004. vol. 60, p. 356-361.
- [27] CABRERA, N., MOTT, N. Theory of the oxidation of metals. Rep. Prog. Phys., 1948. vol. 12, p. 163.
- [28] JÖNSSON, M., PERSSON, D., LEYGRAF, C. Atmospheric corrosion of field-exposed magnesium alloy AZ91D. Corrosion Science, 2008. vol. 50, p. 1406-1413.
- [29] ARRABAL, R., PARDO, A., MERINO, M., MERINO, S., MOHEDANO, M., CASAJÚS, P. Corrosion behaviour of Mg/Al alloys in high humidity atmospheres. Corrosion Science, 2010. vol. 62, p. 326 -334.
- [30] SONG, G., ATRENS, A. Corrosion mechanisms of magnesium alloy. Adv. Eng. Mater, 1999. vol. 11, p. 11-33.
- [31] GRAY, J., LUAN, B., HUNTINGTON, L. The influence of surface microchemistry in protective film formation on multi-phase magnesium alloys. Applied Surface Science, 2008. vol. 254, p. 2871–2877.
- [32] LIU–HO C., CHUN–CHIN C., CHIH–FU Y. Improvement of Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy by Nickel Plating. Surface & Coatings Technology, 2005. vol. 91, p. 81–187.

- [33] ZHENG, S., AND LI, J. Inorganic-organic sol-gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 2010. vol. 54, p. 174-187.
- [34] HAN, Y., et al. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007. vol. 353, p. 313-320.
- [35] WANG, D., et al. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat*, 2009. vol. 64, p. 335-338.
- [36] LI, L., et al. Optimization of sol-gel coatings on the surface of aluminum pigments for corrosion protection. *Corros.Sci*, 2008. vol. 50, p. 795-803.
- [37] BARRY, C., GRANT, M. *Ceramic materials Science and Engineering*. Springer, 2007.
- [38] FEIL, F., et al. Purely inorganic coatings based on nanoparticles for magnesium alloys. *Electrochimica Acta*, 2009. vol. 54, p. 2478-2486.
- [39] LÓPEZ, A.J., et al. Sol-gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection. *Surf.Coat.Tech*, 2010. vol. 205, p. 2375-2385.
- [40] GUGLIELMI, M. Sol-gel coatings on metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 1997. vol.8, p. 443-449.
- [41] LAMAKA, S.V., MONTEMOR, M.F., GALIO, A.F., ZHELUDKEVICH, M.L., TRINDADE, C., DICK, L., FERREIRA, M. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 2008. vol. 53, p. 4773-4783.

- [42] LÓPEZ, A.J., et al. Sol-gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy. Surf.Coat.Tech, 2011. vol.205, p. 4183-4191.
- [43] LEE, B., POPE, E. Chemical processing of ceramics. Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [44] ESCOBAR, J. Tesis Doctoral: Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en Al₂O₃-TiO₂ sol – gel. Universidad Autónoma Metropolitana, 2001, p. 18-19.
- [45] ZHONG, X., et al. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. Prog. Org. Coat, 2010. vol. 69, p. 52-56.
- [46] GÓMEZ, J., ARCONADA, N. Tesis Doctoral: Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Instituto de Cerámica y Vidrio, 2012, p. 23.
- [47] American Society of Testing and Materials (ASTM). Norma ASTM E407 07e1. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, 1999.
- [48] CONTRERAS, G. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, 2011.
- [49] ZHELUDKEVICH M.L, et al. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3. Corrosion protection performance. Electrochimica Acta, 2005. vol.51, p. 208-217.

[50] REMOLINA E. Tesis de Maestría: Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Universidad Industrial de Santander, 2014, p. 48-51.

[51] PEÑA R., RUBIO F., RUBIO, J., OTEO J. L. Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 2005. vol. 44, no. 6, p. 387-392.

[52] HAMED, R., MOZAFFARINIA, R., NAJAFABADI, A. Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol-gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083. J. Mater. Sci. Technol., 2013. vol. 29, no. 7, p. 603-608.

[53] CHAPARRO, W.A., ZAMORA, G.R., FRANCO, F. Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación. Revista chilena de ingeniería, 2012. vol. 20, no. 1, p. 119-125.

BIBLIOGRAFÍA

ARRABAL, R., et al. Corrosion behaviour of Mg/Al alloys in high humidity atmospheres. *Corrosion Science*, 2010. vol. 62, p. 326 -334.

BARRY, C., GRANT, M. *Ceramic materials Science and Engineering*. Springer, 2007.

BOZEC, N., et al. Atmospheric corrosion of magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2004. vol. 60, p. 356-361.

CABRERA, N., MOTT, N. Theory of the oxidation of metals. *Rep. Prog. Phys.*, 1948. vol. 12, p. 163.

CHAPARRO, W.A., et al. Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación. *Revista chilena de ingeniería*, 2012. vol. 20, no. 1, p. 119-125.

COLE, G.S., SHERMAN, A.M. *Lightweight Materials for Automotive Applications*, Ford Motor Company, Dearborn, MI 48121-2053. *Materials Characterization*, 1995. vol. 35, p. 3-9.

CONTRERAS, G. *Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel*. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, 2011.

EMLEY, E. F. *Principles of magnesium technology*. Pergamon Press, 1966, p. 210, 235.

ESCOBAR, J. Tesis Doctoral: Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sol – gel. Universidad Autónoma Metropolitana, 2001, p. 18-19.

FEIL, F., et al. Purely inorganic coatings based on nanoparticles for magnesium alloys. *Electrochimica Acta*, 2009. vol. 54, p. 2478-2486.

FROATS, A., et al. Corrosion of magnesium and magnesium alloys. *Metals Handbook*, 9th ed., ASM Int., Materials Park, 1987. vol. 13, p. 740–754.

GÓMEZ, J., ARCONADA, N. Tesis Doctoral: Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO_2 -anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Instituto de Cerámica y Vidrio, 2012, p. 23.

GRASSI CASAJÚS, Paula, Tesis Doctoral: Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyección térmica y láser. Universidad Complutense de Madrid, 2010, p. 18-22, 24-25, 52-72, 97, <http://eprints.ucm.es/11818/1/t32453.pdf> [Consulta: lunes, 3 de marzo de 2014].

GRAY, J., et al. The influence of surface microchemistry in protective film formation on multi-phase magnesium alloys. *Applied Surface Science*, 2008. vol. 254, p. 2871–2877.

GUGLIELMI, M. Sol-gel coatings on metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 1997. vol.8, p. 443-449.

HAMED, R., et al. Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol-gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013. vol. 29, no. 7, p. 603-608.

HAN, Y., et al. Characterization of organic-inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates. *Surf.Coat.Tech*, 2008. vol. 202, p.1859-1868.

HAN, Y., et al. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007. vol. 353, p. 313-320.

HERNÁNDEZ C.A., et al. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol – gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54 – AE. *ITECKNE*, 2013. vol. 10, no. 2, p. 249 – 258.

HU, J., et al. Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol-gel method for AZ91D magnesium alloy. *Prog. Org. Coat*, 2008. vol. 63, p. 13-17.

HU, J., et al. Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*, 2010. vol. 519, p. 1361-1366.

JEFFREY, C., SCHERER, W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, INC, USA, 1990.

JÖNSSON, M., et al. Atmospheric corrosion of field-exposed magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*, 2008. vol. 50, p. 1406-1413.

KIYOSHI, F. Emerging technology in surface modification of light metals. *Surface and Coatings Technology*, 2000. vol. 133-134, p. 264-272.

KULEKCI, M. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Int. J. Adv. Manuf. Tech*, 2008. vol. 39, p. 851-865.

LAMAKA, S.V., et al. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 2008. vol. 53, p. 4773–4783.

LEE, B., POPE, E. Chemical processing of ceramics. Marcel Dekker, Inc., 1994.

LI, L., et al. Optimization of sol-gel coatings on the surface of aluminum pigments for corrosion protection. *Corros.Sci*, 2008. vol. 50, p. 795-803.

LIU-HO C., CHUN-CHIN C., CHIH-FU Y. Improvement of Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy by Nickel Plating. *Surface & Coatings Technology*, 2005. vol. 91, p. 81–187.

LÓPEZ, A.J., et al. Sol-gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy. *Surf.Coat.Tech*, 2011. vol.205, p. 4183-4191.

LÓPEZ, A.J., et al. Sol-gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection. *Surf.Coat.Tech*, 2010. vol. 205, p. 2375–2385.

M, Y., N, X. Northwood and H. Hu. Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium. *Thin Solid Films*, 2004, p. 469–470, 472–477.

MAG TECH 1: Magnesium alloys and processing technologies for light weight transport applications – A mission to Europe, Report of a DTI Global Watch Mission (2004).

MAKAR, G.L., KRUGER, J. Corrosion of Magnesium. *International Materials Reviews*, 1993. vol. 38, no. 3, p. 138, 140-153.

MOUTARLIER, V. et al. Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Surf. Coat. Technol*, 2008. vol. 202, p. 2052–2058.

OBTESOL, Observatorio Tecnológico de la Soldadura, Magnesio y sus Aleaciones, 2005-2014, http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=70&Itemid=30 [Consulta: Lunes, 3 de marzo de 2014].

PARDO, A., MERINO, M.C., COY, A.E., VIEJO, F., ARRABAL, R., MATYKINA. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Jr Electrochimica Acta*, 2008. vol. 53, p. 7890-7902.

PEÑA R., RUBIO F., RUBIO, J., OTEO J. L. Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2005. vol. 44, no. 6, p. 387-392.

POLMEAR, I. *Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals*, Fourth Edition, Eds. Butterworth-Heinemann, Reino Unido, 2005.

REMOLINA E. Tesis de Maestría: Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Universidad Industrial de Santander, 2014, p. 48-51.

ROJAS, M. *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método de sol-gel*. Editorial UNED, Madrid, España, 2012.

SONG, G., ATRENS, A. Corrosion mechanisms of magnesium alloy. *Adv. Eng. Mater*, 1999. vol. 11, p. 11-33.

SONG, G., ATRENS, A., DARGUSCH, M. Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D. *Corrosion Science*, 1999. vol. 41, p.249-273.

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales, Unidad 13. Aleaciones para ingeniería, Aleaciones ligeras, 4.2 Aleaciones de magnesio, 2013, http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13_4.html [Consulta: lunes, 3 de marzo de 2014].

WANG, D., et al. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat*, 2009. vol. 64, p. 327-338.

ZENG, R., ZHANG, J., HUANG, W., DIETZEL, W., KAINER, K., BLAWERT, C. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006. vol. 16, p. 763–771.

ZHELUDKEVICH M.L, et al. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3. Corrosion protection performance. *Electrochimica Acta*, 2005. vol.51, p. 208-217.

ZHENG, S., AND LI, J. Inorganic-organic sol-gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 2010. vol. 54, p. 174-187.

ZHONG, X., et al. A novel approach to heal the sol-gel coating system on magnesium alloy for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 2010. vol. 55, p. 2424-2429.

ZHONG, X., et al. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Prog. Org. Coat*, 2010. vol. 69, p. 52-56.