

EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO Y LA PROPORCIÓN DEL  
AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO APS, EN LA CALIDAD DE  
RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES LANTÁNIDAS  
DEPOSITADOS SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO WEXX.

NAYDA ZULEIMA DUARTE PEÑARANDA  
LEIDY MILENA HERNANDEZ EUGENIO

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

2012

EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO Y LA PROPORCIÓN DEL  
AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO APS, EN LA CALIDAD DE  
RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES LANTÁNIDAS  
DEPOSITADOS SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO WEXX.

NAYDA ZULEIMA DUARTE PEÑARANDA  
LEIDY MILENA HERNANDEZ EUGENIO

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

Director

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Co-Directora

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

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

2012

## DEDICATORIA

*A Dios Todopoderoso, fuente de vida y sabiduría, por darme la oportunidad de cumplir este gran sueño, y a la Santísima Virgen María por acompañarme y guiarme en cada uno de los momentos difíciles.*

*A mis hijos Santiago y Manuel Andrés por ser mi más grande motivación para caminar en el arduo sendero de la vida.*

*A mi esposo Alexis por creer en mí, por su amor, comprensión y apoyo incondicional; gracias a él he podido alcanzar esta meta.*

*A mi madre Nidia Aidee de quien aprendí la disciplina y la constancia y quien será siempre mi ejemplo a seguir.*

*A mi padre Nilson por su cariño, paciencia y colaboración en cada momento de mi carrera universitaria*

*A mis hermanos Sergio Andrés y David Fernando.*

*A todos y cada uno de mis familiares, quienes pusieron su granito de arena para lograr este tan anhelado triunfo.*

*A Nayda, mi compañera de proyecto, por su dedicación y trabajo para que este proyecto fuera realidad.*

**“PERSEVERANCIA, ES LO QUE CORONA LA OBRA”**

**LEIDY MILENA**

## *DEDICATORIA*

*A Dios; que me dio la vida. Gracias por estar conmigo en cada paso que doy y darme la oportunidad de culminar esta etapa de mi vida.*

*A mis padres; que con la sabiduría de Dios me han enseñado a ser quien soy hoy. Gracias por enseñarme el camino de la vida, gracias por los consejos, por el amor que me han dado y por el apoyo incondicional en mi vida.*

*A mis hermanos; que me ayudaron a crecer como persona. Gracias por su cariño y colaboración.*

*A la señora Inés; que con su bondad y amor estuvo siempre en los momentos más importantes de mi vida. Gracias por su apoyo incondicional y por los consejos que han sido de gran ayuda para mi vida y crecimiento personal.*

*A mi novio; que estuvo conmigo en esta etapa tan importante de mi vida, ayudándome en lo que fuera posible. Gracias por su amor y apoyo incondicional.*

*A Leidy; por ser una gran compañera. Gracias por su apoyo mutuo en nuestra formación profesional.*

*A todos aquellos que no están aquí; pero que me ayudaron a que este gran esfuerzo se hiciera realidad. Gracias por su apoyo y colaboración.*

*Nayda Zuleima Duarte P.*

## AGRADECIMIENTOS

*Los autores agradecen:*

*Al Dr. Fernando Viejo y Dra. Ana Emilse Coy, directores de este proyecto, por su dedicación, paciencia durante la realización del presente proyecto.*

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

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

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

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

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	17
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
1.1 MATERIAL BASE OBJETO DE ESTUDIO	23
1.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	23
1.3 PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS	23
1.3.1 Preparación de soles híbridos base TEOS – GPTMS – APS.	23
1.3.2 Preparación de soles híbridos dopados con cerio.	24
1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	25
1.4.1 Espectroscopía infrarroja.	25
1.4.2 Caracterización reológica.	25
1.5 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL MEDIANTE LA TÉCNICA DIP-COATING	26
1.6 TRATAMIENTO TÉRMICO: SECADO Y CURADO	26
1.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	27
1.8 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	27
1.8.1 Ensayo de polarización potenciodinámica cíclica.	27
1.8.2 Ensayo de Inmersión	28
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN WE54-AE	30
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	31
2.2.1 Espectroscopía infrarroja	31
2.2.2 Caracterización reológica	34
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	36
2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	38

2.4.1 Ensayo de Polarización Potenciodinámica Cíclica	38
2.4.2 Ensayo de inmersión	43
CONCLUSIONES	46
RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFÍA	48

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Procedimiento experimental.	22
Figura 2. Esquema general de una curva de polarización potenciodinámica cíclica.	28
Figura 3. Micrografía óptica de la aleación WE54-AE revelada con solución de ácido pícrico	30
Figura 4. Espectros IR de los Precursores: (a) TEOS, (b) GPTMS y (c) APS.	31
Figura 5. Espectros FTIR de los soles envejecidos para distintos tiempos antes de agregar el precursor APS: a) general, b) detalle.	33
Figura 6. Espectros FTIR de los soles preparados a partir de la mezcla TEOS-GPTMS antes y después del proceso de hidrólisis-condensación a diferentes tiempos de envejecimiento: a) general, b) detalle.	34
Figura 7. Evolución de la viscosidad vs. el tiempo de envejecimiento de soles preparados con diferentes proporciones molares de APS: GPTMS	35
Figura 8. Micrografía electrónica de barrido del recubrimiento obtenido sobre la aleación WE54-AE después de 24 h de envejecimiento: a) vista general, b y c) detalle.	36
Figura 9. Micrografías obtenidas por MEB de varios recubrimientos realizados sobre la aleación WE54 con proporción APS:GPTMS para diferentes tiempos de envejecimiento: a) 0,05:1-6 h; b) 0,25:1-15 min; c) 0,25:1-6 h.	37
Figura 10. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto con sol-gel envejecido por 2 y 24 h en ausencia del precursor APS.	38

Figura 11. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto para tiempos de envejecimiento de 15 min y 6 h; y diferentes proporciones de APS:GPTMS.	39
Figura 12. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto con proporciones de APS:GPTMS 0,05:1 y 0,25:1 para diferentes tiempos de envejecimiento.	40
Figura 13. Curvas de polarización cíclica obtenidas para recubrimientos dopados con cerio, respecto a los recubrimientos sin dopaje.	42
Figura 14. Macrografías de la aleación base y los recubrimientos sol-gel con y sin adición de cerio, después de 48 h de inmersión en solución 0,1 M de NaCl.	44

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclica de las muestras ensayadas.	41
Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización cíclica de los soles dopados con cerio comparados con los soles sin dopaje.	43

## RESUMEN

**TÍTULO:** Evaluación del tiempo de envejecimiento y la proporción del agente de entrecruzamiento APS, en la calidad de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales lantánidas, y depositados sobre aleaciones de magnesio WEXX. \*

**AUTORES:** DUARTE PEÑARANDA, Nayda Zuleima; HERNANDEZ EUGENIO, Leidy Milena.\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Aleación de magnesio WE54, recubrimientos sol- gel, polarización cíclica, inhibidores de corrosión, tiempo de envejecimiento, precursores.

**DESCRIPCIÓN:** Las aleaciones de magnesio han incursionado dentro del grupo de materiales estructurales de la industria aeronáutica y automotriz, por su baja densidad y elevada resistencia específica, características útiles donde la reducción de peso es importante; sin embargo el magnesio es uno de los metales más activos y de menor resistencia a la corrosión, por lo que es fácilmente atacado en los medios en donde puede encontrar aplicación. Para minimizar este problema se ha venido implementando la técnica sol-gel usando precursores orgánicos e inorgánicos (mezclas híbridas) como barrera protectora para prevenir la corrosión de estas aleaciones; esta tecnología permite trabajar a bajas temperaturas y ofrece versatilidad en el recubrimiento de piezas complejas, además de brindar la posibilidad de incluir inhibidores de corrosión que otorgan al recubrimiento propiedades autocurativas.

En este trabajo se sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel y sol-gel dopado con cerio, como alternativa para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio WE54 AE y se evaluó la influencia de dos variables dentro del proceso: el tiempo de envejecimiento y la proporción del agente de entrecruzamiento APS. Dichos recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido y se evaluó su resistencia a la corrosión mediante ensayos de polarización cíclica potenciodinámica y de inmersión.

Los resultados muestran que los recubrimientos con proporciones bajas de APS y elevados tiempos de envejecimiento presentan mayor continuidad y mejoran su resistencia a la corrosión. Por otro lado, al aumentar la proporción de APS aumentó la porosidad del recubrimiento, condición deseada para alojar inhibidores de corrosión.

---

\*Proyecto de Grado. Modalidad Investigación.

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

## ABSTRACT

**TITLE:** Evaluation of aging time and proportion of APS cross linking agent, at the quality of sol-gel hybrid coatings doped with lanthanide salts, and deposited over WEXX magnesium alloys.\*

**AUTHORS:** DUARTE PEÑARANDA, Nayda Zuleima; HERNANDEZ EUGENIO, Leidy Milena. \*\*

**KEYWORDS:** WE54 magnesium alloy, sol-gel coatings, cyclic polarization, corrosion inhibitors, aging time, precursors.

**DESCRIPTION:** Magnesium alloys have entered inside structural materials group of aerospace and automotive industries, due to their low density and high specific resistance, useful features where weight reduction is important. However, magnesium is one of the most active metals and less corrosion resistance, so that it's easily attacked in the media where can find any application. To minimize this problem, sol-gel technique has been implemented using organic and inorganic precursors (hybrid mixtures) as a barrier to prevent the corrosion of these alloys; this technology allows working at low temperatures and offers versatility in the coating of complex work pieces, besides offering the possibility to include corrosion inhibitors that give the coating self-healing properties.

In this work were synthesized sol-gel hybrid coatings and sol-gel doped with cerium as an alternative to the corrosion protection of WE54 AE magnesium alloy and the influence of two variables in the process was assessed: aging time and APS cross linking agent proportion. These coatings were characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and their corrosion resistance was evaluated by cyclic potentiodynamic polarization and immersion tests.

Results show that coatings with low APS proportions and high aging times have greater continuity and improve their corrosion resistance. On the other hand, by increasing APS proportion, coating porosity increased a desired condition to billet corrosion inhibitors.

---

\*Degree Project. Research mode.

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

## INTRODUCCIÓN

El magnesio es el elemento más ligero de todos los materiales estructurales de ingeniería. Con una densidad de  $1,74\text{g/cm}^3$ , es 35% más ligero que el aluminio ( $2,7\text{g/cm}^3$ ) y cuatro veces más ligero que el acero ( $7,86\text{ g/cm}^3$ ), siendo su resistencia específica mayor que la de otros materiales <sup>[1]</sup>. La elevada resistencia específica hace que estos materiales sean adecuados para aplicaciones donde la reducción de peso es importante, fundamentalmente en la fabricación de componentes dentro de la industria automotriz y aeronáutica, con objeto de minimizar el consumo de combustible y, por tanto, las emisiones de  $\text{CO}_2$ . En este sentido, se pronostica que las aleaciones de magnesio sustituirán ampliamente a los aceros y las aleaciones de aluminio utilizados comúnmente, de modo que entre los años 2005-2015 el uso de estas aleaciones en automóviles pasará de 3 a 50 Kg <sup>[1-4]</sup>.

Dentro de las aleaciones de magnesio es interesante resaltar las aleaciones AZXX (Mg-Al-Zn) que, tratadas térmicamente, poseen una resistencia mecánica media, y encuentran aplicación en la fabricación de piezas de responsabilidad moderada, como partes de los chasis de automóviles, fuselajes de trenes, tranvías, aviones, etc. No obstante, en los últimos años, se han desarrollado aleaciones de magnesio WEXX (Mg-Y-RE), donde la adición de itrio y tierras raras (RE, Rare Earths), mejoran las propiedades mecánicas de dichas aleaciones; específicamente la adición de RE es una forma eficaz para mejorar la resistencia específica a diferentes temperaturas <sup>[5-7]</sup>.

Sin embargo, las aleaciones de magnesio en la actualidad no son tan utilizadas con relación a sus excelentes prestaciones mecánicas, debido fundamentalmente a la baja resistencia a la corrosión, ya que el magnesio es fácilmente atacable en la mayoría de los medios en los que puede encontrar aplicación <sup>[1,4]</sup>. Por ser el

magnesio uno de los metales más activos de la naturaleza, sus aleaciones pueden presentar diversos tipos de mecanismos de corrosión como corrosión localizada, galvánica, intergranular, por fatiga, entre otras. En este sentido, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio se ve notoriamente reducida cuando contiene impurezas metálicas de Fe, Ni o Cu por encima del límite de tolerancia y por la existencia de fases secundarias como  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Al_8Mn_5$ ,  $Mg_{12}Nd$ , entre otras, asociada a la presencia de elementos aleantes <sup>[4,8-10]</sup>.

Para minimizar este problema y aumentar en gran medida la aplicación de las aleaciones de magnesio a nivel industrial, se han desarrollado diversos mecanismos de protección de su superficie metálica y hacerla químicamente resistente a los medios en los que pueden estar expuestas. Los principales tratamientos de protección desarrollados convencionalmente han sido el anodizado, el electroplateado y la conversión química <sup>[11]</sup>. Sin embargo, en la actualidad, se ha mostrado gran interés por la tecnología sol-gel, método ampliamente utilizado para la producción de películas de naturaleza vítrea o cerámica, y que ofrecen una barrera físico-química que protege al metal del medio corrosivo.

Algunas de las características más importantes de este método son su baja temperatura de procesamiento; su gran versatilidad o su capacidad de obtener películas superficiales o recubrimientos que presenten propiedades específicas deseadas, y que pueden ser elegidas de manera aleatoria, desde recubrimientos de elevada superficie específica y porosidad, hasta recubrimientos densos y compactos <sup>[12]</sup>; su capacidad de producir recubrimientos en piezas con formas complejas; y el uso de procedimientos simples de aplicación fácilmente adaptables a escala industrial, tales como la técnica “dip-coating” <sup>[12,13]</sup>.

Dentro de las rutas de síntesis de recubrimientos, el método sol-gel es el más utilizado. El primer paso es la selección de precursores apropiados para preparar

el sol, en este caso, de tipo alcóxidos. Los alcóxidos se disuelven en un solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza el proceso de hidrólisis-condensación que conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar dan lugar a un gel formado por un esqueleto sólido y una fase líquida continua <sup>[14,15]</sup>. Las reacciones de hidrólisis y condensación suelen ocurrir de manera simultánea ya que una vez iniciada la hidrólisis puede producirse la condensación del alcohol. Generalmente esta etapa se conoce como etapa de envejecimiento, ya que además de dichas reacciones, ocurre la transición sol-gel dada con el aumento en la viscosidad. Sin embargo, los cambios estructurales y la velocidad de las reacciones dependen del pH del medio en el que se realicen, ya que la hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean aceleradores; de no ser así, la gelificación se lograría en tiempos extremadamente largos <sup>[15,16]</sup>.

El proceso final consiste en eliminar el solvente y el agua por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). En la mayoría de los casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas en el intervalo de 400-1000°C <sup>[14,15]</sup>.

Dentro de la síntesis sol-gel se han venido utilizando dos tipos de precursores: de películas inorgánicas y orgánicas. Los precursores de películas inorgánicas son empleados con objeto de obtener recubrimientos cerámicos base SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> cuyas características fundamentales son su elevada adhesión y resistencia al desgaste <sup>[17]</sup>. Estos precursores suelen ser tipo metal-alcóxido, M(OR)<sub>n</sub> donde M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe o B, mientras que R es un grupo alquilo. De este modo, ya han sido utilizados de forma extensiva para la formación de recubrimientos sol-gel, precursores como el tetraetoxisilano (TEOS), el tetrametoxisilano (TMOS), o propóxidos de zirconio o titanio, entre otros <sup>[17]</sup>. No obstante, la mayoría de los precursores inorgánicos suelen ser base silano (Si(OR)<sub>n</sub>) por su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Sin embargo, han presentado restricciones en su aplicación por el límite de grosor de la película y la

formación de grietas debido a las tensiones que se originan durante el secado y el tratamiento térmico <sup>[17]</sup>.

Por otro lado, los precursores de películas orgánicas suelen emplearse para aumentar la flexibilidad y la porosidad, lo que permite obtener películas más flexibles y con menos tendencia al agrietamiento, además de disminuir las temperaturas y los tiempos de curado <sup>[17]</sup>. Este tipo de precursores suelen ser organoalcoxisilanos de estructura  $R_o-Si(OR)_3$ , donde  $R_o$  es un grupo funcional orgánico tipo amino, epoxy, vinil, metacrilato, entre otros. El grupo epoxy es el componente más usado para aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel, debido a su capacidad de crear estructuras aislantes y de elevada densidad; de igual manera el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) es un precursor ampliamente utilizado como acelerador del proceso de hidrólisis-condensación y agente de entrecruzamiento, debido a que la presencia del grupo amino en su estructura genera un ataque nucleófilo sobre los grupos epoxi presentes en las soluciones sol-gel formando redes tridimensionales base sílice e incrementando a su vez la viscosidad y el pH de dicha solución, generando que el proceso se desarrolle en un ambiente básico. Este hecho hace que la estructura sea más entrecruzada que si lo hace en medio ácido; sin embargo, estas características se desarrollan de una manera agresiva, ya que el aumento del pH y la viscosidad son realmente considerables en tiempos muy cortos, lo cual puede llegar a generar un entrecruzamiento acelerado que propicie la formación de estructuras con mayor grado de porosidad y presencia de defectos dentro de los recubrimientos <sup>[11, 16,18]</sup>.

Actualmente, se está investigando la posibilidad de implementar una combinación de los dos precursores (inorgánico-orgánico) para la producción de recubrimientos híbridos. Este método busca hacer uso de la gran adhesión de los recubrimientos inorgánicos y de la baja tendencia al agrietamiento de los orgánicos, para la obtención de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a

la corrosión. Los recubrimientos híbridos presentan buen desempeño frente a la corrosión en medios acuosos, ya que el componente inorgánico mejora 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 [11,19].

Así mismo, las características porosas de estos recubrimientos híbridos permiten la posibilidad de incluir inhibidores de corrosión que actúan como dopantes y que otorgan al recubrimiento propiedades autocurativas en caso de que exista un daño bajo condiciones de operación. Entre los inhibidores más utilizados se encuentran las sales de tierras raras, fundamentalmente de cerio, ya que este elemento forma hidróxidos insolubles que bloquean las áreas activas y detienen la formación de pares galvánicos con la matriz metálica, desacelerando el proceso de corrosión [11,16,20].

Los recubrimientos híbridos dopados con sales de cerio ya han sido ampliamente investigados en aleaciones de aluminio [16,21]. Sin embargo, son escasas las investigaciones reportadas acerca de su aplicación para aleaciones de magnesio [11,22]. Por esta razón, el objetivo del presente proyecto fue caracterizar y evaluar recubrimientos sol-gel dopados con sales de cerio, sintetizados sobre la aleación de magnesio WE54-AE, de elevada resistencia mecánica específica y de especial interés para el diseño de aeronaves, motores de aviación y automóviles de elevado rendimiento, estudiando específicamente el tiempo de envejecimiento y la proporción del precursor orgánico APS, variables que afectan directamente el proceso de síntesis de dichos recubrimientos.



## **1.1 MATERIAL BASE OBJETO DE ESTUDIO**

El material objeto de estudio fue la aleación de magnesio WE54-AE suministrada por Magnesium Elektron (Reino Unido), cuya composición química nominal de acuerdo con la información del proveedor era: Nd: 1,5-2,0%; Y: 4,8-5,5%; RE: 1,0-2,0%; Zr: 0,4% y Mg: balance (% en peso).

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

Se prepararon superficialmente muestras de la aleación mediante un proceso de desbaste y pulido. Para el desbaste se utilizó papel abrasivo de hasta granulometría P-1200. Posteriormente, se procedió a pulir las muestras con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener un acabado superficial tipo especular; a continuación se lavaron con etanol y se secaron con una corriente de aire caliente. Finalmente, las muestras se atacaron con solución de ácido pícrico (10 ml de ácido acético y 4.2 g de ácido pícrico en 70 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.

## **1.3 PREPARACIÓN DE SOLES HÍBRIDOS**

**1.3.1 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-aminopropiltrietoxisilano (APS), como precursores orgánicos funcionalizados. La función del TEOS y el GPTMS fue la de proporcionar un esqueleto o red tridimensional 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 <sup>[16, 22, 23]</sup>.

Para la preparación del sol, los precursores TEOS y GPTMS fueron mezclados a temperatura ambiente en una proporción molar constante de 3:1 usando etanol como solvente y con una agitación constante de 250 rpm. Posteriormente, se adicionó ácido acético diluido (0,5% vol), para favorecer las reacciones de hidrólisis-condensación de los precursores. Con objeto de evaluar el efecto del tiempo de envejecimiento en la calidad del sol y recubrimientos obtenidos se estableció un intervalo de estudio por tiempos de 15 min, 2 h, 6 h y 24 h. Este tiempo de envejecimiento fue establecido entre el momento en que se añade ácido acético a la mezcla de los precursores (TEOS y GPTMS) y el momento de adicionar el agente de entrecruzamiento (APS).

Finalmente, se agregó el agente de entrecruzamiento APS, que, debido a su elevada reactividad, fue añadido en forma de goteo para permitir que el proceso de gelificación se diera de manera homogénea. De igual manera, se evaluaron proporciones molares de 0,0:1, 0,05:1, 0,15:1, 0,25:1 de APS respecto al precursor GPTMS, con objeto de evaluar la influencia de su adición en el proceso de gelificación.

**1.3.2 Preparación de soles híbridos dopados con cerio.** Así mismo, se estudió el efecto de autocurado de los recubrimientos dopados con sales de cerio. Esta

vez los soles híbridos, considerados representativos en términos de morfología y resistencia a la corrosión, se doparon con una proporción de cerio 0,5% molar, en forma de acetato de cerio  $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ . La adición del agente dopante se realizó durante el proceso de hidrólisis-condensación en medio ácido, manteniéndose el resto del procedimiento exactamente igual que el descrito para los recubrimientos híbridos base.

## **1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES**

**1.4.1 Espectroscopía infrarroja.** Con objeto de poder interpretar las reacciones que sucedían durante los procesos de hidrólisis-condensación y entrecruzamiento en presencia de APS, se llevó a cabo un estudio mediante espectroscopía infrarroja de diferentes muestras representativas que incluyeron los precursores individuales, y los soles envejecidos bajo diferentes condiciones experimentales. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADZU 84005, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

**1.4.2 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 para diferentes soles. 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) durante el proceso de gelificación para un tiempo final de 24 h, a una temperatura de 25°C aproximadamente.

## **1.5 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. Asimismo, se estableció un intervalo de 30 min entre el momento en que se adicionó el precursor APS y el momento en que se realizó la deposición del sol.

La deposición del sol sobre la superficie del material base se realizó con ayuda de un dip-coater facilitado por el Grupo de Investigación en Desarrollo de Nuevos Materiales (GIMAT). Se sumergieron muestras del material base en soles con distintos tiempos de envejecimiento y distintas proporciones del agente de entrecruzamiento, a una velocidad de inmersión constante de 6 cm/min, donde permanecieron sumergidas por 2 min a fin de garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento sobre la superficie de las muestras. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas conservando la misma velocidad utilizada en el proceso de inmersión.

## **1.6 TRATAMIENTO TÉRMICO: SECADO Y CURADO**

Una vez recubiertas las muestras, éstas fueron sometidas a un tratamiento térmico de curado-sinterizado en una estufa, donde permanecieron 4 h a 60°C, para evaporar la mayor parte del etanol, y después a 120°C durante 2 h, 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.

## 1.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos sintetizados a partir de diferentes tiempos de envejecimiento y diferentes proporciones de APS fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con el uso del microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 equipado con detectores para el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE); con el fin de identificar sus características fisicoquímicas tales como composición, espesor y posibles defectos superficiales.

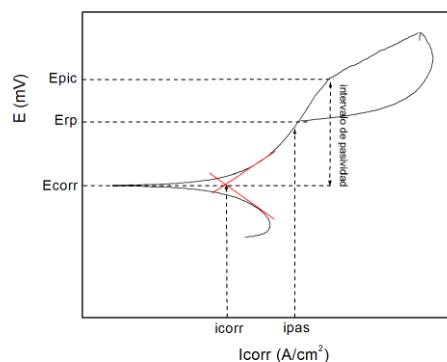
## 1.8 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar la protección frente a la corrosión localizada que brindaron los recubrimientos obtenidos sobre el material estudiado y establecer comparaciones entre ellos, se llevaron a cabo diferentes ensayos de corrosión en medios clorurados sobre el material antes y después de ser recubierto.

**1.8.1 Ensayo de polarización potenciodinámica cíclica.** Con el objeto de evaluar la resistencia a la corrosión localizada del material estudiado se llevó a cabo ensayos de polarización potenciodinámica cíclica mediante el uso de un potencióstato 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 ( $E_{\text{corr}}$ ), el potencial de picadura ( $E_{\text{pic}}$ ), el potencial de repasivación ( $E_{\text{rp}}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), densidad de corriente de pasivación ( $i_{\text{pas}}$ ), intervalo de pasividad ( $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ ) <sup>[16]</sup> (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 cíclica.**



Fuente: Autores.

El medio de ensayo utilizado fue una solución aireada 0,1 M de NaCl y el área de exposición de las muestras fue aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Previo al ensayo, las muestras se sumergieron en la solución salina por 30 min con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización cíclica, en el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm<sup>2</sup>. Una vez alcanzado el valor máximo de corriente, se invirtió el sentido del barrido de potencial hasta alcanzar el valor original de inicio.

**1.8.2 Ensayo de Inmersión.** Para este ensayo se sumergieron diferentes muestras de la aleación, recubiertas por sol-gel y sol-gel dopado con cerio en una solución aireada 0.1 M de NaCl por tiempos de hasta 48 h. Finalmente, se

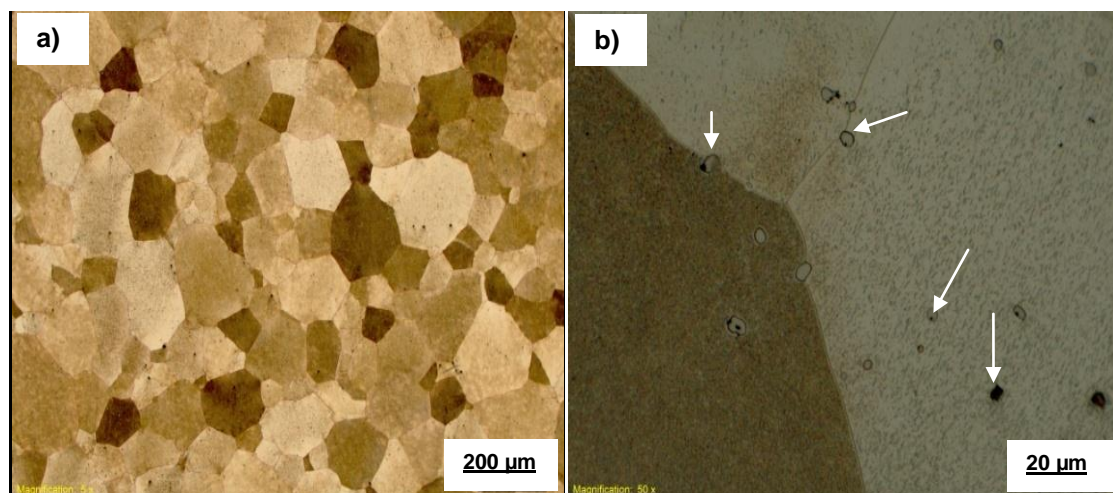
tomaron macrografías a cada muestra para evaluar el estado superficial después del ensayo.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN WE54-AE

En la Figura 3 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica de la aleación WE54-AE revelada con solución de ácido pícrico, donde se muestra su microestructura característica. Se puede apreciar que la aleación presenta una microestructura típica de extrusión, con granos equiaxiales de  $\alpha$ -Mg homogéneos y con presencia de inclusiones intermetálicas de forma irregular, dispersados al azar, tanto dentro de los granos como en los bordes de grano. Dichas inclusiones, son específicamente precipitados de itrio, zirconio y tierras raras (RE, Rare Earths) [5].

**Figura 3. Micrografía óptica de la aleación WE54-AE revelada con solución de ácido pícrico**  
a) vista general, b) detalle.

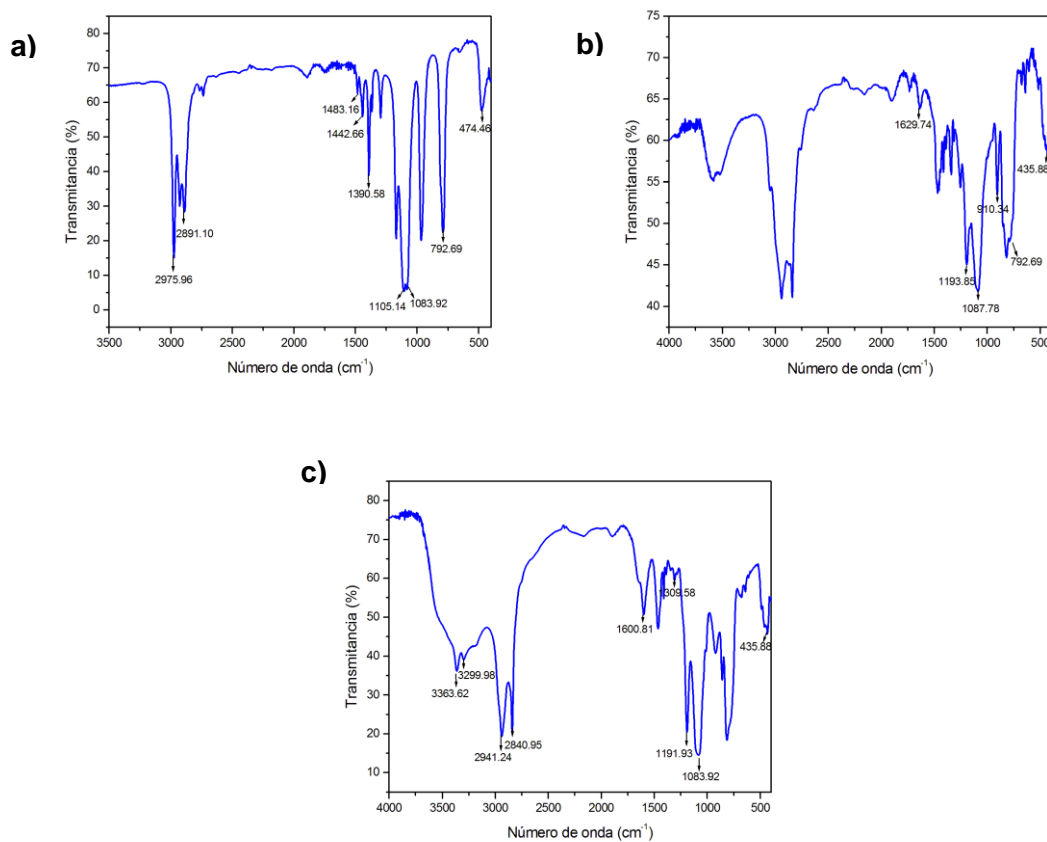


Fuente: Autores.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

**2.2.1 Espectroscopía infrarroja.** En la Figura 4 se observan los espectros IR de los tres precursores utilizados en este trabajo.

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



Fuente: Autores.

En el espectro IR del precursor TEOS (Figura 4a) se pueden identificar las bandas características de las vibraciones asociadas a este compuesto: la banda correspondiente a la vibración de la estructura Si-O-Et, centrada en torno a los

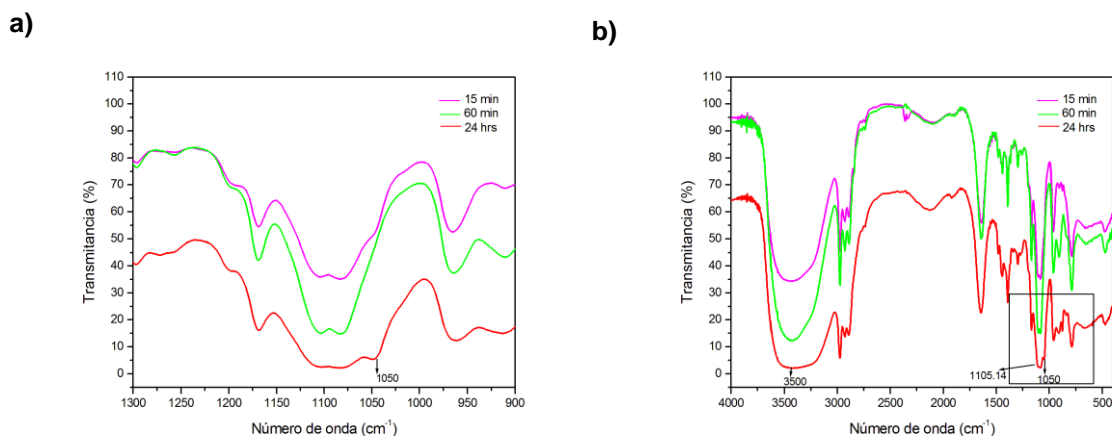
1100  $\text{cm}^{-1}$ , que presenta un doblete correspondiente a la tensión de los enlaces Si-O (1107  $\text{cm}^{-1}$ ) y Si-O-C (1082  $\text{cm}^{-1}$ ); y las bandas entorno a 790 y 470  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a la flexión del enlace Si-O; así mismo se observan las bandas asociadas a la vibración de tensión (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) y flexión (1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) del enlace C-H de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) y metileno (-CH<sub>2</sub>-) <sup>[22]</sup>.

El precursor GPTMS, además de las bandas en común con el TEOS, presenta bandas adicionales características asociadas a la vibración de los enlaces C-O y C-O-C del anillo epoxídico (1637 y 910  $\text{cm}^{-1}$ ); y la banda a 1194  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-C, característica de los precursores orgánicos <sup>[22]</sup> (Figura 4b).

Finalmente, el precursor APS (Figura 4c), a diferencia de los anteriores posee un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) 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 (3364, 3295 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) y del enlace C-N entorno a 1310  $\text{cm}^{-1}$ . De igual manera, se observa la banda a 1194  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-C, característica de los precursores orgánicos <sup>[22]</sup>.

En la Figura 5 se presentan los espectros FTIR de los soles envejecidos por diferentes tiempos en ausencia del agente de entrecruzamiento APS.

**Figura 5. Espectros FTIR de los soles envejecidos para distintos tiempos antes de agregar el precursor APS: a) general, b) detalle.**

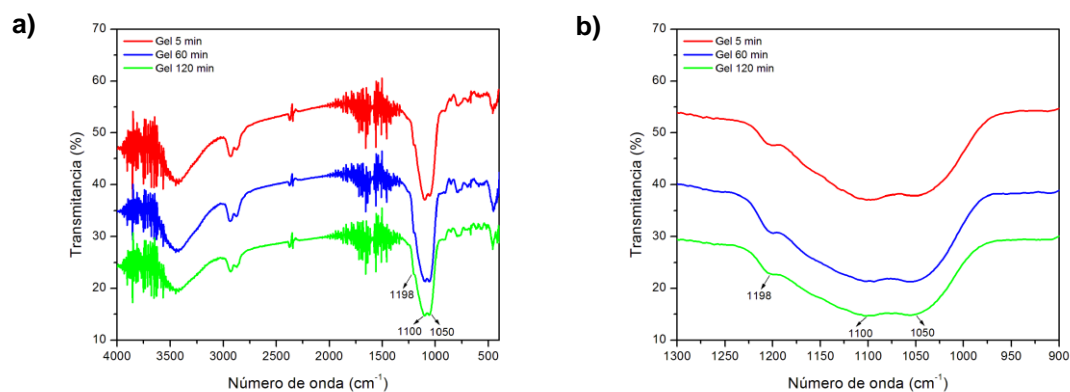


Fuente: Autores.

Se observa que a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, comienza a revelarse una nueva banda en  $1050\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra relacionada con la tensión originada por los enlaces Si-O-Si, indicando que las reacciones de hidrólisis y condensación de las moléculas de los precursores se han iniciado; banda que al cabo de 24 h se advierte con mayor intensidad. Sin embargo, sigue apareciendo la banda de  $1080\text{ cm}^{-1}$ , hecho indicador de que el proceso de hidrólisis no se ha llevado a cabo de forma completa. Por otro lado, se observa la banda de vibración de los grupos O-H ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) que pertenece al solvente y a las moléculas de agua que se forman en el proceso de condensación.

Para evaluar el efecto del agente de entrecruzamiento APS en el proceso de envejecimiento, se estudiaron soles para diferentes tiempos a partir del momento en el que es agregado dicho precursor. Los espectros infrarrojos de dichos soles se presentan en la Figura 6.

**Figura 6. Espectros FTIR de los soles preparados a partir de la mezcla TEOS-GPTMS antes y después del proceso de hidrólisis-condensación a diferentes tiempos de envejecimiento: a) general, b) detalle.**

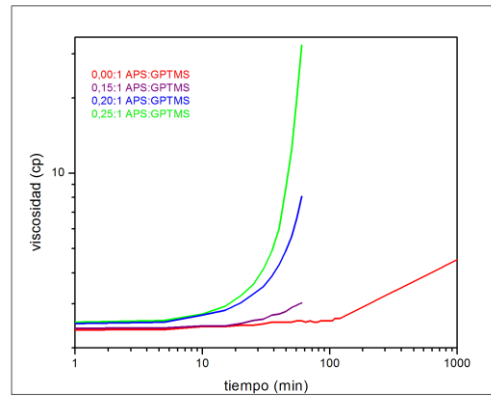


Fuente: Autores

Se observa que para tiempos cortos después de añadido el agente de entrecruzamiento, las bandas principales asociadas a los enlaces Si-O-C ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) y Si-OH desaparecen completamente y que la banda asociada al enlace Si-O-Si ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta notablemente su intensidad. Este hecho parece indicar que el precursor APS, acelera considerablemente el proceso de hidrólisis-condensación. Por otro lado, las bandas características del grupo amino ( $3366, 3229, 1600, 1310\text{ cm}^{-1}$ ) y el grupo epoxy ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), disminuyen su intensidad en los espectros, por lo que es posible que hayan reaccionado, fomentando así el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de los demás precursores.

**2.2.2 Caracterización reológica.** En la Figura 7 se presentan las curvas de evolución de la viscosidad respecto al tiempo de envejecimiento para soles preparados con diferentes proporciones molares de APS/GPTMS.

**Figura 7. Evolución de la viscosidad vs. el tiempo de envejecimiento de soles preparados con diferentes proporciones molares de APS: GPTMS**



Fuente: Autores

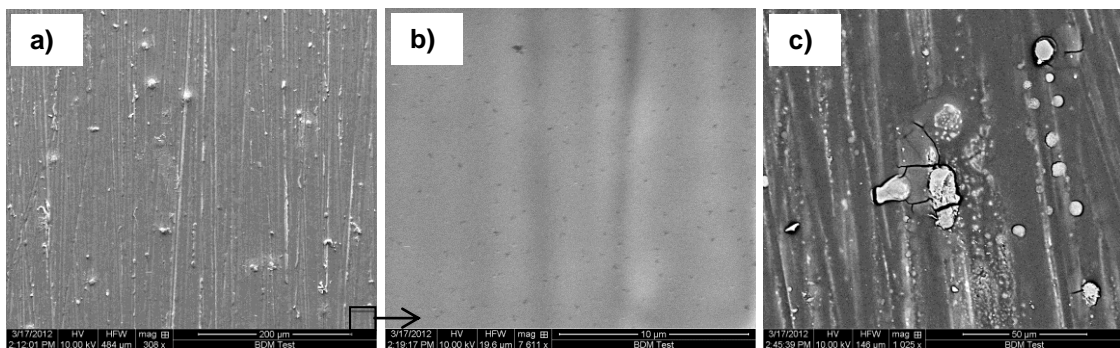
Se puede observar que la viscosidad de todas las soluciones aumentó con el tiempo de envejecimiento siguiendo un crecimiento exponencial. No obstante dicho aumento en la viscosidad es más acusado a medida que se aumenta la proporción de APS. Así mismo, es significativo el hecho de que pequeños incrementos en la proporción de APS modificaron de forma notoria la curva de viscosidad, acelerando el proceso de gelificación. En este sentido, 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 entre 30 a 50 min de envejecimiento, la viscosidad del sol se incrementó alrededor de un orden de magnitud pasando de valores de 3,5 a 32 cP, valor final para el cual el sol estaba completamente gelificado <sup>[16]</sup>.

De igual manera, al adicionar el agente de entrecruzamiento APS al sol, el pH de la solución aumentó drásticamente su valor de pH=6 a 10 haciendo que el proceso de hidrólisis-condensación se desarrollara en medio básico.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas del recubrimiento realizado a la aleación estudiada (WE54-AE), para un tiempo de envejecimiento de 24 h en ausencia del precursor APS, donde se observa como característica principal que el recubrimiento es completamente homogéneo y continuo, con ausencia de porosidad (Figura 8a y 8b).

**Figura 8. Micrografía electrónica de barrido del recubrimiento obtenido sobre la aleación WE54-AE después de 24 h de envejecimiento: a) vista general, b y c) detalle.**

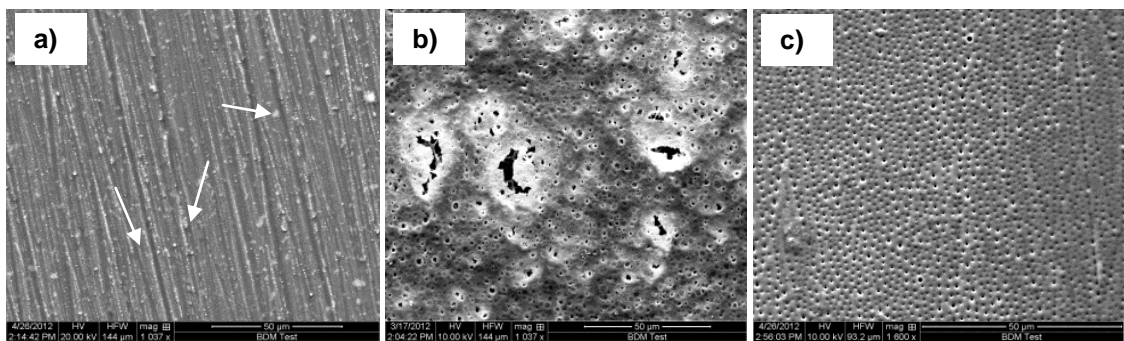


Fuente: Autores

Esto puede ser debido a que en ausencia del agente de entrecruzamiento APS se permite un proceso de gelificación más lento y controlado; y además una evaporación más uniforme del solvente. Sin embargo, las partículas de itrio presentes en la aleación hacen que el recubrimiento no se adhiere completamente y falle formando grietas alrededor de los sitios donde este elemento hace presencia (Figura 8c).

Por otro lado, los recubrimientos realizados sobre la aleación WE54-AE en presencia de APS muestran diferentes grados de porosidad, en función del tiempo de envejecimiento y el contenido en APS (Figura 9).

**Figura 9. Micrografías obtenidas por MEB de varios recubrimientos realizados sobre la aleación WE54 con proporción APS:GPTMS para diferentes tiempos de envejecimiento: a) 0,05:1-6 h; b) 0,25:1-15 min; c) 0,25:1-6 h.**



Fuente: Autores

Para bajas proporciones de APS:GPTMS y tiempos largos de envejecimiento se observa una capa muy delgada de recubrimiento donde se evidencia claramente la presencia de partículas de itrio, características de la microestructura de la aleación (Figura 9a).

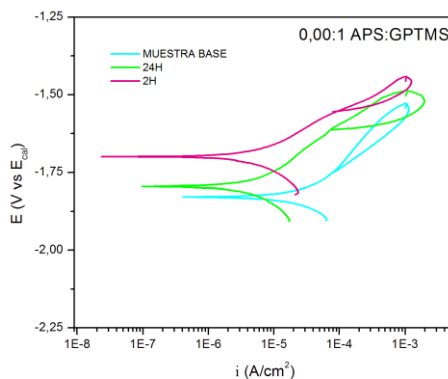
Asimismo, para altas proporciones de APS:GPTMS y tiempos cortos de envejecimiento, la presencia de APS modifica el valor de pH, a valores básicos (pH=10), acelerando el proceso de hidrólisis-condensación. De este modo, la gelificación ocurre de forma más violenta, generando un alto grado de porosidad al retener un alto grado de solvente; lo que hace que, la continuidad del recubrimiento se pierda y se formen grietas en la superficie (Figura 9b).

A medida que aumenta la proporción de APS en el sol y se aumenta el tiempo de envejecimiento de manera general se observan recubrimientos continuos, con una micro estructura porosa controlada, esto debido a que el APS considerado agente de entrecruzamiento, atrapa el solvente del sol –gel (etanol y agua) y éste al evaporarse crea poros, característica propia de los recubrimientos híbridos; esto sumado al tiempo prolongado de hidrólisis antes de agregar dicho precursor permite que se forme porosidad más homogénea y uniforme (Figura 9c).

## 2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

**2.4.1 Ensayo de Polarización Potenciodinámica Cíclica.** En la Figura 10 se presentan las curvas de polarización cíclicas de la aleación base y recubierta con sol-gel para tiempos de envejecimiento de 2 y 24 h en ausencia del precursor APS, después de inmersión en solución aireada 0,1 M de NaCl por 30 min.

**Figura 10. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto con sol-gel envejecido por 2 y 24 h en ausencia del precursor APS.**



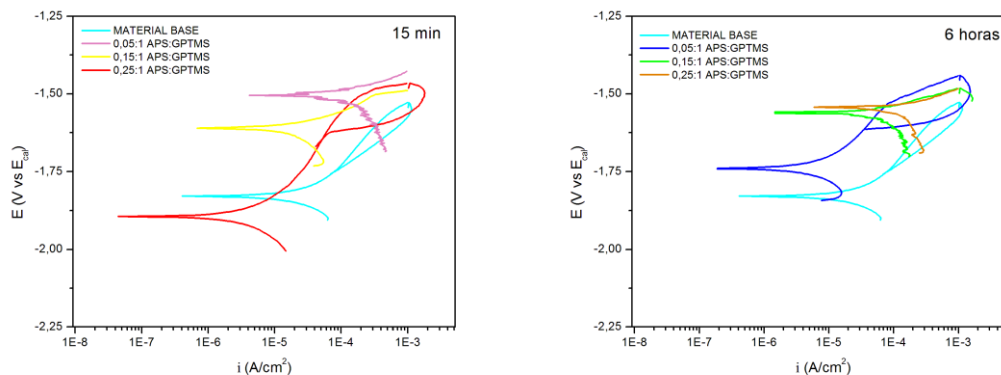
Fuente: Autores

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 corrosión por picadura, al ser sumergida en la solución del ensayo.

Asimismo, los recubrimientos sol-gel realizados en ausencia del precursor APS presentan una mejora significativa de la resistencia a la corrosión respecto a la aleación base, ya que se logra una disminución alrededor de un orden de magnitud de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) respecto a dicha aleación.

En la Figura 11 se presentan las curvas de polarización cíclicas obtenidas bajo las mismas condiciones de la aleación base y recubierta con sol-gel para proporciones de APS:GPTMS de 0,05:1; 0,15:1 y 0,25:1; para tiempos de envejecimiento de 15 min y 6 h.

**Figura 11. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto para tiempos de envejecimiento de 15 min y 6 h; y diferentes proporciones de APS:GPTMS.**

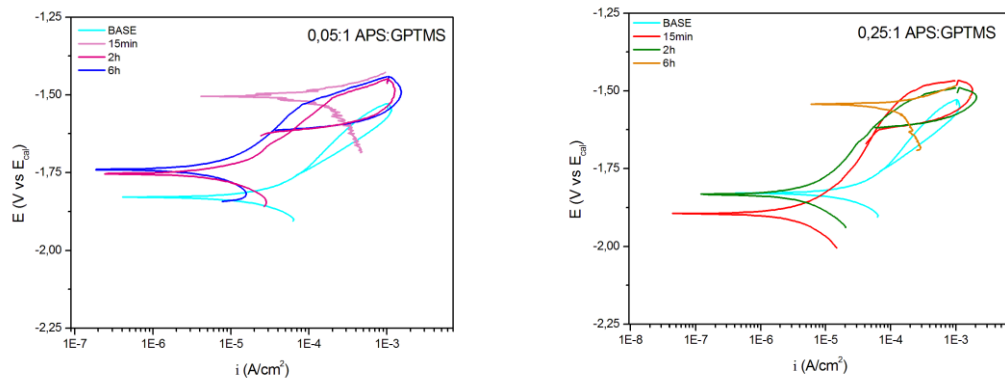


Fuente: Autores

Se observa que no todos los recubrimientos sol-gel realizados presentaron una mejora de la resistencia a la corrosión respecto a la aleación base, ya que no en todos los casos se logra una disminución de la densidad de corriente de corrosión

( $i_{corr}$ ) respecto a dicha aleación. Para tiempos cortos de envejecimiento se observa que a medida que aumenta la proporción de APS disminuye la densidad de corriente de corrosión. Mientras que, para elevados tiempos de envejecimiento se observa que, de manera contraria a la condición anterior, a medida que aumenta la proporción de APS aumenta también la densidad de corriente de corrosión y desaparece por completo las características pasivas del recubrimiento.

**Figura 12. Curvas de polarización cíclicas del material base y del material recubierto con proporciones de APS:GPTMS 0,05:1 y 0,25:1 para diferentes tiempos de envejecimiento.**



Fuente: Autores

Por otro lado, con relación a la influencia de la presencia de APS en las propiedades protectoras del recubrimiento, se observa que para pequeñas concentraciones del precursor APS el tiempo de envejecimiento es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión; por el contrario, para concentraciones altas del precursor APS se observa que el tiempo de

envejecimiento es directamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión.

En la Tabla 1 se listan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclicas, tanto de la aleación base como cada uno de los recubrimientos sol-gel, para tiempos de envejecimiento y las proporciones APS:GPTMS especificados.

**Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclica de las muestras ensayadas.**

Material	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pic}$ (mV)	Rango de pasividad (mV)	$i_{pas}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Aleación Base	-1823	0,0190	-	-	-
<b>Recubrimiento APS - <math>t_{envej}</math></b>					
0,00:1 2 h	-1700	0,0080	-	-	-
0,00:1 24 h	-1796	0,0051	-	-	-
0,05:1 15 min	-1506	0,1590	-	-	-
0,05:1 2 h	-1759	0,0130	-1507	252	0,0452
0,05:1 6 h	-1741	0,0070	-1527	214	0,0249
0,15:1 15 min	-1613	0,0170	-1502	111	0,0949
0,15:1 2 h	-1805	0,0054	-1512	293	0,0330
0,15:1 6 h	-1561	0,0600	-	-	-
0,25:1 15 min	-1891	0,0030	-1504	387	0,0410
0,25:1 2 h	-1832	0,0060	-1510	322	0,0297
0,25:1 6 h	-1545	0,1370	-	-	-

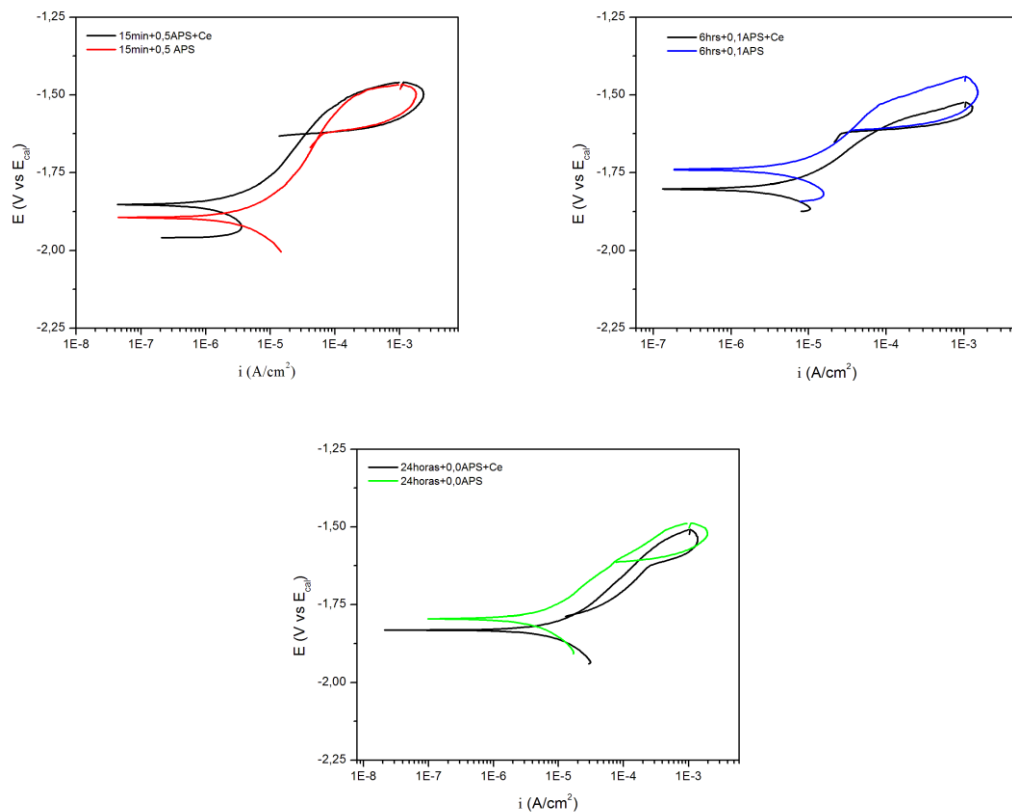
Fuente: Autores

Las condiciones que presentaron mejoras con respecto a la densidad de corrosión, presentan además cierto carácter pasivo y protector, con rangos de pasividad de alrededor de 100-400 mV.

Con el objetivo de evaluar la influencia del acetato de cerio, en las variables tiempo de envejecimiento y proporción de agente de entrecruzamiento, se estudiaron las condiciones representativas: 0,00:1-24 h; 0,05:1-6 h y 0,25:1-15 min.

En la Figura 13 se observa la influencia del dopaje con acetato de cerio (0,5% molar) en la protección contra la corrosión de los recubrimientos sol-gel, a las condiciones que fueron consideradas representativas con respecto al tratamiento sol-gel base.

**Figura 13. Curvas de polarización cíclica obtenidas para recubrimientos dopados con cerio, respecto a los recubrimientos sin dopaje.**



Fuente: Autores

Teniendo en cuenta el efecto de la adición de cerio a los recubrimientos, cabe destacar que los recubrimientos con contenido de APS, presentan una mejora de las propiedades electroquímicas del recubrimiento alcanzando menores valores de  $i_{corr}$ . Por otro lado, el recubrimiento con ausencia del precursor APS no mejora y, por el contrario, sus propiedades electroquímicas de cierta manera empeoran. Esto se atribuye específicamente a la ausencia de porosidad en el recubrimiento, propiedad característica del sol envejecido sin APS, por lo que las partículas de cerio no pueden alojarse dentro del recubrimiento y proteger la superficie del material, de una manera homogénea.

En la Tabla 2 se resumen los valores de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización cíclica de los soles dopados con cerio ilustradas en la Figura 13, y analizados anteriormente.

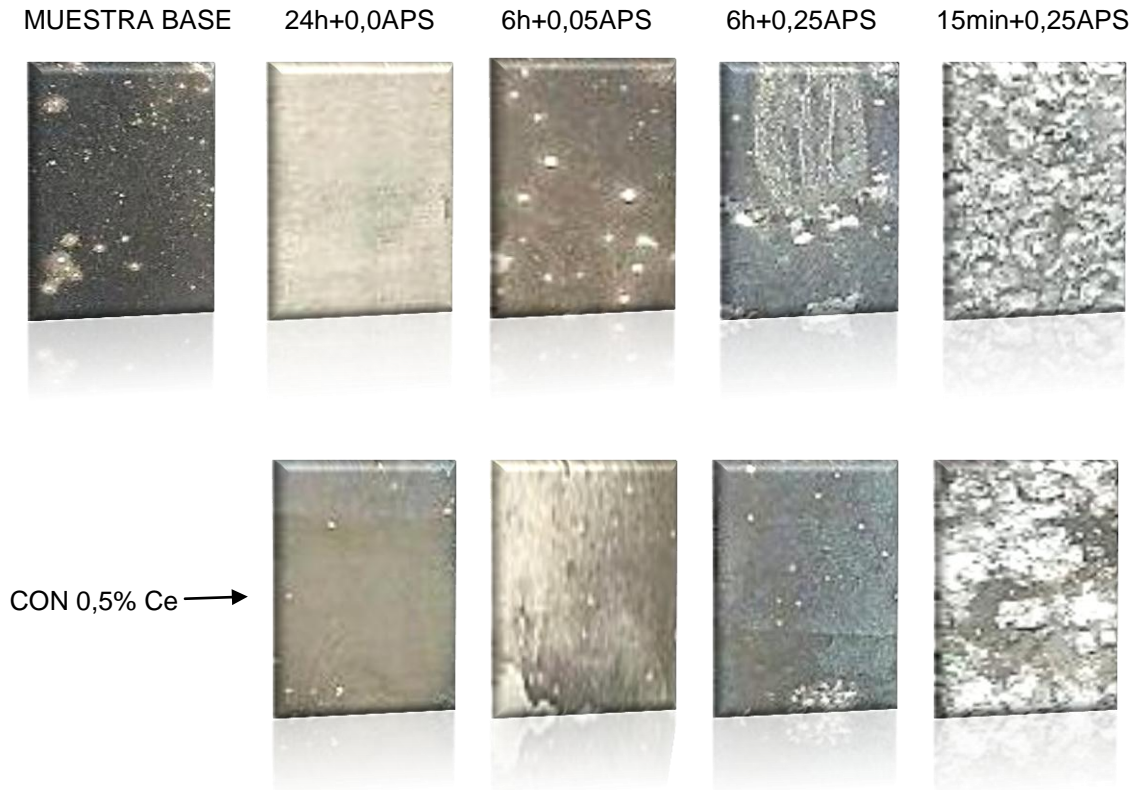
**Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización cíclica de los soles dopados con cerio comparados con los soles sin dopaje.**

<b>Recubrimiento 0,5% Ce</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{pic}</math> (mV)</b>	<b>Rango de pasividad (mV)</b>	<b><math>i_{pas}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
0,25:1-15min +Ce	-1849	0,0019	-1503	346	0,0251
0,25:1-15min -Ce	-1891	0,0030	-1504	387	0,0410
0,05:1-6h +Ce	-1802	0,0065	-	-	-
0,05:1-6h -Ce	-1741	0,0070	-1527	214	0,0249
0,00:1-24h +Ce	-1829	0,0110	-	-	-
0,00:1-24h -Ce	-1796	0,0051	-	-	-

Fuente: Autores

**2.4.2 Ensayo de inmersión.** En la Figura 14 se muestran las macrografías de la aleación base (sin recubrir) y de las muestras recubiertas a las condiciones representativas con y sin adición de acetato de cerio, después de 48 h de inmersión en solución 0.1 M de NaCl.

**Figura 14. Macrografías de la aleación base y los recubrimientos sol-gel con y sin adición de cerio, después de 48 h de inmersión en solución 0,1 M de NaCl.**



Fuente: Autores

Se puede observar un cambio significativo en la protección contra la corrosión de las muestras recubiertas con respecto a la aleación base. De este modo, la aleación base presenta una superficie recubierta por productos de corrosión y signos de corrosión por picadura, luego de 48 h de inmersión en medio agresivo. Por otro lado las muestras recubiertas con sol-gel, presentan diferentes comportamientos con relación al grado de ataque. Sin embargo, para tiempos cortos de envejecimiento y alta proporción de APS, no se protege de forma completa al sustrato favoreciendo la formación de productos de corrosión en la

muestra; mientras que para tiempos largos de envejecimiento y proporciones bajas de agente de entrecruzamiento, la continuidad es mayor, por lo que es visible la disminución de los productos de corrosión presentes en la muestra.

Particularmente, la condición de 24 h de envejecimiento y ausencia de agente de entrecruzamiento presenta la mayor protección contra la corrosión, respecto a las demás, ya que después de enfrentarse a este medio agresivo, no presenta evidencia de productos de corrosión. Esto debido a que la ausencia de porosidad y la uniformidad del recubrimiento hacen que la protección sea completa en la superficie de toda la muestra. Por otro lado, para tiempos largos de envejecimiento y altas proporciones de APS, aunque la protección no es muy alta, la porosidad del recubrimiento permite alojar inhibidores de corrosión.

Con respecto a la adición de acetato de cerio al sol, se resalta que para las condiciones estudiadas en presencia de APS, la protección mejora visiblemente en las zonas donde la adhesión del sol al sustrato es alta, pero presenta productos corrosivos en las zonas de poca adhesión. Por el contrario, en ausencia del precursor APS, es visible una disminución de la calidad del recubrimiento, comparada con la condición sin presencia de cerio. La ausencia de porosidad hace que el recubrimiento no sea propicio para la inclusión de la sal de cerio. Por el contrario, un hecho experimental observado es que particularmente se observa un color amarillento en la muestra, lo que indica la presencia de hidróxido de cerio en la superficie del material.

## CONCLUSIONES

- ❖ En general, los recubrimientos sol-gel híbridos mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio WE54 AE, disminuyendo su densidad de corriente de corrosión en alrededor de un orden de magnitud y permitiendo la aparición de una región de pasividad, para las mejores condiciones.
- ❖ El tiempo de envejecimiento y la proporción de agente de entrecruzamiento APS afectaron sustancialmente las características protectoras del recubrimiento; un aumento del tiempo de envejecimiento, para bajas proporciones de APS, permitió recubrimientos uniformes y homogéneos, por lo tanto aumentó la resistencia a la corrosión. Por otro lado al aumentar la proporción de APS aumentó el grado de porosidad de los recubrimientos, lo que admitió alojar inhibidores de corrosión.
- ❖ La adición de 0,5% molar de Ce a los recubrimientos preparados en presencia del precursor APS mejoró su grado de protección contra la corrosión, proporcionando un efecto de autocurado. Así mismo al optimizar las variables tiempo de envejecimiento y proporción de APS se logran recubrimientos homogéneos con porosidad controlada para la adición de sales de cerio logrando un efecto de doble protección.

## RECOMENDACIONES

Con relación a los resultados obtenidos en el presente trabajo, para estudios posteriores se recomienda:

- ❖ Regular la proporción APS:GPTMS y el tiempo de envejecimiento, con el objetivo de lograr las condiciones óptimas de uniformidad y porosidad, que den al recubrimiento las mejores características de continuidad y resistencia a la corrosión.
  
- ❖ Optimizar el porcentaje de acetato de cerio adicionado a los recubrimientos con el fin de lograr una proporción adecuada que permita mejorar el mecanismo de autocurado en los recubrimientos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] KULEKCI KEMAL, Mustafa. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. En: International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2008. No. 39, p. 851-865.
- [2] TAN, A.L.K; SOUTAR, A.M; ANNERGREN, I.F and LIU, Y.N. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. En: Surface & Coatings Technology. 2005. No. 198, p. 478- 482.
- [3] GRAY, J.E and LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. En: Journal of Alloys and Compounds. 2002. No. 336, p. 88-113.
- [4] LING SONG Guang and ATRENS, Andrej. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. En: Advanced engineering materials.1999. No. 1, p. 11-33.
- [5] COY, A.E; VIEJO, F; SKELDON, P and THOMPSON, G.E. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. Corrosion Science 52 (2010) 3896-3906.
- [6] ZHANG, Zhenyan; PENG, Liming; ZENG, Xiaoqin; FU, Penghuai and DING, Wenjiang. Characterization of phases in a Mg-6Gd-4Sm-0.4Zr (wt. %) alloy during solution treatment. Materials Characterization 60 (2009) 555-559.
- [7] APPS, P.J; KARIMZADEH, H; KING, J.F. and LORIMER, G.W. Phase compositions in magnesium-rare earth alloys containing yttrium, gadolinium or dysprosium. Scripta Materialia 48 (2003) 475-481.
- [8] ALONSO MAYA, Vanesa. Estudio del comportamiento a corrosión de la aleación de magnesio WE54 tratada térmicamente. Madrid, España. 2010.

Proyecto de grado (Ingeniero técnico industrial, especialidad química industrial).  
Universidad Rey Juan Carlos.

[9] ZENG Rong-chang, *et al.* Review of studies on corrosion of magnesium alloys.  
En: Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006. No.16, p. 763-771.

[10] TAMAR, Yair and MANDLER, Daniel. Corrosion inhibition of magnesium by  
combined zirconia silica sol-gel films. En: Electrochimica Acta. 2008. No. 53, p.  
5118-5127.

[11] HERNÁNDEZ BARRIOS, Carlos Andrés y PARADA GAMBOA, Nayla.  
Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la  
protección de aleaciones de magnesio. Bucaramanga-Colombia. 2011. Trabajo de  
grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander.

[12] D.M. LIU, Q. YANG, T. TROCZYNSKI. Water-based sol-gel synthesis of  
hydroxyapatite: process development. Biomaterials 22 (2001) 1721-1730.

[13] 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.

[14] WANG, Duhua and BIERWAGEN, Gordon. P. Sol-gel coatings on metals for  
corrosion protection. En: Progress in Organic Coatings. 2009. No. 64, p. 327-338.

[15] ROSERO NAVARRO, Nataly Carolina. Recubrimientos producidos por sol-gel  
con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras".  
Madrid, 2011. Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.  
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Departamento de Química  
Inorgánica.

- [16] CONTRERAS GONZALES, Geraldine. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Sartenejas, noviembre de 2011. Informe de pasantía (Ingeniera de materiales). Universidad Simón Bolívar, Venezuela-Caracas.
- [17] GUGLIELMI, J. M. Sol-Gel coatings on metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 443-449 (1997)
- [18] ZHENG, ShunXing. *et al.* Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. En: *J Sol Gel Technol.* 2010. No 54, p.174–187.
- [19] RODRÍGUEZ MONTES, J; CASTRO MARTÍNEZ, L. and DEL REAL ROMERO, L.C. *Procesos Industriales para materiales metálicos.* Editorial Visión Net. 2ª Edición. Madrid (España). 43 – 44.
- [20] MOURTARLIER, V; NEVEU, B. and GIGANDET, M.P. Evolution of corrosion protection for sol–gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Science Direct* 202 (2008) 2052-2058.
- [21] REMOLINA GALVIS, Erika Natalia. Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones Al-Cu-Li. Bucaramanga-Colombia. 2011. Trabajo de grado (Ingeniera Química). Universidad Industrial de Santander.
- [22] ARGUELLO JAIMES, Victor Andrés y SISA MALPICA, Diego Alberto. Síntesis y caracterización de recubrimientos sol-gel para la protección frente a la corrosión de aleaciones de Mg-3%Al. Bucaramanga-Colombia. 2011. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander.
- [23] GALIO, A.F. *et al.* Doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1479–1486.

[24] ASKELAND, Donald. Ciencia e Ingeniería de los materiales. 4 ed. International Thompson. 2006

[25] PINTO, R; CARMEZIM, M.J; FERREIRA, M.G.S and MONTEMOR, M.F. A two-step surface treatment, combining anodisation and silanisation, for improved corrosion protection of the Mg alloy WE54. Organic Coatings, 69 (2010) 143-149.