

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y EL
PRETRATAMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y
PROTECTORAS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS TEOS-GPTMS
DOPADOS CON NITRATO DE CERIO SOBRE LA ALEACIÓN DE
MAGNESIO AZ31**

DANIEL ANDRÉS CHAPARRO RESTREPO

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

2016

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y EL
PRETRATAMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y
PROTECTORAS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS TEOS-GPTMS
DOPADOS CON NITRATO DE CERIO SOBRE LA ALEACIÓN DE
MAGNESIO AZ31**

DANIEL ANDRÉS CHAPARRO RESTREPO

Trabajo de Grado para optar el Título de Ingeniero Químico

Directora:

ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Ingeniera Metalúrgica, Ph.D

Codirectores:

FERNANDO VIEJO ABRANTE

Químico, Ph.D

MARIO APARICIO AMBRÓS

Químico, Ph.D

CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS

Ingeniero Químico

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

2016

DEDICATORIA

A Dios, quien siempre me ha dado la fortaleza, el amor y perseverancia para alcanzar todos mis sueños.

A mi gorda bella que desde el cielo me cuida y guía todos mis pasos.

A mi madre, mi tío Herman y mi hermano, quienes siempre me han dado las palabras de aliento, han creído en mí y constantemente me dan los empujones necesarios para brillar ante el mundo.

A Yami, el que, con sus consejos y sabias palabras, me dieron muchas veces las fuerzas de seguir cuando yo no podía.

A mi hermanita, la que sin importar que los días fuesen oscuros o claros, nunca me ha dejado ni me dejará solo.

A mi tía Stella, tío Hernando, tía Edilma, Naty, Marill y Nando, los que nunca me han faltado y cada día me enseñan el amor por la familia.

A Silvi, mi amiga y compañera fiel, la que me enseñó a creer en mí con su paciencia, ternura y fe.

A mi amigo Iván Soledad, por enseñarme que una amistad siempre está en buenas y malas.

A mi junta del Centro de Estudios, por todo el apoyo brindado cuando lo he necesitado.

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial a los profesores Fernando y Ana Emilse por la oportunidad, la confianza y el apoyo brindado durante la realización de este proyecto.

A mi codirector y amigo Carlos Hernández, quien fue mi guía y mentor en todo momento. Gracias por su paciencia y constante dedicación durante toda la pasantía de investigación en Madrid.

Al Dr. Mario Aparicio Ambrós y todo su equipo de trabajo por la ayuda, consejos, confianza y cálido trato durante mi estancia en el Instituto de Cerámica y Vidrio donde finalmente concluí el presente trabajo.

A los integrantes del grupo de investigación GIMAT por los momentos compartidos durante la realización de este proyecto y los aportes contribuidos al mismo.

Al Ingeniero Guillermo Acero por toda su disposición al momento de realizar los ensayos Infrarrojos y reológicos que fueron de vital importancia en el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial al cuerpo docente de la Escuela de Ingeniería Química quienes han sido los encargados de encaminar mi formación como ingeniero integral.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
1.1 MATERIAL BASE	21
1.2 SINTESIS DE LOS SOLES DOPADOS CON NITRATO DE CERIO	21
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	22
1.4 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	22
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	23
1.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	25
2.1.1 Reología y pH.	25
2.1.2 Espectroscopia Infrarroja (IR).	27
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	30
2.2.1 Espectroscopia de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR).	30

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	32
2.2.3 Elipsometría.	35
2.3 EVALUACIÓN DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	36
2.3.1 Polarización anódica potenciodinámica.	36
2.3.2 Ensayo de inmersión.	38
2.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	40
3. CONCLUSIONES	43
4. RECOMENDACIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de procedimiento experimental.	20
Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de AcOH empleadas.....	26
Figura 3. Evolución del pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de AcOH estudiadas.	26
Figura 4. Reacciones de a) hidrólisis y b) condensaciones de precursores base silano.	27
Figura 5. Espectros IR para los diferentes soles sintetizados: a) 1 día y b) 21 días.	28
Figura 6. Detalle de la región espectral entre 1000-800 cm^{-1} para a) 1 día y b) 21 días de envejecimiento.	29
Figura 7. Mecanismo de reacción para la activación del anillo epoxídico.	29
Figura 8. Deconvolución de espectros IR a diferentes tiempos de envejecimiento para el sol a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 20% AcOH.	30
Figura 9. Espectros IR de los recubrimientos sintetizados bajo: a) 2,5% y b) 20% vol. de AcOH a diferentes tiempos de envejecimiento.....	31
Figura 10. Deconvolución de espectro IR para los recubrimientos a diferentes tiempos de envejecimiento: a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 20% AcOH.	32
Figura 11. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel a diferentes tiempos de envejecimiento: a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 10% AcOH, e) y f) 20% AcOH.	34

Figura 12. Aleación de magnesio AZ31 antes a) y después b) del pretratamiento de HF 4% vol-1 día.	35
Figura 13. Curvas de polarización anódica potenciodinámica en función de la concentración de catalizador: a) 2,5% AcOH, b) 5% AcOH, c) 10% AcOH y d) 20% AcOH, para diferentes tiempos de envejecimiento.	37
Figura 14. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión por 1 día para las concentraciones de 2,5% y 20% AcOH a diferentes tiempos de envejecimiento.	39
Figura 15. Diagramas de Bode para los recubrimientos sintetizados bajo la condición 2,5% AcOH a 3 días de envejecimiento: a) y b) monocapa, c) y d) tricapa.	41

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Composición de la aleación de magnesio AZ31 (% en peso).....	21
Tabla 2. Valores de espesor de los recubrimientos sintetizados bajo diferentes concentraciones de AcOH y tiempos de envejecimiento	36
Tabla 3. Parámetros electroquímicos en función de la concentración de catalizador para diferentes tiempos de envejecimiento	38

ÍNDICE DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. CURVA REPRESENTATIVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA.....	54
--	-----------

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR Y EL PRETRATAMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y PROTECTORAS DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS TEOS-GPTMS DOPADOS CON NITRATO DE CERIO SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31. *

AUTOR: CHAPARRO RESTREPO, Daniel Andres. **

PALABRAS CLAVE: Magnesio, recubrimientos, sol-gel, corrosión.

DESCRIPCIÓN:

En la presente investigación se estudió el efecto de la concentración de ácido acético en las características físicoquímicas y protectoras de recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 de potencial aplicación en la industria automotriz. Los soles se prepararon a partir de la mezcla del precursor de películas inorgánicas tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor de películas híbridas glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), empleando ácido acético como catalizador. Dichos soles fueron dopados con una proporción molar de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) de 2,5% con respecto a los precursores. Como variables experimentales se estableció la concentración de ácido acético de 2,5 a 20 %vol. y el tiempo de envejecimiento de 3 a 21 días. Posteriormente, los recubrimientos fueron obtenidos por deposición de dichos soles sobre el material base, previamente pretratado con ácido fluorhídrico (HF), mediante la técnica dip-coating. Para la caracterización de los recubrimientos se utilizó Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (ATR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mientras que, para los soles, Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y ensayos reológicos. Por otro lado, la evaluación de resistencia a la corrosión se realizó mediante polarización anódica potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y ensayos de inmersión, todos en medio 0,1M NaCl. Los resultados experimentales revelaron que el aumento en la concentración de ácido acético permite la síntesis de soles con mayor estabilidad debido a que ralentiza las reacciones sol-gel; sin embargo, esto se traduce en recubrimientos con inferiores características morfológicas-protectoras. No obstante, la deposición de los recubrimientos multicapa permiten prolongar la resistencia a la corrosión de la aleación.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dra. Ana Emilse Coy. Codirectores: Dr. Fernando Viejo, Dr. Mario Aparicio Ambrós, Ing. Carlos Andrés Hernández.

ABSTRACT

TITLE: THE EFFECT OF CATALYST CONCENTRATION AND OF PRETREATMENT ON PHYSICOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PROTECTIVE PROPERTIES OF HYBRID COATINGS TEOS-GPTMS DOPED WITH CERIUM NITRATE APPLIED ON MAGNESIUM ALLOY AZ31. *

AUTHOR: CHAPARRO RESTREPO, Daniel Andres. **

KEYWORDS: Magnesium, coatings, sol-gel, corrosion.

DESCRIPTION:

The effect of acetic acid concentration and the effect of pretreatment on physicochemical and electrochemical protective properties of hybrid sol-gel coatings, applied on magnesium alloy AZ31, was studied. AZ31 is most widely used in automotive industry. Sol in the present work was based on the precursors tetraethylorthosilane (TEOS) and (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS). Acetic acid was used as catalyst in the synthesis. Hybrid sol was doped with 2,5% molar percent of cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) in relation to precursors. The amount of acetic acid varied from 2.5 to 20 %vol. concentration and aging period from 3 to 21 days. Before sol deposition, substrates were pre-treated with hydrofluoric acid. To obtain single layer film on AZ31 substrate, dip-coating technique was used. Characterization of coatings was based on Fourier Transformed Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). On the other hand, sols were characterized with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Rheological tests. Corrosion properties of coatings were evaluated with potentiodynamic anodic polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and immersion tests. 0.1 M NaCl was used as electrolyte. Under conditions described above, the increase of acetic acid concentration produces sols with a viscosity stability but reduces morphological-electrochemical protective properties. It was found out that multilayer coatings increase morphological-electrochemical protective properties and corrosion resistance of magnesium alloy AZ31.

* Thesis.

** Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

Director: Dra. Ana Emilse Coy. Codirectores: Dr. Fernando Viejo, Dr. Mario Aparicio Ambrós, Ing. Carlos Andrés Hernández.

INTRODUCCIÓN

El magnesio es el séptimo elemento más abundante de la corteza terrestre y el tercero en el entorno marino [1]. Además, es el metal estructural más ligero que existe. Con una densidad de $1,7\text{g/cm}^3$ es 1,5 veces más liviano que el aluminio y 4,3 menos denso que el acero [2]. No obstante, aunque el magnesio es fácilmente disponible en purezas que exceden el 99,8%, raramente se utiliza en aplicaciones ingenieriles si no es aleado con otros metales, ya que éstos permiten mejorar sus propiedades mecánicas y ampliar su campo de aplicación [2].

Dentro de las aleaciones de magnesio se destacan las de la serie AZXX, que cuentan con aluminio y zinc como elementos aleantes principales, debido a su excelente relación resistencia/peso [3]. Tal es el caso de la aleación AZ31 (3%Al - 1%Zn, % en peso), cuyas destacadas propiedades mecánicas han permitido su exitosa aplicación dentro de la industria automotriz en la manufactura de cajas de transmisión, estructuras base del asiento, bloque del motor, entre otras [4-6].

Pese al generalizado interés en las aleaciones de magnesio, su rango de aplicación aún es limitado debido a su baja resistencia a la corrosión [7]. Existen dos causas principales para la elevada vulnerabilidad de las aleaciones de magnesio frente al fenómeno de corrosión. La primera es el bajo potencial estándar de reducción del magnesio ($-2,37\text{ V Vs. NHE}$), que permite que elementos aleantes como manganeso, aluminio, zinc, entre otros, e impurezas tales como, hierro, cobre y níquel, se comporten de forma catódica con respecto a la matriz de magnesio, propiciando el proceso de corrosión galvánica [8,9]. La segunda causa está relacionada con la película de hidróxido que se forma espontáneamente sobre el magnesio, que sólo es estable a valores de pH en el que este metal no encuentra prácticamente ninguna aplicación ($\text{pH}>10$) [10,11].

Teniendo en cuenta el problema que experimentan las aleaciones de magnesio, surge la necesidad de mejorar su resistencia a la corrosión con el fin de prolongar su vida útil y, al mismo tiempo, su rango de aplicación [12]. Una de las formas de solventar los problemas de corrosión asociados a estas aleaciones, es mediante el empleo de recubrimientos o barreras protectoras, que separen la superficie del metal del electrolito agresivo [13].

Dentro de los diferentes tipos de recubrimientos investigados, los recubrimientos sintetizados a partir de la técnica sol-gel se presentan como una alternativa promisoriosa para la protección contra la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos [14-16]. Las principales ventajas que ofrece esta técnica son el empleo de equipos sencillos, bajas temperaturas de tratamiento, recubrimientos con elevada homogeneidad y adherencia, entre otros. En este sentido, la versatilidad que ofrece la ruta sol-gel para la obtención de recubrimientos con propiedades y composiciones específicas, hace que su implementación sea cada vez mayor [17].

El proceso de síntesis sol-gel consiste en la hidrólisis, condensación y polimerización de precursores moleculares catalizado en medio ácido o básico, para formar una compleja red de óxido e incluso de componentes mixtos órgano-inorgánico [18]. Normalmente, se emplean precursores moleculares de dos tipos: precursores de películas inorgánicas y precursores de películas híbridas. Los primeros de éstos son alcóxidos metálicos representados por la fórmula general $M(OR)_z$, donde M es generalmente un metal, pero también puede ser un metaloide como el Si y R un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}) [18]. De la gran variedad de precursores de películas inorgánicas disponibles, el tetraetoxisilano conocido como TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) es uno de los más comúnmente utilizados, ya que es de fácil manipulación y baja toxicidad [19]. Dicho precursor genera recubrimientos de óxido de silicio (SiO_2) que se caracterizan por tener excelente adhesión al sustrato metálico, debido a que su unión es mediante enlaces

químicos covalentes metal-siloxano [20]. Sin embargo, estos recubrimientos presentan ciertos inconvenientes que afectan su desempeño frente a la corrosión, debido a que son frágiles y tienen elevada tendencia al agrietamiento, por lo que se dificulta la obtención de películas con espesores mayores a 1 μm .

Por otro lado, se encuentran los precursores de películas híbridas que presentan la forma $R'M(OR)_{z-1}$, donde R' representa a un grupo funcional orgánico como por ejemplo amino [21], metacrilato [22], vinilo [23], entre otros. Este tipo de precursores actúan como agentes de acoplamiento y reaccionan con otros grupos funcionales para incrementar el grado de entrecruzamiento de la red polimérica [24-26]. Tal es el caso del precursor glicidiltrimetoxisilano o GPTMS ($C_9H_{20}O_5Si$) [20,27] que aporta a la red un grupo funcional epoxi, lo que otorga a los recubrimientos elevada densidad, excelente flexibilidad y baja tendencia al agrietamiento. Además, otra de las principales ventajas que ofrece el uso de este tipo de precursores son las temperaturas de curado menores ($<150^\circ\text{C}$), lo que resulta ideal cuando se trabaja con sustratos metálicos susceptibles a la temperatura como la aleación de magnesio AZ31, cuya temperatura de trabajo no debe superar los 120°C [2,21]. Sin embargo, pese a las excelentes propiedades que se pueden alcanzar mediante los recubrimientos sintetizados a partir del precursor GPTMS, su aplicación es limitada debido a la baja adhesión que caracteriza a estas películas [20].

En razón a lo expuesto, existe un interés creciente en la producción de recubrimientos híbridos (sintetizados a partir de ambos tipos de precursores), con el fin de obtener propiedades combinadas, es decir, películas con excelente adhesión y menos propensas a agrietarse durante el tratamiento térmico [20]. Otra característica interesante de dichos recubrimientos es que la presencia del grupo epoxi del precursor GPTMS abre la red de SiO_2 fomentando la presencia de nanoporos, que pueden ser utilizados para incorporar diferentes especies tales como, por ejemplo, inhibidores de corrosión, que permiten aumentar y

prolongar la resistencia a la corrosión [28]. Hasta hace algunos años el inhibidor de corrosión más empleado fue el cromo hexavalente, no obstante, su uso se ha restringido debido a sus efectos contaminantes y carcinogénicos [29]. Lo anterior ha conllevado al estudio de diferentes inhibidores de corrosión, entre los que se destacan los elementos de tierras raras como el cerio debido a su baja toxicidad, su precio relativamente bajo y su abundancia en la corteza terrestre [29]. Es bien conocido que este elemento es capaz de migrar entre la estructura porosa de la película hacia los sitios de ataque y depositarse en forma de óxidos e hidróxidos, bloqueando el proceso de corrosión [30,31]. De esta manera, dentro del recubrimiento híbrido, el cerio suministra un efecto de autocurado [32].

Sin embargo, uno de los aspectos más críticos y complejos que aparecen en el diseño de recubrimientos híbridos que incluyen cerio como inhibidor de corrosión, es el hecho de que la incorporación de este elemento cerio disminuye el pH del sol alcanzando valores por debajo incluso de 3 [33]. Esto resulta desfavorable en la síntesis de recubrimientos sobre la aleación de magnesio AZ31, ya que los bajos valores de pH de los soles pueden conllevar a procesos electroquímicos sobre la superficie de la aleación durante la etapa de deposición, generando productos de corrosión que provocan tensiones en la película y deterioran sus características morfológicas y protectoras finales [30,33,34]. En la actualidad, dicho inconveniente se está intentando solucionar mediante la aplicación de diferentes tipos de pretratamientos químicos, comúnmente en medios fluorurados, con objeto de hacer la superficie inerte previo al proceso de deposición. Sin embargo, dicha disminución de pH desestabiliza el sol, acelerando el proceso de gelificación y reduciendo su vida útil para la deposición de recubrimientos. De manera opuesta, también se debe tener en cuenta que los soles no deben alcanzar valores de pH por encima de 5 debido a que, bajo estas condiciones, el cerio se precipita en forma de óxidos e hidróxidos y, por ende, se obtienen recubrimientos heterogéneos donde el cerio no aporta ningún efecto protector adicional [30].

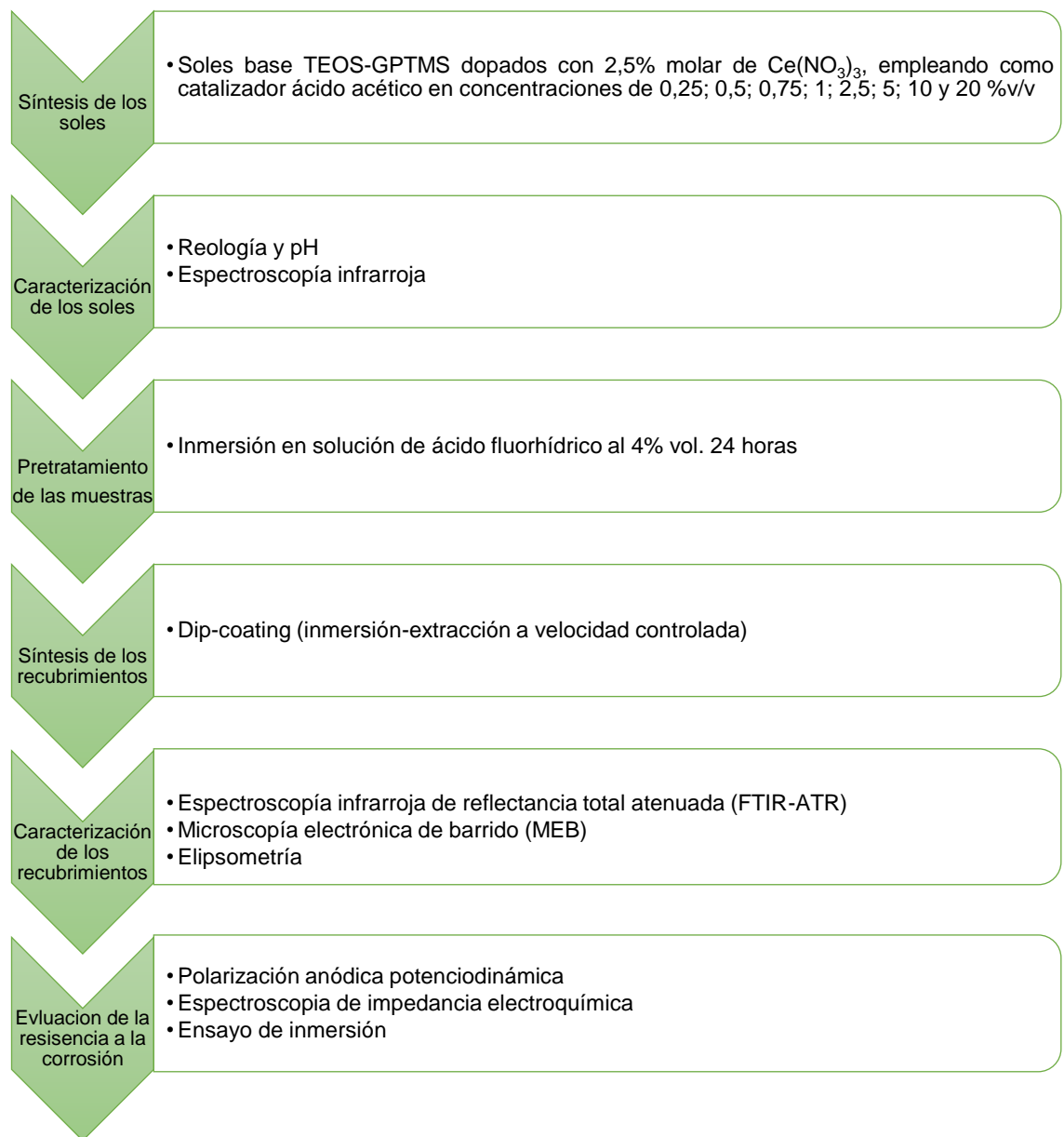
De acuerdo con lo anterior, la selección del catalizador es una etapa importante del proceso de síntesis de recubrimientos sol-gel, ya que debe suministrar al sol el valor de pH adecuado para contrarrestar el efecto producido por el cerio a la vez que estabiliza dicho elemento y evita su precipitación. En este sentido, la selección de un catalizador ácido como el ácido nítrico [35], el ácido clorhídrico [36] y el ácido acético se propone como la más adecuada, ya que en medio ácido se favorecen las reacciones de hidrólisis, retrasando el proceso de condensación y polimerización, lo que permite la obtención de recubrimientos con estructuras más lineales y con mejores características protectoras. Particularmente, el ácido acético es uno de los que más ha venido llamando la atención, debido a su capacidad de formar complejos con los alcóxidos metálicos, lo que permite prolongar los tiempos de gelificación e incrementar la estabilidad del sol [37-40]. Lo anterior resulta de gran interés económico a nivel industrial, debido a que es posible realizar múltiples recubrimientos con el mismo sol antes de su gelificación, reduciendo costos de síntesis [37,41]. Además, al ser un ácido débil puede ofrecer la posibilidad de realizar la síntesis sol-gel en condiciones ligeramente ácidas estables ($4 < \text{pH} < 5$), adecuadas para evitar la precipitación del cerio durante la vida útil del sol. Sin embargo, a pesar de las potenciales ventajas que puede representar el empleo de ácido acético como catalizador, se hace necesario profundizar acerca del efecto que puede llegar a tener la variación de su concentración de ácido acético en las características finales de los recubrimientos dopados con cerio.

Con base a las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo es analizar el efecto de la concentración de ácido acético como catalizador-agente complejante y el pretratamiento sobre las características fisicoquímicas y protectoras de recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS dopados con nitrato de cerio sobre la aleación de magnesio AZ31.

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el esquema del procedimiento experimental seguido en la presente investigación (ver Figura 1).

Figura 1. Esquema de procedimiento experimental.¹



¹ Fuente: Autor

1.1 MATERIAL BASE

El material base con el que se llevó a cabo la presente investigación fue la aleación de magnesio AZ31 proporcionada en láminas de 2mm de espesor por la compañía inglesa Magnesium Elektron Ltda., cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la aleación de magnesio AZ31 (% en peso).

Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Otros
95,94	2,49	0,90	0,36	0,0041	0,002	0,0017	0,30

1.2 SINTESIS DE LOS SOLES DOPADOS CON NITRATO DE CERIO

La síntesis de los soles se realizó en dos etapas utilizando como precursores tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) [33,38,39]. En una primera etapa y con base a estudios previos [38,45], se preparó una solución de los precursores con una relación molar TEOS-GPTMS de 3:1 empleando etanol como solvente. En la segunda etapa, se buscó estabilizar el ión Ce^{3+} para evitar su precipitación en forma de $Ce(OH)_3$ [30]. Para ello se preparó una solución compuesta por ácido acético² diluido (en diferentes concentraciones de 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2,5; 5; 10 y 20 %vol.) y nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)³ con un porcentaje molar de 2,5%, ambas relaciones respecto a los precursores [33]. Finalmente, la segunda solución se agregó a la primera. Durante la

² El ácido acético en algunos casos se referenciará como AcOH.

³ El $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ será denominado como $Ce(NO_3)_3$ en el desarrollo de la presente investigación.

preparación se mantuvo agitación constante de 250rpm a temperatura ambiente [33,42].

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

Se analizó la evolución de la viscosidad de los soles hasta 21 días de envejecimiento empleando un reómetro digital BROOKFIELD modelos DV.III + RHEOMETER V5.0. Complementariamente, durante este periodo de tiempo fue monitoreado el valor de pH de los soles. Además, con el fin de estudiar en detalle la influencia de la concentración de ácido acético y del tiempo de envejecimiento en las reacciones de hidrólisis y condensación, los soles fueron analizados por espectroscopía infrarroja empleando el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU 84005. Ambos equipos fueron proporcionados por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

1.4 DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

De manera inicial se prepararon superficialmente muestras de la aleación de magnesio mediante un desbaste gradual con papel abrasivo de carburo de silicio desde granulometría 120 hasta 2500. Posteriormente, las muestras fueron limpiadas con etanol y secadas.

A continuación, y con el fin de evitar los procesos de corrosión sobre la superficie de la aleación AZ31 durante la deposición de los recubrimientos, se propuso realizar un pretratamiento de la superficie con ácido fluorhídrico (HF) que permite la formación por conversión química de una película de fluoruro de magnesio (MgF_2) que es estable a los bajos valores de pH de los soles. Dicho

pretratamiento se hizo mediante la inmersión de las piezas durante 24 horas en una solución acuosa de HF al 4%vol. [33,34,43,44].

Posterior al pretratamiento de las muestras, los recubrimientos sol-gel dopados fueron depositados mediante la técnica dip-coating, a una velocidad de inmersión-extracción de 2mm/s y un tiempo de inmersión de 30 segundos [33]. Para los recubrimientos multicapa (tricapa) se empleó un tratamiento térmico entre capa y capa de 40°C por 20 min. Finalmente, con el fin de favorecer el curado del recubrimiento, las muestras fueron introducidas en una estufa donde se sometieron a un tratamiento térmico en dos etapas, la primera a 60°C y la segunda a 120°C, cada una durante 2 horas [33,38,39].

1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las características morfológicas de los recubrimientos fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio HITACHI S-4700, que posee detector para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). El espesor de los recubrimientos fue medido en sustratos de vidrio utilizando la técnica de elipsometría, con ángulos de incidencia de 50 y 60 °, a través de un elipsómetro espectral de ángulo variable WVASE32 modelo M2000UTM. Por último, la composición química de los recubrimientos a los diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de catalizador, fue estudiada mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), mediante un equipo Perkin Elmer Spectrum 100. Todos los equipos fueron suministrados por el Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICV-CSIC) ubicado en Madrid, España.

1.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar la protección que ofrecen los recubrimientos frente a la corrosión, se realizaron ensayos de polarización anódica potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica e inmersión. Los ensayos de polarización anódica e impedancia se llevaron a cabo en un potenciostato BioLogic VMP3 del ICV, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue Ag/AgCl saturado, el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo la muestra a evaluar. El electrolito de trabajo fue una solución 0,1M de NaCl y el área expuesta de la muestra fue circular con 1cm de diámetro.

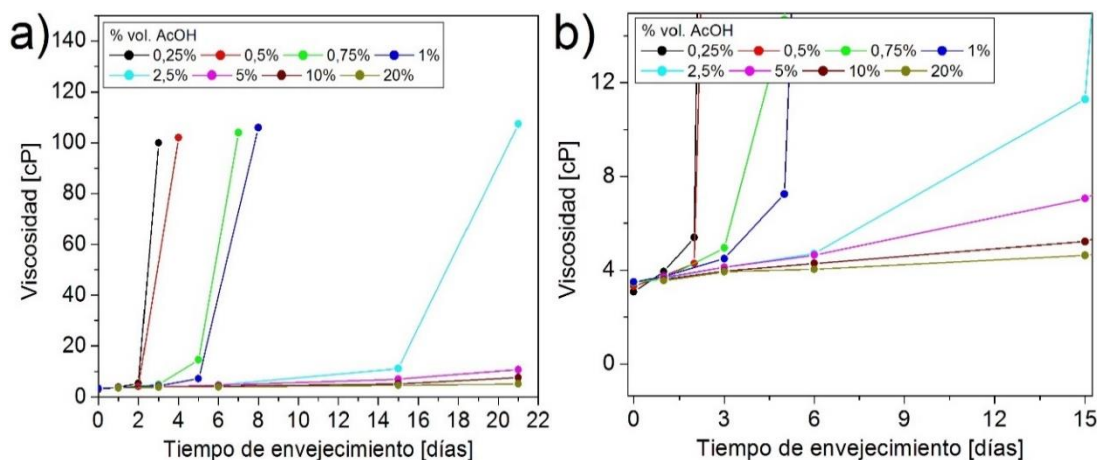
Las muestras fueron sumergidas en el electrolito por 1 hora con el fin de lograr la estabilización del sistema. Después de este tiempo, se realizó el ensayo de polarización con un barrido de potencial desde -100mV hasta 2000mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), a una velocidad de 0,3mV/s y una densidad de corriente límite de 1mA/cm². A partir de las pruebas de polarización se pudieron determinar parámetros típicos en un proceso de corrosión (ver Anexo A). Por otro lado, para las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica se estableció un intervalo de frecuencias de barrido entre 30.000 y 0,01 Hz con 10 puntos/década, a una amplitud de potencial fijada en 10mV con respecto al OCP. Por último, el ensayo de inmersión fue realizado exponiendo un área de las muestras de 1cm² y haciendo seguimiento durante 1 día.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

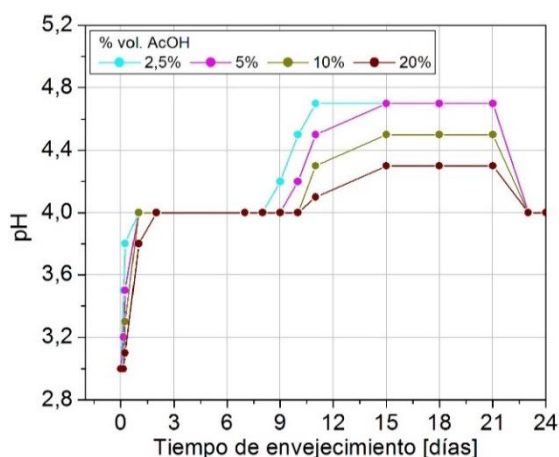
2.1.1 Reología y pH. La evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de catalizador empleadas, se muestra en la Figura 2. Se observa que la viscosidad de los soles aumenta con el tiempo de envejecimiento debido al avance de las reacciones sol-gel y, de forma más acelerada, al disminuir la concentración de catalizador. De esta forma, mientras que el sol bajo la condición de 0,25% vol. de ácido acético gelifica a los 3 días con una viscosidad aproximada de 100cP, los soles con 20% vol. de catalizador presentan un valor de viscosidad de 5,28cP a los 21 días de envejecimiento. Este efecto es asociado a la capacidad complejante que tiene el ácido acético, ya que al reaccionar con los precursores ralentiza las reacciones de hidrólisis y, por consiguiente, genera una mayor estabilidad en los soles, haciéndose evidente en los de mayor concentración [38-40]. Con base a lo anterior, se seleccionaron para los siguientes estudios y con objeto de realizar los recubrimientos, aquellos soles que aún a los 15 días de envejecimiento todavía no hubieran gelificado, es decir, soles con concentraciones entre 2,5 y 20 %vol. de ácido acético (ver Figura 2b).

Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de AcOH empleadas.



Con el fin de complementar el estudio, se realizó seguimiento del pH de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento, Figura 3.

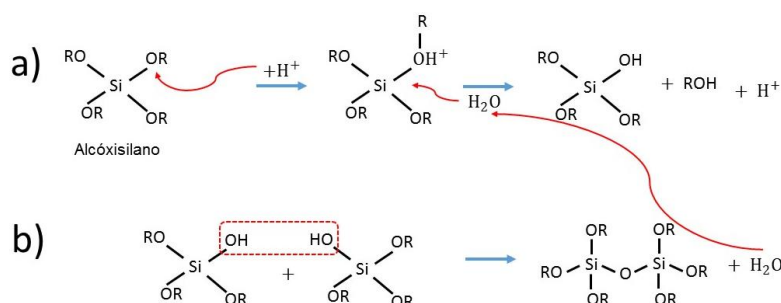
Figura 3. Evolución del pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de AcOH estudiadas.



El crecimiento ascendente y acelerado para los valores de pH que inicialmente se observa, se atribuye al consumo de protones (H^+) durante la activación inicial de los grupos alcóidos de los precursores (ver Figura 4) [34]. Posteriormente, y después de alrededor de 10 días se alcanzan valores de pH estables

($4 < \text{pH} < 4,8$), asociado al equilibrio existente entre el consumo y la liberación de tanto protones (H^+) como moléculas de agua, en las reacciones de hidrólisis y condensación. Finalmente, a partir de los 21 días de envejecimiento se puede evidenciar una disminución en el pH para las condiciones de concentración entre 5 y 20 %vol. por la liberación continua de protones sin su respectivo consumo debido a la falta de disponibilidad o accesibilidad de grupos alcóxidos susceptibles de ser activados.

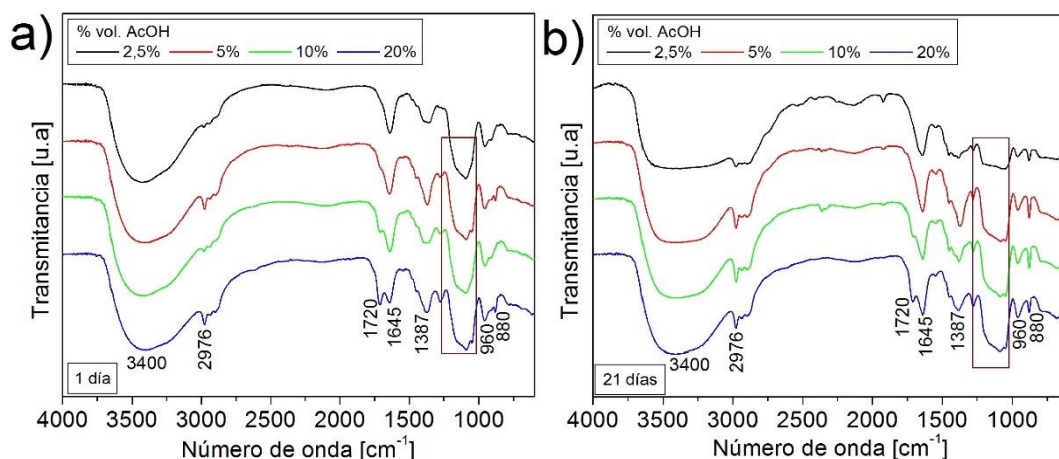
Figura 4. Reacciones de a) hidrólisis y b) condensaciones de precursores base silano.⁴



2.1.2 Espectroscopia Infrarroja (IR). Con el fin de estudiar el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación en función de la concentración de catalizador y el tiempo de envejecimiento, en la Figura 5 se muestran los espectros IR de los soles bajo la concentración de ácido acético de 2,5 y 20 %vol. a 1 y 21 días de envejecimiento. Se aprecia la aparición de bandas ubicadas a 3400 y 1645 cm^{-1} , que están relacionadas con la tensión de los enlaces O-H del agua y etanol empleados en la síntesis [45]. Asimismo, se observa una banda a 1720 cm^{-1} atribuida a la vibración en tensión del enlace C=O del ácido acético y que aumenta su intensidad con la concentración de catalizador [46]. Por otra parte, la banda a 1387 cm^{-1} relacionada con la vibración del enlace N-O procedente del ion nitrato de la sal de cerio que se disocia en medio acuoso, corrobora la presencia del inhibidor de corrosión $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [33].

⁴ Fuente: Barry C., Grant M. [52].

Figura 5. Espectros IR para los diferentes soles sintetizados: a) 1 día y b) 21 días.



Para facilitar el estudio de las bandas ubicadas entre 1000 y 800 cm⁻¹, en la Figura 6 se presenta un detalle de dicha región espectral. La banda ubicada a 960cm⁻¹ correspondiente a la vibración de los enlaces Si-OH es un indicativo del avance de las reacciones de hidrólisis [47,48]. Por otro lado, la banda ubicada en 914 cm⁻¹ está relacionada con la vibración del anillo epoxídico del GPTMS, que tiende disminuir con el aumento de la concentración de catalizador y del tiempo de envejecimiento, lo que posiblemente está relacionado con la apertura del anillo por la acción de los protones presentes en el medio (ver Figura 7) [33,49,50].

Figura 6. Detalle de la región espectral entre 1000-800 cm⁻¹ para a) 1 día y b) 21 días de envejecimiento.

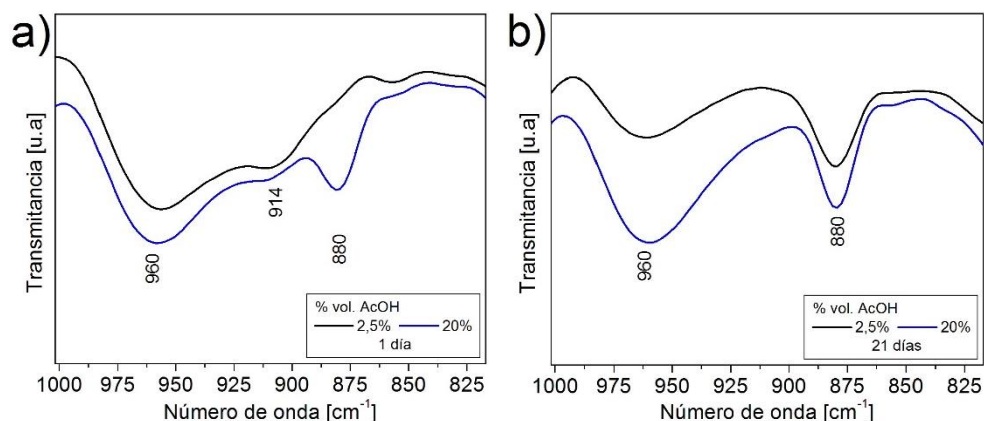
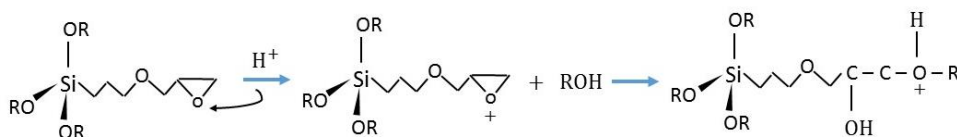


Figura 7. Mecanismo de reacción para la activación del anillo epoxídico.⁵

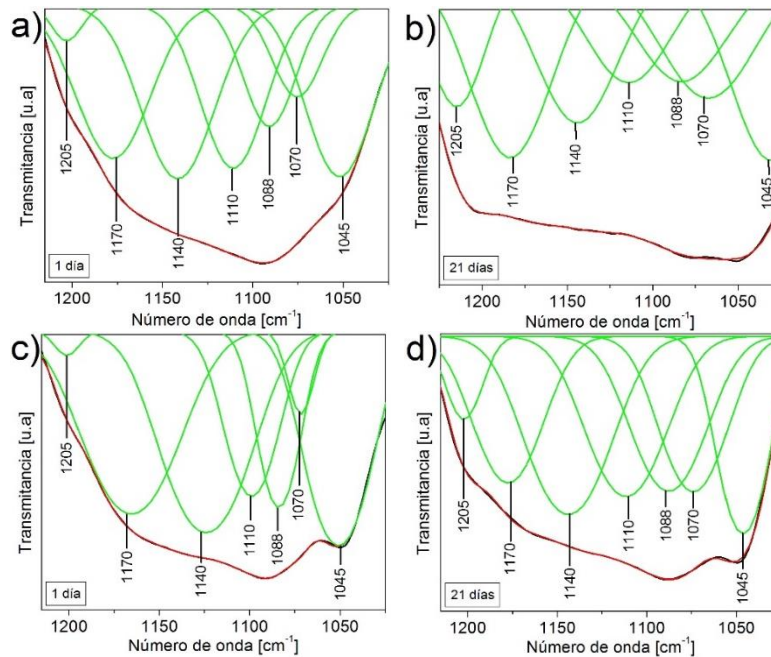


El análisis por deconvolución de la región espectral entre 1220-1000 cm⁻¹ de los espectros IR de los soles, se presenta en la Figura 8. Para ambas concentraciones de catalizador desde el primer día aparecen las bandas a 1205 y 1170 cm⁻¹, asociadas a la vibración de los grupos Si-OH. Asimismo, se aprecian las bandas a 1088 y 1045 cm⁻¹ características de los enlaces Si-O-Si producto de las reacciones de condensación y, por ende, indicativo de la densificación de la red de SiO₂ [51]. Debido al avance de las reacciones sol-gel con el tiempo de envejecimiento, la intensidad de las cuatro bandas mencionadas tiende a aumentar conforme disminuye la intensidad de la banda ubicada a 1110cm⁻¹, que se relaciona con la tensión de los enlaces Si-O-C y cuya presencia señala que aún queda precursor sin reaccionar [33,37]. El anterior hecho se hace más evidente para la concentración de 2,5% AcOH y 21 días de envejecimiento, ya que las reacciones sol-gel han logrado un mayor grado de avance. Contrario al

⁵ Fuente: Higuera S.L., Saavedra J.A. [33].

comportamiento observado para la condición de 20% AcOH, para la que no se aprecia una disminución considerable en las bandas, debido a que el aumento en la concentración de acético favorece la formación de complejos con los precursores [38,39].

Figura 8. Deconvolución de espectros IR a diferentes tiempos de envejecimiento para el sol a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 20% AcOH.

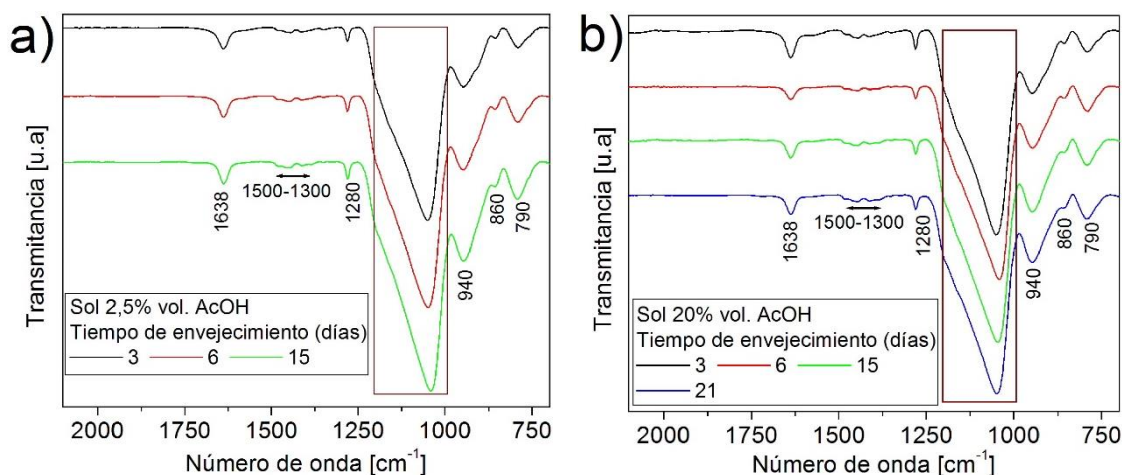


2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.2.1 Espectroscopia de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR). En la Figura 9 se muestran los espectros IR de los recubrimientos sintetizados bajo la concentración de 2,5 y 20 %vol. de ácido acético para diferentes tiempos de envejecimiento. El grado de avance de las reacciones sol-gel se sigue mediante las bandas ubicadas en 1638 y 940 cm⁻¹, relacionadas con la vibración del enlace -OH de los grupos silanol [45]. Esta última banda mencionada, aumenta con el tiempo de envejecimiento y su evolución se hace más evidente para la concentración de 2,5% ácido acético debido a una menor formación de

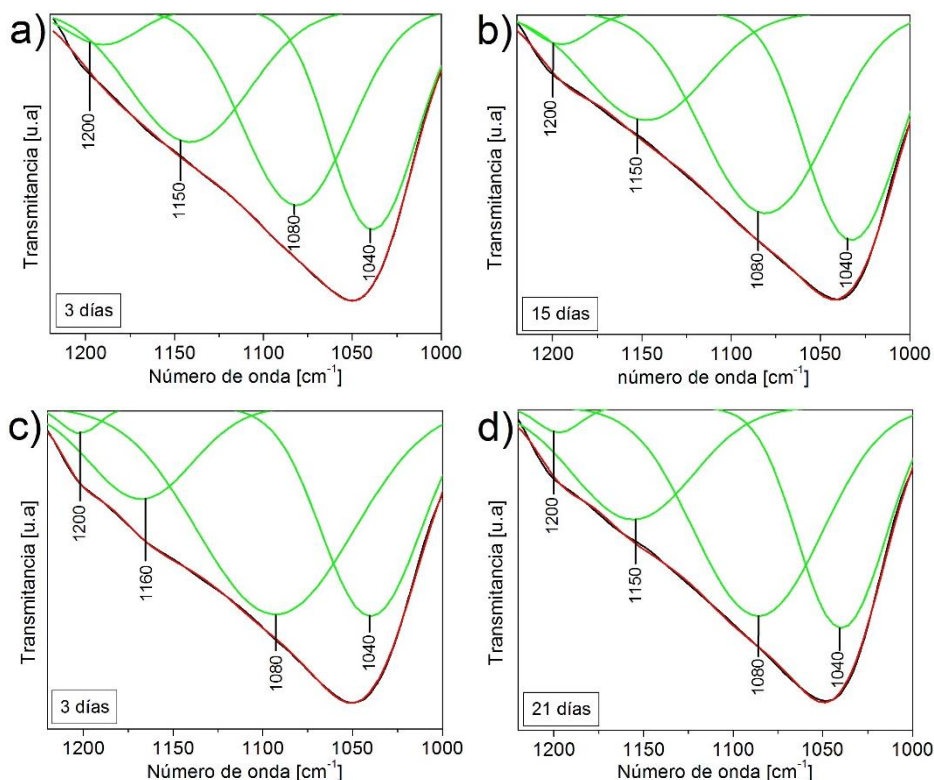
complejos de los precursores, como se observó con anterioridad en la sección 3.1.2 (Espectroscopía Infrarroja) [38,39]. Para la zona ubicada entre 1500-1300 cm^{-1} , aunque su intensidad sea baja, están presentes las vibraciones de los enlaces C-H del GPTMS, evidenciando la naturaleza híbrida de la red [45,48,53].

Figura 9. Espectros IR de los recubrimientos sintetizados bajo: a) 2,5% y b) 20% vol. de AcOH a diferentes tiempos de envejecimiento.



Con el fin de analizar las bandas en la región espectral entre 1220-1000 cm^{-1} , se deconvoluciona esta zona para los espectros IR de los recubrimientos en la Figura 10. Se destaca la ausencia de la banda ubicada en 1110 cm^{-1} , relacionada con la vibración del enlace Si-O-C, indicando que los precursores han reaccionado a través de la hidrólisis y condensación [33].

Figura 10. Deconvolución de espectro IR para los recubrimientos a diferentes tiempos de envejecimiento: a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 20% AcOH.



Asimismo, se distinguen las bandas a 1200 y 1150-1160 cm^{-1} para todas las condiciones de estudio, debido a la vibración de grupos silanol remanentes en el recubrimiento y cuya presencia señala que las reacciones sol-gel no se han completado. Finalmente, las bandas que se encuentran en 1080 y 1040 cm^{-1} asociadas a la vibración del enlace Si-O-Si, son las bandas dominantes en los espectros, lo que muestra el grado de avance en las reacciones de condensación y que el recubrimiento está conformado principalmente por una red de SiO_2 [51].

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido. Las micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados en la presente investigación se muestran en la Figura 11. En primer lugar, se observa que, independiente de la concentración de catalizador y del tiempo de envejecimiento, los recubrimientos no presentan los signos de agrietamiento reportados en investigaciones anteriores [33], lo que

indica que el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF ha permitido solventar los problemas de corrosión que se generaban al momento de realizar la deposición del sol sobre el material base. Sin embargo, pese a que los recubrimientos son homogéneos y uniformes, se evidencia la presencia de pequeños defectos con forma de cavidad.

Con el fin de conocer la causa que origina dichos defectos, en la Figura 12 son presentadas las micrografías del material base antes y después del pretratamiento de HF. Se aprecia que la microestructura de la aleación AZ31 está conformada por una solución sólida α -Mg en la que se encuentran dispersos compuestos intermetálicos de tipo Al_xMn_y con tamaños entre $3-5\mu\text{m}$ [39]. Asimismo, se evidencia que el pretratamiento de la aleación con HF disuelve dichos compuestos, dejando cavidades sobre la superficie (ver Figura 12b), cuya morfología es similar a la de los defectos observados en el recubrimiento [43]. Teniendo en cuenta lo anterior se entiende que el menor grado de avance de las reacciones sol-gel conforme aumenta la concentración de ácido acético reduce las posibilidades de conformar una red de SiO_2 lo suficientemente densa para cubrir dichos defectos.

Figura 11. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel a diferentes tiempos de envejecimiento: a) y b) 2,5% AcOH, c) y d) 10% AcOH, e) y f) 20% AcOH.

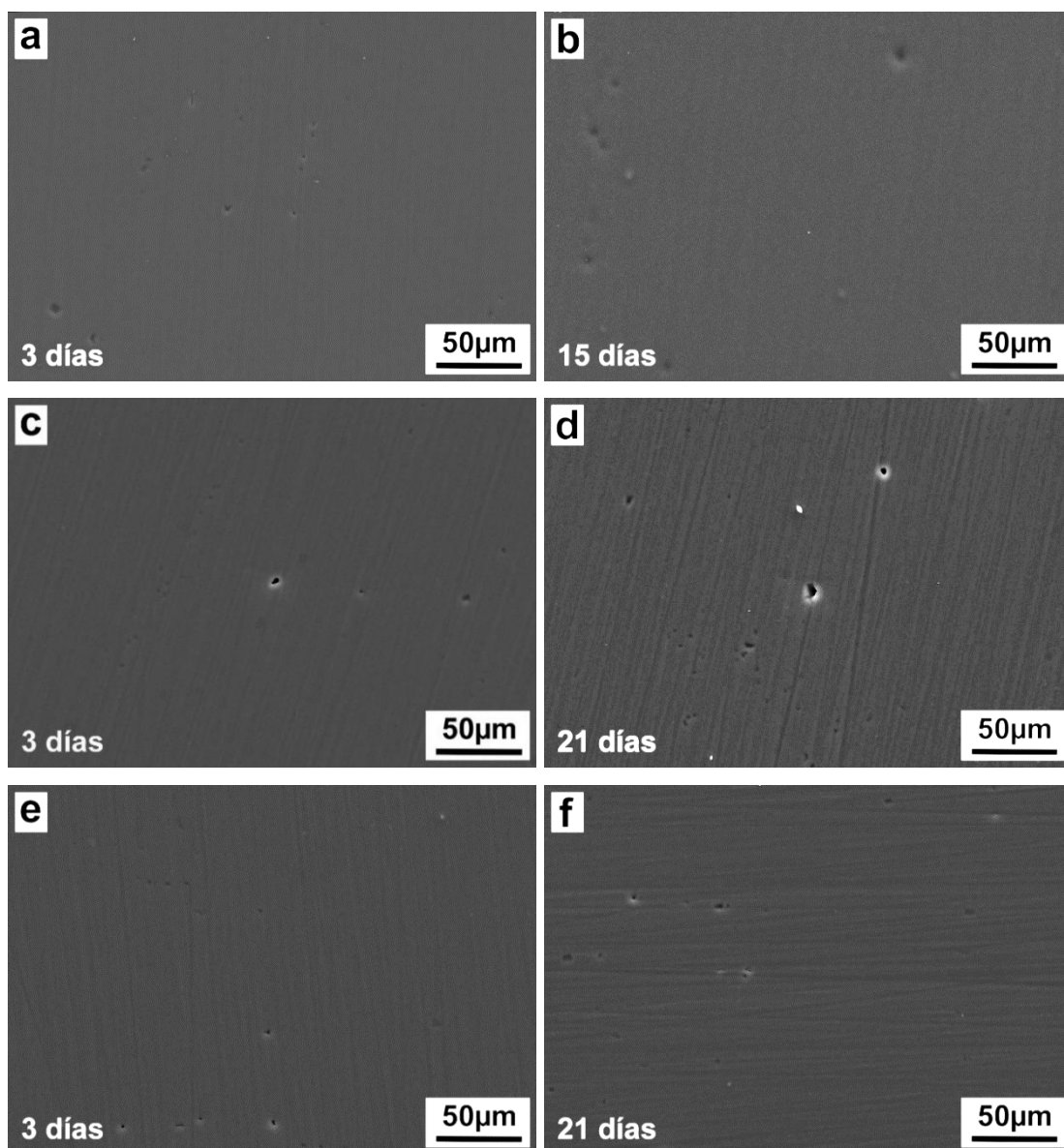
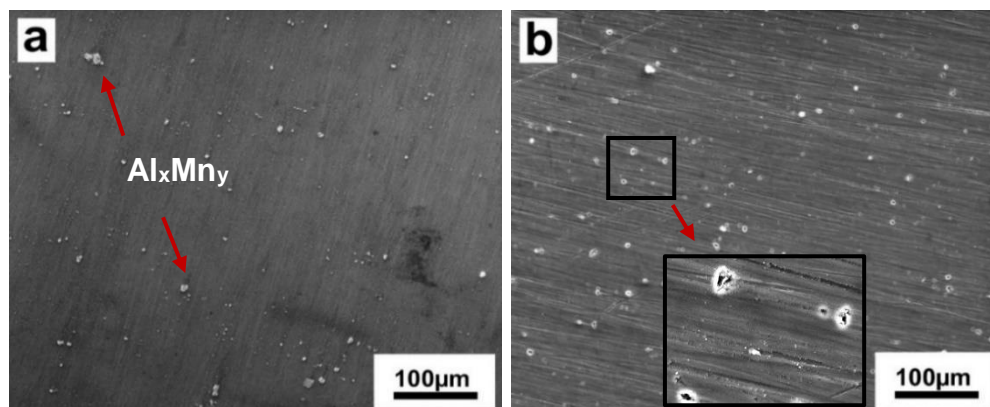


Figura 12. Aleación de magnesio AZ31 antes a) y después b) del pretratamiento de HF 4% vol-1 día.



2.2.3 Elipsometría. En la Tabla 2 se presentan los valores de espesor de los recubrimientos sintetizados. En general, se evidencia que el espesor de los recubrimientos aumenta con el tiempo de envejecimiento, pasando de valores entre 800-850 nm a 1000-1500 nm, lo que se debe al aumento de la viscosidad de los soles previo al proceso de deposición, producto del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación (ver Figura 2a). Por el contrario, se observa que el espesor de los recubrimientos disminuye ligeramente con el incremento de la concentración de catalizador, comportamiento atribuido a menores de valores de viscosidad (ver Figura 2b), puesto que las reacciones sol-gel han avanzado en menor grado debido a la capacidad complejante del ácido acético.

Tabla 2. Valores de espesor de los recubrimientos sintetizados bajo diferentes concentraciones de AcOH y tiempos de envejecimiento.

% vol.	Tiempo de envejecimiento (días)							
	3		6		15		21	
	Medida [nm]	ECM ⁶	Medida [nm]	ECM	Medida [nm]	ECM	Medida [nm]	ECM
2,5	851±1	4,83	892±2	6,57	1314±1	3,41	---	---
5,0	852±1	4,58	859±2	6,35	1093±1	3,56	1464±2	4,94
10	847,6±0,8	3,12	896±1	4,55	1167±1	3,95	1062±2	8,01
20	824±1	5,29	814±2	6,05	1158±2	6,72	1028,5±0,5	1,87

Con el resultado anterior se pone de manifiesto que, con el espesor de los recubrimientos obtenidos, las imperfecciones generadas en la superficie del material durante la etapa de pretatamiento no pueden ser recubiertas en su totalidad.

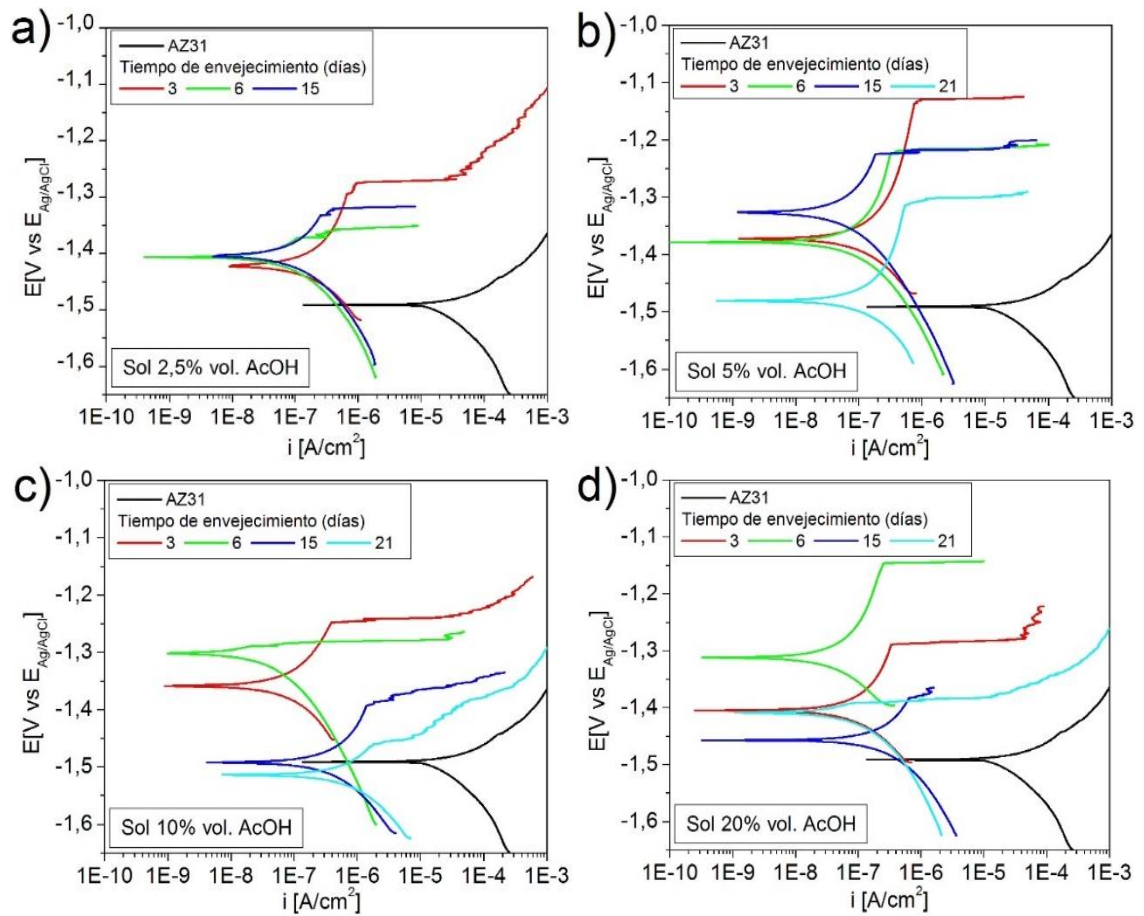
2.3 EVALUACIÓN DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

2.3.1 Polarización anódica potenciodinámica. Las curvas de polarización anódica potenciodinámica y los parámetros electroquímicos más importantes para el material base y los diferentes recubrimientos sintetizados, se presentan en la Figura 13 y la Tabla 3, respectivamente. Se evidencia que el material base tiene una elevada densidad de corriente de corrosión de $1,90E-5A/cm^2$, ratificando su alta susceptibilidad frente al fenómeno de corrosión. Además, se aprecia que no posee un rango de pasivación, debido a que las capas de óxido e hidróxido que se forman sobre la superficie no son estables a los valores de pH de trabajo [33,34], razón por la que el ataque corrosivo logra avanzar. Con respecto a las muestras recubiertas, se evidencia que, para todas las concentraciones de catalizador y los diferentes tiempos de envejecimiento, los recubrimientos mejoran significativamente la resistencia a la corrosión con

⁶ ECM hace referencia al Error Cuadrático Medio.

respecto al material base, ya que generan un rango de pasivación de hasta 240 mV y disminuyen la densidad de corriente de corrosión hasta en 3 órdenes de magnitud (ver Tabla 2).

Figura 13. Curvas de polarización anódica potenciodinámica en función de la concentración de catalizador: a) 2,5% AcOH, b) 5% AcOH, c) 10% AcOH y d) 20% AcOH, para diferentes tiempos de envejecimiento.



Sin embargo, a través del ensayo de polarización (realizado a cortos tiempos de inmersión), no es posible determinar con exactitud bajo qué condiciones de estudio se obtiene la mejor resistencia a la corrosión. Pese a ello, la aleatoriedad registrada en los potenciales de corrosión de las muestras recubiertas para las concentraciones mayores a 5% AcOH, así como la tendencia a desplazarse a valores más anódicos con el tiempo de envejecimiento, podrían indicar una

mayor vulnerabilidad frente a la corrosión, lo que probablemente estaría relacionado con los defectos observados en dichos recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido (ver sección 3.2.2). Para confirmar lo anterior, a continuación, se presenta un ensayo de inmersión a un tiempo más prolongado.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos en función de la concentración de catalizador para diferentes tiempos de envejecimiento.

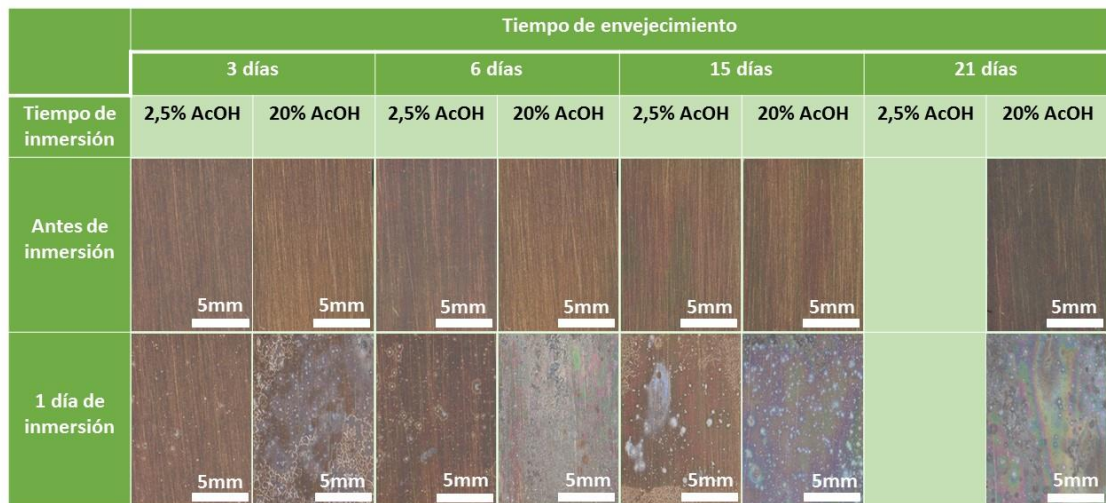
MB	icorr [A/cm ²]		Ecorr [V]		Epic [V]		Rango pas. [mV]	
AZ31	1,90E-5		-1,49		---		---	
Recubrimiento	2,5% AcOH				5% AcOH			
Tiempo [días]	icorr [A/cm ²]	Ecorr [V]	Epic [V]	Rango pas. [mV]	icorr [A/cm ²]	Ecorr [V]	Epic [V]	Rango pas. [mV]
3	2,67E-8	-1,42	-1,29	130	2,12E-8	-1,37	-1,13	240
6	1,01E-8	-1,40	-1,37	30	1,45E-8	-1,37	-1,22	150
15	1,78E-8	-1,40	-1,33	70	1,18E-8	-1,32	-1,22	100
21	---	---	---	---	1,82E-8	-1,48	-1,31	170
Recubrimiento	10% AcOH				20% AcOH			
Tiempo [días]	icorr [A/cm ²]	Ecorr [V]	Epic [V]	Rango pas. [mV]	icorr [A/cm ²]	Ecorr [V]	Epic [V]	Rango pas. [mV]
3	1,30E-8	-1,35	-1,24	110	1,42E-8	-1,40	-1,28	120
6	1,04E-8	-1,30	-1,28	20	1,18E-8	-1,31	-1,14	170
15	6,77E-8	-1,49	-1,39	100	3,72E-8	-1,45	-1,38	70
21	1,60E-7	-1,51	-1,46	50	1,05E-8	-1,40	-1,39	10

2.3.2 Ensayo de inmersión. Como se observa en la Figura 14, para 1 día de inmersión todas las muestras presentan signos de corrosión, indicando que el electrolito se ha difundido a través del recubrimiento, atribuido posiblemente a los defectos evidenciados en la caracterización microestructural de las películas y a los bajos espesores obtenidos.

En retrospectiva, las mejores características fisicoquímicas y protectoras se obtienen a través de los recubrimientos dopados con Ce(NO₃)₃ bajo la condición de 2,5% AcOH y 3 días de envejecimiento. Pese a lo anterior, se siguen

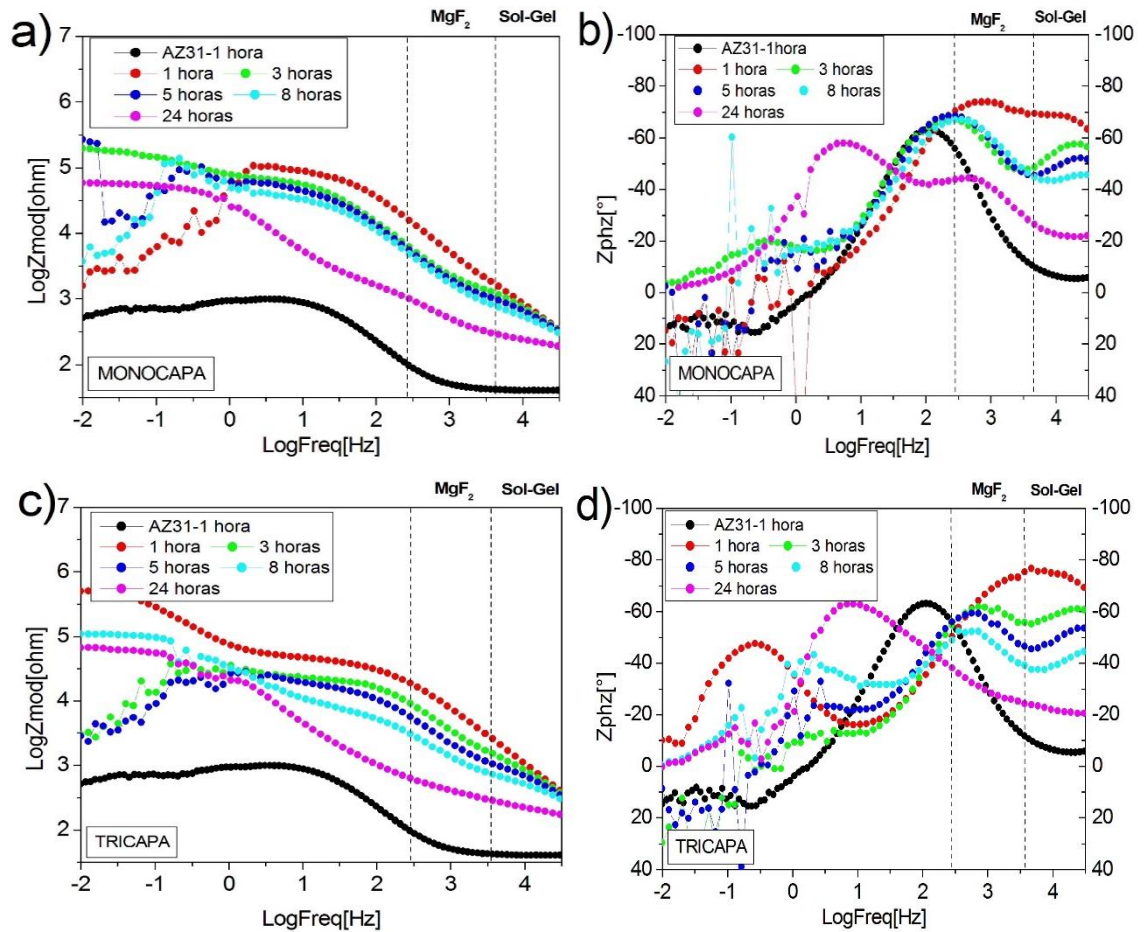
presentando los defectos con forma de cavidad, imposibilitando que se prolongue la resistencia a la corrosión, razón por la cual los recubrimientos multicapa son una alternativa viable, ya que de esta manera se podría cubrir los defectos que la capa inmediatamente anterior no pudo y, de esta forma, mejorar la resistencia a la corrosión. Por esta razón, en la siguiente sección se presenta una alternativa de recubrimientos multicapa.

Figura 14. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión por 1 día para las concentraciones de 2,5% y 20% AcOH a diferentes tiempos de envejecimiento.



2.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica. Los diagramas de Bode para los recubrimientos monocapa y tricapa sintetizados bajo la condición de 2,5% AcOH, a 3 días de envejecimiento, se muestran en la Figura 15. Para el material base, se observa que su resistencia a la corrosión desde 1 hora de inmersión es baja, lo que se confirma mediante los valores de impedancia total ($1 \times 10^{2.7} \text{ohm}$) a bajas frecuencias y se ratifica con el ángulo de fase, donde se evidencia sólo una constante de tiempo que se encuentra a frecuencias medias, relacionada con los productos de corrosión. La ausencia de otras constantes de tiempo indica que los productos de corrosión no ofrecen ningún tipo de protección adicional en este medio (Figura 15b). Con respecto al recubrimiento monocapa, sus características protectoras son notorias, evidenciándose con la resistencia asociada al recubrimiento, tanto la de fluoruro de magnesio como la capa sol-gel, a altas frecuencias. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de inmersión dichas resistencias asociadas a los recubrimientos disminuyen, indicativo de que está perdiendo sus características protectoras. Asimismo, a tiempos específicos de inmersión, se distorsiona la señal a bajas frecuencias y la impedancia total disminuye, lo que podría indicar procesos de corrosión localizados por la penetración del electrolito a través del recubrimiento.

Figura 15. Diagramas de Bode para los recubrimientos sintetizados bajo la condición 2,5% AcOH a 3 días de envejecimiento: a) y b) monocapa, c) y d) tricapa.



Por otro lado, en la Figura 15b se distinguen a altas frecuencias las constantes asociadas a la capa de MgF_2 y sol-gel. Para la primera de éstas, se puede evidenciar que después de 24 horas de inmersión desaparece, y en su lugar aparece otra constante, lo que indicaría la formación de una capa de productos de corrosión, principalmente hidróxido de magnesio. Para la película sol-gel, la constante también disminuye progresivamente con el tiempo, indicando la degradación del mismo.

En lo que concierne al recubrimiento tricapa, sus características protectoras son mayores que las del monocapa, reflejándose desde la primera hora de inmersión

con la resistencia asociada al recubrimiento a bajas frecuencias y por los valores de impedancia total alcanzados de $1 \times 10^{5.7}$ ohm (ver Figura 15c). De forma similar al monocapa, dicha resistencia va disminuyendo con el tiempo, aun así, a las 8 y 24 horas de inmersión se mantiene estable la señal. Las diferencias más relevantes con respecto al monocapa, se aprecian de mejor manera en la Figura 15d. La constante presente a altas frecuencias, se relaciona con el recubrimiento, donde están incluidas las sol-gel y la de MgF_2 . El hecho de que no logren distinguirse cada una de las constantes, sino una sola, es un indicador del espesor que posee. Con el tiempo, las constantes igualmente van disminuyendo, pero que a 24 horas no se manifieste otra constante a altas frecuencias, como en el monocapa, significa que aún no se han formado productos de corrosión. La constante que se observa a bajas frecuencias, podría ser también productos de corrosión localizada, pero que no tienen un efecto relevante sino hasta las 24 horas, donde el recubrimiento ha disminuido su carácter protector, momento donde esta constante se desplaza hacia medias frecuencias.

De lo anterior se concluye que, aunque los recubrimientos multicapa pueden ayudar a que se prolongue la resistencia a la corrosión, se debe tener en cuenta que la cantidad de defectos y la profundidad que tienen representan un problema, ya que el tamaño de las cavidades después de pretratamiento de HF es considerable con respecto al espesor de las capas, tal como se vio en las secciones 3.2.2 y 3.2.3.

3. CONCLUSIONES

El ácido acético debido a su efecto catalizador-agente complejante permite obtener soles más estables, pero con una red polimérica menos densa. Este hecho está relacionado con el avance de las reacciones sol-gel y que tiene efectos sobre la viscosidad de los soles, que finalmente se torna en uno de los factores determinantes al momento de realizar la síntesis de recubrimientos.

El pretratamiento de la aleación AZ31 con HF solventa los problemas de corrosión superficial que se originan durante el proceso de deposición del sol, lo que permite obtener recubrimientos libres de agrietamiento. Sin embargo, dicho pretratamiento provoca defectos superficiales sobre la aleación que, posteriormente, el recubrimiento sol-gel no alcanza a recubrir completamente.

Todos los recubrimientos sintetizados mejoran la resistencia a la corrosión del material base a 1 hora de inmersión, al reducir hasta en 3 órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión y otorgar propiedades pasivas a la superficie. Los recubrimientos con mejores propiedades electroquímicas son los sintetizados bajo la condición de 2,5% vol. AcOH y 3 días de envejecimiento, hecho atribuible a la combinación de una menor complejación con los precursores y una red de SiO₂ más densa.

Los recubrimientos multicapa son una alternativa prometedora para prolongar la resistencia a la corrosión de las capas sol-gel. Pese a esto, la relación tamaño de los defectos/espesor de las películas, por el momento dificulta la síntesis de recubrimientos más duraderos.

4. RECOMENDACIONES

A pesar que el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF solventa los problemas de corrosión superficial que se originan durante el proceso de deposición del sol, los defectos observados en la superficie del recubrimiento comprometen sus características protectoras. Por esta razón, se recomienda la realización de otro tipo de pretratamientos por conversión química que no disuelvan los compuestos intermetálicos.

Se recomienda un estudio más a fondo de los recubrimientos multicapa, ya que, optimizando variables como el número de capas, tratamiento térmico entre capa y capa, entre otras, sería posible la síntesis de recubrimientos que prolonguen aún más la resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Estado del arte de las aleaciones ligeras. Observatorio Tecnológico del Metal, noviembre 2007.
- [2]. Gil F.J., Aparicio C., Manero J.M., Rodríguez D., Doménech A.A., Arandés P.M., Planell J.A. Aleaciones ligeras. Politext, vol. 1, p. 87-124, 2001.
- [3]. Murray R.W., Hillis J.E. Magnesium finishing: chemical treatment and coating practices. SAE Technical paper #900, 1990.
- [4]. Wang L., Shinohara T., Zhang B.P. Corrosion behavior of Mg AZ31 and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions. Journal of Solid State Electrochemical, vol. 14, p. 1897-1907, 2010.
- [5]. Kemal M. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. International Journal Advanced Manufacturing technology, vol. 39, p. 851-865, 2008.
- [6]. Kim J.J., Han D.S. Recent development and applications of magnesium alloys in the Hyundai and Kia motors corporation. Materials Transactions, vol. 49, p. 894-897, 2008.
- [7]. Tunold R., Holtan H., Hagg M.B., Lasson A., Hansen R. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. Corrosion Science, vol. 17, p. 353-365, 1977.

- [8]. Zeng R.C., Zhang J., Huang W.J., Dietzel W., Kainer K., Blawert C., Ke W. Review of: Studies on corrosion of magnesium alloys. Science Press, vol. 16, p. 763-771, 2006.
- [9]. Makar G.L., Kruger J. Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys. Journal of Electrochemical Society, vol. 137, p. 414-421, 1990.
- [10]. E. F. Emley. Principles of magnesium technology. New York: Pergamon Press, Chapter 20, 1966.
- [11]. Danielson M.J. Magnesium Alloys. Environmental Effects on Engineered Materials. New York: Marcel Dekker, Chapter 8, 2001.
- [12]. Pardo A., Feliu S., Merino M.C., Mohedano M., Casajú P., Arrabal R. Comportamiento a la corrosión electroquímica de aleaciones Mg-Al. Revista Metalurgia, vol. 46, p. 129-142, 2010.
- [13]. Bilurbina L., Liesa F., Iribarren J.I. Corrosión y protección. Barcelona: Ediciones UPC, p. 89-95, 2003.
- [14]. Baiwei Z., Leisner P., Zanella C., Persson P. Study of formation and growth of the anodized surface layer on cast Al-Si alloys based on different analytical techniques. Materials and Design, vol. 101, p. 254-262, 2016.
- [15]. Rojas L., Briceño H., Hernández C.A., Nieves C., Peña D., Viejo F., Coy A.E. Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación

de implantes ortopédicos biodegradables. Revista Ion, vol. 28, p. 7-21, 2015.

[16]. Gallardo J., Galliano P., Durán A. Bioactive and protective sol-gel coatings on metals for orthopedic prostheses. Journal of Sol-Gel Science Technology, vol. 21, p. 65-74, 2001.

[17]. Drews M.J., Williams M., Barr M. The corrosion of sol-gel coated type 316 SS in chlorinated Se water. Ind. Eng. Chem., vol. 39, p. 4772-4783, 2000.

[18]. Carter B., Norton G. Ceramic Materials. New York: Springer, p. 400-411, 2007.

[19]. Klein L.C. Sol gel coatings. New York: Springer, 1994.

[20]. Zheng S., Li J.H. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. Journal Sol-Gel Science Technology, vol. 54, p. 174-187, 2010.

[21]. Hernández C.A., Hernández L.M., Coy A.E., Duarte N.Z., Peña, D.Y., Viejo F. Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimiento híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. Iteckne, vol. 10, 2013.

[22]. Kunst S.R. Tratamiento superficial de acero galvanizado con películas híbridas formadas por trimetoxisililpropil, metacrilato y tetraetoxisilano. Información Tecnológica, vol. 23, p. 89-98, 2012.

- [23]. Owens D., Han A., Sun L., Mao Y. Synthesis of VTMS(X)-HMS-3 mesoporous ordered silica for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, p. 2736-2741, 2015.
- [24]. Hu J., Li Q., Zhong X., Li L., Zhang L. Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 1361-1366, 2015.
- [25]. Han Y.H., Taylor A., Mantle M.D., Knowles K.M. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystal Solids*, vol. 353, p. 313-320, 2007.
- [26]. Du Y., Damron M., Tang G., Zheng H., Chu C., Osborne J. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*, vol. 41, p. 226-232, 2001.
- [27]. Caselis J., Rodríguez V., Rubio E. Recubrimientos anticorrosivos epoxi-silíce dopados con polianilina sobre acero al carbón. *Superficies y vacío*, vol. 23, p. 114-118.
- [28]. Galio A.F., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Muller I.L., Ferreira M.G. Inhibitor doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 1479-1486, 2010.
- [29]. Rosero N.C., Figiel P., Jedrzejewsky R., Biedunkiewicz A., Castro Y., Aparicio M., Pellice S.A., Durán A. Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, vol. 54, p. 301-311, 2010.

- [30]. Bouchaud B., Balmain J., Bonnet G., Pedraza f. pH-distribution of cerium species in aqueous systems. *Journal of Rare Earths*, vol. 30, p. 559-563, 2012.
- [31]. Paussa L., Andreatta F., Rosero N.C., Bravin D., Lanzutti A., Durán A., Fedrizzi L. Cerium inhibited sol-gel coatings: highly organic and inorganic systems. VII Convegno INSTM-AETOC, 2011.
- [32]. Zhong X., Li Q., Hu J., Yang X., Luo F., Dai Y. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, p. 52-56, 2010.
- [33]. Higuera S.L., Saavedra J.A. Efecto de la adición de nitrato de cerio en las propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas de recubrimientos híbridos sol-gel bases sílice desarrollados sobre la aleación de magnesio AZ31. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [34]. Jaimes M.A., Cuao C.A. 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. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [35]. Rosero N.C., Pellice S.A., Durán A., Ceré S., Aparicio M. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, vol. 52, p. 31-40, 2009.

- [36]. López A.J., Rams J., Ureña A. Sol-Gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy. *Surface Coatings and Technology*, vol. 205, p. 4183-4191, 2011.
- [37]. Rojas M.L. Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método sol-gel. Madrid: UNED Publicaciones, capítulo 4, 2012.
- [38]. Hernández C.A., Remolina E.N., Contreras G.A., Parada N.J., Coy A.E., Viejo F. Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Materiales y Metalurgia*, vol. 34, p. 251-261, 2014.
- [39]. Contreras G.A., Nieves C., Remolina E.N., Hernández C.A., Liu Z., Coy A.E., Viejo F. Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS: GPTMS: APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. *Revista Latinoamericana de Materiales y Metalurgia*, vol. 35, p. 226-236, 2015.
- [40]. Suzana A.F., Ferreira E.A., Benedetti A.V., Carvalho H., Santilli C.V., Pulcinelli S.H. Corrosion protection of chromium coated steel by hybrid sol-gel coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 229, p. 71-80, 2016.
- [41]. Rosero N.C. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2011.

- [42]. Hernández C.A., Parada N.J. Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [43]. Barajas J.D., Joya J.C. Evaluación de recubrimientos de MgF_2 sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [44]. Conceicao T.F., Scharnagl N., Blawert C., Dietzel W., Kainer K.U. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behavior. *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 5209-5218, 2010.
- [45]. Hongmei J., Zhen Z., Xinling W. Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 46, p. 1-7, 2008.
- [46]. Govindasamy P., Gunasekaran S. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV) investigation, NLO, molecular orbital and MESP analysis of acetic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, p. 1543-1556, 2015.
- [47]. Shokri B., Abbasi M., Hosseini S.I. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD. In proceedings of 19th international symposium on plasma chemistry society. Germany, 2009.

- [48]. Phanasgaonkar A., Raja V.S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behavior of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 2260-2271, 2009.
- [49]. Copolimerización de una resina epoxi con una espirobislactona para obtener materiales termoestables con baja contracción y potencialmente degradables. Universidad Politécnica de Cataluña. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3130/1/41353-1.pdf>. [Consultado agosto 10 de 2016].
- [50]. Pham M. Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems. Doctoral thesis. The University of Utah, 2011.
- [51]. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. Limpo J., Rubio J., Oteo J.L. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 32, p. 31-35, 1993.
- [52]. Barry C., Grant M. *Ceramic materials Science and Engineering*. Springer, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

BARAJAS Juan y JOYA Juan. Evaluación de recubrimientos de MgF_2 sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, [en línea] 2014. [citado: 25 Jul, 2016].

HERNÁNDEZ Carlos y PARADA Nayla. Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, [en línea] 2011. [citado: 15 Jul, 2016].

HIGUERA Sandra y SAAVEDRA Jaime. Efecto de la adición de nitrato de cerio en las propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice desarrollados sobre la aleación de magnesio AZ31. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, [en línea] 2014. [citado: 10 Jun, 2016].

JAIMES Miguel y CUAO Carlos. 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. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, [en línea] 2014. [citado: 1 Jul, 2016].

ANEXOS

ANEXO A. CURVA REPRESENTATIVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA.

Figura A.1. Parámetros electroquímicos de una curva de polarización anódica potenciodinámica.

