Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

USO POTENCIAL DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL COMO ALTERNATIVA PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ALEACIONES LIGERAS

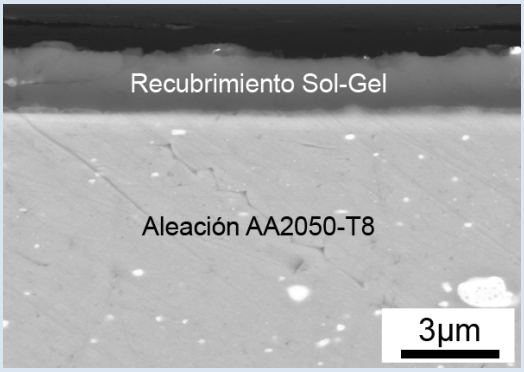
Carlos A. Hernández-Barrios [1,], Érika N. Remolina[1], Geraldine A. Contreras[2], Nayla J. Parada[3], Ana E. Coy[1], Fernando Viejo[3]*

1: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

3: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

**e-mail: carloshernandezbarrios@hotmail.com*



RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo presentar resultados preliminares relacionados con la obtención de recubrimientos sol-gel híbridos para la protección contra la corrosión de las aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ91D y de aluminio AA2124-T4 y AA2050-T8. Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla del precursor inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) y los precursores orgánicos glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Durante dicha preparación se fijó como variables experimentales la relación molar APTES:GPTMS (entre 0,15:1 y 0,25:1) y el tiempo de envejecimiento (entre 10 y 60 minutos). Posteriormente, los recubrimientos fueron obtenidos por deposición de dichos soles mediante la técnica dip-coating. Para la caracterización de los recubrimientos se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) mientras que para los soles, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y ensayos reológicos. Por otro lado, la resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica en medio 0,1M de NaCl. Los resultados demostraron que en función de las condiciones experimentales, es posible obtener recubrimientos homogéneos y con una excelente resistencia a la corrosión con relación a la aleación base. El precursor APTES se confirmó como la variable principal sobre el proceso de gelificación. Su variación modificó sustancialmente el proceso de gelificación del sol y su grado de viscosidad, afectando a las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos.

Palabras Claves: Corrosión, Recubrimientos Sol-Gel, Aluminio, Magnesio.

POTENTIAL USE OF HYBRID SOL-GEL COATINGS AS AN ALTERNATIVE APPROACH FOR CORROSION PROTECTION OF LIGHT ALLOYS

ABSTRACT

The aim of this work was to show the preliminary results related to the synthesis of hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of the commercial AZ31 and AZ91D magnesium alloys, and the AA2124-T4 and AA2050-T8 aluminium alloys. For this purpose, hybrid sols were prepared from a mixture of the inorganic precursor tetraethylorthosilicate (TEOS) and the organics precursors glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). Two experimental variables were fixed: the molar ratio APTES:GPTMS (from 0,15:1 to 0,25:1) and the aging time (from 10 to 60 minutes). Later, sol-gel coatings were obtained by deposition of these sols following the dip-coating route. Coatings were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) while Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests were used to analyze the sol properties. On the other hand, corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization test in aerated 0.1 M NaCl solution. The experimental results showed that, under some specific experimental conditions, it was possible to obtain homogeneous and uniform coatings with excellent corrosion resistance with regard to the parent alloy. The precursor APTES was confirmed as a key variable during the gelation process. Its properties substantially modified the sol viscosity, affecting the morphological features and the corrosion protection of the coatings.

Keywords: Corrosion, Sol-Gel Coatings, Aluminum, Magnesium.

Recibido: 21-02-2013 ; **Revisado:** 30-06-2013

Aceptado: 24-07-2013 ; **Publicado:** 17-08-2013

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; **34** (2): 251-261

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda en el uso de nuevos materiales dentro de la industria viene determinada por la necesidad de diseñar materiales con propiedades específicas que permitan su óptimo desempeño en procesos cada vez más exigentes. Un ejemplo muy claro de ello sucede dentro de la industria del transporte. Debido a las rigurosas leyes ambientales que buscan disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y el consumo de combustibles, las grandes empresas fabricantes de automóviles y aviones han centrado gran parte de sus esfuerzos en producir diseños cada vez más ligeros. En la industria automotriz, por ejemplo, la reducción de 100kg en un vehículo representa un ahorro de entre 0,3 y 0,5L de combustible por cada 100 km recorridos, lo que equivale a una reducción de emisiones de CO_2 entre 0,8 y 1,0kg [1].

Es por ello que, en la actualidad, existe un gran número de investigaciones enfocadas a la búsqueda continua de nuevos materiales que permitan reducir el peso de las estructuras sin sacrificar la resistencia mecánica del componente fabricado [2]. Entre estos materiales se encuentran las aleaciones de aluminio que son usadas en la industria aeroespacial debido a su elevada relación resistencia mecánica/peso y su buena tolerancia al daño. Estas aleaciones son utilizadas en aproximadamente el 50% de la estructura de la aeronave; y en la industria del automóvil para la fabricación de chasis, pistones, discos de embrague y otros componentes de motor de vehículos deportivos [3].

Así mismo, en los últimos años, también ha surgido un ostensible interés por el uso de aleaciones de magnesio, que se constituyen como los materiales estructurales más ligeros existentes en la actualidad. Su baja densidad (1,7g/cm^3), equivalente a sólo 1/4 de la densidad del hierro y 2/3 la del aluminio, junto con sus aceptables propiedades mecánicas, hacen que las aleaciones de magnesio presenten una excelente resistencia específica [4]. Debido a ello, las aleaciones de magnesio ya encuentran potencial aplicación en la fabricación de componentes tales como marcos de asientos, cajas de cambios, colectores de admisión, cigüeñales, entre otros [1,5].

Sin embargo, además de ser los elementos estructurales más ligeros existentes en la actualidad, el magnesio y el aluminio también son dos de los metales con menor estabilidad química, especialmente el magnesio que, con un potencial estándar de electrodo de -2,37 V, se convierte en el metal estructural más activo existente [6]. Este hecho finalmente se traduce en una drástica disminución de la resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios en los que pueden encontrar aplicación. En este sentido, es bien conocido que, dicha disminución es asociada en muchos casos a la presencia de los elementos aleantes que suelen utilizarse para mejorar las propiedades mecánicas del material (Cu, Li, Mg, Mn, Zn o Ni) o elementos impurezas por encima de su límite de tolerancia (Fe y Si fundamentalmente). En ambos casos, su presencia promueve la formación de fases intermetálicas de diferente naturaleza catódica que inducen procesos de corrosión localizada, en la mayoría de los casos de carácter severo [6].

Por lo tanto, para que se puedan aprovechar las ventajas de estas aleaciones, es necesario diseñar un sistema de protección adecuado, siendo la alternativa más comúnmente empleada el diseño de recubrimientos o películas protectoras [7,8]. En la actualidad, entre los sistemas de preparación de recubrimientos de protección existentes para aleaciones ligeras, se ha mostrado especial interés por la técnica sol-gel, que se caracteriza por la formación de películas cerámicas con buenas propiedades frente a la corrosión [9]. Los recubrimientos preparados mediante esta técnica ofrecen grandes ventajas frente a otros métodos convencionales, entre las que se destacan su gran adhesión, baja preparación de la superficie y temperaturas de tratamiento, uso de equipos relativamente sencillos y económicos, la posibilidad de aplicación en piezas con formas complejas, así como de obtener recubrimientos con distintas composiciones y propiedades en función de la propiedad superficial deseada [9-11].

El sol-gel es un proceso que permite crear una malla polimérica sobre la superficie de la aleación por reacciones sucesivas de condensación y polimerización de precursores moleculares en un medio líquido. Existen diferentes tipos de recubrimientos sol-gel en función del tipo de precursor. Los precursores más utilizados hasta el momento han sido los precursores de películas inorgánicas, normalmente del tipo metal alcóxido de la forma $M(OR)_n$, donde R es un grupo alquilo y M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, entre otros. No obstante, la mayoría de los alcóxidos suelen ser base

©2014 Universidad Simón Bolívar

silano ($Si(OR)_n$, alcoxisilano), debido a su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Tal es el caso del precursor tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS) que es empleado convencionalmente para la síntesis de películas, membranas o cápsulas de sílice [11,12]. Los recubrimientos inorgánicos se caracterizan por una buena adhesión con el sustrato metálico, debido a que aprovechan la presencia de películas de hidróxido natural, formadas sobre la superficie metálica de magnesio y aluminio, para crear enlaces covalentes. Sin embargo, no suministran adecuada protección debido a la fragilidad y elevada tendencia al agrietamiento que impide obtener recubrimientos libres de grietas con espesores mayores a 1 µm [13].

Actualmente, se está investigando la posibilidad de producir recubrimientos híbridos, que consiste en la adición de diferentes precursores de películas orgánicas al sol inorgánico. El componente orgánico incrementa la densidad en las películas y reduce la temperatura y el tiempo de curado, haciendo que la red del gel sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado [13,14]. Todo ello favorece la producción de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión. Los precursores de películas orgánicas son eventualmente organoalcoxisilanos $R´Si(OR)_{n-1}$, es decir, derivados de un alcoxisilano, donde un grupo alcóxido RO es sustituido por un grupo funcional orgánico, R´, tipo epoxi (GPTMS), amino (APTES), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS), etc. Estos grupos funcionales, suelen actuar como agentes de acoplamiento, reaccionando fácilmente con sí mismos y otros grupos funcionales para incrementar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [13,15-17].

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue caracterizar y evaluar el grado de protección contra la corrosión que ofrecen los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS-APTES sintetizados sobre las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91D, y aleaciones de aluminio AA2050-T8 y AA2124-T4, teniendo en cuenta las diferentes variables experimentales que pueden afectar su mecanismo de formación y protección contra la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales objeto de estudio

Los materiales utilizados en la presente investigación fueron las aleaciones de magnesio AZ31 (Mg-3Al-1Zn) y AZ91D (Mg-9Al-1Zn), suministradas por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Inglaterra), y las aleaciones de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li) y AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) suministradas por las compañías Alcan Aerospace y Aerospace Metal Composites (AMC), respectivamente. La composición química de cada aleación se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición nominal (% en peso) de los materiales objeto de estudio.

Aleación	*Al*	*Zn*	*Mn*	*Si*	*Fe*
AZ31	2,8-3,2	0,82	0,40	0,02	0,0015
AZ91D	8,8	0,67	0,22	0,03	0,0020

Aleación	*Cu*	*Li*	*Mg*	*Mn*	*Si*	*Fe*
AA2050-T8	3,2-3,9	0,7-1,3	0,2-0,6	0,2-0,5	0,08	0,10
AA2124-T4	3,8-4,9	-	1,2-1,8	0,3-0,9	0,20	0,30

2.2 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

Muestras representativas de cada una de las aleaciones fueron preparadas mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC hasta granulometría 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 1 µm hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, con objeto de revelar su microestructura, las muestras fueron atacadas ligeramente con una solución de ácido pícrico (10ml ácido acético, 6g ácido pícrico, 100ml etanol) para las aleaciones de magnesio y con solución Keller (2,5% HNO_3-1,5% HCl-0,5% HF (%vol.)) para las aleaciones de aluminio, según la norma ASTM E-407 "Standard Practice for Microetching Metals and

Alloys" [18].

La caracterización microestructural se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.3 Preparación de recubrimientos sol-gel híbridos

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

2.3.1 Preparación de los soles

En una primera etapa se preparó una mezcla de los precursores TEOS y GPTMS en una proporción molar 3:1, utilizando etanol como solvente, a temperatura ambiente y agitación constante. A continuación, se adicionó ácido acético diluido (0,5%vol.) que actuó como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación por un periodo de 15 min. Se fijó una relación en volumen 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS.

En una segunda etapa, se agregó APTES, que por su elevada reactividad, se añadió lentamente para permitir un proceso de envejecimiento homogéneo y uniforme. Así mismo, se estableció un intervalo de estudio de concentración de APTES, con objeto de evaluar la influencia de su adición en la aceleración del proceso de envejecimiento. En este sentido, se fijaron proporciones molares entre 0,15:1 y 0,25:1 de APTES respecto al precursor GPTMS, con objeto de evaluar la influencia de dicho parámetro en la velocidad de gelificación del sol.

Finalmente, también se decidió evaluar la influencia del tiempo de envejecimiento del sol en la calidad del recubrimiento. Debido a que las características del sol no se vieron experimentalmente afectadas durante la primera etapa de su preparación (hidrólisis y condensación en medio ácido acético), se tomó como criterio establecer el tiempo de envejecimiento entre el momento que se adicionó el precursor APTES y el momento en que se realizó el recubrimiento mediante dip-coating. Dicho tiempo de envejecimiento se varió entre 10 y 60 min.

2.3.2 Aplicación de recubrimientos mediante dip-coating

Previo al proceso de recubrimiento, muestras de cada aleación fueron desbastadas con papel abrasivo hasta granulometría 600 y, posteriormente, secadas con etanol y aire caliente.

La deposición del sol sobre la superficie metálica se realizó con ayuda de un dip-coater. Se sumergieron muestras verticalmente de cada aleación en soles con distintos tiempos de envejecimiento, a una velocidad de inmersión constante de 6cm/min, donde permanecieron sumergidas por 2 minutos a fin de garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento sobre la superficie de las muestras [19]. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas conservando la misma velocidad utilizada en el proceso de inmersión.

2.3.3 Tratamiento térmico de secado

Después de la obtención del recubrimiento, las muestras fueron expuestas al aire libre durante 30 min para favorecer la evaporación masiva del disolvente (etanol). A continuación, se realizó un tratamiento térmico de secado-curado en estufa, compuesto por dos etapas: una primera etapa a una temperatura de 60°C por 4h seguida de una posterior a 120°C por 2h. Este tratamiento se realizó para garantizar la evaporación completa del solvente y el agua contenidos en la película, así como para evitar la formación de grietas.

2.4 Caracterización de los soles híbridos

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja

Con objeto de estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja de los precursores moleculares y de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

2.4.2 Análisis Reológico

Por otro lado, se llevó a cabo una caracterización

©2014 Universidad Simón Bolívar

reológica de los soles en función de las proporciones molares APTES:GPTMS previamente establecidas. En este caso se utilizó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Dichas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando una aguja ULA 0.0. Las medidas de viscosidad se registraron cada 5 minutos por tiempos máximos de 60 minutos. Así mismo, durante dicho ensayo el pH de los soles fue monitoreado para estudiar su efecto en el proceso de gelificación.

2.5 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

La caracterización de los recubrimientos se realizó con los mismos equipos utilizados en la caracterización microestructural de los materiales base (ver apartado 2.2).

2.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

Para evaluar la protección frente al fenómeno de corrosión ofrecida por los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica mediante el uso del potenciostato ACM Instruments. Se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia (calomelanos), un electrodo auxiliar (platino) y un electrodo de trabajo (muestra). Los ensayos se realizaron en una solución 0,1M de NaCl. Las muestras, con un área aproximada de 1cm^2, se sumergieron en la solución salina por 30 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica en el que se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100mV hasta 2000mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3mV/s y una densidad de corriente límite de 1mA/cm^2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

En la Figura 1 se muestran las micrografías electrónicas de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91D, y de las aleaciones de aluminio AA2124-T4 y AA2050-T8, donde se presenta la microestructura característica de cada una de ellas.

Se observa que la aleación de magnesio AZ31 presenta una estructura típica de forja con granos equiaxiales y homogéneos de α-Mg y con presencia irregular de algunas inclusiones del tipo Mn- Al, Figura 1(a). Por su parte, la aleación de magnesio AZ91D tiene una microestructura de moldeo constituida principalmente por dendritas de α-Mg, la fase eutéctica $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β) e inclusiones Mn-Al, Figura 1(b).

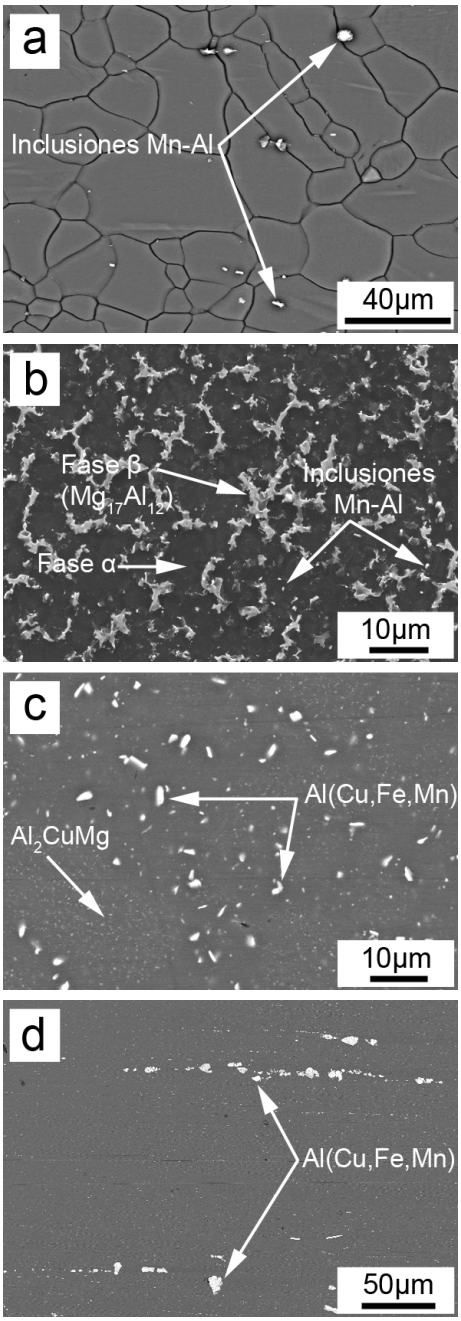


Figura 1. Micrografías electrónicas de las aleaciones: a) AZ31, b) AZ91D, c) AA2124-T4 y d) AA2050-T8.

Con respecto a las aleaciones de aluminio, la aleación AA2124-T4 posee una microestructura de extrusión, con presencia de la fase de endurecimiento (Al_2CuMg) y la fase secundaria de mayor tamaño con composición Al(Cu,Fe,Mn,Si) distribuida tanto dentro como en el límite de grano, Figura 1(c). Finalmente, en la Figura 1(d) se observa la microestructura típica de forja de la aleación de aluminio AA2050-T8, donde se evidencia principalmente la presencia de la fase secundaria Al(Cu,Fe,Mn,Si) cuya precipitación se extiende fundamentalmente a lo largo de la dirección de laminación. Así mismo, esta aleación está constituida por la fase de endurecimiento Al_2CuLi (fase T_1) que aparece precipitada de manera uniforme dentro del grano [20].

3.2 Caracterización de los soles

3.2.1 Espectroscopía FTIR

En la Figura 2(a) se muestra el espectro IR del sol en medio ácido antes de agregar el precursor APTES. Transcurridos 15 min, el espectro FTIR muestra las bandas características del grupo metilo ($-CH_3$) a 1440, 1390 y 1290 cm^{-1} relacionadas a la flexión de los enlaces C-H [21]. Así mismo, el espectro presenta las bandas a 1080 y 960 cm^{-1} asociadas a la vibración producida por la tensión de los enlaces Si-O-C, indicio de que la hidrólisis de los precursores TEOS y GPTMS todavía no ha comenzado de forma significativa. Además, se observa la banda ubicada en 910 cm^{-1} que se origina por la vibración de los enlaces C-O-C del anillo epoxídico del GPTMS [21,22].

Después de agregar el precursor APTES, desaparecen las bandas del grupo Si-O-C (1080 y 960 cm^{-1}), y las bandas relacionadas con los enlaces C-H de los grupos metilo ($-CH_3$), al tiempo que aparece una nueva banda en 1050 cm^{-1} que se encuentra relacionada con la tensión ocasionada por los enlaces Si-O-Si (Figura 2(b)). Esto es indicativo de que el proceso de hidrólisis y condensación es considerablemente acelerado desde instantes iniciales por la presencia de dicho precursor. También, se destaca la atenuación de la banda a 910 cm^{-1} señal de que la reacción entre el grupo epoxi y amino se ha llevado a cabo de forma considerable.

3.2.2 Caracterización reológica de los soles

La Figura 3 presenta la evolución de la viscosidad de los soles en función del tiempo de envejecimiento y diferentes relaciones molares APTES:GPTMS. En ausencia del precursor APTES, no se observan cambios significativos, manteniéndose la viscosidad en valores alrededor de 2,5cP durante todo el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, con el aumento de la relación molar APTES:GPTMS, la viscosidad se incrementa de forma más acelerada llegando alcanzando valores hasta de 32 cP y siguiendo un crecimiento de cinética exponencial cuyas leyes se resumen en la Tabla 2.

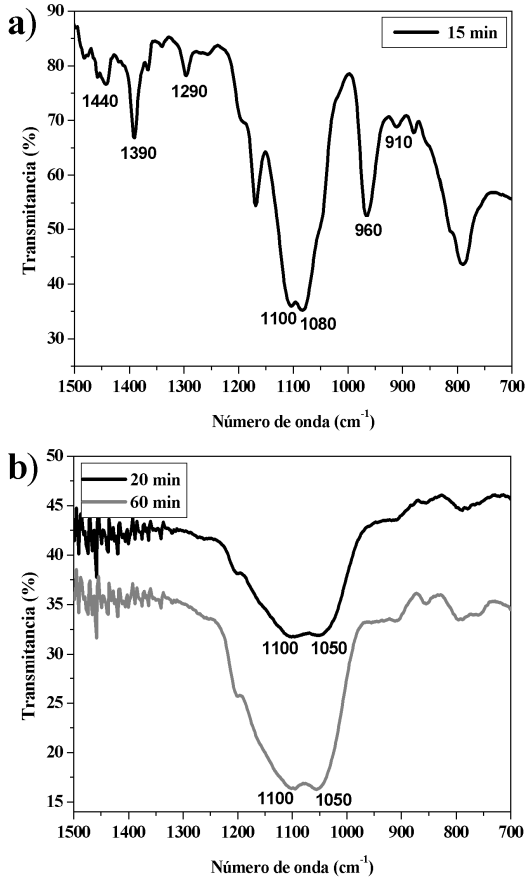


Figura 2. Espectros FTIR de los: (a) sol antes de agregar el precursor APTES y (b) soles con precursor APTES (0,25:1) para diferentes tiempos de hidrólisis y condensación.

Tabla 2. Leyes cinéticas de las curvas de viscosidad.

Relación molar	*Ley Cinética*	R^2
0,00:1	$V(cP) = 2,36 + 0,049\ e^{t/300}$	0,998
0,15:1	$V(cP) = 2,36 + 0,395\ e^{t/60,1}$	0,994
0,20:1	$V(cP) = 2,24 + 0,261\ e^{t/19,4}$	0,998
0,25:1	$V(cP) = 2,74 + 0,039\ e^{t/0,16}$	0,999

©2014 Universidad Simón Bolívar

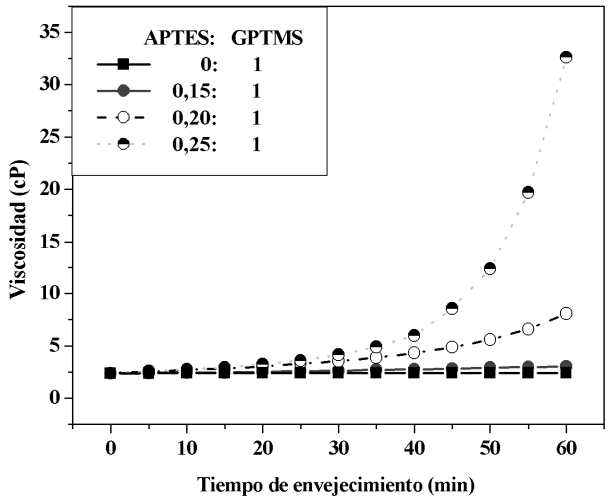


Figura 3. Evolución de la viscosidad de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

3.2.3 Evolución del pH de los soles

Con el fin de comprender la influencia del precursor APTES sobre el proceso de gelificación, se monitoreó la evolución del pH de los diferentes soles estudiados, Figura 4. En presencia del precursor APTES, el pH del sol aumenta hasta alcanzar valores cercanos a 10 y que se mantienen entorno a 9-10 durante su envejecimiento. Esto es debido a que el grupo NH_2 del precursor, además de actuar como agente de entrecruzamiento, actúa como base de Lewis debido al par de electrones libres disponibles en el átomo de nitrógeno. Dicho aumento de pH influye notoriamente en el proceso de gelificación del sol, al afectar significativamente la hidrólisis y condensación. Es conocido que cuanto mayor es la acidez del sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones más lentas y controladas. Sin embargo, a medida que el sol se torna más básico, se va favoreciendo cada vez más la reacción de condensación, dando lugar a cinéticas de gelificación más rápidas y violentas [23,24].

No obstante se debe mencionar que, cuando se desarrollan recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones ligeras, es preciso tener en cuenta que en medio ácido este tipo de aleaciones presentan problemas serios de corrosión generalizada, por lo que es necesario trabajar con soles a pH más elevados. Por otra parte, los soles básicos poseen la ventaja adicional de aumentar la adhesión de las películas, debido a que favorecen la formación de una capa de hidróxido sobre la superficie metálica que eleva el grado de unión química del recubrimiento [10].

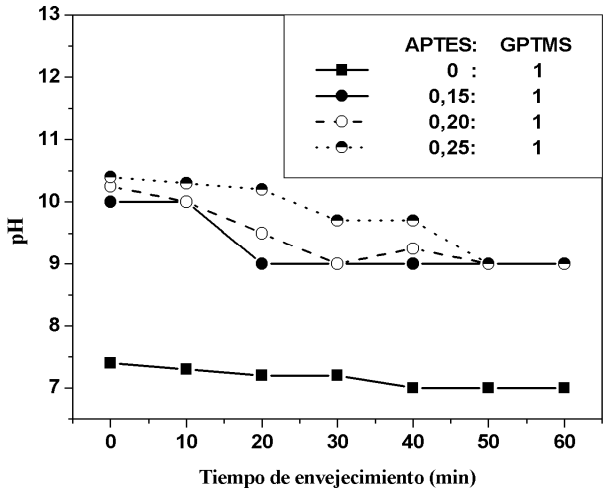


Figura 4. Evolución del pH de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

3.3 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

En la Figura 5 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel híbridos aplicados sobre las aleaciones AZ31 y AZ91D para las condiciones de APTES:GPTMS y tiempo de envejecimiento de 0,15:1-20 min y 0,25:1-40.

A partir de las Figuras 5(a) y (c) se puede observar que en los recubrimientos realizados a partir de soles con una relación molar APTES:GPTMS de 0,15:1 y tiempo de envejecimiento de 20 minutos, todavía es posible apreciar la microestructura del material base (fase β e inclusiones de Mn-Al). La escasa adhesión de estos recubrimientos se atribuye a la baja viscosidad (2,5 cP) que presentan los soles preparados bajo estas condiciones (ver Figura 3). Por su parte, para la condición 0,25:1, la viscosidad de los soles aumenta considerablemente con el tiempo y, para 40 minutos de envejecimiento, la viscosidad del sol es tan alta (6,0 cP) que tampoco permite una adecuada adhesión sobre el sustrato, y los recubrimientos presentan agrietamiento (Figuras 5(b) y (d)).

Finalmente, en la Figura 6 se muestran las micrografías superficial y de corte transversal del recubrimiento sol-gel híbrido preparado sobre las aleaciones AZ31 y AA2050-T8 para la misma

©2014 Universidad Simón Bolívar

relación molar APTES:GPTMS (0,25:1), pero con un tiempo de envejecimiento intermedio de 30 minutos. Se puede apreciar que los recubrimientos obtenidos para esta condición son continuos y homogéneos y poseen, además, la porosidad característica de este tipo de películas [10], con un tamaño de poro promedio de alrededor de 500 nm (Figuras 6(a) y (c)). En la actualidad dicha porosidad es aprovechada para incorporar inhibidores de corrosión en la estructura de los recubrimientos, tales como sales de cerio, que suministran propiedades de autocurado y permiten la obtención de películas con protección más prolongada frente a la corrosión [25,26]. Este fenómeno está siendo estudiado en la actualidad, obteniéndose resultados prometedores que serán divulgados en posteriores trabajos. Por otro lado, en las Figuras 6(b) y (d) se observa que los recubrimientos bajo estas condiciones alcanzan espesores de 2 a 3 µm, notoriamente superiores a los que se obtienen mediante el uso de precursores inorgánicos y sin signos evidentes de agrietamiento.

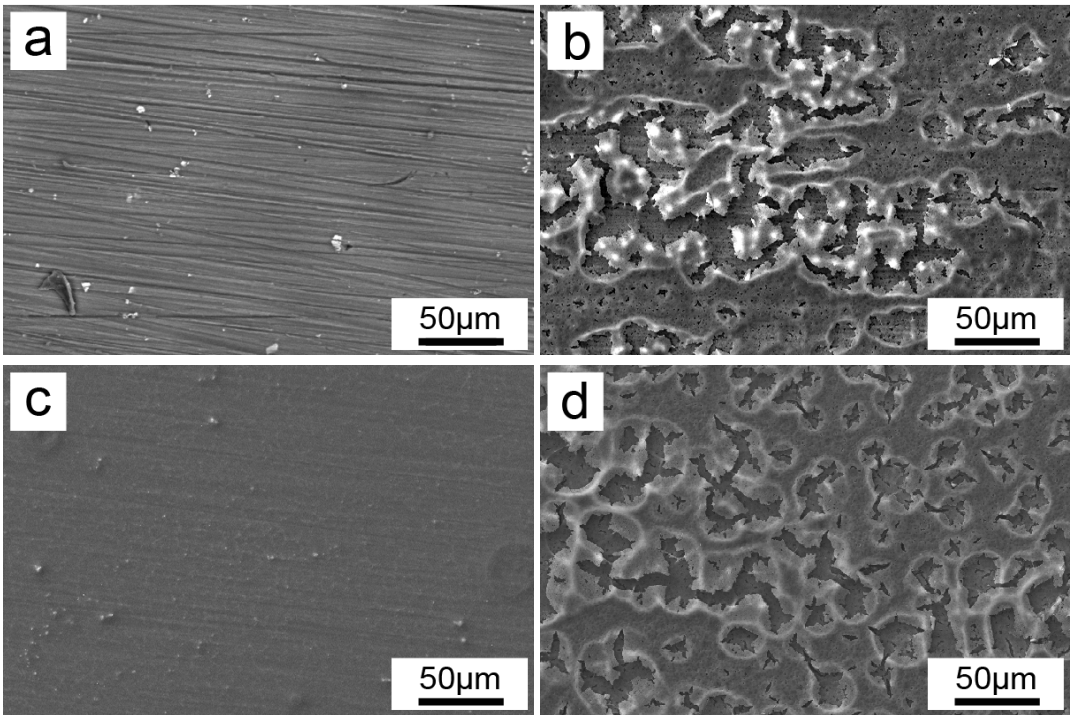


Figura 5. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel híbridos con diferentes relaciones molares de APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento. Aleación AZ31: a) 0,15:1- 20min y b) 0,25:1- 40min; Aleación AZ91D: c) 0,15:1- 20min y d) 0,25:1- 40min.

A partir de las anteriores micrografías, cabe resaltar que las características de los recubrimientos y su adhesión no se vieron significativamente afectadas por el tipo de superficie metálica, sino por el grado de viscosidad del sol. En este sentido, se observó experimentalmente que soles preparados bajo la condiciones 0,20:1-40min (que presenta una viscosidad similar a la del sol 0,25:1-30 min (4,2 y 4,1 cP, respectivamente), permitieron obtener un recubrimiento con las mismas características de continuidad y homogeneidad que este último.

3.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

3.4.1 Ensayo de polarización anódica potenciodinámica

Con base en el estudio anterior, se seleccionó la condición 0,25:1-30 min para llevar a cabo los ensayos de polarización anódica potenciodinámica. En este sentido, en la Figura 7 se muestran las curvas de polarización de las aleaciones desnudas y recubiertas con películas preparadas a partir de soles bajo dicha condición después de inmersión en solución 0,1M de NaCl por tiempos de 30 min.

©2014 Universidad Simón Bolívar

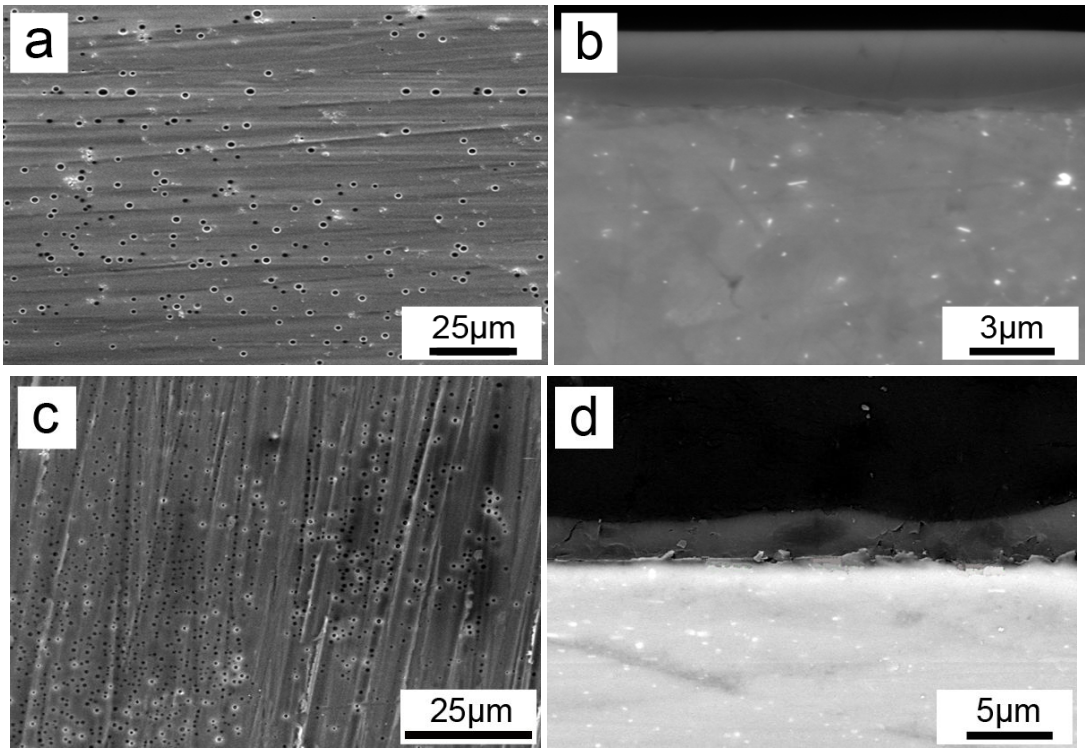


Figura 6. a) Micrografías electrónicas del recubrimiento aplicado bajo la condición 0,25:1-30 min sobre las aleaciones: AZ31: a) vista superficial y b) sección transversal; y AA2050-T8: c) vista superficial y d) sección transversal.

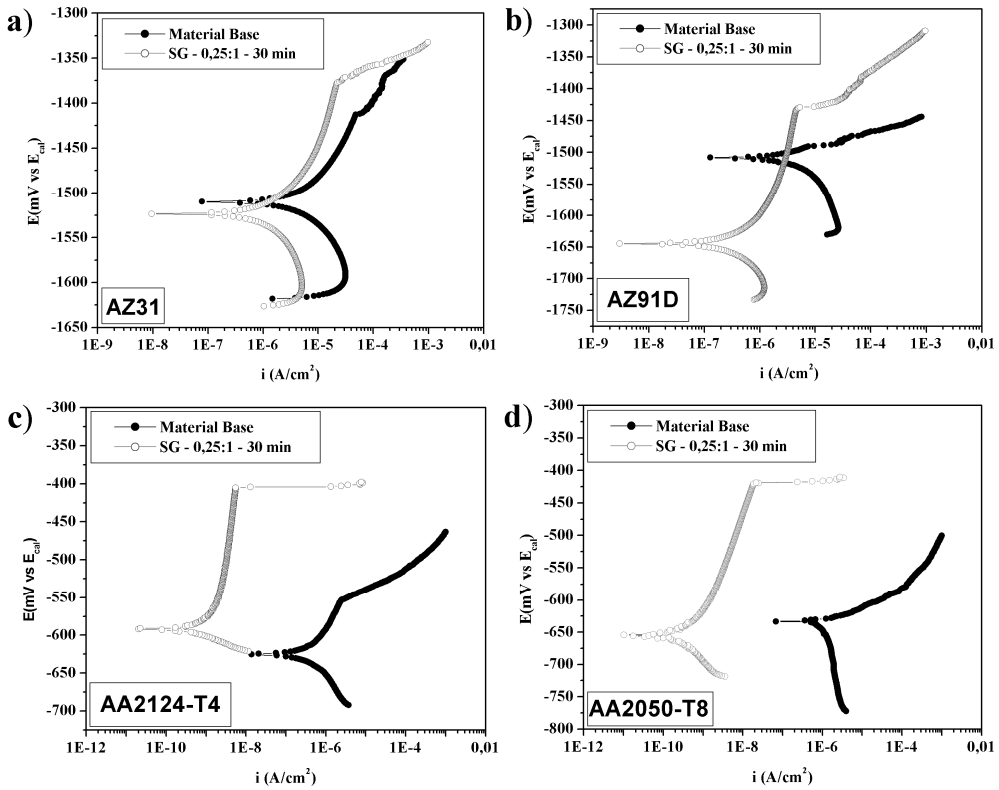


Figura 7. Curvas de polarización anódica (0,1M NaCl, 30 min) de las aleaciones: a) AZ31, b) AZ91D, c) AA2124-T4, d) AA2050-T8, desnudas y recubiertas bajo la condición de 0,25:1-30min.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Excepto para la aleación AA2124-T4 (que presenta cierta pasividad), las curvas de polarización muestran que los materiales sin recubrimiento ofrecen baja resistencia a la corrosión, y sufren de corrosión generalizada (en el caso de las aleaciones de magnesio) como de corrosión por picadura (para la aleación AA2050-T8) una vez se supera el potencial de corrosión (E_{corr}).

Por otro lado, los recubrimientos sol-gel híbridos mejoran considerablemente la resistencia a la corrosión, ya que desplazan las curvas de polarización hacia menores valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), mientras que el potencial de picadura (E_{pic}) se hace más noble. Esto conduce a la aparición en todos los casos de una región de pasividad (E_{pic}-E_{corr}), indicando que el recubrimiento sol-gel otorga características protectoras a la superficie del material, independientemente de la aleación.

Todo lo anterior se puede evidenciar en la Tabla 3, que reúne los parámetros electroquímicos más importantes de dichas curvas, hallados según la norma ASTM G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing" [27]. A partir de dichos datos se confirma que los valores de i_{corr} disminuyen entre 1 y 3 órdenes de magnitud para las aleaciones de magnesio y las aleaciones de aluminio, respectivamente. Así mismo, en todos los casos, el aumento del potencial de picadura permite que aparezcan regiones de pasividad que oscilan entre los 100 y 250 mV.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización de la Figura 7.

MATERIAL		E_{corr} *(mV)*	E_{pic} *(mV)*	i_{corr} *(A/cm²)*	E_{pic}-E_{corr} *(mV)*
AZ31	**Base**	-1509	-	4,4E-6	-
	Sol-gel	-1523	-1379	9,8E-7	144
AZ91D	**Base**	-1580	-	1,1E-6	-
	Sol-gel	-1645	-1433	2,1E-7	212
AA2124	**Base**	-625	-555	1,2E-7	70
	Sol-gel	-590	-407	2,6E-10	183
AA2050	**Base**	-634	-	7E-7	-
	Sol-gel	-654	-422	2E-10	232

Globalmente, cabe mencionar que a partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS-APTES se postulan como una excelente alternativa, para la protección de piezas fabricadas con aleaciones ligeras. Además, el hecho de que sus características sean prácticamente independientes de la aleación estudiada, permite plantear futuras investigaciones en la protección de uniones disimilares de dichas aleaciones (Al-Al, Mg-Al, Mg-Mg), línea de estudio de gran interés en la actualidad dentro de la industria de la automoción [28-30].

4. CONCLUSIONES

La síntesis vía sol-gel mediante el uso de mezclas de precursores inorgánicos-orgánicos permite obtener recubrimientos con buenas características superficiales de homogeneidad y resistencia a la corrosión independientemente de la aleación estudiada.

La viscosidad del sol es una variable de estudio de gran importancia durante el proceso de gelificación, cuyo adecuado seguimiento y control permite, no sólo la obtención de películas más continuas y homogéneas, sino también más resistentes frente al fenómeno de corrosión.

El precursor APTES desempeña un papel fundamental en el proceso de gelificación, al fomentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, así como también, incrementar el pH del sol, que acelera de forma notoria el proceso de hidrólisis y condensación.

Los recubrimientos obtenidos incrementan de manera significativa la resistencia a la corrosión al disminuir la densidad de corriente de corrosión entre 1 y 3 órdenes de magnitud y conferir características

©2014 Universidad Simón Bolívar

pasivas a la superficie de todas las aleaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) por la financiación de este proyecto (Desarrollo de Materiales y Recubrimientos de Interés Tecnológico, Código 5450) y al Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de dicha universidad por su inestimable apoyo en la realización y asesoramiento de los ensayos de corrosión.

6. REFERENCIAS

[1]. Kulekci M. Int. J. Adv. Manufacturing Technol. 2008; 39: 851-865.

[2]. Tan A.L.K. *et al*. Surf. Coat. Technol. 2005; 198: 478-482.

[3]. Hufnagel W. Manual del aluminio. 2a Ed. Barcelona: Reverté S.A., 2004.

[4]. Mike D. Environmental Effects on Engineered Materials. Nueva York : Marcel Dekker Inc., 2001, Cap. 8: Magnesium Alloys.

[5]. Horst F., Barry L. Magnesium Technology. Germany: Springer., 2006, Cap. 6: Technology of Magnesium and Magnesium alloys.

[6]. Ling G., Atrens A. Adv. Eng. Mater. 1999; 1: 11-33.

[7]. Ardelean H. *et al*. Corros. Sci. 2009; 51: 3030-3038.

[8]. Hu J. *et al*. Prog. Org. Coat. 2009; 66: 199-205.

[9]. Gray E., Luan B. J. Alloys Compd. 2002; 336: 88-113.

[10]. Wang D., Bierwagen G. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 327-338.

[11]. Guglielmi M. J. Sol-Gel Sci. Technol.1997; 8: 443-449.

[12]. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann., 2005, Cap. 5: Magnesium Alloys.

[13]. Zheng S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.

[14]. Caselis J. *et al.* Superficies y Vacío. 2010; 23(S): 114-118.

[15]. Hu J. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 519: 1361-1366.

[16]. Han Y. *et al.* J. Non-Cryst. Solids. 2007; 353: 313-320.

[17]. Du Y.J. *et al.* Prog. Org. Coat. 2001; 41: 226-232.

[18]. Norma ASTM E407-07e1, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Vol 03.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.

[19]. Zheludkevich M. *et al*. Electrochim. Acta. 2005; 51: 208-217.

[20]. Viejo F. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 518: 2722-2731.

[21]. Nocun M. *et al*. Opt. Mater. 2005; 27: 1523-1528.

[22]. Chao A. J. Membr. Sci. 2008; 311: 306-318.

[23]. Amoriello S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011; 58: 209-217.

[24]. Brinker C. The physics and chemistry of sol-gel processing, 1ra Ed. New York (USA): Academic Press Inc., 1990, p.116-119.

[25]. Zhong X. *et al.* Prog. Org. Coat. 2010; 69: 52-56.

[26]. Shem M. *et al.* Corros. Sci. 2009; 51: 2304-2315.

[27]. Norma ASTM G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, Vol 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.

[28]. Liu C. *et al.* Mater. Charact. 2009; 60: 370-376.

[29]. Malarvizhi S., Balasubramanian V. Mater. Des. 2012; 40: 453-460.

[30]. Borrisutthekul R. *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater. 2005; 6: 199-204.

©2014 Universidad Simón Bolívar