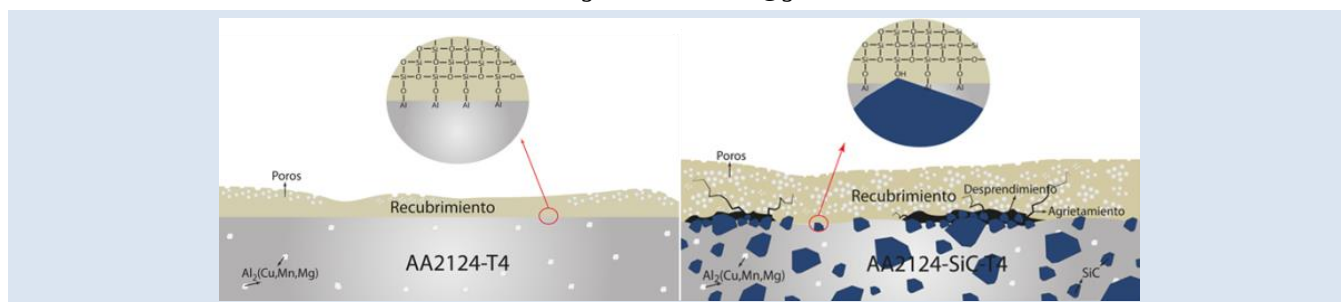


SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS: GPTMS:APTES PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AA2124-T4 Y SU MATERIAL COMPUESTO AA2124-T4/25%SiCp

Geraldine A. Contreras¹, Claudia Nieves-Barrera^{2*}, Érika N. Remolina³, Carlos A. Hernández-Barrios³, Zhu Liu⁴, Ana E. Coy³, Fernando Viejo²

1: Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. 2: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 3: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 4: Corrosion and Protection Centre, School of Materials, University of Manchester, Reino Unido.

*e-mail: ingclaudiabarrera@gmail.com



RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación AA2124-T4 y su material compuesto de matriz metálica (MMC, por sus siglas en inglés) AA2124-T4/25%SiCp, empleando para la formación del sol tetraetoxisilano (TEOS), glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES). Como variable de síntesis se analizó la influencia de la relación molar APTES:GPTMS que se modificó entre 0,15:1 y 0,25:1. Los soles fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis reológico, y los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica barrido (MEB). Así mismo, con objeto de evaluar su resistencia a la corrosión, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica. Los resultados obtenidos mostraron un aumento significativo de la resistencia a la corrosión en ambos materiales recubiertos; los mejores resultados se evidenciaron para la aleación AA2024-T4, presentando una disminución de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) alrededor de tres órdenes de magnitud y un incremento del rango de pasivación de hasta dos veces el presentado por la aleación base. Por otro lado, la presencia de partículas de refuerzo de SiC ejerció una influencia negativa en las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos sobre el material compuesto, presentando así un menor grado de protección con relación a la aleación base. Por otra parte, con relación al efecto de la relación molar APTES:GPTMS, se apreció que a medida que se incrementaba dicha relación, se aceleraba el proceso de gelificación y, por tanto, la viscosidad del sol, alterando significativamente las características morfológicas del recubrimiento en función del tiempo de envejecimiento evaluado.

Palabras Claves: Corrosión, Recubrimientos Sol-Gel, Aleaciones de aluminio, Materiales compuestos

SYNTHESIS OF HYBRID SOL-GEL COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF THE ALLOY AA2124-T4 AND ITS COMPOSITE AA2124-T4/25% SiCp

ABSTRACT

In the present work the corrosion protection of hybrid sol-gel coatings applied on the AA2124-T4 aluminium alloy and its composite AA2124-T4/25%SiCp was evaluated. For this purpose, hybrid sols were synthesized combining tetraethylorthosilicate (TEOS), glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). In this regard, its influence was studied varying the APTES:GPTMS molar ratio from 0.15:1 to 0.25:1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests were used to analyze the sol properties, while coatings were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM); further their corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization test in aerated 0.1 M NaCl solution. Under some specific experimental conditions, it was possible to obtain relatively homogeneous and uniform hybrid sol-gel coatings with improved electrochemical properties on both materials, the parent alloy AA2124-T4 and its composite AA2124-T4/25%SiCp. In this sense, the alloy AA2124-T4 experienced a reduction of the corrosion current density (i_{corr}) of about three orders of magnitude, which was combined with better passivation behaviour. However, the presence of SiC particles within the composite damaged the morphological characteristics of the sol-gel coatings obtained and reduced their corrosion protection properties, with regard to the parent alloy. Concerning the influence of the APTES precursor in the gelation process, the experimental results showed that an increase of the APTES:GPTMS molar ratio modified the kinetic of the gelation process and, subsequently, the viscosity of the sol synthesized. The latter resulted in coatings with more porous structure and reduced corrosion protection depending on the aging time established for the coating deposition.

Keywords: Corrosion, Sol-Gel coatings, Aluminium alloys, Metal matrix composites

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos actuales de las industrias automotriz y aeroespacial es la reducción de emisiones de dióxido de carbono, gas de efecto invernadero responsable del calentamiento global de la tierra. En la actualidad, gran parte de las innovaciones tecnológicas implementadas dentro de dichas industrias está orientada al desarrollo de materiales cada vez más ligeros que permitan reducir el peso muerto del vehículo y, por tanto, el consumo de combustible requerido para llevar a cabo un determinado trayecto [1].

Dentro de estos materiales se destacan el aluminio y sus aleaciones, por ser materiales ligeros con una excelente relación resistencia/peso [2]. El aluminio se caracteriza por su baja densidad ($2,7\text{g/cm}^3$) con relación a otros materiales metálicos, algo que lo convierte en un material estructural idóneo para la fabricación de componentes aeronáuticos y automotrices [3]. Entre las aleaciones de aluminio empleadas actualmente se encuentran las aleaciones de la serie AA2XXX (aleaciones Al-Cu) que, al ser tratables térmicamente, logran alcanzar altos valores en resistencia mecánica, manteniendo una ductilidad aceptable. Además, la presencia de elementos aleantes como el magnesio, mejoran dicha resistencia mecánica así como la templabilidad del material que, en conjunto, conducen a una mejora significativa de la tolerancia al daño de la aleación [4]. Dentro de esta serie se destaca la aleación AA2024, que posee contenidos en cobre de 3,8-4,9% y magnesio de 1,2-1,8%, y que comúnmente es empleada para la fabricación de componentes aeronáuticos. Sin embargo, con el fin de mejorar la resistencia a la fractura y la ductilidad, en la actualidad se han diseñado nuevas aleaciones tales como las aleaciones AA2124 y AA2048 en las cuales se reduce el contenido en impurezas de hierro y silicio por debajo de 0,2% y 0,3% respectivamente en comparación con los niveles presentes de estos elementos en la aleación, ya que son elementos que favorecen la formación de fases intermetálicas cuya morfología acicular induce fragilidad dentro del material [3-5].

Por otro lado, paralelamente, se han venido desarrollando materiales compuestos de matriz metálica (MMC) empleando refuerzos cerámicos como óxidos (SiO_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3), carburos (SiC , TiC) y nitruros (BN , TiN) [6], ya que

presentan importantes ventajas en comparación a sus respectivas aleaciones no reforzadas a saber, el incremento del límite elástico y del módulo de Young específicos, así como de su resistencia al desgaste [7,8]. Particularmente, los materiales compuestos de matriz de aleación de aluminio reforzados con partículas cerámicas han traído la atención de los investigadores debido a su relativo bajo costo y sus propiedades isotrópicas.

Sin embargo, tanto las aleaciones de aluminio como sus materiales compuestos son materiales activos que sufren de procesos de corrosión a través de distintos mecanismos cuando son expuestos a un medio agresivo. En el caso particular de las aleaciones de aluminio, su resistencia a la corrosión se ve afectada por la presencia de fases intermetálicas que aparecen durante los diferentes tratamientos térmicos y que, al ser normalmente de distinta naturaleza catódica, pueden generar pares galvánicos con la matriz favoreciendo procesos de corrosión galvánica y localizada de la aleación [9,10]; un claro ejemplo de ello es el caso de las aleaciones Al-Cu, donde es común encontrar fases intermetálicas del tipo Al_2CuMg , Al_2Cu , Al_7CuFe_2 , Al_6MnFe_2 , $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$ y $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$ que, en conjunto, actúan como zonas anódicas o catódicas en donde se origina el proceso de corrosión [11].

Por otra parte, con relación a los materiales compuestos, es bien sabido que la introducción de partículas de refuerzo en aleaciones de aluminio impide la formación de películas de óxido estables y protectoras, reduciendo de forma considerable la resistencia a la corrosión y oxidación del material [8,12,13]. Así mismo, su presencia induce la precipitación de fases intermetálicas en la intercara matriz/refuerzo, convirtiendo dichas regiones en zonas con mayor susceptibilidad a la corrosión galvánica [8,14]. Finalmente, hay que tener en cuenta la propia naturaleza electroquímica del refuerzo empleado, ya que puede actuar como cátodo que sirve como soporte para la reducción de oxígeno favoreciendo el proceso de corrosión. Tal es el caso de refuerzos de grafito y SiC en forma tanto de fibras como de partículas [14].

Es por ello que el diseño de aleaciones de aluminio y sus materiales compuestos viene acompañado normalmente del desarrollo de recubrimientos que permitan brindar protección contra la corrosión y obtener materiales con mayor versatilidad en la industria actual del transporte [15]. Dentro de las

alternativas que se plantean en la actualidad destaca el diseño de recubrimientos protectores vía sol-gel, debido a que esta técnica permite la obtención de películas cerámicas a la medida del sustrato y de composición flexible que, además de ser resistentes al desgaste y a la oxidación, también poseen una elevada estabilidad química al estar en contacto con medios acuosos agresivos. Por otra parte, la síntesis sol-gel presenta otras ventajas adicionales como son el empleo de equipamiento relativamente sencillo, el uso de reactivos de baja toxicidad, y la posibilidad de recubrir piezas de cualquier dimensión y complejidad [15,16].

El proceso sol-gel ocurre a través de reacciones químicas progresivas de hidrólisis y condensación de moléculas de precursores en un medio líquido (alcohol u otro solvente orgánico de bajo peso molecular), solución denominada “sol”, a partir de la cual se da la obtención de una red tridimensional (gel) [17,18]. Entre los precursores más utilizados en la síntesis de recubrimientos sol-gel se encuentran los alcóxidos metálicos de fórmula química general $M(OR)_n$, donde M es un metal o metaloide como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B (entre otros), O un átomo de oxígeno; R un grupo alquilo de la forma (C_nH_{2n-1}) ; y n es la valencia del átomo metálico. Normalmente los alcóxidos empleados suelen ser base sílcio ($Si(OR)_n$), gracias a su reactividad moderada comparada con otros metales, que hace más controlable el proceso de síntesis, dentro de los cuales se destaca el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS), convencionalmente empleado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) para catalizadores, membranas y fármacos [19,20]. Los recubrimientos obtenidos mediante el uso de este tipo de precursores se caracterizan por su elevado grado de adhesión al sustrato metálico, y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, presentan el riesgo de sufrir agrietamiento durante la etapa de secado, por lo que convencionalmente no es posible obtener recubrimientos de adecuada calidad con espesores superiores a un micrómetro.

Por otro lado, se encuentran los alquilalcóxidos ($R'M(OR)_{n-1}$), normalmente también base silano ($R'Si(OR)_{n-1}$ organoalcóxidosilano), donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R' , del tipo amino, epoxi, vinilo, metacrilato, fenilo, etc. [6,21]. Este tipo de precursores, suelen actuar como agentes de acoplamiento, reaccionando entre sí y con otros

precursores incrementando el grado de entrecruzamiento del gel, lo que permite reducir drásticamente la temperatura y tiempo de curado. Es por ello que son idóneos para el diseño de recubrimientos sol-gel sobre materiales que presentan tratamiento térmico, como es el caso de muchas de las aleaciones de aluminio. Así mismo, su presencia incrementa la flexibilidad de la red polimérica, algo que se traduce en espesores de recubrimiento superiores a los alcanzados con los precursores metalalcóxidos. El 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano ($C_9H_{20}O_5Si$, GPTMS), el 3-aminopropil-trietoxisilano ($C_9H_{23}NO_3Si$, APTES), son algunos de los organoalcóxidos más comúnmente empleados, donde sus grupos funcionales corresponden a los grupos epoxi y amino, respectivamente [22]. Actualmente, se está investigando la posibilidad de producir “recubrimientos híbridos”, basados en la mezcla en diferentes proporciones de ambos tipos de precursores con objeto de favorecer la producción de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [20,23-25]. Además, la porosidad inherente que presentan las películas sol-gel puede ser empleada para alojar diferentes tipos de especies y modificar su actividad superficial [26,27].

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el grado de protección contra la corrosión que ofrecen diferentes recubrimientos sol-gel híbridos sobre la aleación de aluminio AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) y el material compuesto de matriz AA2124-T4 reforzado con partículas de SiCp (25% vol.) y establecer una comparación entre ambos materiales con relación a su mecanismo de protección.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales objeto de estudio

Los materiales objeto de estudio fueron la aleación de aluminio AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) cuya composición nominal se muestra en la Tabla 1, y el material compuesto que tiene como matriz la aleación AA2124-T4, reforzada con 25% en volumen de partículas de carburo de silicio (AA2124/25%SiCp). Ambos materiales fueron conformados por extrusión y proporcionados por la compañía Aerospace Metal Composites (AMC, Reino Unido).

Tabla 1. Composición nominal (% en masa) de la aleación AA2124-T4.

Designación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Otros
AA2124-T4	0,20	0,30	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,25	0,10	0,15	0,20 (Zr+Ti)

2.2 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

Se prepararon superficialmente muestras de ambos materiales de geometría rectangular con dimensiones de 1,5 cm x 2 cm, mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 1 μ m hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, con el fin de revelar la microestructura general de ambos materiales, las muestras fueron atacadas ligeramente con solución Keller (2,5% HNO₃, 1,5% HCl y 0,5% HF (%vol.)), según la norma ASTM E-407 "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys"[28]. Para la caracterización microestructural se empleó el microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL30 equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.3 Preparación de recubrimientos sol-gel híbridos

Los recubrimientos híbridos sol-gel fueron preparados a partir de los precursores tetraetoxisilano (TEOS), glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (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 los 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 (Alfa Aesar, 98%) y GPTMS (Aldrich, 98%) 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. 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. El sol preparado de esta forma se denominó "sol base", que fue caracterizado para tiempos de envejecimiento de hasta 24 horas.

En una segunda etapa, se agregó el precursor APTES (Alfa Aesar, 97%) sobre el sol base que, por su elevada reactividad, se añadió lentamente para permitir un proceso de envejecimiento homogéneo y uniforme. Se tomó como una variable de estudio la variación de la relación molar APTES:GPTMS entre 0,15:1 y 0,25:1. Con objeto de poder evaluar de forma aislada el efecto del APTES en el proceso de gelificación, se fijó un tiempo de envejecimiento inicial del sol base de 15 min antes de la adición del mismo. Los soles resultantes fueron también analizados para diferentes tiempos de envejecimiento de hasta 60 minutos. Dichos tiempos fueron establecidos desde el momento en el que se agregó el precursor APTES.

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

Previo a la deposición del recubrimiento, las muestras de aleación y material compuesto 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 mediante la técnica de dip-coating. 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 [29]. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas conservando la misma velocidad empleada en el proceso de inmersión.

2.3.3 Tratamiento térmico de secado

Una vez recubiertas las muestras, éstas se dejaron secar durante 30 minutos al aire libre a temperatura ambiente (25°C) con el fin de permitir la evaporación masiva del solvente sin necesidad de calentamiento. Posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico de secado-curado donde permanecieron 4 horas a 60°C para evaporar el etanol casi en su totalidad y después a 120°C, durante 2 horas, donde el resto de etanol y agua fueron retirados del recubrimiento. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de minimizar la formación de grietas.

2.4 Caracterización de los soles híbridos

Los soles fueron caracterizados mediante ensayos reológicos en función de las proporciones molares APTES:GPTMS previamente establecidas. Para ello 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, 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 de hasta 24 horas. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

2.5 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

Con el fin de estudiar características superficiales tales como continuidad, espesor, uniformidad, composición y rugosidad, los diferentes recubrimientos obtenidos mediante dip-coating fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con el mismo equipo empleado en la caracterización microestructural de la aleación y el material compuesto.

2.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

La evaluación de la resistencia a la corrosión por picadura de los materiales base (AA2124-T4 y AA2124-T4/SiCp) y las muestras recubiertas bajo diferentes condiciones de síntesis, se llevó a cabo mediante ensayos electroquímicos de polarización

anódica potenciodinámica en una solución aireada 0,1M de NaCl. Para ello se empleó el potenciostato ACM Instruments. Se diseñó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de calomelanos, como electrodo auxiliar se utilizó platino y el electrodo de trabajo fue la propia muestra evaluada. Todas las muestras ensayadas presentaron un área aproximada de 1cm² de exposición al medio agresivo.

Para llevar a cabo los ensayos acelerados de polarización anódica potenciodinámica, inicialmente se sumergieron las muestras 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/cm². A partir de las curvas de polarización obtenidas se determinaron los parámetros electroquímicos característicos de un proceso de corrosión por picadura: densidad de corriente de corrosión y pasivación (i_{corr} e i_{pas}), potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}), y rango de pasivación ($E_{pic}-E_{corr}$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

La microestructura tanto de la aleación AA2124-T4 como de su material compuesto se muestran en las micrográficas electrónicas de la Figura 1, donde se observa que la aleación presenta finas partículas intermetálicas precipitadas en la matriz, con tamaño variable de hasta 2 µm, correspondientes a la fase Al(Cu,Mn,Mg) [30], (Figura 1(a)). Por otro lado, en la microestructura del material compuesto se observa que las partículas de refuerzo están distribuidas de manera relativamente uniforme en la matriz de la aleación, con tamaños aproximados entre 2 y 5µm (Figura 1(b)).

3.2 Caracterización de los soles híbridos

En la Figura 2 se muestra las curvas de viscosidad del sol base así como de los soles con APTES para tiempos finales de envejecimiento de 60 min. En general, la cinética de gelificación de los soles fue de tipo exponencial. No obstante, se puede observar

que el sol base no presenta modificación en su grado de viscosidad pasado dicho tiempo, manteniendo su viscosidad en un valor constante de 2,4 cP. Sin embargo, la adición y el aumento de la proporción de APTES en el sol acelera de forma acusada la velocidad de gelificación, de manera que la viscosidad final del sol alcanza valores de 3,0, 8,1 y 32,7 cP para los soles con proporciones APTES:GPTMS de 0,15, 0,20 y 0,25, respectivamente.

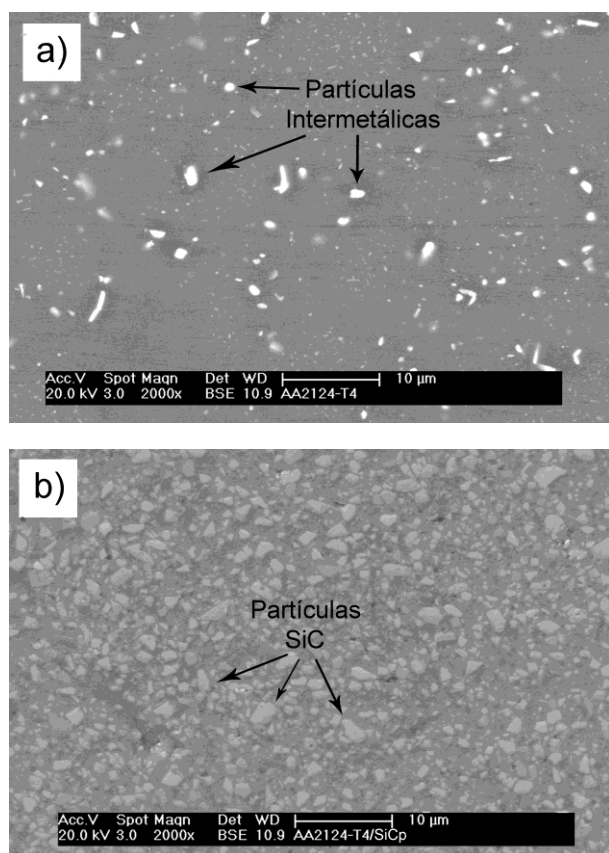


Figura 1. Micrográficas electrónicas de los materiales objeto de estudio: (a) AA2124-T4 y (b) AA2124-T4/25%SiCp.

Por otra parte, en la Figura 3 se presenta el análisis por FTIR en la región comprendida entre 1300 y 925 cm^{-1} , donde se presentan los modos de vibración representativos del enlace Si-O y que se encuentran relacionados con el proceso de gelificación del sol. El análisis FTIR se realizó para el sol base hasta tiempos de 24 horas de hidrólisis, y del sol con precursor APTES (0,25:1), para tiempos de hasta 60 minutos de envejecimiento.

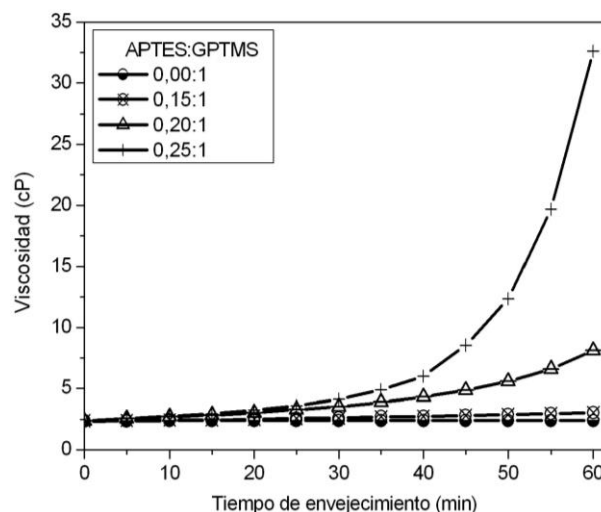


Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

Los espectros FTIR de compuestos base sílice son de gran complejidad debido al solapamiento de la mayoría de sus modos de vibración que hacen que se observe exclusivamente una banda muy ancha centrada en torno a 1100-1050 cm^{-1} . No obstante, se pueden apreciar varios hechos con relación al proceso de gelificación de los soles analizados. Con respecto al sol base, el espectro IR se ve apenas modificado con la evolución del tiempo de envejecimiento para los primeros 60 minutos, algo que está de acuerdo con lo observado en el ensayo de viscosidad. Se puede observar la presencia de la banda ubicada a 965 cm^{-1} relacionada con la vibración de los enlaces del grupo silanol (Si-OH), evidencia de que el proceso de hidrólisis de los precursores comienza para tiempos iniciales de envejecimiento y se mantiene durante todo el proceso de gelificación (Figura 3(a)).

Además, el análisis por deconvolución del espectro IR permitió identificar las bandas ubicadas a 1170 y 1110 cm^{-1} asociadas con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, de los enlaces Si-O(Et) del precursor, así como la banda centrada a 1080 cm^{-1} correspondiente a la vibración de enlaces C-C-O del grupo etoxi (OEt) del precursor y del solvente (EtOH) (Figura 3(b)). La presencia de esta última banda es un hecho indicativo de que el precursor todavía se encuentra parcialmente hidrolizado en el sol. Sin embargo, para mayores tiempos de envejecimiento la intensidad de dicha banda comienza a disminuir, debido a la progresiva hidrólisis de los precursores,

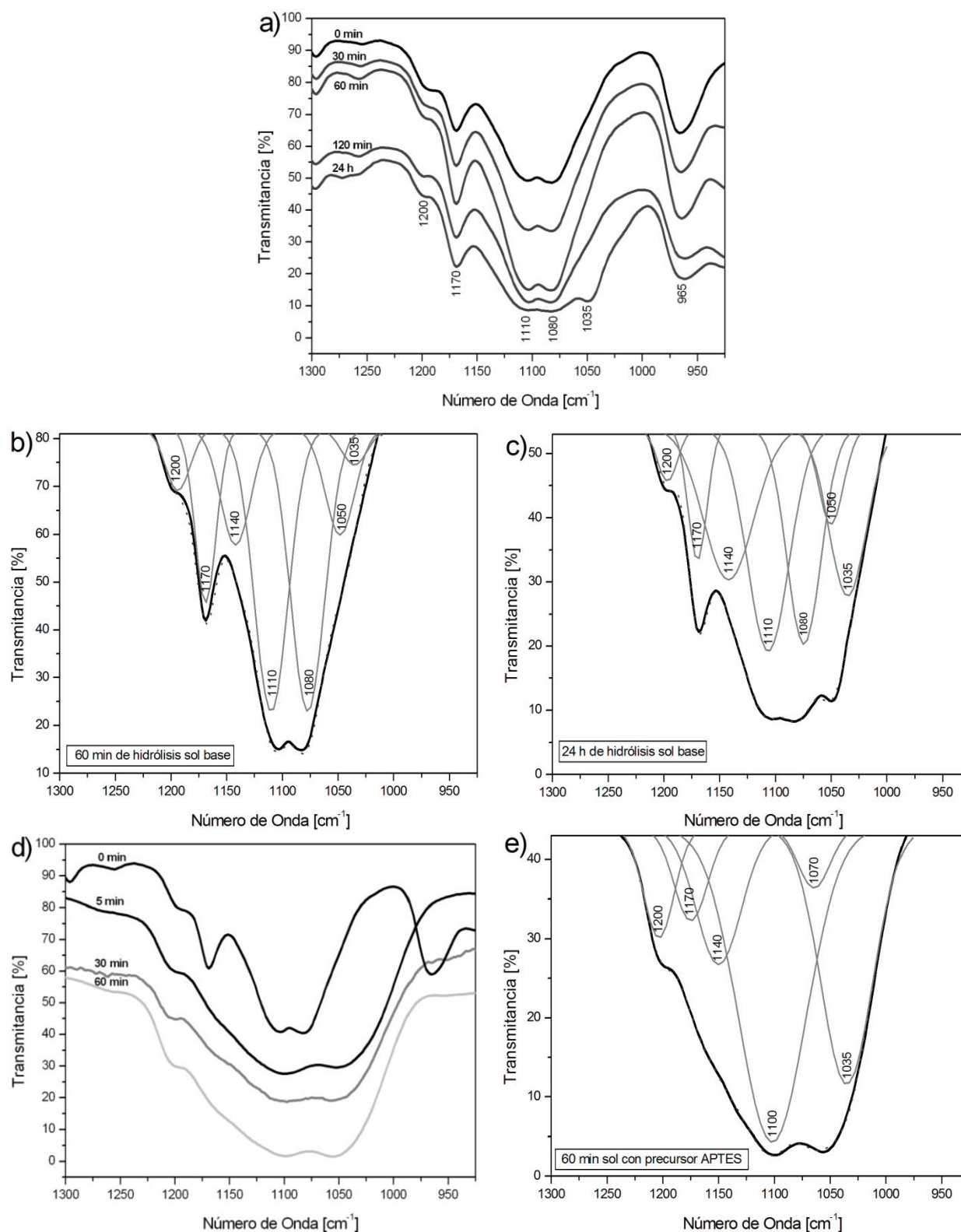


Figura 3. Análisis mediante FTIR de: (a-c) sol base antes de agregar el precursor APTES y (d-e) sol con precursor APTES (0,25:1), para diferentes tiempos de envejecimiento.

a la vez que aparecen nuevas bandas a 1200, 1140 y 1035 cm^{-1} , todas ellas asociadas a la formación de enlaces Si-O-Si durante el proceso de condensación. Estas bandas son apreciables para 120 minutos de envejecimiento y evidentes después de 24 horas (principalmente la banda a 1035 cm^{-1}), indicio de que el proceso de condensación del sol es cada vez más significativo [31-34] (Figura 3(c)).

Finalmente, con relación a los soles con APTES, el cambio del espectro IR es mucho más evidente. En primer lugar, se puede observar que la banda a 1080 cm^{-1} (ligeramente desplazada hacia menores números de onda (1070 cm^{-1})) presenta muy baja intensidad desde tiempos iniciales de envejecimiento, indicio de que el precursor se hidroliza de forma prácticamente inmediata. En segundo lugar, se resalta la desaparición de la banda a 960 cm^{-1} relacionada con la presencia de grupos silanol y el incremento de intensidad de la banda

localizada a 1035 cm^{-1} asociada al proceso de condensación (Figuras 3(d) y (e)). De lo anterior se concluye que tanto el proceso de hidrólisis como de condensación del sol en presencia de APTES se encuentran altamente favorecidos, de tal forma que los grupos silanol se liberan rápidamente durante el proceso de hidrólisis y, seguidamente, reaccionan entre sí de forma prácticamente inmediata desde los primeros estados del proceso de envejecimiento acelerando el proceso de gelificación.

3.3 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2124-T4 para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares APTES:GPTMS se presentan en la Figura 4.

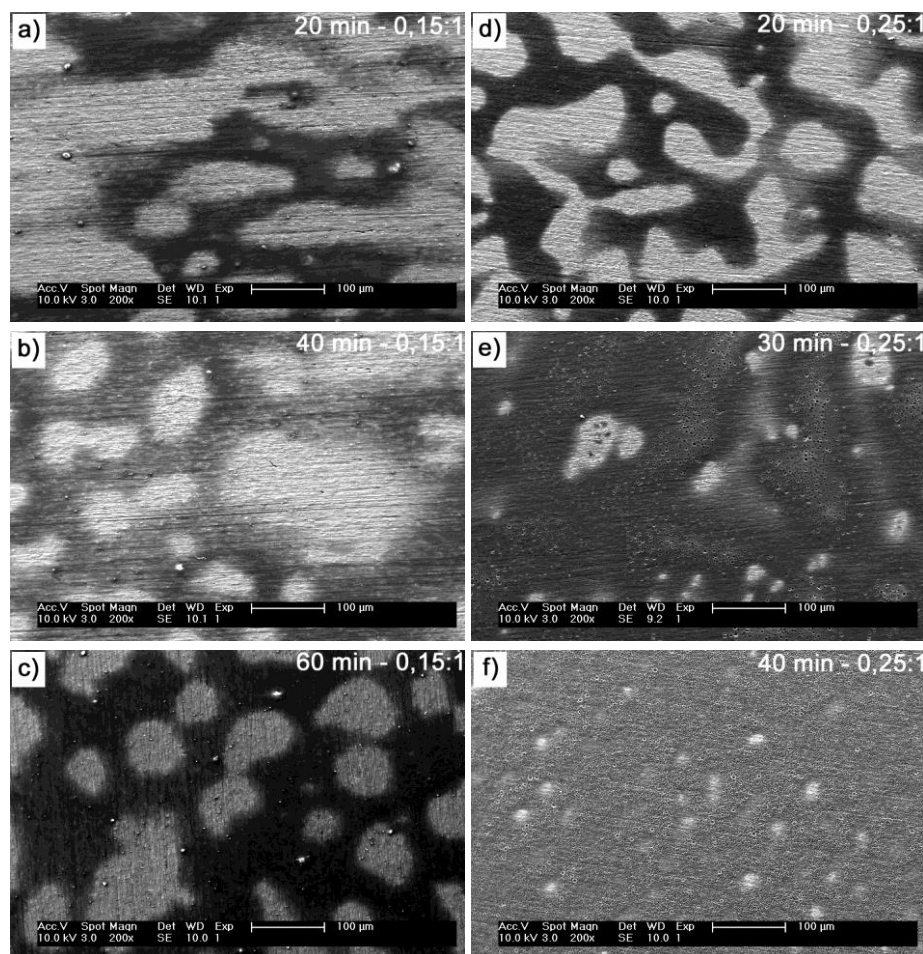


Figura 4. Micrografías de los recubrimientos sol-gel obtenidos sobre la aleación AA2124-T4 con diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones APTES:GPTMS.

Se pueden observar claras diferencias entre los recubrimientos obtenidos, asociadas tanto a la variación de la viscosidad como al grado de hidrólisis del sol, características que dependen del tiempo de envejecimiento y del contenido del precursor APTES. En líneas generales, un aumento en el tiempo de envejecimiento permite la obtención de recubrimientos con mayor uniformidad. Este hecho está asociado al mayor grado de hidrólisis del sol que mejora su mojabilidad, ya que permite la formación de grupos silanol (Si-OH) imprescindibles para que se lleve a cabo la unión covalente Si-O-Al entre el recubrimiento-sustrato metálico. Sin embargo, tiempos de envejecimiento de 60 minutos, para proporciones de APTES:GPTMS de 0,15:1, no son suficientes para conseguir una adecuada uniformidad del recubrimiento sobre la superficie del sustrato, observándose recubrimientos no homogéneos en forma de islas que otorgan apariencia discontinua a la superficie (Figs. 4(a)-(c)). Mientras que, un aumento de la relación APTES:GPTMS hasta 0,25:1 favorece el mayor grado de hidrólisis del sol, y permite la obtención de recubrimientos más uniformes (Figs. 4(d)-(f)).

Por otro lado, en la Figura 5 se presentan las micrografías electrónicas de los detalles para mayores tiempos de envejecimiento a diferentes relaciones molares, junto con la sección transversal del recubrimiento obtenido sobre la aleación, con una relación molar APTES:GPTMS de 0,25:1 y un tiempo intermedio de envejecimiento de 30 min.

Con relación al recubrimiento sintetizado bajo la relación molar APTES:GPTMS de 0,15:1 y tiempo de envejecimiento de 60 minutos es posible identificar dos regiones de diferente tonalidad (Figura 5(a)) relacionadas con la variación de espesores de la película, de tal forma que las regiones más oscuras corresponden a áreas donde el espesor obtenido de recubrimiento es mayor. Así mismo, los recubrimientos sintetizados con mayores relaciones molares APTES:GPTMS (0,25:1) y tiempo de envejecimiento de 40 min (Figura 5(b)) presentan una característica morfológica similar a la observada para la relación 0,15:1. Sin embargo, es posible apreciar que la zona de mayor espesor tiene un alto grado de porosidad. Este hecho está asociado a las elevadas velocidades de gelificación del sol que incrementa la viscosidad del mismo y favorece la retención de solvente libre en la red del gel. Dicho

solvente posteriormente es eliminado durante las etapas de extracción y secado creando una estructura porosa en el recubrimiento.

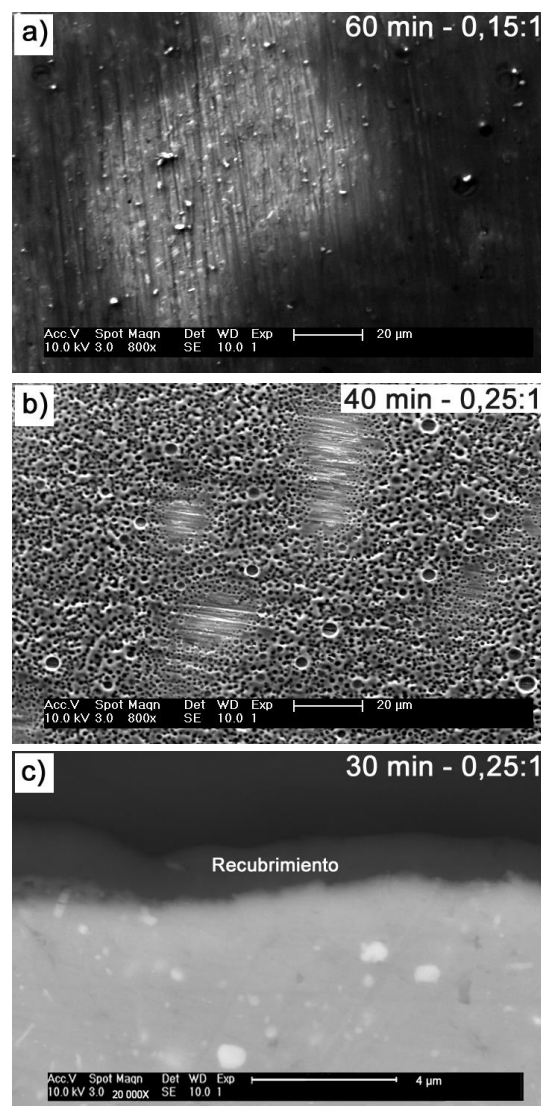


Figura 5. Detalles de las micrografías correspondientes a los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2124-T4: a) condición 60 min-0,15:1; b) condición 40 min-0,25:1; c) sección transversal condición 30 min-0,25:1.

La micrografía correspondiente a la sección transversal de los recubrimientos, tomada en la zona de menor espesor (sin porosidad), para relaciones molares APTES:GPTMS (0,25:1) y un tiempo de envejecimiento intermedio de 30 minutos se muestra la Figura 5(c). Se puede observar que el recubrimiento presenta un espesor que oscila entre 1,5 y 2 μm , sin evidencia de agrietamiento interno.

Con relación al material compuesto, en la Figura 6 se presentan las micrografías correspondientes de dicho material recubierto bajo las mismas condiciones experimentales que la aleación AA2124-T4. En general, para todos los tiempos de envejecimiento y para las diferentes relaciones molares estudiadas se obtuvieron recubrimientos aparentemente más homogéneos y continuos

comparados con los de la aleación, observándose en menor extensión las zonas claras, que son menos evidentes para altas proporciones de APTES:GPTMS (Figs. 6(a)-(b)). Igualmente, a mayores aumentos es posible observar que se mantiene el alto grado de porosidad característico de este tipo de recubrimientos (Figura 6(c)).

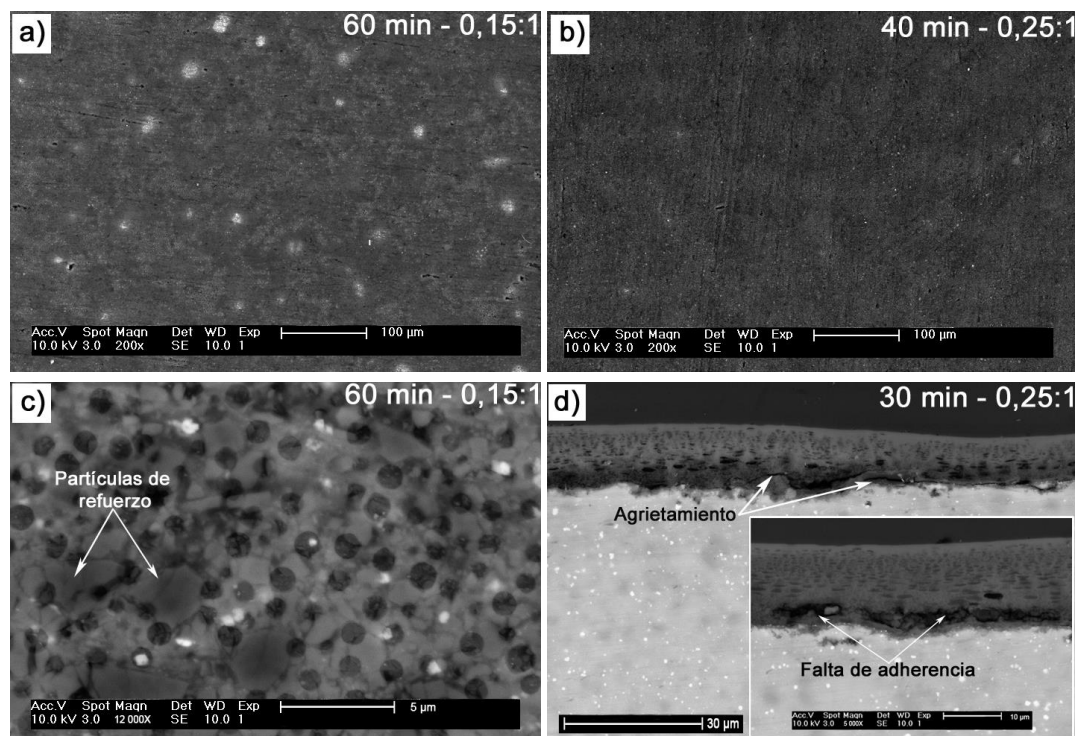


Figura 6. Micrografías de los recubrimientos sol-gel obtenidos sobre el material compuesto AA2124-T4/25%SiCp con diferentes tiempos de envejecimiento y proporciones molares APTES:GPTMS: a) condición 60 min-0,15:1; b) 40 min-0,25:1; c) detalle condición 60 min-0,15:1; d) sección transversal condición 30 min-0,25:1.

Por otro lado, el análisis de la sección transversal muestra que el espesor del recubrimiento es significativamente mayor comparado con las películas obtenidas sobre la aleación AA2124-T4, alcanzando valores hasta de 12 μm . Dicho efecto puede estar relacionado con la elevada rugosidad que confiere la presencia de partículas de carburo de silicio sobre la superficie del material, que proporciona un mayor grado de anclaje físico al recubrimiento y favorece la formación de películas de elevado espesor y porosidad, con un aspecto superficial aparentemente más homogéneo. Sin embargo, el carácter inerte de dichas partículas impide la formación de un enlace químico, que sumado a la elevada porosidad incrementan la aparición de fallas de adherencia y agrietamiento en

la interfase recubrimiento-sustrato (Figura 6(d)).

3.4 Mecanismo de formación del recubrimiento para los materiales estudiados

La Figura 7 muestra el mecanismo de formación del recubrimiento propuesto para la aleación AA2124-T4 y el material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. La diferencia de comportamiento de los materiales estudiados se basa en la formación de enlaces del tipo Al-O-Si entre el sustrato y el recubrimiento. En este sentido, en el caso de la aleación de aluminio, la formación de los enlaces Al-O-Si se genera gracias a la presencia de grupos hidroxilos (OH), procedentes de la película de hidróxido de aluminio que se forma de manera natural sobre la superficie del sustrato y los grupos OH procedentes de la

hidrólisis del sol, generándose la unión sustrato-recubrimiento de forma homogénea y continua (Figura 7(a)).

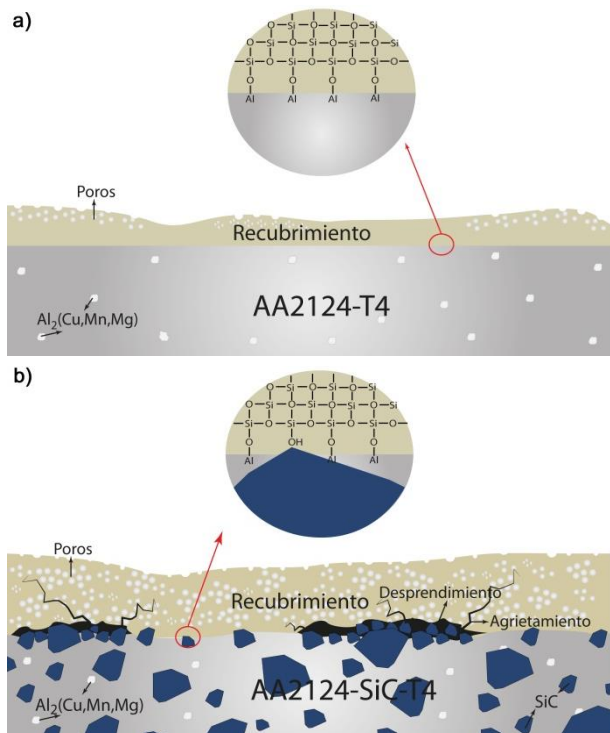


Figura 7. Mecanismo propuesto para la formación de los recubrimientos híbridos sol-gel sobre: a) AA2124-T4; b) AA2124-T4/25%SiCp.

Así mismo, los recubrimientos presentan diferentes características morfológicas: zonas de menor espesor con ausencia de porosidad y zonas de mayor espesor en las que la porosidad se hace evidente. Dicha porosidad se encuentra afectada por la presencia de APTES, de tal forma que a medida que se incrementa la relación molar APTES:GPTMS en el sol, se acelera de forma acusada el proceso de hidrólisis y condensación, dando lugar a estructuras más porosas y de mayor espesor. Con relación al material compuesto, las partículas de SiCp tienen una gran influencia al actuar como obstáculo en la formación de los enlaces químicos Al-O-Si, ya que, al ser inertes, sobre dichas partículas no se genera la película de hidróxido de aluminio, lo que se traduce en una disminución tanto de la mojabilidad de la superficie como del grado de adhesión del recubrimiento (Figura 7(b)). Además, las partículas de SiC generan un mayor grado de rugosidad del sustrato lo que favorece el anclaje mecánico recubrimiento-sustrato obteniéndose una película de

elevado espesor y porosidad. Todo ello finalmente, favorece la formación y propagación de grietas generando recubrimientos con propiedades protectoras muy deficientes.

3.5 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

En la Figura 8 se muestran las curvas de polarización anódica de los materiales objeto de estudio después de 30 minutos de inmersión en solución aireada de 0,1M de NaCl. Como se puede observar, la aleación AA2124-T4 presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión que el material compuesto, con una ligera disminución del valor de la densidad de corriente de corrosión y con la aparición de una zona de pasivación de aproximadamente 70 mV, probablemente debido a la formación de una película de óxido superficial de carácter protector (alúmina). Por su parte, el material compuesto no presenta potencial de picadura y experimenta corrosión de forma espontánea al ser sumergido en el medio agresivo. Este hecho se asocia normalmente a la presencia de partículas de refuerzo de SiCp, que no permite la formación continua de una película superficial protectora e impide la protección del material. En este sentido, las zonas adyacentes a la interfase matriz/SiC se convierten en sitios preferenciales para la iniciación del proceso de corrosión localizada por picadura [6,35-38].

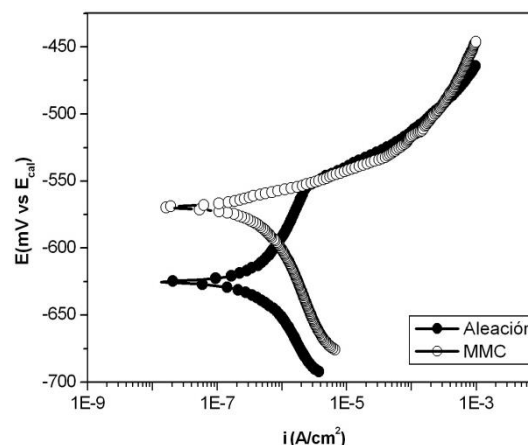


Figura 8. Curvas de polarización anódica de los materiales objeto de estudio.

De igual forma, en la Figura 9 se encuentran representadas las curvas de polarización anódica para ambos materiales estudiados, antes y después de ser recubiertos con diferentes proporciones de

APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento. En general, es posible observar una disminución de la densidad de corriente de corrosión para todas las películas sintetizadas independientemente de la variable aplicada (tiempo de envejecimiento o relación molar APTES:GTPMS) y del sustrato utilizado, lo que se traduce en una mejora de la resistencia a la corrosión de los materiales

recubiertos en comparación con los materiales base. Cabe resaltar el mejor comportamiento de los recubrimientos sintetizados sobre la aleación (Figs. 9(a)-(c)), en comparación con el material compuesto, ya que se observa una disminución de la densidad de corriente de corrosión de hasta tres órdenes de magnitud y un incremento máximo en el intervalo de pasivación de 120 mV.

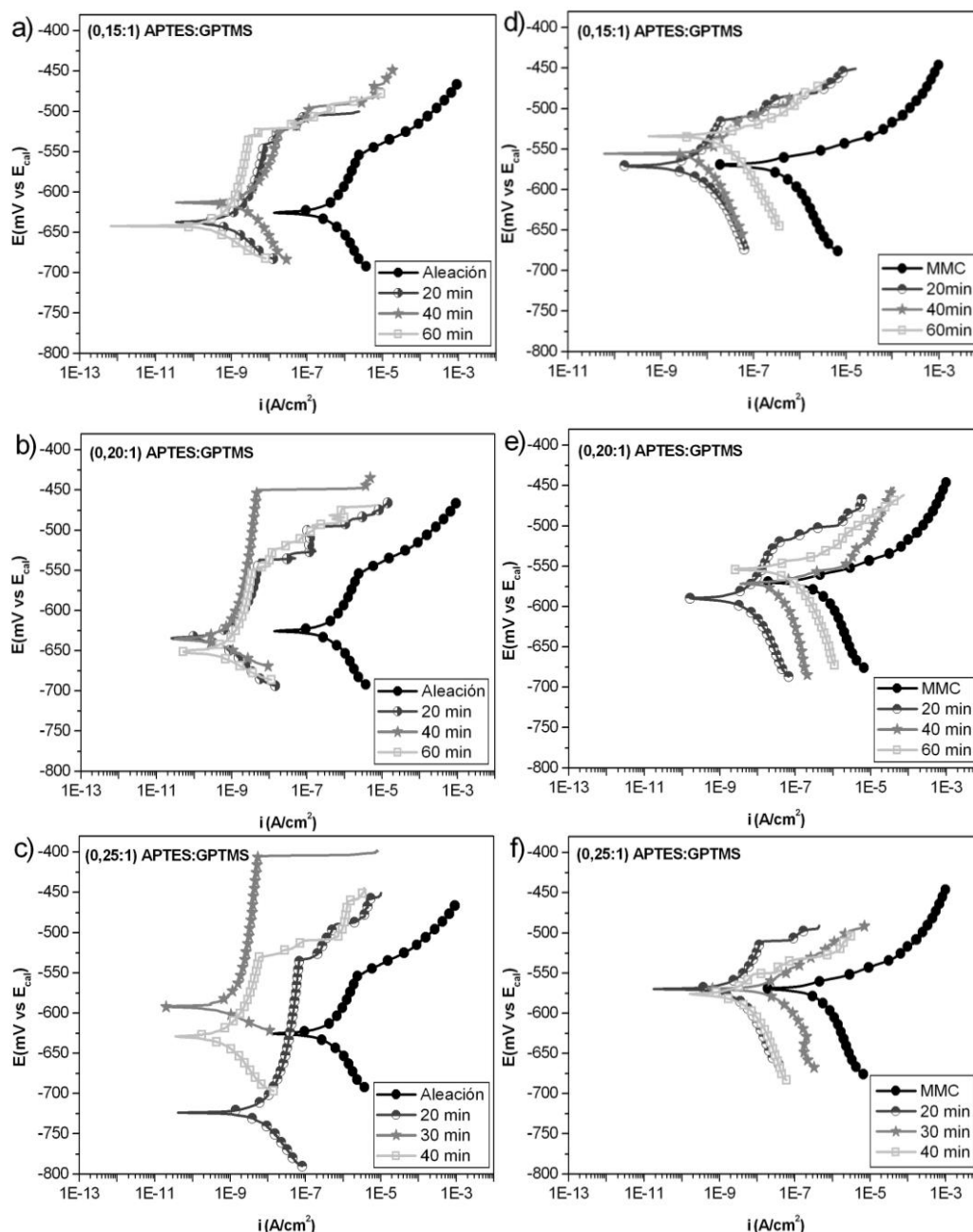


Figura 9. Curvas de polarización anódica de los materiales base y recubiertos con diferentes proporciones APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento: (a-c) AA2124-T4 y (d-f) AA2124-T4/25%SiCp.

Mientras, para el material compuesto (Figs. 9(d)-(f)) la densidad de corriente de corrosión disminuye en sólo 2 órdenes de magnitud, en el mejor de los casos. También es posible observar que para la mayoría de las condiciones estudiadas del material compuesto, los recubrimientos no muestran un rango de pasivación y aquéllas que lo presentan sólo alcanzan un valor máximo alrededor de 60 mV, lo

que podría estar relacionado con la porosidad, el agrietamiento y a la falta de adherencia del recubrimiento evidenciados en la caracterización microestructural (Figura 6(d)) y que permitiría el contacto entre el electrolito y el sustrato metálico. Los parámetros electroquímicos más importantes de dichas curvas hallados según la norma ASTM G3-89 [39] se reúnen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la Figura 8.

Relación Molar APTES:GPTMS	Tiempo Envejecimiento (min)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
	BaseAA2124-T4	-625	1,8 E-07	-555	70	1,1E-06
0,15:1	20	-636	7,1E-10	-540	96	3,6E-09
	40	-613	2,2E-09	-524	89	8,4E-09
	60	-641	3,0E-10	-526	115	1,5E-09
0,20:1	20	-634	3,2E-10	-538	96	2,4E-09
	40	-635	2,8E-10	-451	184	2,5E-09
	60	-650	2,9E-10	-549	101	2,3E-09
0,25:1	20	-724	2,0E-09	-534	190	3,7E-08
	30	-590	2,6E-10	-407	183	3,0E-09
	40	-628	2,9E-10	-530	98	2,9E-09
	Base AA2124-T4/ 25%SiCp	-568	2,4E-07	-	-	-
0,15:1	20	-568	1,6E-09	-515	53	1,1E-08
	40	-554	6,0E-09	-510	44	2,3E-08
	60	-532	1,0E-08	-	-	-
0,20:1	20	-589	2,0E-09	-529	60	1,3E-08
	40	-573	1,6E-08	-	-	-
	60	-551	4,4E-08	-	-	-
0,25:1	20	-569	1,1E-09	-512	57	5,9E-09
	30	-568	1,1E-08	-	-	-
	40	-576	1,9E-09	-	-	-

4. CONCLUSIONES

En general, los recubrimientos sol-gel sintetizados sobre los materiales estudiados aumentaron considerablemente su resistencia a la corrosión, siendo este aumento más significativo para el caso de la aleación AA2124-T4.

La presencia de APTES en el sol acelera el proceso de hidrólisis y condensación, disminuyendo de forma significativa el tiempo de gelificación y obteniéndose recubrimientos más porosos y de mayor espesor.

La mayor homogeneidad microestructural de la aleación AA2124-T4 permite la formación de

recubrimientos continuos y uniformes, aparentemente libres de defectos. Como resultado, la resistencia a la corrosión se ve incrementada ostensiblemente, reduciendo hasta tres órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión e incrementando el rango de pasividad.

La presencia de partículas de refuerzo en el material compuesto genera elevada rugosidad del sustrato, lo que favorece el anclaje físico obteniéndose recubrimientos aparentemente homogéneos, de elevado espesor y porosidad. Sin embargo, la naturaleza inerte de estas partículas y la presencia de porosidad favorecen el agrietamiento interno y reduce la adhesión recubrimiento-sustrato lo que limita de forma notoria las características protectoras del recubrimiento.

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 (Fabricación y Caracterización de Nanoestructuras: Primera Parte, Código 5716) 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]. Patel H.A. *et al.* J. Alloys Compd. 2010; 496: 140-148.
- [2]. Morral F, Jimeno E. Metalurgia General. Tomo 1. Barcelona: Reverté, S.A, 2044, p.1213-1217.
- [3]. LI H.Y. *et al.* Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008; 18: 778-783.
- [4]. Polmear L. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 Ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann. 2005.
- [5]. Badini C. *et al.* J. Mater. Process. Technol. 2001; 116: 289-297.
- [6]. Viejo F. Viejo F. Comportamiento de materiales compuestos A3XX.X/SiCp frente a la corrosión y oxidación. Influencia de la proporción de refuerzo y de la composición de la matriz, Tesis Ph.D. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [7]. Zhigang L. *et al.* Mater. Sci. Eng., A. 2002; 332: 330-342.
- [8]. Shettigar A. K. *et al.* Defence. Sci. J. 2013; 63: 429-434
- [9]. Caballero J.A. *et al.* Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 2005; 44: 393-398.
- [10]. Ureña A. *et al.* Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 2004; 43: 233-236.
- [11]. Boag A. *et al.* Corros. Sci. 2011; 53: 17-26.
- [12]. Rodríguez J. Martínez L. Procesos industriales para materiales metálicos. 2^{da} Ed. España: Ediciones Vision Net.
- [13]. Forn A. *et al.* Anal. Mec. Fractura. 2004; 21: 356-361.
- [14]. Bobić B. *et al.* Tribology in industry. 2010; 32: 3-11.
- [15]. Barry C. Grant M. Ceramic materials: science and engineering. New York: Springer. 2007; 400-409.
- [16]. Shunxing Z. Jinhuan L. J. Sol-gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.
- [17]. Wang D. Bierwagen G.P. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 327-338.
- [18]. Reyes J. Aplicación de la Técnica Sol-Gel, tesis de Maestría. México: Universidad de Colima.
- [19]. Bonekamp B.C. *et al.* Sol-Gel Methods for materials processing. 2008; 47-65.
- [20]. Zheng, S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54, 2: 174-187.
- [21]. Han Y. *et al.* J. Non-Cryst. Solids. 2007; 353: 313-320.
- [22]. Hofacher S. *et al.* Prog. Org. Coat. 2002; 45: 159-164.
- [23]. Caselis J. *et al.* Superficies y Vacío. 2010; 23(S): 114-118.
- [24]. Hu J. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 519: 1361-1366.
- [25]. Du Y.J. *et al.* Prog. Org. Coat. 2001; 41: 226-232.
- [26]. Krýsa J. *et al.* Catal. Today. 2014; 230: 2-7.
- [27]. Rosero-Navarro N.C. *et al.* Corros. Sci. 2008; 50: 1283-1291.
- [28]. 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.
- [29]. Zheludkevich M. *et al.* Electrochim. Acta. 2005; 51: 208-217.
- [30]. Hernández C.A *et al.* Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, 34(2): 251-261.
- [31]. Scott A.F. *et al.* J. Colloid Interface Sci. 2010; 343: 474-483.
- [32]. Chattopadhyay D.K. *et al.* Prog. Org. Coat. 2009; 64: 128-137.
- [33]. Peña R.*et al.* J. Mater. Sci. 2007; 42: 595-603.
- [34]. Jiang H.*et al.* Vib. Spectrosc. 2008; 46: 1-7.

- [35]. Kiourtsidis G.E *et al.* Corros. Sci. 2007; 49: 2711–2725.
- [36]. Pardo A. *et al.* Corros. Eng., Sci. Technol. 2004; 39:82-88.
- [37]. Pardo A. *et al.* Corros. Sci. 2005; 47:1750-1764.
- [38]. Pardo A. *et al.* J. Electrochem. Soc. 2005; 152:B198-B204.
- [39]. 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.