

**EFFECTO 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**

**SANDRA LILIANA HIGUERA NÍTOLA
JAIME ANDRÉS SAAVEDRA BLANCO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**EFFECTO 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.**

**SANDRA LILIANA HIGUERA NÍTOLA
JAIME ANDRÉS SAAVEDRA BLANCO**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Co-Directores
Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA
Ing. CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

DEDICATORIA

A DIOS, por permitirme culminar esta importante etapa de mi vida.

*A mis padres por su compañía y apoyo incondicional fundamentales para alcanzar
este logro.*

A mi familia, en especial a mis hermanos por su empatía y comprensión.

Jaime Andrés Saavedra Blanco

DEDICATORIA

A DIOS fuente de paz y sabiduría, quien guía mi camino a diario.

*A mis padres ZORAIDA y EDILSON por su gran esfuerzo, apoyo y de ante mano,
por sus sabios consejos.*

A mi tío, mis hermanos y amigos por su motivación y apoyo a diario.

Sandra Liliana Higuera Nítola

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE y la Dra. ANA EMILSE COY, por confiar desde un principio en nosotros, por su apoyo profesional y por los conocimientos adquiridos durante el desarrollo del proyecto.

Al ingeniero CARLOS HERNÁNDEZ BARRIOS por su asesoramiento, apoyo y respaldo incondicionales.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos Materiales (GIMAT).

Al Ingeniero GUILLERMO ACERO por su colaboración en las pruebas realizadas.

A la Universidad Industrial de Santander por darnos una educación de gran calidad.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
1.1 MATERIAL BASE	20
1.2 SÍNTESIS DE SOLES DOPADOS CON NITRATO DE CERIO	20
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	21
1.4 PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	21
1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	21
1.6 EVALUACIÓN RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	22
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES.....	24
2.1.1 Reología y pH.....	24
2.1.2 Espectroscopia Infrarroja	26
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	30
2.2.1 Espectroscopia De Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	30
2.2.2 Ángulo De Contacto.....	32
2.2.3 Microscopia Electrónica De Barrido	33
2.3 EVALUACIÓN RESISTENCIA A LA CORROSIÓN (POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA)	36
3. CONCLUSIONES	39
4. RECOMENDACIONES	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
BIBLIOGRAFÍA	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.....	19
Figura 2. Curva representativa obtenida del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.	23
Figura 3. Evolución de a) viscosidad y b) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ estudiadas.	24
Figura 4. Reacción de a) hidrólisis y b) condensación de los precursores base silano.	25
Figura 5. Mecanismo de hidrólisis de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa.....	26
Figura 6. a) y b) espectros IR de los precursores TEOS, GPTMS y su análisis por deconvolución c) y d) respectivamente en la región $1125\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$	27
Figura 7. Evolución del espectro IR para los soles dopados con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$: a) 0%, b) 0,5%, c) 2,5%, d) 5%.	28
Figura 8. Mecanismo propuesto para la activación y polimerización del anillo epoxídico.	29
Figura 9. Deconvolución para el sol base y dopado con 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.	29
Figura 10. Espectros IR para el recubrimiento a) sin $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y b) dopado con 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, para diferentes tiempos de envejecimiento.....	31
Figura 11. Deconvolución para el recubrimiento base y dopado con 5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.	32
Figura 12. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel dopados con 0,5 y 5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para tiempos de envejecimiento de: a) y b) 2 horas, c) y d) 6 días, e) y f) 15 días.	34
Figura 13. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos: 0,5 y 5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para tiempos de envejecimiento de: a) y b) 2 horas, c) y d) 6 días, e) y f) 15 días.	35
Figura 14. Curvas de polarización anódica potenciodinámica en función del tiempo de envejecimiento para el material base y recubierto con: a) 0%, b) 0,5%, c) 2,5% y d) 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la aleación AZ31 (% peso).	20
Tabla 2. Ángulo de contacto para los recubrimientos con diferentes tiempos de envejecimiento dopados con 0; 0,5; 2,5 y 5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	32
Tabla 3. Parámetros electroquímicos en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	37

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE LA ADICIÓN DE NITRATO DE CERIO EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y ANTICORROSIVAS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE SÍLICE DESARROLLADOS PARA LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31.*

AUTORES: HIGUERA NÍTOLA, Sandra Liliana; SAAVEDRA BLANCO, Jaime Andrés.**

PALABRAS CLAVES: Aleaciones de magnesio AZ31, recubrimientos híbridos sol-gel, inhibidores de corrosión, dip coating, nitrato de cerio.

Las aleaciones de magnesio son los materiales estructurales más ligeros que existen actualmente, no obstante tienen una elevada susceptibilidad a la corrosión. Por esta razón, se emplean métodos de protección como los recubrimientos híbridos sol-gel. La porosidad que presentan las películas híbridas permite la inclusión de inhibidores de corrosión como las sales de cerio, que brindan un efecto de autocurado mejorando su resistencia a la corrosión. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la adición de nitrato de cerio en las propiedades físicoquímicas y anticorrosivas de recubrimientos híbridos sol-gel base tetraetoxisilano (TEOS) – γ -glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), dopados con diferentes proporciones de nitrato de cerio sobre una de las aleaciones más influyentes en la industria automotriz, la AZ31. La síntesis de los recubrimientos se realizó por medio de la técnica dip-coating, que consta de un proceso de inmersión-extracción a una velocidad y tiempo controlados. Se estudiaron los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, ángulo de contacto y polarización anódica potenciodinámica. Los resultados demostraron que la concentración de nitrato de cerio influye de forma directa en la gelificación del sol, a su vez, la presencia del agente inhibidor aumenta la resistencia a la corrosión. Sin embargo, promueve la formación de productos de corrosión en la superficie de la aleación y afecta la morfología de los recubrimientos.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Dr. Fernando Viejo Abrante. Codirectores Dra. Ana E. Coy Echeverría e Ing. Carlos A. Hernández Barrios.

ABSTRACT

TITLE: EFFECTS OF ADDING CERIUM NITRATE TO PHYSICO-CHEMICAL AND ANTI-CORROSIVE PROPERTIES OF HYBRID SOL-GEL COATINGS BASE SILICA DEVELOPED FOR MAGNESIUM ALLOY AZ31.*

AUTHORS: HIGUERA NÍTOLA, Sandra Liliana; SAAVEDRA BLANCO, Jaime Andrés.**

KEYWORDS: Magnesium alloy AZ31, hybrid sol-gel coatings, corrosion inhibitors, dip-coating, cerium nitrate.

Magnesium alloys are the lightest materials that currently exist for structural purposes; however they have a high susceptibility to corrosion. Hence, methods for protection such as sol-gel hybrid coatings are employed. The porosity on hybrid films allows the inclusion of corrosion inhibitors, such as cerium, which provides self-healing effects and intensify resistance to corrosion. The aim of this work is to study the effects of adding cerium nitrate to physicochemical and anti-corrosive properties of hybrid sol-gel coatings base tetraethoxysilane (TEOS) – γ -glycidyltrimethoxysilane (GPTMS) developed for protection of magnesium alloy AZ31, one of the most influential alloys in automotive industry. The sol-gel synthesis was performed using dip-coating technique, which is a process of immersion and extraction at monitored speed and time. The coatings were studied through Scanning Electron Microscope, infrared spectroscopy, contact angle and potentiodynamic anodic polarization. This study demonstrated that gelification in sol-gel process was affected by cerium nitrate concentration also the resistance to corrosion was increased with inhibitor agents. Nevertheless, cerium nitrate make it easy to produce elements for corrosion on the alloy's surface and affects the coatings' structure.

* Work degree.

** Faculty of physico-chemical engineering; program: Chemical Engineering; director: Dr. Fernando Viejo Abrante. Codirectores Dra. Ana E. Coy Echeverría e Ing. Carlos A. Hernández Barrios.

INTRODUCCIÓN

La industria automotriz ha empezado a innovar en la aplicación de nuevos materiales con el fin de suplir la necesidad actual de fabricación de automóviles más ligeros y, por ende, con menor consumo de combustible y emisiones de CO₂ [1]. Tal es el caso del magnesio que, al contar con una densidad de 1,74g/cm³ equivalente a tan sólo un 63% la del aluminio (2,7g/cm³) y un 22% la del hierro (7,87g/cm³) [2], se establece como el metal ingenieril más liviano en dicha industria.

Sin embargo, su resistencia mecánica es relativamente baja, impidiendo usarlo de forma pura para funciones estructurales, lo que obliga a alearlo con diferentes elementos y someterlo a tratamientos térmicos para mejorar sus propiedades mecánicas [3]. De esta forma, se obtienen aleaciones de magnesio que se caracterizan por su excelente relación resistencia-peso, cuyo empleo en la manufactura de autopartes permite reducciones de peso del 22 al 70 % con respecto a los materiales tradicionalmente utilizados [4].

Entre estas aleaciones de magnesio se destacan las de la serie AZXX¹, debido a que poseen excelentes prestaciones mecánicas como consecuencia del endurecimiento por solución sólida, causado por sus elementos aleantes principales (aluminio y zinc) [5]. En este sentido, resultan de gran interés dentro de esta serie aleaciones como la AZ31 (3%Al - 1%Zn, %peso) que, por su resistencia mecánica media y buena conformabilidad, es adecuada para procesos de extrusión y laminado, permitiendo sustituir materiales como plásticos y algunos metales en la fabricación de componentes mecánicos que requieren de un elevado rendimiento, como anclajes, uniones y ejes de transmisión [6].

¹ AZXX: Contenidos en Aluminio y Zinc, X representa el porcentaje en peso de cada uno respectivamente.

Sin embargo, la mayor limitante de las aleaciones de magnesio es su elevada susceptibilidad a la corrosión debido al bajo potencial electroquímico de reducción del magnesio (-2,37V versus NHE), que provoca que actúe como ánodo en presencia de la mayoría de aleantes o impurezas, sufriendo severos problemas de corrosión galvánica [7, 8]. Asimismo, a pesar de que el magnesio puede formar películas de óxido que lo protegen en diferentes condiciones de operación, en ambientes salinos, especialmente con presencia del anión cloruro, dichas películas no son estables, por lo que finalmente tiene lugar el fenómeno de corrosión [9].

Para resolver estos problemas de corrosión se han centrado esfuerzos en la producción de aleaciones de alta pureza, libres de agentes catódicos como níquel, hierro y cromo, logrando una mayor resistencia en ambientes clorurados [10]. Otra forma de mejorar el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones es mediante el empleo de aleantes como el manganeso (0,3% peso), que permite la eliminación de impurezas mediante precipitación [11]. Sin embargo, a pesar de la mejora sustancial que ello supone, normalmente se requiere del diseño adecuado de un sistema de protección superficial por métodos como el anodizado [12], la conversión química [13], el electroless [14], entre otros.

No obstante, en los últimos años existe un creciente interés por el diseño de recubrimientos a partir del método sol-gel, que se caracteriza por la formación de películas cerámicas de elevada resistencia a la corrosión y oxidación, el uso de materiales con baja toxicidad y costo [15], la simplicidad del equipamiento, la baja preparación superficial del sustrato a recubrir y la posibilidad de procesar grandes áreas y piezas complejas [16, 17].

Para la síntesis de recubrimientos sol-gel los precursores más comunes son los alcóxidos metálicos, $M(OR)_z$, compuestos por un metal (Ti, Al, Zr) o un metaloide (Si, Sb, etc.) representado por M, y por una cadena de grupo alquilo (metilo, etilo, etc.) simbolizada por R [15]. Entre dichos precursores se destaca el tetraetoxisilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) debido a su disponibilidad y relativo bajo costo [18]. Este alcóxido es un precursor de películas inorgánicas debido a la naturaleza química de

los recubrimientos generados que se caracterizan por presentar una gran adhesión debido al enlace químico covalente que se forma entre el recubrimiento y el sustrato metálico. Sin embargo, las películas formadas se encuentran limitadas por su rigidez que provoca el agrietamiento durante el proceso de curado, haciendo imposible la obtención de recubrimientos con espesores superiores a $1\mu\text{m}$ [19]. Además, la temperatura requerida para dicho proceso ($400\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) [20] no permite la aplicación de este tipo de recubrimientos en aleaciones con bajo punto de fusión, como las aleaciones de magnesio.

Por otro lado, existen los organo-alcóxidos $\text{R}'\text{M}(\text{OR})_{z-1}$, denominados precursores de películas orgánicas, donde el grupo funcional simbolizado por R' puede ser amino, isocianato, epoxi, entre otros [18, 21]. En este sentido, el empleo de precursores como el γ -glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), permiten obtener recubrimientos de SiO_2 con presencia de grupos funcionales orgánicos que aumentan la flexibilidad de la red, disminuyendo la temperatura de curado ($< 150^{\circ}\text{C}$) y la susceptibilidad al agrietamiento respecto a los precursores inorgánicos [22]. No obstante, la presencia de dicho grupo funcional R' no favorece la formación del enlace químico covalente disminuyendo el grado de adhesión sobre la superficie metálica [23].

Los inconvenientes de cada uno de los precursores ha impulsado el diseño de recubrimientos híbridos (organo-inorgánico) con el fin de crear superficies protectoras con características superiores a las producidas de forma individual [23]. Estos nuevos recubrimientos híbridos mejorados combinan distintas ventajas entre las que se destacan la baja temperatura de procesamiento, una excelente adhesión y flexibilidad, formación de películas de mayor espesor y la capacidad de modificar la concentración del componente orgánico e inorgánico en función de las propiedades superficiales deseadas [24, 25].

Pese a lo anterior, el recubrimiento híbrido sol-gel obtenido no ofrece una protección completa al sustrato metálico como consecuencia de la porosidad inherente a este tipo de películas. Sin embargo, dicha porosidad puede ser empleada para la

inclusión de diferentes agentes que mejoran las características protectoras del recubrimiento. Esto puede lograrse a través del empleo de inhibidores de corrosión, como las sales de elementos lantánidos, en especial de cerio [22, 26-29] que, según investigaciones previas ofrece una protección galvánica y aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación [27], [29-35]. Esto es debido a que el cerio es sensible a las variaciones de pH del medio causadas por las reacciones electroquímicas, depositándose en forma de hidróxidos u óxidos insolubles en las zonas catódicas generadas por la presencia de aleantes o impurezas, bloqueando su actividad galvánica [6, 23, 36]. Lo anterior permite una protección adicional al sustrato cuando el recubrimiento sufre daños generados por golpes o desgaste que producen grietas, brindando entonces un efecto de auto-curado.

Los recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión han sido principalmente estudiados sobre aleaciones de aluminio [28, 37], por lo que aún se desconoce en gran medida las implicaciones de depositar este tipo de recubrimientos sobre sustratos tan activos como las aleaciones de magnesio. Entre los pocos trabajos reportados se encuentra el de Xiankang y colaboradores quienes, en el año 2010, analizaron el efecto de recubrimientos base GPTMS y viniltrietoxisilano (VETO) dopados con diferentes concentraciones de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) sobre la aleación de magnesio AZ91D. Los resultados de esta investigación mostraron que en medios marinos simulados el recubrimiento que suministró la máxima protección contra la corrosión fue el dopado con una concentración 0,01M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, disminuyendo hasta en tres órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión. No obstante, ningún recubrimiento garantizó la protección del material base por encima de los 5 días [38].

De igual manera, pocos estudios han reportado la influencia del ión Ce en la síntesis del sol, que al parecer se encuentra involucrado con el incremento en el entrecruzamiento de los precursores base silano [39]. Por otro lado, un factor más a tener en cuenta es que el cerio en forma catiónica es estable bajo ciertas

condiciones de pH y temperatura por lo que dependiendo de las condiciones de síntesis del sol puede existir un cambio en el estado de oxidación del cerio e incluso su precipitación en forma de hidróxidos u óxidos impidiendo, de este modo, su acción inhibidora [40].

Lo anterior, revela que la investigación en recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión como el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ es un tema novedoso, en especial si se desea implementar sobre aleaciones de magnesio de gran potencial en la industria automotriz como la aleación AZ31, tema en el que hasta el momento no se reportan prácticamente trabajos y hace falta un estudio profundo dirigido a la obtención de recubrimientos que, no sólo protejan contra la corrosión a la aleación, sino que además prolonguen dicha protección y, de esta forma, permitan ampliar su rango de aplicación.

Con base en las anteriores premisas, el presente proyecto tiene como objetivo la síntesis y caracterización de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS dopados con diferentes proporciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, atendiendo a sus propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas. Dichos recubrimientos serán preparados sobre la aleación de magnesio AZ31, empleada principalmente en la fabricación de autopartes. Especial atención se enfocará en el efecto del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sobre las características fisicoquímicas de los recubrimientos y el proceso de síntesis del sol, así como la estabilidad del ion Ce dentro del sol sintetizado.

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La secuencia del procedimiento experimental empleado para el desarrollo de la investigación es descrita en la Figura 1.

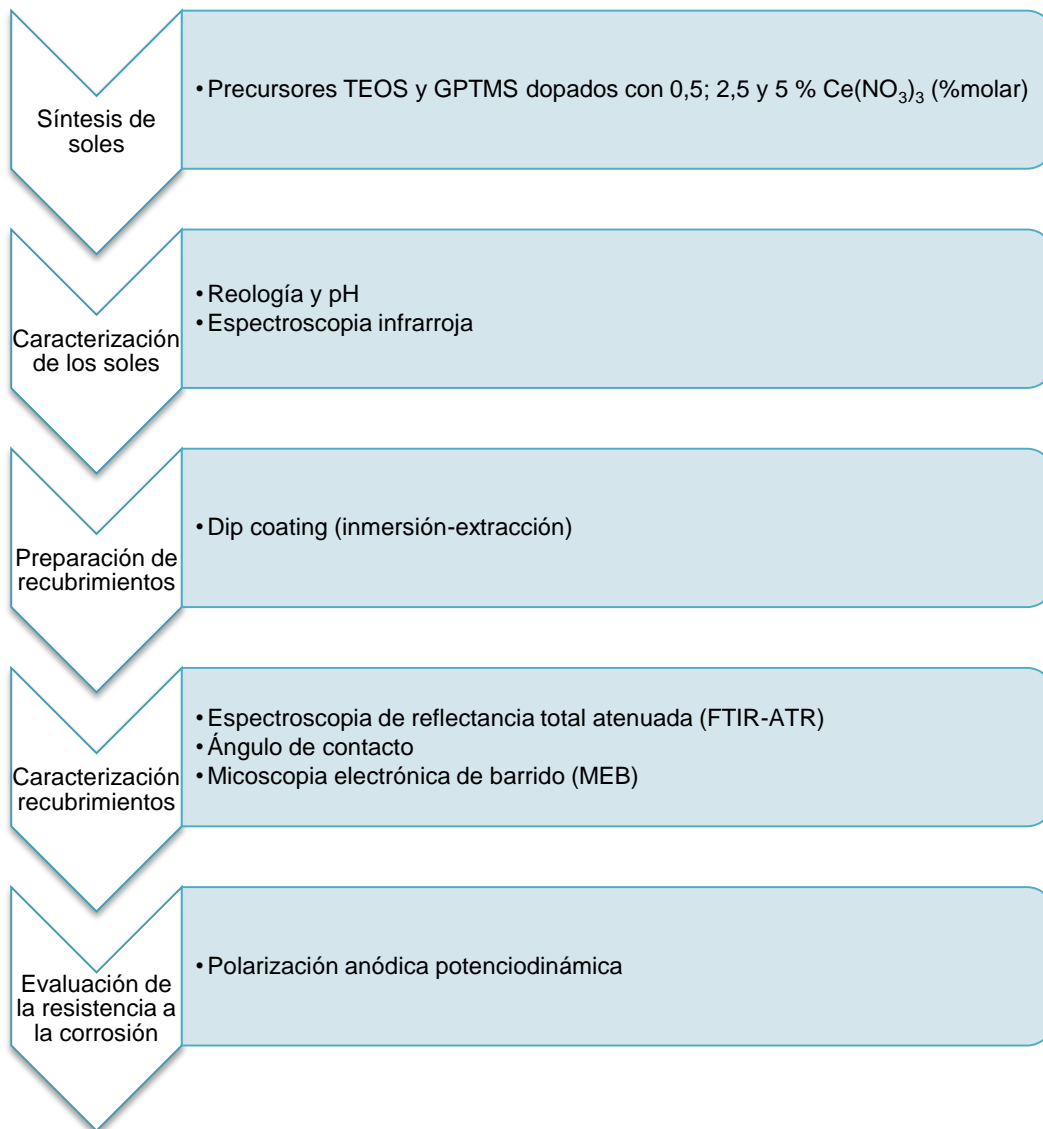


Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental².

² FUENTE: Autores.

1.1 MATERIAL BASE

El material base empleado en la presente investigación fue la aleación de magnesio AZ31 proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltda de Inglaterra y cuya composición química se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la aleación AZ31 (% 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 SÍNTESIS DE SOLES DOPADOS CON NITRATO DE CERIO

La síntesis de los soles se realizó en dos etapas usando tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) como precursores y etanol como solvente [41, 42]. En una primera etapa y con base a estudios previos [22, 23, 43-49], se preparó una solución de los precursores con una relación molar TEOS-GPTMS de 3:1 y una relación volumétrica 1:1 de etanol con respecto a los precursores. En la segunda etapa se buscó estabilizar el ión Ce^{3+} para evitar su precipitación en forma de $Ce(OH)_3$ [27, 28]. Para ello se preparó una solución compuesta por ácido acético diluido (5% vol) con una relación volumétrica de 0,45:1 y nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)³ con un porcentaje molar de 0,5; 2,5 y 5 %, ambas relaciones respecto a los precursores TEOS y GPTMS [34, 50]. Finalmente, la segunda solución se agregó sobre la primera. Durante la preparación se mantuvo agitación constante de 250rpm a temperatura ambiente [46].

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

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

Con el fin de determinar la forma en que el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ influye en el proceso de gelificación y, además, estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación [38], se realizó la caracterización reológica y química de los soles en función del porcentaje molar de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para tiempos de envejecimiento de hasta 21 días. Para ello se utilizó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 y el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Ambos equipos fueron facilitados por la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Así mismo, durante todo este proceso el pH de los soles fue monitoreado constantemente. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

1.4 PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Previo a la deposición del recubrimiento, las muestras de la aleación base se desbastaron gradualmente con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P1200. A continuación fueron limpiadas con etanol y secadas a temperatura ambiente. Los recubrimientos fueron depositados por medio de la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2mm/s y un tiempo de inmersión de 30s. Acto seguido, con el fin de eliminar lentamente el solvente y así evitar el agrietamiento del recubrimiento, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 30min y después sometidas a un tratamiento térmico en dos etapas, el primero a temperatura de 60°C y el segundo a 120°C, cada una por un tiempo de 2h. Todas las condiciones necesarias para la preparación de los recubrimientos fueron seleccionadas con base a investigaciones previas [51-53].

1.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el microscopio electrónico Quanta 650 FEG ambiental, equipado

con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE) [54]. Además, con el fin de determinar la composición química y el grado de polimerización de la red de sílice, las películas fueron analizadas mediante espectroscopia de reflectancia total atenuada con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Finalmente, se realizaron medidas de ángulo de contacto con el equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC para determinar el carácter hidrofóbico-hidrofílico de la superficie del recubrimiento [55]. Para ello, se depositó una gota de líquido de ensayo (agua) de 13µL sobre la superficie de la muestra. Cada medida de ángulo de contacto fue tomada 3 veces, con el fin de garantizar la reproducibilidad. Todos los equipos anteriores fueron facilitados por el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG) de la UIS.

1.6 EVALUACIÓN RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La determinación del carácter protector de los recubrimientos se realizó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica, empleando el potenciostato Autolab/PGSTAT302N ubicado en el PTG. Para ello se empleó una celda electroquímica compuesta por 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.

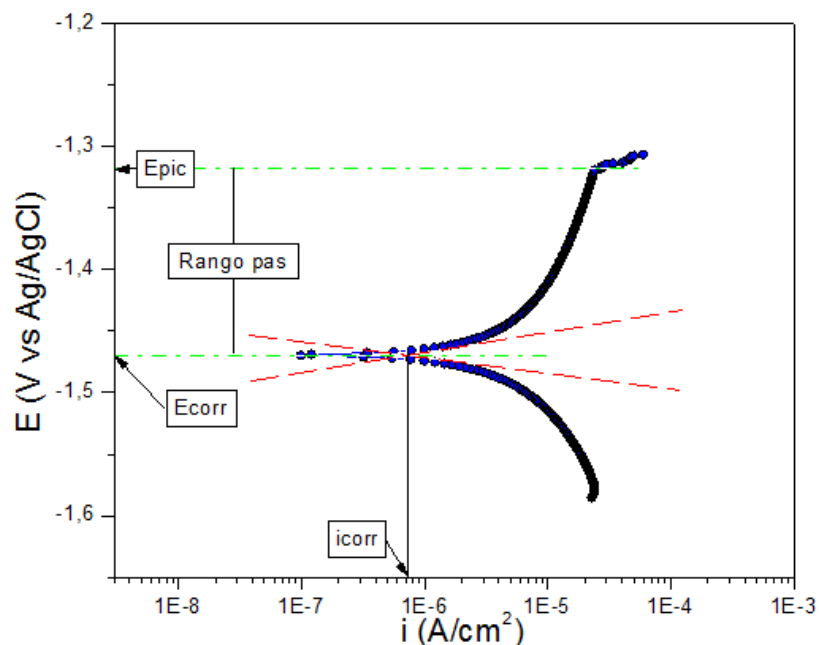


Figura 2. Curva representativa obtenida del ensayo de polarización anódica potenciodinámica⁴.

Las muestras, con un área aproximada de 1cm^2 , se sumergieron en una solución aireada $0,1\text{M}$ de NaCl por 1h con el fin de estabilizar el sistema. Una vez completado el tiempo de estabilización se procedió a realizar el ensayo de polarización, en el que se llevó a cabo un barrido de potencial desde -100mV hasta 2000mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), con una velocidad de barrido de $0,3\text{mV/s}$ y una densidad de corriente límite de 1mA/cm^2 .

A partir de las curvas de polarización anódica se determinaron los parámetros característicos de un proceso de corrosión como son el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura (E_{pic}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el rango de pasivación ($E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$) (Figura 2).

⁴ FUENTE: Autores.

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 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ es presentada en la Figura 3a). La medición de viscosidad se realizó hasta los 21 días debido a que el sol se tornó muy viscoso, haciéndolo inviable a tiempos más prolongados. Se puede observar que, en general, la viscosidad de los soles aumenta de manera exponencial con el tiempo de envejecimiento y la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, siendo más evidente a partir de los 15 días, momento relacionado con el predominio de la condensación en el sol. La presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ acentúa este comportamiento, como se observa en los soles con 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, donde la viscosidad aumenta rápidamente hasta 52,5cP entre los 15 y 21 días, mientras que los demás soles no superan los 24,1cP en el mismo periodo de tiempo.

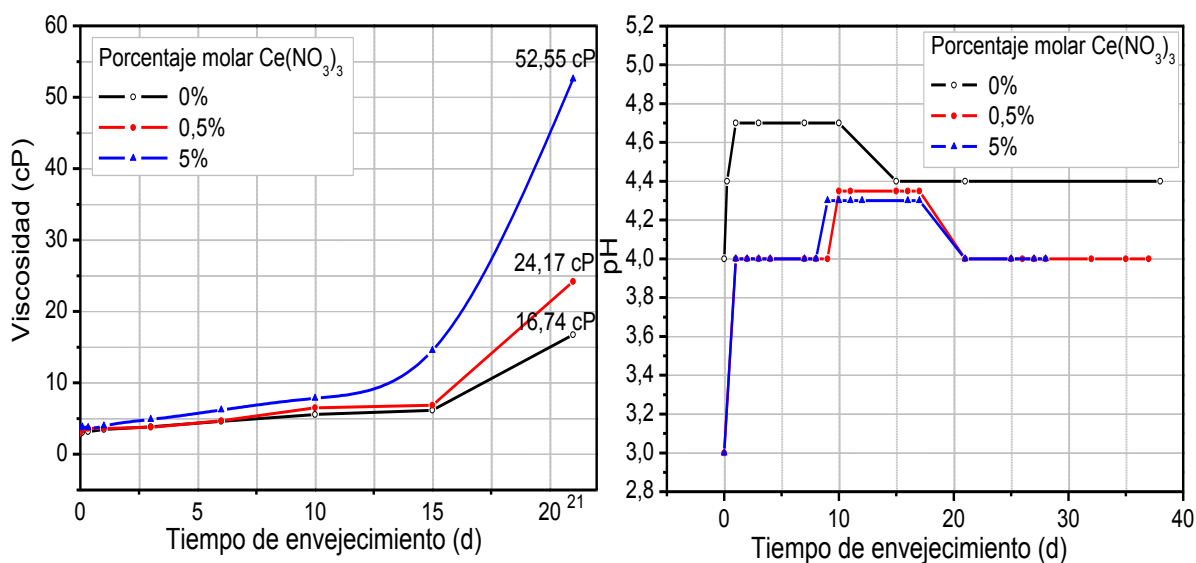


Figura 3. Evolución de a) viscosidad y b) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ estudiadas⁵.

⁵ FUENTE: Autores.

Dicha influencia en el comportamiento reológico de los soles se siguió a través de la medición del pH a diferentes tiempos de envejecimiento hasta su completa gelificación (Figura 3b)). Para el sol sin $Ce(NO_3)_3$, se observa que a tiempos iniciales el pH aumenta rápidamente, hecho característico del consumo de protones (H^+) durante la activación de las reacciones de hidrólisis, predominantes en medios ácidos [38]. Durante dicha etapa, existe un periodo de estabilización del pH debido al equilibrio que ocurre por el consumo y liberación de protones (H^+) durante la activación y formación de productos hidrolizados. Finalmente, cuando la etapa de hidrólisis alcanza sus últimos estadios, los protones empleados durante la etapa de activación son liberados de nuevo, acidificando el medio. A partir de ese momento predominan las reacciones de condensación, lo que afecta de forma directa la viscosidad del sol [45], como puede observarse en las Figuras 3 a) y b) donde el periodo de acidificación del sol coincide con la etapa de crecimiento exponencial más marcada para la viscosidad del mismo. En la Figura 4 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para el proceso de hidrólisis y condensación de los precursores base silano.

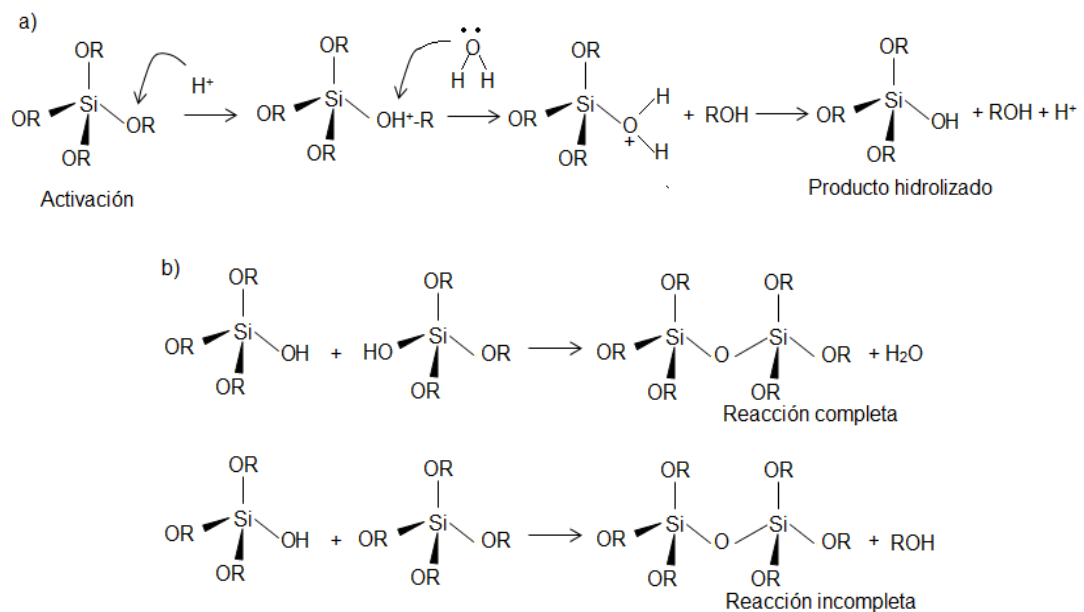


Figura 4. Reacción de a) hidrólisis y b) condensación de los precursores base silano.

Con relación al efecto de la presencia del inhibidor de corrosión, se observa que inicialmente acidifica el sol, efecto que se relaciona con la disociación en solución acuosa del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e induce la presencia adicional de H^+ en el medio (Figura 5). Esto causa el aumento en la activación de las reacciones de hidrólisis que a su vez propician una mayor condensación, lo que finalmente conlleva a tiempos de gelificación más cortos (28 y 38 días con 5 y 0 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente).

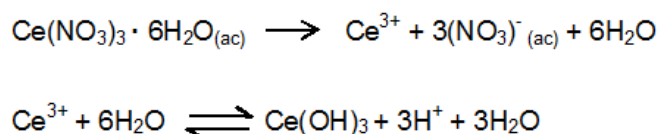


Figura 5. Mecanismo de hidrólisis de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa.

2.1.2 Espectroscopia Infrarroja

El seguimiento de los procesos de hidrólisis y condensación requiere de la identificación de los enlaces característicos de los grupos existentes en los precursores. En este sentido, los espectros del TEOS y GPTMS se muestran en la Figura 6. Se observan tres zonas importantes, las dos primeras ubicadas a $3000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ asociadas a la vibración producida por la tensión y flexión, del enlace C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo ($-\text{CH}_3$) [56]; mientras que en la tercera zona puede identificarse por su vibración en tensión los enlaces Si-O-C a $1110, 1080, 791\text{cm}^{-1}$ y Si-O a 475cm^{-1} . En el caso del TEOS la vibración en 1170 y 960 cm^{-1} se encuentra asociada a la presencia de grupos Si-OH cuya formación está relacionada con la alta susceptibilidad del TEOS a ser hidrolizado por la humedad ambiental [57]. Respecto al precursor GPTMS, el espectro contiene algunas bandas adicionales en relación al TEOS características de los enlaces presentes en la cadena orgánica R', que se localizan a $3050, 1250$ y 914 cm^{-1} asociadas a las vibraciones del anillo epoxídico y la banda a 820cm^{-1} que representa el balanceo del enlace en el grupo metileno de la cadena orgánica [58-62]. Las bandas alrededor de 3580 y 1190 cm^{-1} aparecen posiblemente debido

al agua molecular y a la hidrólisis del precursor causada por la humedad del ambiente [63].

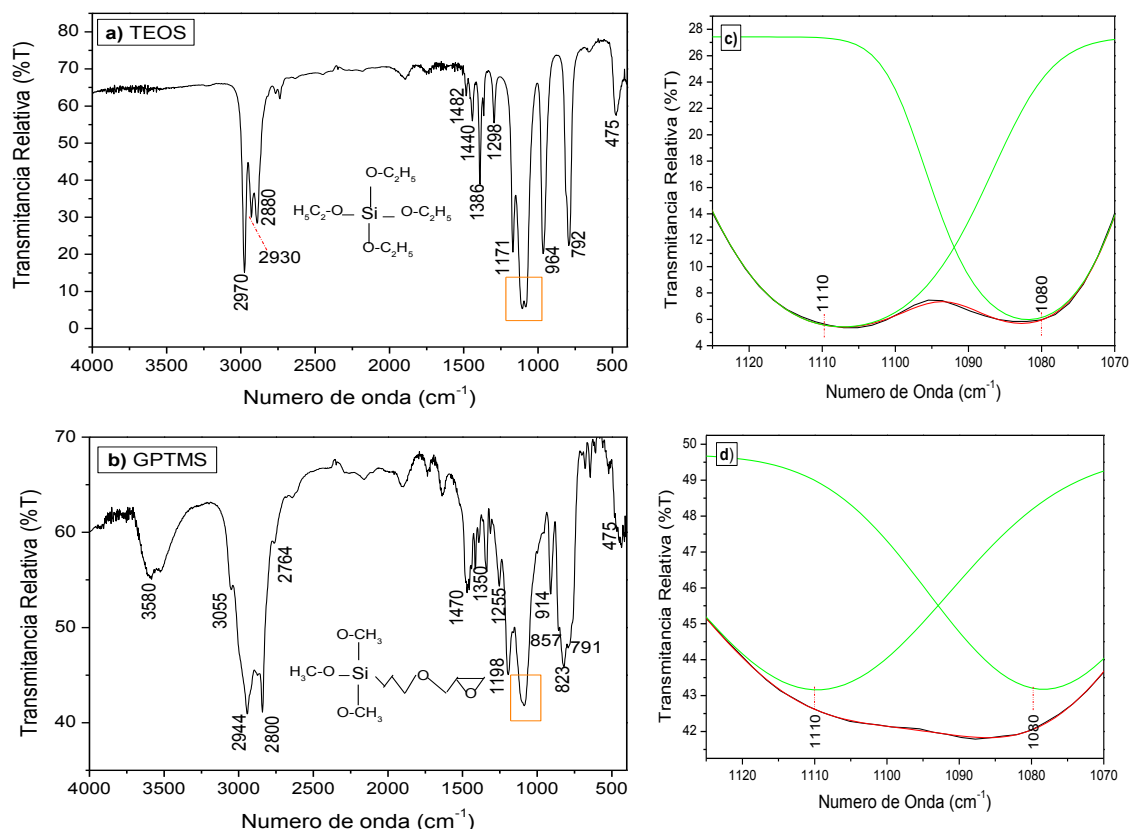


Figura 6. a) y b) espectros IR de los precursores TEOS, GPTMS y su análisis por deconvolución c) y d) respectivamente en la región 1125-1070 cm^{-1} .

Con base en el análisis anterior, en la Figura 7 se procede a estudiar la evolución del comportamiento de las reacciones de hidrólisis y condensación de acuerdo al tiempo y la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, a través de los cambios evidenciados en los espectros. Lo primero que se puede observar es la aparición de nuevas bandas en la región 3500-3000 y 1645 cm^{-1} , ausentes en los precursores y relacionadas con la tensión del enlace O-H del agua y etanol empleados en la síntesis del sol [64]. Además, se puede corroborar la presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a través de la banda en 1387 cm^{-1} , correspondiente al enlace N-O, que aumenta en intensidad a mayores concentraciones de inhibidor. En cuanto a las bandas identificadas en los precursores se destaca la banda en 960 cm^{-1} relacionada con el enlace Si-OH, producto de la reacción de hidrólisis, ya que tiende a aumentar en intensidad con el

tiempo y la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, reafirmando el efecto positivo de éste en el avance de la reacción de hidrólisis.

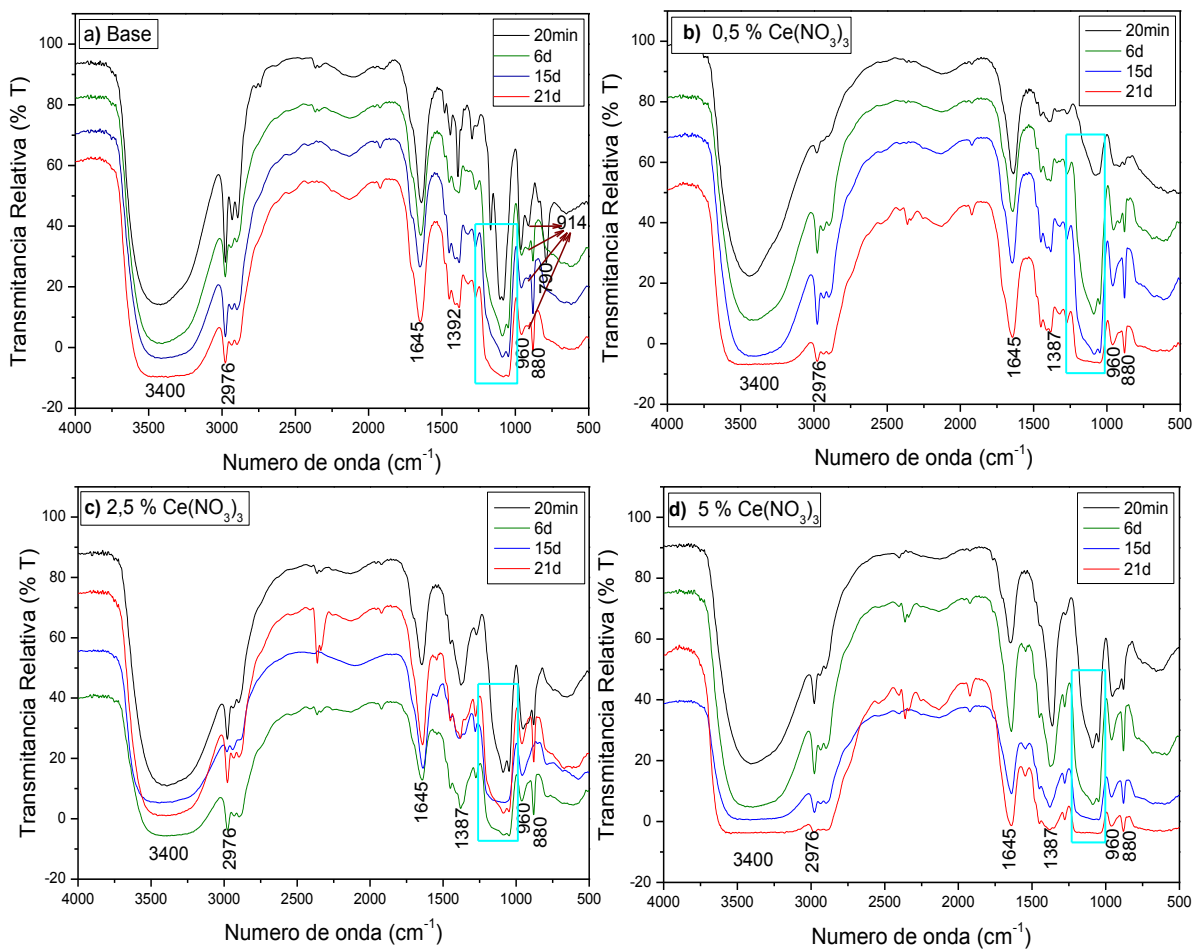


Figura 7. Evolución del espectro IR para los soles dopados con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$: a) 0%, b) 0,5%, c) 2,5%, d) 5%.

Dentro de estas bandas también se encuentra la relacionada con el enlace C-O del anillo epoxídico (914 cm^{-1}) que decrece con el tiempo debido posiblemente a la apertura del anillo por la acción de los protones (H^+) presentes en el medio [65]. Esto permite a la cadena orgánica R' reaccionar con las moléculas de alcohol presentes en el medio lo que produce el crecimiento de la cadena polimérica, generando a su vez un aumento de la viscosidad (Figura 8). La presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en los soles aumenta considerablemente la concentración de protones (H^+), por lo que causa una mayor activación y apertura del grupo epoxi, lo que

acentúa la disminución de la banda relacionada con la presencia de este grupo funcional.

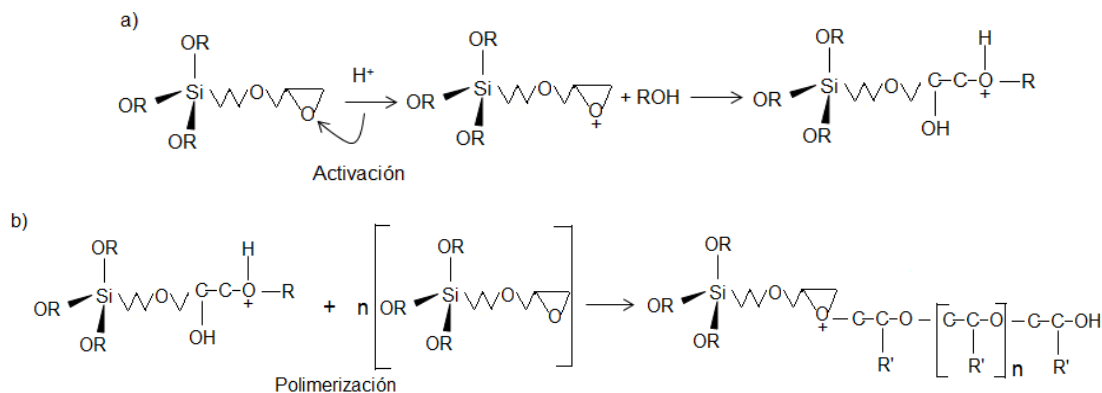


Figura 8. Mecanismo propuesto para la activación y polimerización del anillo epoxídico.

La región espectral 1220-1000 cm^{-1} señalada con el recuadro se deconvoluciona en la Figura 9 para 20 minutos, 1 y 15 días. Se puede observar que, con el aumento del tiempo de envejecimiento, aparecen dos nuevas bandas en torno a 1200 y 1170 cm^{-1} relacionadas con la presencia de grupos Si-OH generados durante el proceso de hidrólisis y que incrementan su intensidad a medida que disminuyen las bandas asociadas a la presencia de precursores (tensiones Si-O-C a 1110 y 1080 cm^{-1}).

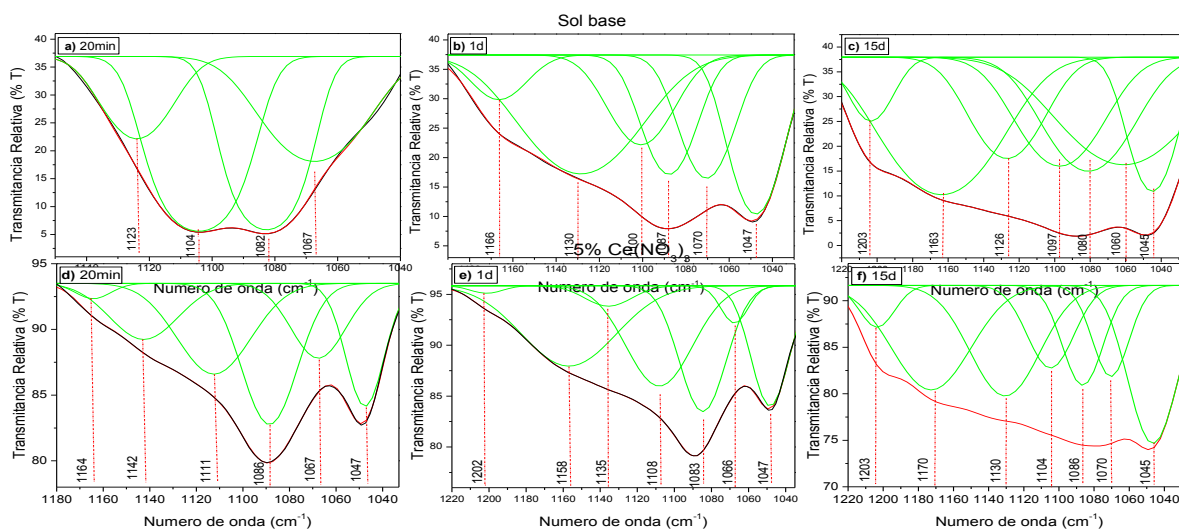


Figura 9. Deconvolución para el sol base y dopado con 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.

Por otro lado, también se aprecia la aparición y crecimiento de la banda a 1045 cm^{-1} relacionada con la formación de enlaces Si-O-Si durante el proceso de condensación y que se convierte en la banda dominante del espectro para los mayores tiempos de envejecimiento. Finalmente, las bandas centradas en 1130 y 1070cm^{-1} se encuentran asociadas con las tensiones Si-O (genérica) y C-O, respectivamente [57, 66-69].

Ambos efectos son acentuados por la presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ desde los primeros estadios del proceso, y se resalta con la aparición de la banda centrada en 1045 cm^{-1} relacionada con las reacciones de condensación (enlaces Si-O-Si) para 20 minutos de envejecimiento en el sol con 5% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, y que no se evidencia en el sol base para el mismo tiempo. Este hecho confirma la influencia directa del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el proceso de gelificación del sol. En retrospectiva, se deduce que la adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ disminuye el pH del sol, acelerando el proceso de hidrólisis-condensación y la activación del anillo epoxídico, lo que conduce al incremento pronunciado en el grado de viscosidad, más evidente a altas concentraciones de agente inhibidor.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.2.1 Espectroscopia De Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

En la Figura 10 se presentan los espectros IR de los recubrimientos base y dopado con 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos de envejecimiento. Se pueden observar las bandas 2930 y 1440 cm^{-1} que se relacionan, con las vibraciones por tensión y flexión respectivamente del enlace C-H del metileno y metilo, y la banda 791cm^{-1} asociada con los enlaces Si-O-C todas presentes en los precursores (TEOS-GPTMS), identificadas en la espectroscopia infrarroja de los soles (sección 3.1.2). La banda 3300cm^{-1} está relacionada con la vibración del enlace O-H de los grupos silanol remanentes [38].

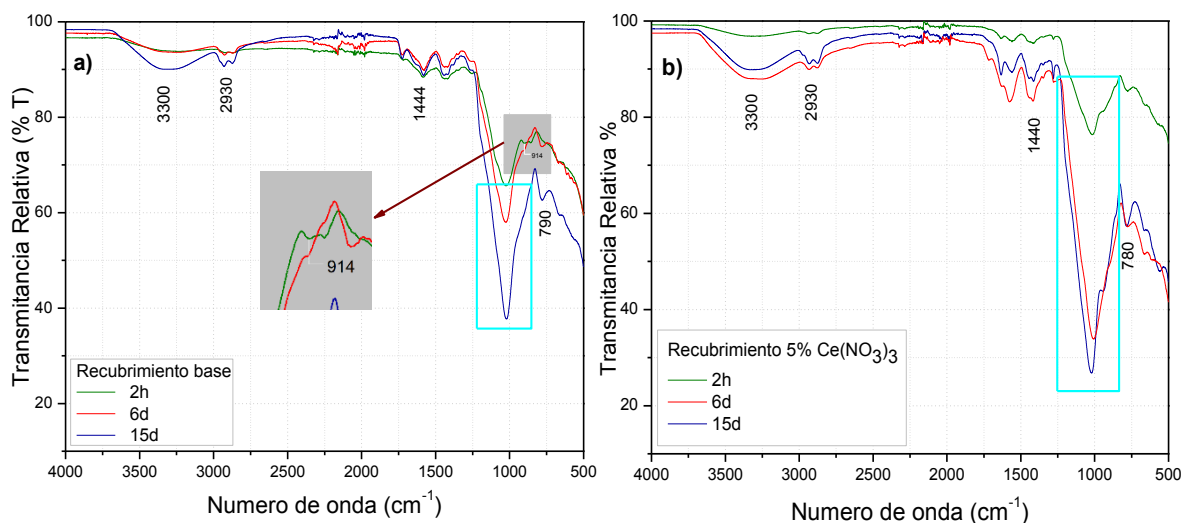


Figura 10. Espectros IR para el recubrimiento a) sin Ce(NO₃)₃ y b) dopado con 5% Ce(NO₃)₃, para diferentes tiempos de envejecimiento.

Por otra parte, los recubrimientos dopados con Ce(NO₃)₃ no presentan la banda característica del enlace N-O a 1387cm⁻¹, hecho que podría atribuirse a la evaporación del ión nitrato durante el proceso de secado [13].

El análisis por deconvolución de la zona marcada por el recuadro se presenta en la Figura 11. Para los recubrimientos sin Ce(NO₃)₃, se tienen las bandas centradas a 1110 y 1080 cm⁻¹ relacionadas con los enlaces Si-O-C que, de nuevo decrecen con el tiempo; de forma paralela, las bandas relacionadas con el enlace Si-O-Si (1045-1012 cm⁻¹) incrementan su intensidad y son predominantes, indicando que el grado de condensación aumenta significativamente con el tiempo.

Así mismo, se destaca la disminución o desaparición de las bandas a 1200, 1170 y 960 cm⁻¹ relacionadas con la presencia de Si-OH indicando que el grado de condensación del precursor hidrolizado es bastante avanzado. No obstante, la condensación no es completa. Finalmente, como era de esperar, la adición de Ce(NO₃)₃ acelera dichos efectos incrementando el grado de condensación de la red de sílice con relación al recubrimiento base.

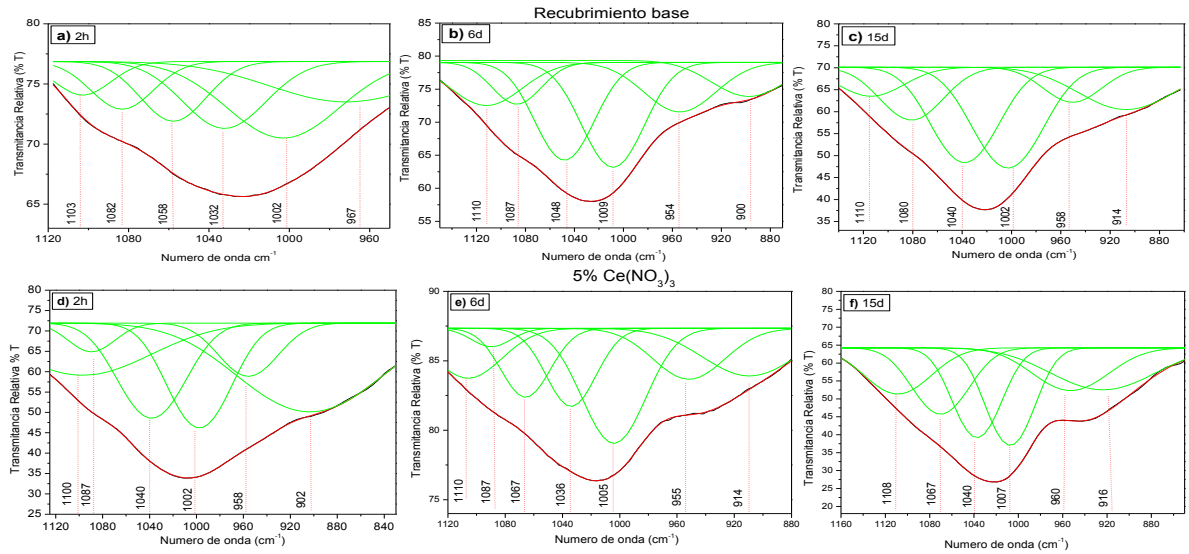


Figura 11. Deconvolución para el recubrimiento base y dopado con 5 % $Ce(NO_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.

2.2.2 Ángulo De Contacto

En la tabla 2 se presentan los ángulos de contacto formados sobre los diferentes recubrimientos evaluados en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de $Ce(NO_3)_3$. En comparación al sustrato metálico, todos los recubrimientos incrementan el carácter hidrofóbico de la superficie, pasando de un ángulo de 58° (sustrato metálico) a valores hasta de 89° para los recubrimientos con mayores tiempos de envejecimiento.

Tabla 2. Ángulo de contacto para los recubrimientos con diferentes tiempos de envejecimiento dopados con 0; 0,5; 2,5 y 5 % $Ce(NO_3)_3$.

Concentración $Ce(NO_3)_3$	Tiempo de envejecimiento					
	2 horas	8 horas	1 día	6 días	10 días	15 días
0%	82°	86°	82°	81°	84°	89°
0,5%	81°	81°	81°	81°	79°	83°
2,5%	81°	83°	77°	79°	84°	85°
5,0%	81°	81°	78°	79°	89°	88°

En general, todos los recubrimientos presentan ángulos cercanos a 90° , lo que confirma que con o sin agente dopante el carácter hidrofóbico del recubrimiento no se ve significativamente afectado; sin embargo, dicho carácter si incrementa con el

tiempo de envejecimiento, lo que está relacionado con el mayor grado de condensación de los soles que permite la formación de estructuras más ricas en SiO₂ de carácter hidrofóbico.

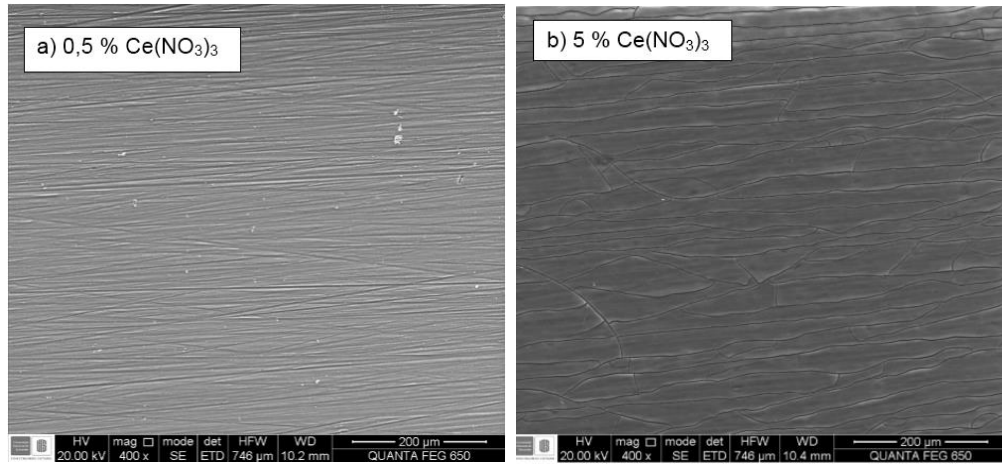
2.2.3 Microscopia Electrónica De Barrido

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos se muestran en la Figura 12. Se encontró que los recubrimientos con 0,5%Ce(NO₃)₃ después 6 días de envejecimiento comenzaron a presentar signos de agrietamiento. Así mismo, se observó que el aumento de la concentración de inhibidor de corrosión en los recubrimientos dopados agravó este proceso generando un agrietamiento severo desde los primeros tiempos de envejecimiento.

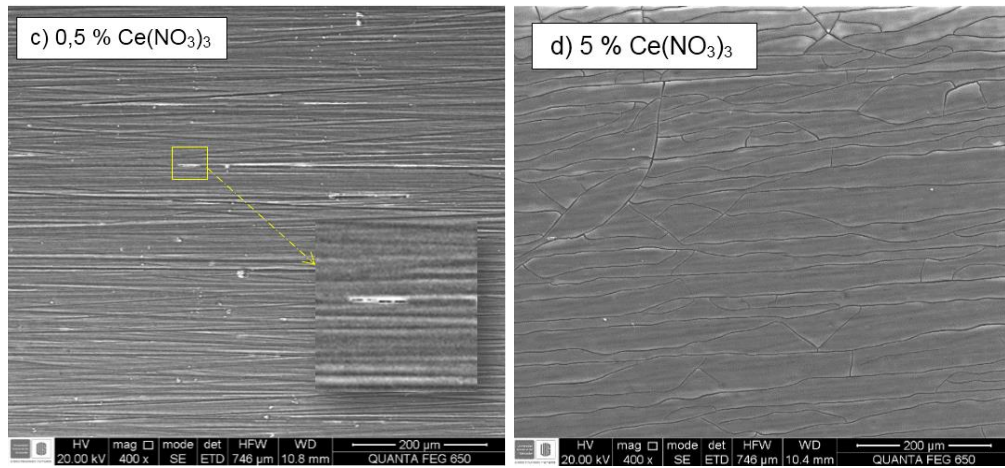
Por otro lado, en el análisis de la sección transversal (Figura 13) es posible observar como a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento y la concentración de inhibidor aumenta el espesor del recubrimiento debido al aumento del grado de viscosidad del sol mientras avanza el proceso de hidrólisis y condensación (Figura 3a)), pero a su vez tiene lugar la formación de grietas y la pérdida de adhesión del mismo. No obstante, también se puede apreciar la formación de productos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento, hecho indicativo de que el sustrato metálico está sufriendo corrosión durante el proceso de deposición del sol. Es muy probable que esté relacionado con la reducción de pH que ocurre para tiempos finales de envejecimiento y en presencia del inhibidor de corrosión (Figura 3b)).

La presencia de productos de corrosión justificaría, por un lado, la falta de adhesión del recubrimiento al sustrato metálico y, por otro, el agrietamiento. Durante el proceso de corrosión tiene lugar la formación y crecimiento de productos (fundamentalmente hidróxidos) que dan lugar a una expansión volumétrica, a la vez que existe generación de gas hidrógeno característico como parte de la reacción catódica. Ambos hechos se traducen en la generación de tensiones en la intercara y finalmente inducen al agrietamiento del recubrimiento.

2 horas



6 días



15 días

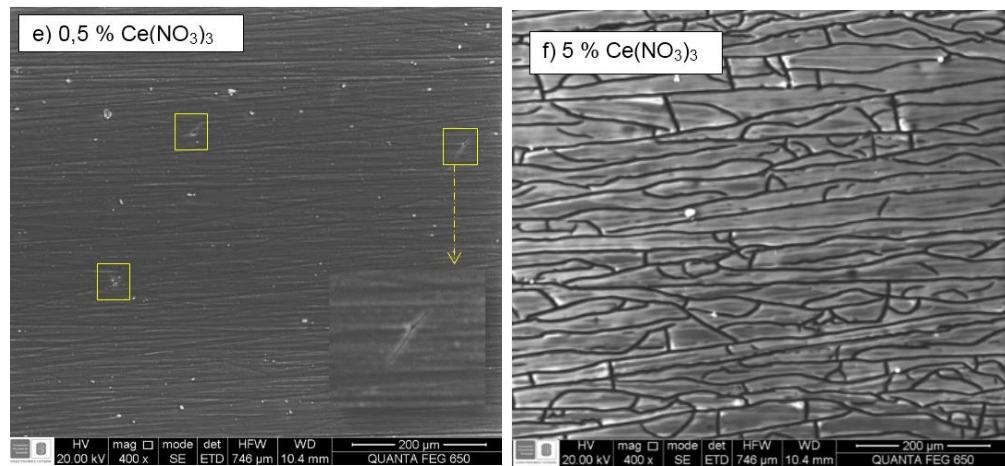
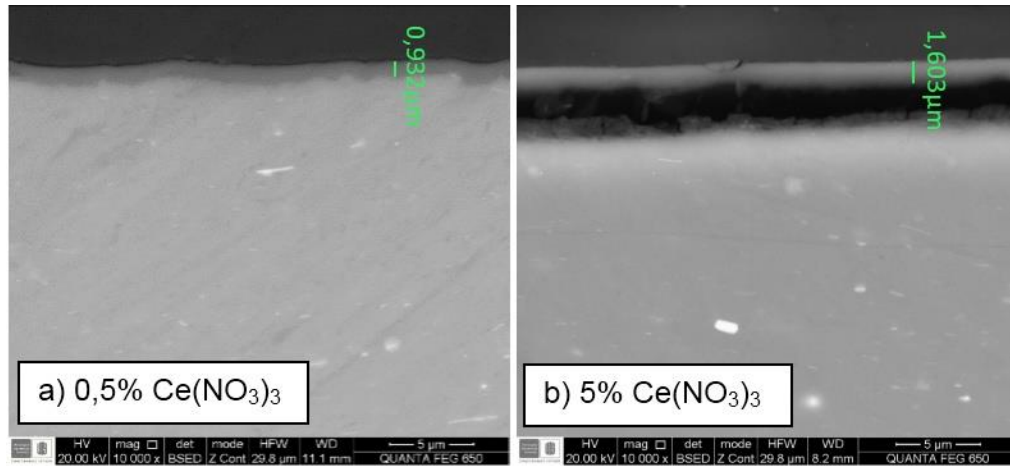
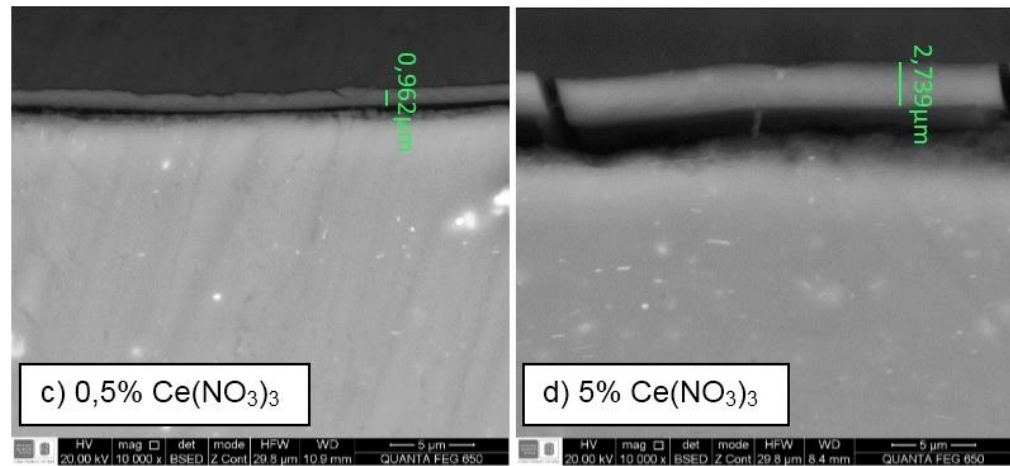


Figura 12. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel dopados con 0,5 y 5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para tiempos de envejecimiento de: a) y b) 2 horas, c) y d) 6 días, e) y f) 15 días.

2 horas



6 días



15 días

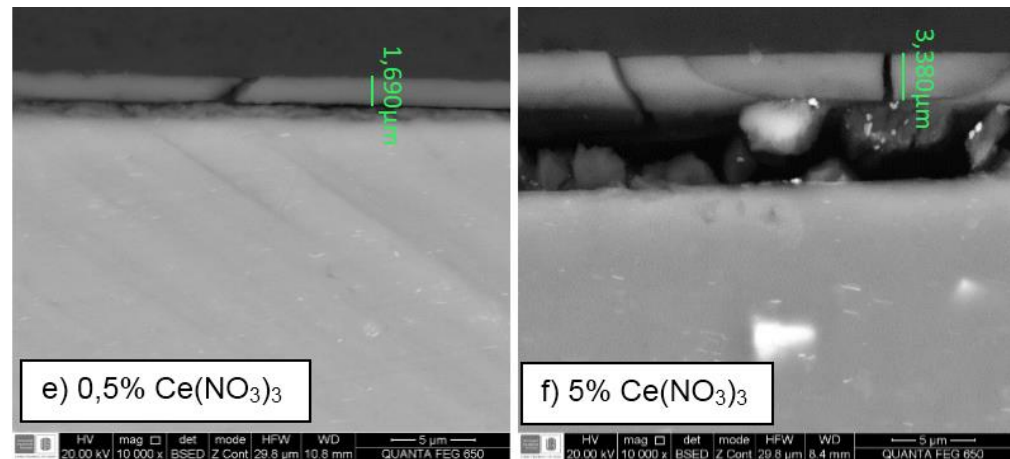


Figura 13. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos: 0,5 y 5% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para tiempos de envejecimiento de: a) y b) 2 horas, c) y d) 6 días, e) y f) 15 días.

2.3 EVALUACIÓN RESISTENCIA A LA CORROSIÓN (POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA)

Las curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y recubierto, así como sus parámetros electroquímicos más importantes, se presentan en la Figura 14 y la Tabla 3, respectivamente. En lo concerniente al material base, se observa que la aleación AZ31 no posee rango de pasivación debido a que la película de óxido e hidróxido que se forma en la superficie es inestable e incapaz de proteger el material, facilitando el avance del ataque corrosivo. Lo anterior se refleja en la densidad de corriente de corrosión, que en relación a las muestras con recubrimiento es mayor en casi un orden de magnitud (Tabla 3).

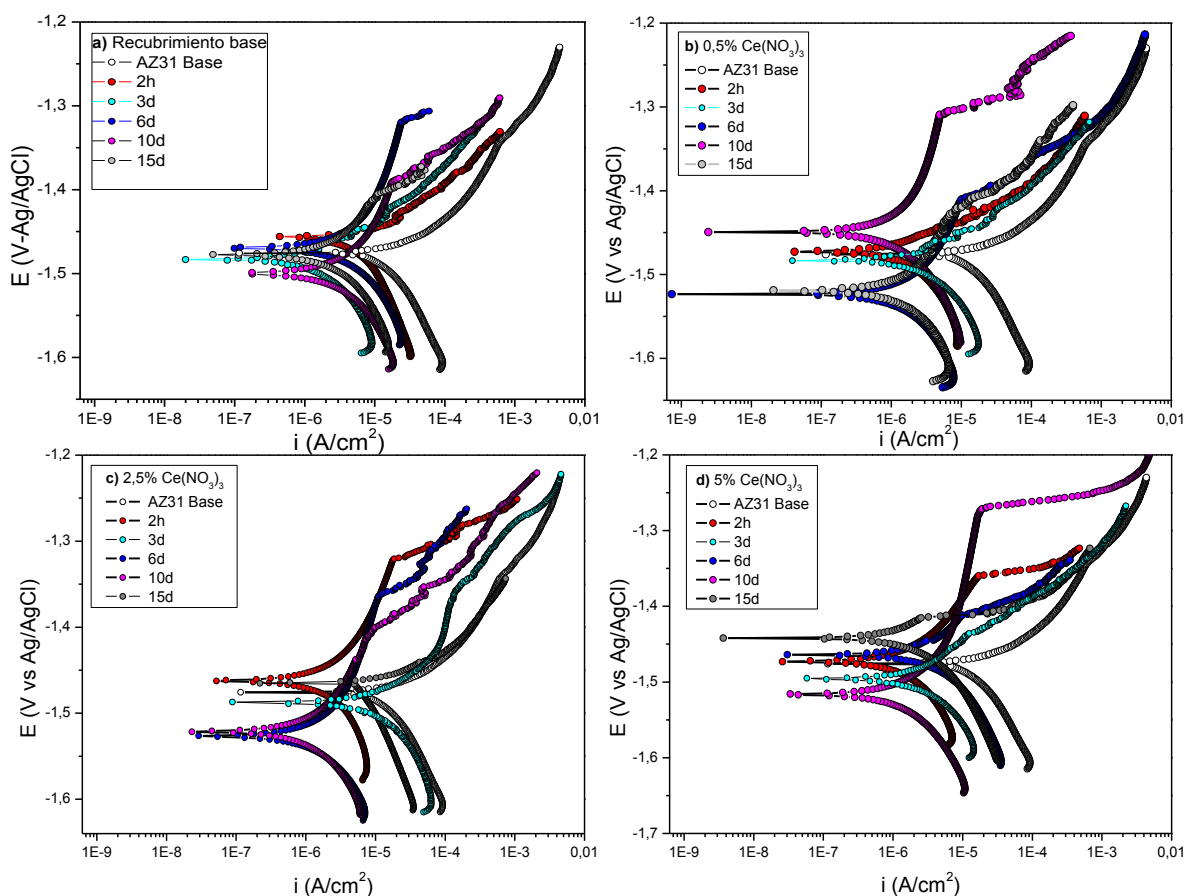


Figura 14. Curvas de polarización anódica potenciodinámica en función del tiempo de envejecimiento para el material base y recubierto con: a) 0%, b) 0,5%, c) 2,5% y d) 5% Ce(NO₃)₃.

Así mismo, se destaca la resistencia a la corrosión brindada por los recubrimientos que, en general, aumenta con el tiempo de envejecimiento. En este sentido, los recubrimientos con tiempos entre 6 y 10 días otorgaron las mejores características protectoras al poseer las menores densidades de corriente de corrosión y los mayores rangos de pasivación, lo que se encuentra asociado probablemente a la formación de una red más compacta de SiO₂, que a tiempos menores no ha alcanzado a formarse por el predominio de las reacciones de hidrólisis (Figura 7), y que a tiempos mayores de envejecimiento genera problemas de corrosión y agrietamiento comprometiendo seriamente las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de Ce(NO₃)₃.

MB	icorr[A/cm ²]		E _{corr} [V]		E _{pic} [V]		Rango pas[mV]	
AZ31	6,2E-06		-1,47		-----		0	
	0% Ce(NO₃)₃				0,5% Ce(NO₃)₃			
Tiempo	icorr[A/cm ²]	E _{corr} [v]	E _{pic} [v]	Rango pas[v]	icorr[A/cm ²]	E _{corr} [v]	E _{pic} [v]	Rango pas[v]
2 h	1,2E-06	-1,46	-----	0	2,5E-07	-1,47	-----	0
3 d	4,4E-07	-1,47	-----	0	3,4E-07	-1,48	-----	0
6 d	6,7E-07	-1,47	-1,32	0,15	3,0E-07	-1,52	-1,41	0,11
10 d	9,0E-07	-1,50	-1,39	0,11	2,6E-07	-1,45	-1,31	0,14
15 d	9,0E-07	-1,48	-1,42	0,06	3,8E-07	-1,52	-1,48	0,04
	2,5% Ce(NO₃)₃				5% Ce(NO₃)₃			
Tiempo	icorr[A/cm ²]	E _{corr} [v]	E _{pic} [v]	Rango pas[v]	icorr[A/cm ²]	E _{corr} [v]	E _{pic} [v]	Rango pas[v]
2 h	3,5E-07	-1,46	-1,32	0,14	2,2E-07	-1,47	-1,36	0,11
3 d	1,9E-06	-1,49	-1,36	0,13	4,2E-07	-1,50	-----	0
6 d	2,7E-07	-1,53	-1,36	0,16	4,7E-07	-1,46	-1,41	0,05
10 d	2,1E-07	-1,52	-1,44	0,08	3,4E-07	-1,52	-1,28	0,24
15 d	4,7E-06	-1,46	-----	0	4,6E-07	-1,44	-1,42	0,03

En cuanto al contenido de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en los recubrimientos, se puede afirmar que logra disminuir la densidad de corriente de corrosión del material con respecto al recubrimiento base, aunque el efecto es menos evidente a medida que incrementa su concentración. Por otro lado, el rango de pasivación de las muestras recubiertas está afectado ligeramente por la concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, hecho que podría estar relacionado con el elevado agrietamiento observado en estos recubrimientos.

3. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la presente investigación revelaron que:

1. La disociación del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el sol produjo un aumento considerable de la concentración de H^+ en el medio y, por ende, una acidificación de los soles. Este hecho generó la aceleración de las reacciones de hidrólisis-condensación y la apertura del anillo epoxídico del precursor GPTMS, fomentando la rápida formación de estructuras poliméricas de cadena larga y disminuyendo significativamente los tiempos de gelificación de los soles.
2. En lo que respecta a los recubrimientos, la disminución del pH asociada a la presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ genera durante la deposición la formación de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación AZ31 cuya presencia impide la adecuada adhesión del recubrimiento, y cuyo crecimiento origina una expansión volumétrica que favorece la generación de tensiones e induce el agrietamiento de los recubrimientos formados.
3. La presencia de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en los recubrimientos disminuye la densidad de corriente de corrosión en igual extensión sin importar su concentración, y casi en un orden de magnitud respecto al material base. No obstante, las características protectoras del recubrimiento se vieron afectadas progresivamente con el aumento de la concentración de inhibidor de corrosión debido a los problemas de agrietamiento, que se hicieron evidentes a tiempos superiores a 10 días. De esta manera, los recubrimientos con mejor desempeño frente a la corrosión fueron obtenidos a partir de soles con envejecimiento entre 6 y 10 días, intervalo de tiempo en el que predomina el equilibrio de las reacciones de hidrólisis-condensación y el pH alcanza el valor máximo.

4. RECOMENDACIONES

- A pesar de que los recubrimientos dopados con inhibidor de corrosión mejoraron el carácter protector, éstos pueden verse comprometidos a tiempos de ensayo mayores, debido a que el elevado agrietamiento observado podría permitir la difusión de un gran volumen de electrolito a la interfaz recubrimiento-metal originando la formación de sitios preferenciales de ataque. Por esta razón, se recomienda la realización de ensayos de corrosión de larga duración (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) donde se pueda evaluar en el tiempo las características protectoras de los recubrimientos y el posible efecto de autocurado suministrado por el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.
- Con objeto de evitar el proceso de corrosión del sustrato metálico durante el proceso de deposición, se recomienda emplear concentraciones menores de ácido acético y evaluar el efecto sobre el sustrato y la estabilidad de las reacciones de hidrólisis-condensación.
- Para estabilizar la viscosidad de los soles dopados con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se recomienda emplear agentes complejantes como el acetilacetona, que al retardar las reacciones de hidrólisis y condensación logra disminuir el grado de condensación incompletas, permitiendo la obtención de recubrimientos con mejores características morfológicas con el tiempo de envejecimiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Gorzelany, "Forbes, The 'Greenest' cars for 2014," 28 Enero 2014. [Online]. Available: <http://www.forbes.com/sites/jimgorzelany/2014/01/28/the-greenest-and-eco-meanest-cars-for-2014/>. [Accessed 11 Julio 2014].
- [2] "Elementos," 2012. [Online]. Available: <http://elementos.org.es/magnesio>. [Accessed 19 Noviembre 2013].
- [3] F. Muñoz, "Propiedades de las aleaciones de magnesio," in *Aleaciones Ligeras*, Madrid, Aguilar, 1955.
- [4] M. Kemal Kulekci, "Magnesium and its alloys applications in automotive industry," *Advanced Manufacturing Technology*, vol. 39, pp. 851-865, 2008.
- [5] C. Cáceres, M. EASTON and T. ABBOTT, "Designing with Magnesium: Alloys, Properties, and casting processes," in *Mechanical Alloy Design*, Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 487 - 538.
- [6] "Obtesol- Magnesio y sus aleaciones," 2005. [Online]. Available: http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=70&Itemid=30. [Accessed 20 Noviembre 2013].
- [7] R. Udhayan and D. Prakash Bhatt, "On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques," *Journal of Power Sources*, no. 63, pp. 103-107, Julio 1996.
- [8] W. Chaparro, G. Rodríguez and F. Franco, "Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería," 2012. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=77222768012>. [Accessed 22 Noviembre 2013].

- [9] G. Hitoshi Asato, T. Blanco Matias and B. Torquato Ramasco, "Processing and characterization of amorphous magnesium based alloy for application in biomedical implants," *Journal of materials research and technology*, vol. 81, pp. 1-7, 2014.
- [10] A. Ling and G. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys.," *Advanced engineering materials*, vol. 1, pp. 11-33, 1999.
- [11] A. von zeerleder, "Aleaciones Ligeras," Madrid, Aguilar, 1955, p. 18.
- [12] V. Capalossi, M. Poelman, R. Hernández and H. G. Melo, "Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 69-79, 2014.
- [13] X. Wang, L. Zhu, X. He and F. Sun, "Effect of cerium additive on aluminium-based chemical conversion coating on AZ91D magnesium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 467-473, 2013.
- [14] K. Zhang, K. Zhang, H. Xue LI and G. Nan Chen, "Interface fracture behavior of electroplated coating on metal substrate under compressive strain," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 1337-1341, 2009.
- [15] M. Rojas, in *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método de sol-gel*, UNED. Universidad Nacional de Educación a Distancia, p. 9.
- [16] C. Pérez, A. Díaz Parralejo, R. Caruso, P. Miranda, A. Pajares and F. Guiberteau, "Caracterización mecánica de recubrimientos sol-gel de zirconia," *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, pp. 621-630, 2002.
- [17] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys.," *Journal of alloys and compounds*, vol. 336, pp. 88-113, 2002.

- [18] C. Hernández, É. Remolina, G. Contreras, A. Coy and F. Viejo, "Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras.," *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, pp. 251-261, 2013.
- [19] C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, London: Academic Press, 1990.
- [20] A. Gungor, H. Demirtas, I. Atilgan and M. Yasar, 2 Abril 2012. [Online]. Available:
<http://iiss12.karabuk.edu.tr/papers/COATING%20AND%20CORROSION/SYNTHESIS%20AND%20CHARACTERIZATION%20OF%20SIO2%20FILMS%20COATED%20ON%20STAINLESS%20STEEL%20BY%20SOL-GEL%20METHOD.pdf>. [Accessed 29 Octubre 2014].
- [21] N. V. Murillo Gutiérrez, F. Ansart, J. P. Bonino, S. R. Kunst and C. F. Malfatti, "Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron21 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, pp. 1-12, 2014.
- [22] R. B. Figueira, C. J. Silva and E. Pereira, "Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress," *Journal of Coatings Technology and Research*, no. 10, pp. 1-35, 2014.
- [23] D. Wang and B. Gordon P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, p. 327-338, Agosto 2008.
- [24] C. Barry Carter and . M. Grant Norton, "Sols, Gels, and Organic Chemistry," in *Ceramic Materials, Science and Engineering*, New York, 2007, pp. 400-411.
- [25] M. García Fernández, Tesis Doctoral: Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales, Valencia: Universitat Politècnica de València, 2012.

- [26] S. Lamaka, D. V. Snihirova and M. L. Zheludkevich, "Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 131-141, 2009.
- [27] N. C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro and M. Aparicio, "Glass-like CexOy sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys," *Surface & Coatings Technology*, no. 206, pp. 257-264, 2011.
- [28] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán and S. M. Ceré, "Recubrimientos protectores dopados con cerio y partículas de SiO₂," 7 Septiembre 2007. [Online]. Available: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/CONAMET-SAM2007/sam%20conamet%2007/pdf/T%C3%B3pico%2006%20-%20Corrosi%C3%B3n/06-47%20PepeA.pdf>. [Accessed 16 Septiembre 2014].
- [29] N. Pirhady Tavandashti and S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, p. 384-391, 2010.
- [30] F. Brusciotti, F. Montemor and S. V. Lamaka, "Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy," *Corrosion Science*, pp. 82 - 90, 2013.
- [31] L. Chao-Sung and L. Wei-Jen, "Corrosion resistance of cerium-conversion coated AZ31 magnesium alloy in cerium nitrate solutions," 15 Abril 2006. [Online]. Available: <https://www.jim.or.jp/journal/e/pdf3/47/04/1020.pdf>. [Accessed 10 9 2014].
- [32] M. F. Montemor and M. G. Ferreira, "Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilypropyl] tetrasulfide silano films applied on the AZ31 Mg alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 27, pp. 7486 - 7495, 2007.

- [33] M. Songlin, D. Jun, J. Hui and L. Wenfang, "Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy," *Surface & Coatings Technology*, no. 254, pp. 364-370, 2014.
- [34] C. Castaño, M. O'keefe and G. Fahrenholtz, "Microstructural evolution of cerium-based coatings on AZ31 magnesium alloys," *Surface & Coatings Technology*, no. 246, pp. 77-84, 2014.
- [35] C. Xiufang, Y. Yuyun, L. Erbao, Z. Jinggao and L. Qingfen, "Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 9703-9709, 2011.
- [36] S. A. Salman, R. Ichino and M. Okido, "Improvement of corrosion resistance of AZ31 Mg alloy by anodizing with co-precipitation of cerium oxide," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, no. 19, pp. 883-886, 2009.
- [37] K. A. Yasaku, J. Carneiro, M. Zheludkevich and M. Ferreira, "Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol-gel coatings applied on AA2024," *Surface & Coatings Technology*, vol. 246, pp. 6-16, 2014.
- [38] Z. Xiankang, L. Qing, H. Junying, Y. Xiaokui and L. Fei, "Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D," *Progress in Organic Coatings*, no. 69, pp. 52-56, 2010.
- [39] A. C. Balaskas, L. A. Kartsonakis, D. Snihirova, M. F. Montemor and G. Kordas, "Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate-epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors," *Progress in Organic Coatings*, no. 72, pp. 653-662, 2011.
- [40] Z. Assefa, R. G. Haire, D. L. Caulder and D. K. Shuh, "Correlation of the oxidation state of cerium in sol-gel glasses as a function of thermal treatment via optical spectroscopy and XANES studies," *Spectrochimica Acta. Part A*, vol. 60, pp. 1873-1881, 2004.

- [41] A. Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente and F. R. García-Galván, "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6M NaCl aqueous solution," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 1642-1652, 2014.
- [42] M. Ramezani, R. Mohammad and A. Kazemzadeh, "Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties," *Applied Surface Science*, pp. 147-153, 2014.
- [43] H. Orignac, C. Vasconcelos and R. M. Almeida, "Influence of solvent concentration on the microstructure of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 8, pp. 243-248, 1997.
- [44] B. Dinesh and A. Sabnis, "Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 64, pp. 124-134, 2012.
- [45] A. J. López Galisteo, Tesis doctoral: Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre metal compuesto Al-SiC, Móstoles: Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, 2007.
- [46] E. N. Remolina Galvis, "Tesis pregrado: Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones de Al-Cu-Li," 2011.
- [47] C. A. Hernández Barrios and N. Parada Gamboa, Tesis pregrado: Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio, 2011.
- [48] G. Contreras, Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel, Caracas: Universidad Simón Bolívar, 2011.

- [49] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo and Y. Dai, "Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium–silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D," 2010. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/porgcoat. [Accessed 5 Septiembre 2014].
- [50] A. Piro, J. R. Robinson, P. Walsh and E. J. Schelter, "The electrochemical behavior of cerium (III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 260, pp. 21-36, 2014.
- [51] Universidad De Cádiz, "Grupo de procesamiento de nuevos materiales vía sol-gel," [Online]. Available: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>. [Accessed 7 Septiembre 2014].
- [52] F. L. Alférez Vega, "Tesis pregrado: Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice dopados con nitrato de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31," 2012.
- [53] C. A. Hernández Barrios and N. J. Parada Gamboa, "Tesis pregrado: Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio," 2011.
- [54] J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," [Online]. Available: http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/9313/1/CC-011_art_5.pdf. [Accessed 14 8 2014].
- [55] G. Neira Arenas and Cañas M., "Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos," *Scientia et Technica*, vol. XIII, no. 36, pp. 833-838, 2007.
- [56] J. Limpo, J. Rubio and J. Oteo, "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato," [Online]. Available:

<http://digital.csic.es/bitstream/10261/49490/1/bsecv-10-05-2012.pdf>.
[Accessed 5 Septiembre 2014].

- [57] R. Téllez, F. Rubio, R. Peña and J. Rubio, "Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS.," *Bol. Soc. Esp. Ceram, Madrid*, vol. 43, no. 5, pp. 883-890, 2004.
- [58] M. Hernández Escolano , "Desarrollo de recubrimientos híbridos osteoinductores para implantes dentales," Noviembre 2011. [Online]. Available: <http://riunet.upv.es/handle/10251/14981>. [Accessed 6 Septiembre 2014].
- [59] D. Chattopadhyay, D. Zakula and C. Webster, "Organic–inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, pp. 128-139, 2009.
- [60] M. T. Ramírez Palma, J. Gutiérrez Ramírez, J. Mojica Gómez and G. Hernández Padrón, "Evaluación anticorrosiva de una resina epóxica funcionalizada y depositada sobre placas de cobre," 18 Febrero 2010. [Online]. Available: http://smcsyv.fis.cinvestav.mx/supyvac/23_S/SV23S176.pdf. [Accessed 6 Septiembre 2014].
- [61] I. Movre, L. Bristricic, V. Volovsek and K. Furic, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 4, pp. 833-840, 2008.
- [62] S. Pathak, A. Khanna and T. Sinha, "HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminium alloy," *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, no. 3, pp. 211-218, 2007.
- [63] S. Movre, L. Bisticic, V. Volovsek, V. Dananic and K. Furic, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane,"

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 72, pp. 883-840, 2009.

- [64] J. Hongmei, Z. Zhen and W. Xinling, "Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 46, pp. 1-7, 2008.
- [65] U. P. d. Cataluña, "Copolimerización de una resina epoxi con una espirobislactona para obtener materiales termoestables con baja concentración y potencialmente biodegradables," [Online]. Available: <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3130/1/41353-1.pdf>. [Accessed 4 noviembre 2014].
- [66] J. Macan, H. Ivankovi and H. J. Mencer, "Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials," *Termochimica Acta*, vol. 414, pp. 219-225, 2004.
- [67] M. Lazgha, P. Saleh and P. Guigon, "Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES).," *Chemical engineering research and design*, vol. 88, pp. 686-692, 2010.
- [68] W. Volland, "Organic Compound Identification Using Infrared Spectroscopy.," 1999. [Online]. Available: <http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html>. [Accessed 10 09 2014].
- [69] A. J. Bridgeman, "Introduction to high resolution spectroscopy. School of Chemistry - The university of Sydney.," 2011. [Online]. Available: http://assign3.chem.usyd.edu.au/spectroscopy/infrared_spectrum.php?res=high&molecule=ethanol. [Accessed 10 09 2014].
- [70] S. Hong-Wei, L. Fu-Chun and H. En-Hou, "Characterization of self-assembled nano-phase silane-based particle coating," *Transactions of Nonferrous Metals Society Of China*, vol. 20, pp. 1928-1935, 2010.

BIBLIOGRAFÍA

A. C. Balaskas, L. A. Kartsonakis, D. Snihirova, M. F. Montemor and G. Kordas, "Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate-epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors," *Progress in Organic Coatings*, no. 72, pp. 653-662, 2011.

A. Gungor, H. Demirtas, I. Atilgan and M. Yasar, 2 Abril 2012. [Online]. Available: <http://iiss12.karabuk.edu.tr/papers/COATING%20AND%20CORROSION/SYNTHESIS%20AND%20CHARACTERIZATION%20OF%20SIO2%20FILMS%20COATED%20ON%20STAINLESS%20STEEL%20BY%20SOL-GEL%20METHOD.pdf>. [Accessed 29 Octubre 2014].

A. Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente and F. R. García-Galván, "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6M NaCl aqueous solution," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 1642-1652, 2014.

A. J. Bridgeman, "Introduction to high resolution spectroscopy. School of Chemistry - The university of Sydney.," 2011. [Online]. Available: http://assign3.chem.usyd.edu.au/spectroscopy/infrared_spectrum.php?res=high&molecule=ethanol. [Accessed 10 09 2014].

A. J. López Galisteo, Tesis doctoral: Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre metal compuesto Al-SiC, Móstoles: Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, 2007.

A. Ling and G. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys.," *Advanced engineering materials*, vol. 1, pp. 11-33, 1999.

A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán and S. M. Ceré, "Recubrimientos protectores dopados con cerio y partículas de SiO₂," 7 Septiembre 2007. [Online]. Available: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/CONAMET-SAM2007/sam%20conamet%2007/pdf/T%C3%B3pico%2006%20-%20Corrosi%C3%B3n/06-47%20PepeA.pdf>. [Accessed 16 Septiembre 2014].

A. Piro, J. R. Robinson, P. Walsh and E. J. Schelter, "The electrochemical behavior of cerium (III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 260, pp. 21-36, 2014.

A. von zeeleder, "Aleaciones Ligeras," Madrid, Aguilar, 1955, p. 18.

B. Dinesh and A. Sabnis, "Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 64, pp. 124-134, 2012.

C. A. Hernández Barrios and N. J. Parada Gamboa, "Tesis pregrado: Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio," 2011.

C. Barry Carter and M. Grant Norton, "Sols, Gels, and Organic Chemistry," in *Ceramic Materials, Science and Engineering*, New York, 2007, pp. 400-411.

C. Cáceres, M. EASTON and T. ABBOTT, "Designing with Magnesium: Alloys, Properties, and casting processes," in *Mechanical Alloy Design*, Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 487 - 538.

C. Castaño, M. O'keefe and G. Fahrenholtz, "Microstructural evolution of cerium-based coatings on AZ31 magnesium alloys," *Surface & Coatings Technology*, no. 246, pp. 77-84, 2014.

C. Hernández, É. Remolina, G. Contreras, A. Coy and F. Viejo, "Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras.," *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, pp. 251-261, 2013.

C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, London: Academic Press, 1990.

C. Pérez, A. Díaz Parralejo, R. Caruso, P. Miranda, A. Pajares and F. Guiberteau, "Caracterización mecánica de recubrimientos sol-gel de zirconia," *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, pp. 621-630, 2002.

C. Xiufang, Y. Yuyun, L. Erbao, Z. Jinggao and L. Qingfen, "Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 9703-9709, 2011.

D. Chattopadhyay, D. Zakula and C. Webster, "Organic-inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, pp. 128-139, 2009.

D. Wang and B. Gordon P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, p. 327-338, Agosto 2008.

E. N. Remolina Galvis, "Tesis pregrado: Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones de Al-Cu-Li," 2011.

"Elementos," 2012. [Online]. Available: <http://elementos.org.es/magnesio>. [Accessed 19 Noviembre 2013].

F. Brusciotti, F. Montemor and S. V. Lamaka, "Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy," *Corrosion Science*, pp. 82 - 90, 2013.

F. L. Alférez Vega, "Tesis pregrado: Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice dopados con nitrato de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31," 2012.

F. Muñoz, "Propiedades de las aleaciones de magnesio," in *Aleaciones Ligeras*, Madrid, Aguilar, 1955.

G. Contreras, *Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel*, Caracas: Universidad Simón Bolívar, 2011.

G. Hitoshi Asato, T. Blanco Matias and B. Torquato Ramasco, "Processing and characterization of amorphous magnesium based alloy for application in biomedical implants," *Journal of materials research and technology*, vol. 81, pp. 1-7, 2014.

G. Neira Arenas and Cañas M., "Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos," *Scientia et Technica*, vol. XIII, no. 36, pp. 833-838, 2007.

H. Orignac, C. Vasconcelos and R. M. Almeida, "Influence of solvent concentration on the microstructure of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 8, pp. 243-248, 1997.

I. Movre, L. Bristricic, V. Volovsek and K. Furic, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 4, pp. 833-840, 2008.

J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys.," *Journal of alloys and compounds*, vol. 336, pp. 88-113, 2002.

J. Gorzelany, "Forbes, The 'Greenest' cars for 2014," 28 Enero 2014. [Online]. Available: <http://www.forbes.com/sites/jimgorzelany/2014/01/28/the-greenest-and-eco-meanest-cars-for-2014/>. [Accessed 11 Julio 2014].

J. Hongmei, Z. Zhen and W. Xinling, "Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 46, pp. 1-7, 2008.

J. Limpo, J. Rubio and J. Oteo, "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato," [Online]. Available: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/49490/1/bsecv-10-05-2012.pdf>. [Accessed 5 Septiembre 2014].

J. Macan, H. Ivankovi and H. J. Mencer, "Study of cure kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials," *Termochimica Acta*, vol. 414, pp. 219-225, 2004.

J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," [Online]. Available: http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/9313/1/CC-011_art_5.pdf. [Accessed 14 8 2014].

K. A. Yasaku, J. Carneiro, M. Zheludkevich and M. Ferreira, "Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol-gel coatings applied on AA2024," *Surface & Coatings Technology*, vol. 246, pp. 6-16, 2014.

K. Zhang, K. Zhang, H. Xue LI and G. Nan Chen, "Interface fracture behavior of electroplated coating on metal substrate under compressive strain," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp. 1337-1341, 2009.

L. Chao-Sung and L. Wei-Jen, "Corrosion resistance of cerium-conversion coated AZ31 magnesium alloy in cerium nitrate solutions," 15 Abril 2006. [Online]. Available: <https://www.jim.or.jp/journal/e/pdf3/47/04/1020.pdf>. [Accessed 10 9 2014].

M. F. Montemor and M. G. Ferreira, "Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilypropyl] tetrasulfide silano films applied on the AZ31 Mg alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 27, pp. 7486 - 7495, 2007.

M. García Fernández, Tesis Doctoral: Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales, Valencia: Universitat Politècnica de València, 2012.

M. Hernández Escolano, "Desarrollo de recubrimientos híbridos osteoinductores para implantes dentales," Noviembre 2011. [Online]. Available: <http://riunet.upv.es/handle/10251/14981>. [Accessed 6 Septiembre 2014].

M. Kemal Kulekci, "Magnesium and its alloys applications in automotive industry," *Advanced Manufacturing Technology*, vol. 39, pp. 851-865, 2008.

M. Lazgha, P. Saleh and P. Guigon, "Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES)," *Chemical engineering research and design*, vol. 88, pp. 686-692, 2010.

M. Ramezani, R. Mohammad and A. Kazemzadeh, "Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties," *Applied Surface Science*, pp. 147-153, 2014.

M. Rojas, in *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método de sol-gel*, UNED. Universidad Nacional de Educación a Distancia, p. 9.

M. Songlin, D. Jun, J. Hui and L. Wenfang, "Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy," *Surface & Coatings Technology*, no. 254, pp. 364-370, 2014.

M. T. Ramírez Palma, J. Gutiérrez Ramírez, J. Mojica Gómez and G. Hernández Padrón, "Evaluación anticorrosiva de una resina epóxica funcionalizada y depositada sobre placas de cobre," 18 Febrero 2010. [Online]. Available: http://smcsyv.fis.cinvestav.mx/supyvac/23_S/SV23S176.pdf. [Accessed 6 Septiembre 2014].

N. C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro and M. Aparicio, "Glass-like CexOy sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys," *Surface & Coatings Technology*, no. 206, pp. 257-264, 2011.

N. Pirhady Tavandashti and S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor," *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, p. 384-391, 2010.

N. V. Murillo Gutiérrez, F. Ansart, J. P. Bonino, S. R. Kunst and C. F. Malfatti, "Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron21 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, pp. 1-12, 2014.

"Obtesol- Magnesio y sus aleaciones," 2005. [Online]. Available: http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=70&Itemid=30. [Accessed 20 Noviembre 2013].

R. B. Figueira, C. J. Silva and E. Pereira, "Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress," *Journal of Coatings Technology and Research*, no. 10, pp. 1-35, 2014.

R. Téllez, F. Rubio, R. Peña and J. Rubio, "Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS.," *Bol. Soc. Esp. Ceram, Madrid*, vol. 43, no. 5, pp. 883-890, 2004.

R. Udhayan and D. Prakash Bhatt, "On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques," *Journal of Power Sources*, no. 63, pp. 103-107, Julio 1996.

S. A. Salman, R. Ichino and M. Okido, "Improvement of corrosion resistance of AZ31 Mg alloy by anodizing with co-precipitation of cerium oxide," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, no. 19, pp. 883-886, 2009.

S. Hong-Wei, L. Fu-Chun and H. En-Hou, "Characterization of self-assembled nano-phase silane-based particle coating," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, pp. 1928-1935, 2010.

S. Lamaka, D. V. Snihirova and M. L. Zheludkevich, "Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 131-141, 2009.

S. Movre, L. Bisticic, V. Volovsek, V. Dananic and K. Furic, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, pp. 883-840, 2009.

S. Pathak, A. Khanna and T. Sinha, "HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminium alloy," *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, no. 3, pp. 211-218, 2007.

U. P. d. Cataluña, "Copolimerización de una resina epoxi con una espirobis lactona para obtener materiales termoestables con baja concentración y potencialmente biodegradables," [Online]. Available: <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3130/1/41353-1.pdf>. [Accessed 4 noviembre 2014].

Universidad De Cádiz, "Grupo de procesamiento de nuevos materiales vía sol-gel," [Online]. Available: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>. [Accessed 7 Septiembre 2014].

V. Capalossi, M. Poelman, R. Hernández and H. G. Melo, "Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 69-79, 2014.

W. Chaparro, G. Rodríguez and F. Franco, "Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería," 2012. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=77222768012>. [Accessed 22 Noviembre 2013].

W. Volland, "Organic Compound Identification Using Infrared Spectroscopy.," 1999. [Online]. Available: <http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html>. [Accessed 10 09 2014].

X. Wang, L. Zhu, X. He and F. Sun, "Effect of cerium additive on aluminium-based chemical conversion coating on AZ91D magnesium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 467-473, 2013.

X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo and Y. Dai, "Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D," 2010. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/porgcoat. [Accessed 5 Septiembre 2014].

Z. Assefa, R. G. Haire, D. L. Caulder and D. K. Shuh, "Correlation of the oxidation state of cerium in sol-gel glasses as a function of thermal treatment via optical spectroscopy and XANES studies," *Spectrochimica Acta. Part A*, vol. 60, pp. 1873-1881, 2004.

Z. Xiankang, L. Qing, H. Junying, Y. Xiaokui and L. Fei, "Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D," *Progress in Organic Coatings*, no. 69, pp. 52-56, 2010.