Diseño de Recubrimientos Sol-Gel para la Protección Contra la Corrosión de la Aleación de Magnesio AZ31 de Aplicación en la Industria Automotriz

Carlos Andrés Hernández Barrios

Trabajo de Grado para Optar el Título de Doctor en Ingeniería de Materiales

Director

Fernando Viejo Abrante

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirectores

Ana Emilse Coy Echeverría

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Mario Aparicio Ambrós

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía y regalarme la sabiduría, disciplina y salud para alcanzar esta nueva meta.

A mi madre, Cristina Barrios Serrano, por apoyarme en cada paso que doy, regalándome amor, fuerza y motivación para hacer todos mis sueños realidad.

A la memoria de mi padre, Carlos Alberto Hernández Roa, quien siempre llevaré en mi corazón.

A mis hermanos y sobrinos por su compañía, consejos y apoyo. Todos ellos parte fundamental de mi vida.

A mi prometida Silvia Patricia Mantilla Diaz, por su infinito amor, sabios consejos, sacrificio y entrega. Gracias por ayudarme a mejorar como persona y por alegrar todos los días de vida con una sonrisa, nada de esto hubiera sido posible sin tu compañía. Cuentas con mi gratitud y admiración eterna. ¡Te amo!

A mis amigos y familiares, nunca olvidaré el cariño y apoyo brindado.

Agradecimientos

Al **Dr. Fernando Viejo Abrante** y a la **Dra. Ana Emilse Coy Echeverría** por haberme brindado su voto de confianza y guiarme en este camino con su apoyo, dedicación, conocimiento, compresión y paciencia. Gracias por los cafés y las charlas motivacionales que, en muchas ocasiones, me suministraron la fuerza para seguir adelante. Los admiro por su gran capacidad intelectual, profesionalismo y, por encima de todo, por su gran calidad humana, sin duda esto es un triunfo de los tres.

Al **Dr. Mario Aparicio Ambrós** por permitirme realizar la pasantía de investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio "ICV" de Madrid, España. Gracias a sus conocimientos, amabilidad, calidez y amistad dicha estancia fue una experiencia enriquecedora no sólo desde el punto de vista profesional, sino también desde el personal.

Al equipo de trabajo del ICV, especialmente a Desi, Aritz, Miguel y Eva por su apoyo técnico-científico y, principalmente, por su valiosa amistad que alegró cada día de mi estancia en España. Gracias por los almuerzos grupales, las risas, los partidos de vóley, las cañas, las tapas, los viajes, las barbacoas, las ferias y por cada momento de felicidad que siempre recordaré.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por la formación doctoral brindada a través de sus profesores, administrativos, técnicos e infraestructura. Asimismo, a la Escuela de Ingeniería Química por seguir siendo mi hogar y complementar mi formación no sólo como investigador, sino también como docente.

Al Centro de Materiales y Nanociencias “CMN” por el apoyo técnico, científico y económico, así como también por el préstamo de los laboratorios y equipos. Al profesor Ángel Meléndez y el laboratorio 304 por brindarme un espacio ameno para la realización de los ensayos electroquímicos.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) y a todos los estudiantes de pregrado y posgrado con los que tuve la oportunidad de compartir en el laboratorio y fuera de él. Gracias a todos por las historias compartidas, los debates sobre política, deportes, cine y temas de actualidad, que alegraron e hicieron más llevaderas las largas y extenuantes jornadas de trabajo. Especial agradecimiento a los mejores magister del país Silvia, Laura, Claudia, Diego, Erika, Andrés y Tatiana, por brindarme su amistad y, con ella, un sinnúmero inestimables vivencias, momentos de alegría, esparcimiento y motivación.

Al ingeniero Guillermo y los técnicos Domingo, Ambrosio, Eduardo y Wilson por su amabilidad, colaboración y disposición a ayudar en todo momento.

A mis compañeros de posgrado por recorrer junto a mi este camino, compartiendo conocimientos, experiencias, vivencias, puntos de vista y jornadas de estudio. A Natalia Terán y Carlos Galán, por tantos cafés, historias y chistes que sacaron una sonrisa hasta en los momentos más difíciles.

A todas las personas que de alguna u otra forma me apoyaron en el desarrollo del posgrado y en la realización del presente proyecto.

Finalmente, a la **Universidad Industrial de Santander**, por brindarme una formación integral como Doctor en Ingeniería de Materiales y como Docente.

Contenido

Pag.

Introducción 23

Capítulo 1: Marco Teórico y Estado Del Arte 27

1.1. Marco teórico 27

1.1.1. Generalidades del magnesio y sus aleaciones 27

1.1.2 Resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio 31

1.1.3 Métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio 33

1.1.4 Método sol-gel 34

1.2 Estado del arte 44

1.2.1 Recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión 44

1.2.2 Recubrimientos inorgánicos sol-gel sobre aleaciones de magnesio 46

1.2.3 Recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones de magnesio 47

1.2.4 Recubrimientos híbridos sol-gel dopados con cerio sobre aleaciones de magnesio 51

Capítulo 2: Hipótesis, Objetivos Generales y Específicos 55

2.1 Hipótesis 55

2.2 Objetivo general 55

2.3 Objetivos específicos 55

Capítulo 3: Materiales y Métodos 56

3.1 Metodología general 56

Capítulo 4: Efecto de la Concentración de Catalizador, el Tiempo de Inmersión y el Tiempo de Envejecimiento 59

4.1 Introducción 59

4.2 Procedimiento experimental 60

4.2.1 Material base 60

4.2.2 Caracterización del material base 60

4.2.3 Resultados preliminares 61

4.2.4 Preparación de los soles híbridos 61

4.2.5 Caracterización de los soles híbridos 61

4.2.6 Preparación y caracterización de los recubrimientos 62
4.2.7 Evaluación de la resistencia a la corrosión 64
4.3 Resultados y discusión 65
4.3.1 Caracterización microestructural y electroquímica del material base 65
4.3.2 Resultados preliminares de síntesis de soles 68
4.3.3 Caracterización de los soles 76
4.3.4 Caracterización microestructural de los recubrimientos: efecto de la concentración de catalizador y del tiempo de inmersión 84
4.3.5 Caracterización de los recubrimientos base: efecto del tiempo de envejecimiento 86
4.3.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión 95
4.3.7 Mecanismo de interacción sol-sustrato metálico 99
4.4 Conclusiones parciales 103
Capítulo 5: Efecto de la Adición de Nitrato de Cerio 105
5.1 Introducción 105
5.2 Procedimiento experimental 108
5.2.1 Preparación de los soles dopados 108
5.2.2 Caracterización de los soles dopados 109
5.2.3 Preparación y caracterización de los recubrimientos 109
5.2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión 109
5.3 Resultados y discusión 109
5.3.1 Caracterización de los soles 109
5.3.2 Caracterización de los recubrimientos 115
5.3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión 119
5.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) 125
5.4 Conclusiones parciales 131
Capítulo 6: Efecto del Pretratamiento de la Aleación AZ31 con Ácido Fluorhídrico 133
6.1 Introducción 133
6.2 Procedimiento experimental 136
6.2.1 Pretratamiento del material base 136
6.2.2 Síntesis de los recubrimientos 136
6.2.3 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos 137

6.3 Resultados y discusión 137
6.3.1 Caracterización de los recubrimientos 137
6.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión 142
6.4 Conclusiones parciales 159
Capítulo 7: Recubrimientos Multicapa 161
7.1 Introducción 161
7.2 Procedimiento experimental 162
7.2.1 Pretratamiento del material base y síntesis de los recubrimientos multicapa 162
7.2.2 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos multicapa 163
7.3 Resultados y discusión 163
7.3.1 Caracterización de los recubrimientos multicapa 163
7.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión 166
7.4 Conclusiones parciales 179
Capítulo 8: Efecto del Tratamiento Térmico de Curado 180
8.1 Introducción 180
8.2 Procedimiento experimental 181
8.2.1 Preparación de los soles híbridos 181
8.2.2 Deposición y tratamiento térmico de los recubrimientos 181
8.2.3 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión 182
8.3 Resultados y discusión 182
8.3.1 Caracterización de los recubrimientos 182
8.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión 188
8.4 Conclusiones parciales 191
Capítulo 9: Discusión General 192
Capítulo 10: Conclusiones Generales y Recomendaciones 203
10.1 Conclusiones generales 203
10.2 Recomendaciones 204
Capítulo 11: Productividad Científica 206
11.1 Distinciones 206

11.2 Trabajos de pregrado dirigidos 206
11.3 Congresos..... 207
11.4 Publicaciones 208
Bibliografía 210

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Efectos de los elementos aleantes más comunes en las aleaciones de magnesio 27

Tabla 2. Composición química (% peso) de la aleación AZ31 objeto de estudio 65

Tabla 3. Evolución del pH del sol no dopado en función del tiempo de envejecimiento..... 68

Tabla 4. Composición química soluciones buffer..... 69

Tabla 5. Evolución del pH de los soles no dopados modificados con solución buffer en función del tiempo de envejecimiento 70

Tabla 6. Evolución del pH de los soles dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento 71

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 22 96

Tabla 8. Ángulo de contacto para los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$..... 118

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 32 121

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 42 145

Tabla 11. Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación AZ31: a) desnuda después 1 h de inmersión y b) recubierta con el sistema sol-gel monocapa dopado-bicapa base a diferentes tiempos de inmersión 173

Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 61 190

Lista de Figuras

Pag.

Figura 1. Direcciones de desarrollo de las aleaciones de magnesio 29

Figura 2. Estructura química de los precursores alcoxisilanos más utilizados en la síntesis de recubrimientos sol-gel..... 38

Figura 3. Efecto del tipo de la catálisis a) ácida y b) básica en el proceso de polimerización sol-gel..... 41

Figura 4. Proceso de sinéresis a) contracción provocada por la condensación de los grupos silanol (Si-OH) remanentes en la superficie; b) movimiento irreversible de las cadenas poliméricas . 43

Figura 5. Procedimiento experimental empleado durante la investigación 56

Figura 6. Micrografías: a) óptica y b) electrónica de barrido, de la aleación AZ31 objeto de estudio. c) Análisis EDX puntual en la inclusión señalada en (b) 66

Figura 7. Caracterización electroquímica de la aleación de magnesio AZ31. a) Curva de polarización anódica potenciodinámica, b) y c) micrografías electrónicas superficiales después del ensayo de polarización 67

Figura 8. Modos de coordinación del ion CH_3COO- al silicio 71

Figura 9. Evolución de: a) viscosidad y b) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de ácido acético empleadas..... 77

Figura 10. Reacciones de: a) hidrólisis y b) condensación del proceso sol-gel 77

Figura 11. Espectro IR de los precursores y sus deconvoluciones: a) y b) TEOS, y c) y d) GPTMS 79

Figura 12. Espectros IR de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento con concentración de ácido acético en solución acuosa de: a), b) 2,5; c),d) 5,0 y e),f) 10 % vol. ... 81

Figura 13. Mecanismos de apertura del anillo epoxídico en solución acuosa de ácido acético 82

Figura 14. Deconvolución de los espectros IR de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: a), b), c) 2,5; y d), e), f) 10,0% vol., para diferentes tiempos de envejecimiento 83

Figura 15. Micrografías electrónicas del corte transversal de los recubrimientos depositados a diferentes tiempos de inmersión, empleando soles con distintas concentraciones de ácido acético y 15 días de envejecimiento 85

Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5,0% vol., para diferentes tiempos de envejecimiento 88

Figura 17. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5,0% vol., para diferentes tiempos de envejecimiento 89

Figura 18. Espectros IR de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: a) 2,5 y b) 5,0% vol. para diferentes tiempos de envejecimiento 91

Figura 19. Acercamiento de la región comprendida entre 1800-1200 cm^{-1} de los espectros IR de la Figura 18 91

Figura 20. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos mostrados en la Figura 18 93

Figura 21. a) Esquema representativo de la medición de ángulo de contacto en la muestra recubierta. b) Evolución del ángulo de contacto de los diferentes recubrimientos base en función del tiempo de envejecimiento 94

Figura 22. Curvas de polarización anódica de las muestras recubiertas a partir de los soles base bajo diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de ácido acético 96

Figura 23. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis: a) y c) Módulo de impedancia; b) y d) Ángulo de fase..... 98

Figura 24. Mecanismo de interacción sol-sustrato a elevadas concentraciones de ácido acético 100

Figura 25. Mecanismo de interacción sol-sustrato a bajas concentraciones de ácido acético . 101

Figura 26. Mecanismo de interacción sol-sustrato a tiempos de envejecimiento prolongados 102

Figura 27. Evolución de a),b) viscosidad y c),d) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento, la concentración de ácido acético y la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$..... 110

Figura 28. Espectros IR de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 5,0% vol. y dopados con $Ce(NO_3)_3$, bajo diferentes tiempos de envejecimiento 113

Figura 29. Deconvolución de los espectros IR de los soles..... 114

Figura 30. Espectros IR de los recubrimientos base y dopados con 5,0% $Ce(NO_3)_3$, sintetizados bajo la condición de 5,0% vol. AcOH, para diferentes tiempos de envejecimiento..... 115

Figura 31. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos mostrados en la Figura 30 117

Figura 32. Curvas de polarización anódica de los recubrimientos sintetizados a partir de las diferentes condiciones experimentales estudiadas..... 120

Figura 33. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis: a) y c) Módulo de impedancia; b) y d) Ángulo de fase..... 123

Figura 34. Micrografías electrónicas de los recubrimientos bajo la concentración de ácido acético de 2,5% vol., y dopados con 0,5% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento..... 126

Figura 35. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados bajo la concentración de ácido acético de 2,5% vol., y dopados con: a), b) 2,5 y c), d) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento..... 127

Figura 36. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados bajo la concentración de ácido acético de 5,0% vol., y dopados con: a), b) 0,5, c) 2,5 y d) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento..... 128

Figura 37. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a partir de soles sintetizados con una concentración de ácido acético de 5,0% vol., y dopados con: a), c), e) 0,5 y b), d), f) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento 129

Figura 38. Micrografías electrónicas de los recubrimientos base depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento..... 139

Figura 39. Micrografías electrónicas de los recubrimientos dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento 140

Figura 40. Micrografías electrónicas de la sección transversal de la aleación AZ31 pretratada con HF desnuda y recubierta a partir de soles con diferentes concentraciones de ácido acético, nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento 141

Figura 41. Micrografías electrónicas de la aleación AZ31 después del pretratamiento con HF al 4% vol. durante 24 h. a) Superficie general y b) detalle del defecto superficial señalado en (a) 142

Figura 42. Curvas de polarización de los recubrimientos base y dopados $Ce(NO_3)_3$ depositados sobre la aleación AZ31 sin y con pretratamiento con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento 144

Figura 43. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión para la proporción molar de 0,0% $Ce(NO_3)_3$ y diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento..... 149

Figura 44. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión para la proporción molar de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ y diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento..... 150

Figura 45. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y el recubrimiento base ((0,0% $Ce(NO_3)_3$) depositado sobre la aleación con y sin pretratamiento con HF: a) y b) Módulo de impedancia; c) y d) Ángulo de fase 152

Figura 46. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y el recubrimiento dopado ((2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositado sobre la aleación con y sin pretratamiento con HF: a) y b) Módulo de impedancia; c) y d) Ángulo de fase 155

Figura 47. Micrografías electrónicas de los recubrimientos después 24 h de inmersión en medio 0,1 M de NaCl: a) base y b) dopado, ambos sobre la aleación AZ31 pretratada con HF. c) Detalle de la zona delimitada en la micrografía del recubrimiento dopado (b). 157

Figura 48. a) Micrografía electrónica del recubrimiento bicapa-dopado después del ensayo de impedancia. Espectros EDX registrados en: b) centro de corrosión y c) sitios libres de ataque, (zonas b y c señaladas en la Figura (a), respectivamente). d) Tabla de composición elemental obtenida a partir de los análisis EDX..... 158

Figura 49. Micrografías electrónicas de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF 164

Figura 50. Micrografía electrónica de la sección transversal del recubrimiento sol-gel bicapa dopado-monocapa base depositado sobre la aleación AZ31 pretratada con HF 165

Figura 51. Diagramas de Bode de magnitud de la aleación AZ31 desnuda y de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación pretratada con HF..... 167

Figura 52. Diagramas de Bode de fase de la aleación AZ31 desnuda y de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación pretratada con HF..... 169

Figura 53. Circuito de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación AZ31: a) desnuda después 1 h de inmersión y b) recubierta con el sistema sol-gel monocapa dopado-bicapa base a diferentes tiempos de inmersión 171

Figura 54. Variación de los parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del recubrimiento monocapa dopado-bicapa base en función del tiempo de inmersión en solución 0,1M de NaCl 174

Figura 55. Micrografías electrónicas de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, después 24 h de inmersión en medio 0,1 M de NaCl 176

Figura 56. a) Micrografía electrónica del recubrimiento bicapa-dopado después del ensayo de impedancia. Espectros EDX registrados en: b) centro de corrosión y c) sitios libres de ataque, (zonas b y c señaladas en la Figura (a), respectivamente). d) Tabla de composición elemental obtenida a partir de los análisis EDX..... 178

Figura 57. Espectros IR de los recubrimientos tratados térmicamente en función del tiempo de exposición: a) 60°C, b) 120°C; y en función de la temperatura: c) 24 h 18

Figura 58. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel sin y con tratamiento térmico bajo diferentes temperaturas y tiempos de exposición 185

Figura 59. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel sometidos a tratamientos térmicos en dos etapas bajo diferentes tiempos de exposición..... 186

Figura 60. Ángulo de contacto para los recubrimientos tratados térmicamente en función de: a) tiempo de exposición y b) temperatura..... 187

Figura 61. Curvas de polarización de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos de exposición 189

RESUMEN

TÍTULO: DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31 DE APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ. *

AUTOR: CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS**

PALABRAS CLAVE: Aleaciones de magnesio, Recubrimientos sol-gel, Corrosión, inhibidores de corrosión.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo fueron desarrollados recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31. Para ello, fue evaluado el efecto de la concentración de catalizador (ácido acético), el tiempo de inmersión, el tiempo de envejecimiento y la concentración de inhibidor de corrosión ($CeNO_3)_3$), en el proceso de síntesis y deposición de los soles, así como también en la morfología, composición y desempeño frente a la corrosión de los recubrimientos resultantes. Las reacciones de hidrólisis-condensación de los soles fueron monitoreadas mediante ensayos reológicos, espectroscopia IR y medidas de pH. Por otra parte, la caracterización de los recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, ángulo de contacto y espectroscopía IR-ATR; mientras que, la evaluación en la resistencia a la corrosión se realizó a través de ensayos de polarización anódica potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y ensayos de inmersión, todos en medio 0,1M de NaCl. Los resultados experimentales revelaron que los parámetros de síntesis estudiados determinaron, por un lado, el nivel de interacción química entre el sol ácido y la superficie de la aleación y, por el otro, las características fisicoquímicas del recubrimiento sol-gel. De esta manera, el entendimiento profundo de dichos fenómenos permitió el diseño de una película de anclaje de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ sobre la superficie de la aleación AZ31, que impidió los procesos de corrosión superficiales durante la etapa de deposición de los soles y conllevó a recubrimientos sol-gel sin agrietamiento, con mejorada resistencia a la corrosión y con efecto de autocurado. Además, mediante la deposición de múltiples capas fue posible la obtención de recubrimientos que aumentaron la resistencia a la corrosión del material base hasta en 3 órdenes de magnitud y presentaron características morfológicas-protectoras que no se vieron significativamente comprometidas después de 24 h de inmersión en el medio de ensayo.

---

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dr. Fernando Viejo Abrante, Dra. Ana Emilse Coy Echeverría y Dr. Mario Aparicio Ambrós.

ABSTRACT

TITLE: DESIGN OF SOL-GEL COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOYS OF APPLICATION IN THE AUTOMOTIVE INDUSTRY. *

AUTHOR: CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS **

KEYWORDS: Magnesium alloys, Sol-gel coatings, Corrosion, corrosion inhibitors.

DESCRIPTION:

In the present work, hybrid sol-gel coatings for corrosion protection were developed on the AZ31 magnesium alloy. For that purpose, it was evaluated the effect of the catalyst (acetic acid) concentration, the immersion time, the aging time and the concentration of corrosion inhibitor ($CeNO_3)_3$), on the synthesis and deposition processes of the sols, as well as on the morphology, composition and corrosion performance of the coatings resultant. The hydrolysis and condensation reactions occurred within the sols were monitored by rheological test, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and pH measurements. On the other hand, characterization of the coatings was carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR-IR), and contact angle measurements, whereas the corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy and immersion testing in aerated 0.1 M NaCl solution. The experimental results showed that synthesis parameters determined, one the one hand, the interaction level between the acidic sol and the magnesium surface and, on the other hand, the physicochemical and protective properties of the sol-gel coating. In this regard, the deep understanding of these phenomena allowed the design of a $Mg(OH)_xF_{2-x}$ anchorage film on the surface of the AZ31 alloy, which avoided the surface corrosion processes during the deposition of the sols and led obtaining coatings without cracking, with improved corrosion protection and with self-healing effect. Furthermore, through the deposition of multiple layers, it was possible to obtain coatings that increased the corrosion resistance of the parent alloy by about three orders of magnitude and exhibited morphological-protective features that were not significantly affected after 24 h of immersion in the test medium.

---

*Degree Thesis

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Dr. Fernando Viejo Abrante, Dra. Ana Emilse Coy Echeverría y Dr. Mario Aparicio Ambrós.

Introducción

La constante demanda de vehículos más ligeros que reduzcan el consumo de combustible y, por ende, la emisión de gases de efecto invernadero para cumplir las cada vez más rigurosas leyes ambientales, ha impulsado la industria automotriz hacia la búsqueda y aplicación de nuevos materiales. Entre ellos se encuentran las aleaciones de magnesio debido a que poseen baja densidad, buenas propiedades mecánicas y, en especial, una excelente relación resistencia/peso, que las convierte en los materiales estructurales más ligeros existentes en la actualidad (Gray & Luan, 2002; Jones, 2001; Polmear, 2005; Tan, Soutar, Annergren, & Liu, 2005; H. Wang, Akid, & Gobara, 2010). Este es el caso de la aleación AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn, % en peso) (Gray & Luan, 2002; Kulekci, 2008; Tan et al., 2005; H. Wang et al., 2010), cuyas excelentes propiedades han permitido su efectiva aplicación en la industria del transporte.

La industria automotriz consume el 90% de la producción mundial de aleaciones de magnesio, donde encuentran aplicación en la manufactura de productos moldeados como cajas de transmisión, colectores de admisión, marcos de volantes, pedales de freno, partes del motor; y también productos conformados por deformación plástica como marcos de asientos, paneles de instrumentos, partes del chasis, entre otros (Kim & Han, 2008; Kulekci, 2008).

Sin embargo, las aleaciones de magnesio presentan problemas serios de corrosión, principalmente en ambientes marinos, lo que restringe su uso en aplicaciones estructurales. La escasa resistencia a la corrosión de estas aleaciones se debe a la alta reactividad del magnesio que, con un potencial estándar de electrodo a 25 °C de tan sólo -2,37 V, lo convierte en el metal estructural más activo existente. Además, la presencia de impurezas y elementos aleantes en la matriz de magnesio da origen a fases secundarias y/o inclusiones de carácter catódico que

favorecen el proceso de corrosión galvánica y originan picado severo, disminución en la estabilidad mecánica y una apariencia poco atractiva del material (Pardo, Merino, Coy, Arrabal, et al., 2008; Polmear, 2005; G. L. Song & Atrens, 1999; L. Wang, Shinohara, & Zhang, 2010; Zeng et al., 2006).

Estos problemas de corrosión pueden ser minimizados mediante el control adecuado de impurezas y elementos aleantes y el desarrollo de películas protectoras (G. L. Song & Atrens, 1999). Con relación a esto último, entre las diferentes alternativas se destaca el diseño de recubrimientos como uno de los métodos de protección más efectivos. Éstos pueden ser realizados a partir de tratamientos como la modificación superficial láser (Coy, Viejo, Garcia-Garcia, et al., 2010; Khalfaoui, Valerio, Masse, & Autric, 2010), anodizado (Ardelean, Frateur, Zanna, Atrens, & Marcus, 2009; Zhang, Yan, Wang, Lou, & Cao, 2002), conversión química (Hu, Li, Zhong, Zhang, & Chen, 2009; F. Liu, Shan, Han, & Liu, 2008), implantación iónica (Hongxi, Qian, Damin, Bo, & Chunlei, 2013; H. Liu, Xu, Jiang, Wang, & Zhang, 2013), proceso sol-gel (Guglielmi, 1997; Moutarlier, Neveu, & Gigandet, 2008), entre otros (Gray & Luan, 2002). Actualmente, es de especial interés el proceso sol-gel, ya que permite un control adecuado de la composición y pureza final del recubrimiento, lo que hace posible su implementación en gran variedad de sustratos metálicos, y su adaptabilidad de acuerdo a la aplicación deseada. Otras ventajas importantes son el uso de equipos relativamente sencillos, bajas temperaturas de procesamiento, capacidad de producir recubrimientos en piezas con formas complejas, y procedimientos simples de aplicación fácilmente reproducibles a escala industrial (D. Wang & Bierwagen, 2009).

La flexibilidad del proceso sol-gel permite desarrollar diferentes clases de recubrimientos con propiedades muy específicas. De esta forma, existen dos tipos de recubrimientos sol-gel: i) los

recubrimientos inorgánicos que se caracterizan por su buena adhesión (Hu, Li, Zhong, & Kang, 2008; D. Wang & Bierwagen, 2009), ii) los recubrimientos híbridos que se destacan por su excelente relación espesor/densidad y por poseer temperaturas de curado relativamente bajas (T<150°C) (Hu et al., 2008; Hu, Li, Zhong, Li, & Zhang, 2010; Peres et al., 2016; D. Wang & Bierwagen, 2009; Zhong, Li, Hu, Zhang, et al., 2010), ideales para sustratos metálicos con bajo punto de fusión como las aleaciones de magnesio (Kulekci, 2008; Polmear, 2005). Entre los diferentes recubrimientos híbridos se destacan los de base TEOS-GPTMS debido a sus adecuadas características morfológicas y protectoras (Hu et al., 2010; Peres et al., 2016; Zhong, Li, Hu, Zhang, et al., 2010). Además, la estructura abierta de la red de SiO_2, debido a la presencia del grupo orgánico, permite la incorporación de inhibidores de corrosión como el cerio (Fedel, Callone, Fabbian, Deflorian, & Dirè, 2017; Moutarlier et al., 2008), hecho que puede llegar a mejorar la resistencia a la corrosión de la película y prolongar por más tiempo su vida útil al suministrar un efecto de autocurado en caso de que el recubrimiento sufra algún daño durante su vida en servicio (Druart et al., 2016; Fedel et al., 2017; L. Guo et al., 2017; Kasten et al., 2001; Paussa et al., 2012; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; M. Yu et al., 2015; Zheludkevich et al., 2005; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010).

A pesar de que estos tipos de recubrimientos han sido muy estudiados sobre diferentes tipos de materiales metálicos, la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión sobre aleaciones de magnesio es un tema novedoso y aún hace falta un extenso trabajo en este campo que permita la obtención de recubrimientos con mejor y más prolongada resistencia a la corrosión, así como también un mayor entendimiento de las diferentes variables del proceso sol-gel y de las implicaciones de depositar un sol de naturaleza ácida sobre un sustrato metálico que bajo estas condiciones no es estable y se corroe espontáneamente.

Con base en lo anterior, la presente tesis doctoral tiene como objetivo diseñar recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para incrementar y prolongar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 de aplicación en la industria automotriz.

Capítulo 1: Marco Teórico y Estado Del Arte

1.1. Marco teórico

1.1.1. Generalidades del magnesio y sus aleaciones

El magnesio es el octavo elemento más abundante de la tierra, constituyendo el 1,93% de la masa de la corteza terrestre y el 0,13% de la masa de los océanos (Anyanwu et al., 2003; Gray & Luan, 2002; Haferkamp et al., 2000). Este metal es uno de los más ligeros con una densidad de 1,74 g/cm^3, que es aproximadamente 2/3 la del aluminio (2,7 g/cm^3) y 1/4 la del hierro (7,86 g/cm^3) (Kulekci, 2008; G. L. Song & Atrens, 1999; Totten, Funatani, & Xie, 2004). Además, se encuentra fácilmente disponible en purezas que exceden el 99,8%. Sin embargo, el magnesio casi nunca se utiliza para aplicaciones ingenieriles si no es aleado con otros metales (Polmear, 2005). En este sentido, en la Tabla 1 se resumen los efectos generales de los elementos aleantes más comunes en las aleaciones de magnesio.

Tabla 1. *Efectos de los elementos aleantes más comunes en las aleaciones de magnesio*.

Elemento aleante	Efecto en las propiedades mecánicas y tecnológicas	Efecto en la resistencia a la corrosión
Aluminio	Endurecimiento por precipitación, aumenta la relación resistencia/peso y la capacidad de moldeo	Menor influencia
Manganeso	Mejora la fluencia, control del hierro por precipitación Fe-Mn	Aumenta la resistencia a la corrosión al mitigar el efecto perjudicial del hierro

Tierras raras	A bajas y altas temperaturas suministra capacidad de moldeo, reduce la microporosidad y provoca endurecimiento por precipitación	Aumenta la resistencia a la corrosión
Itrio	Refinamiento de grano, mejora la fluencia a bajas y altas temperaturas	Aumenta la resistencia a la corrosión
Zinc	Incrementa la fluidez en fundición, endurecimiento por precipitación, mejora la resistencia a la tracción, tendencia a la microporosidad y fragilidad	Menor influencia, el suficiente contenido de zinc compensa el efecto perjudicial del cobre
Zirconio	Refinamiento de grano, remueve el hierro, aluminio y silicio en fundición, mejora ligeramente la resistencia a la tracción	Disminuye la resistencia a la corrosión localizada

Adaptado de**:** I. Polmear. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. Reino Unido. Eds. Butterworth-Heinemann, 2005.

El aluminio, el zinc, el cerio, el itrio, el neodiminio, el manganeso, la plata, el torio y el zirconio son ejemplos de la amplia variedad de elementos que se encuentran en las aleaciones comerciales. Estos elementos son añadidos al magnesio para mejorar a bajas y, en ocasiones, a altas temperaturas, propiedades como ductilidad, fluencia, soldabilidad, y resistencia a la tracción, a la fatiga y a la corrosión (Aparicio Bádenas et al., 2001; Coy, Viejo, Skeldon, & Thompson, 2010; Emley, 1966; Jones, 2001; Kulekci, 2008; Polmear, 2005). En la Figura 1 se presenta un resumen

general de las direcciones de desarrollo de las aleaciones de magnesio atendiendo a sus posibles clasificaciones y composición (H. E. Friedrich & Mordike, 2006; Polmear, 2005; Watarai, 2006).

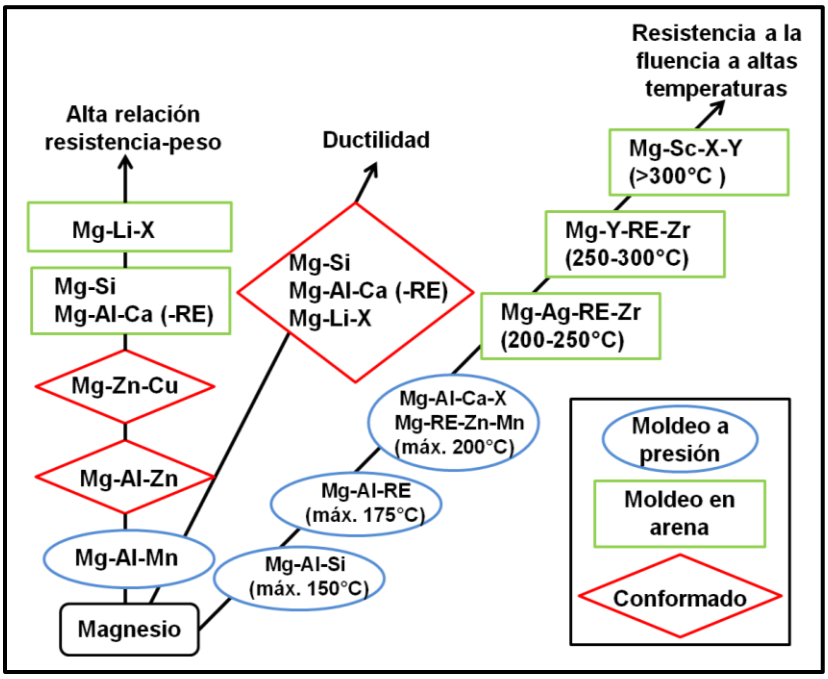


Figura 1. Direcciones de desarrollo de las aleaciones de magnesio. Fuente: I. Polmear. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. Reino Unido. Eds. Butterworth-Heinemann, 2005.

En la actualidad, se calcula que el 90% de la producción mundial de aleaciones de magnesio es consumida por la industria automotriz, puesto que su implementación permite reducir el peso de los vehículos y, por ende, el consumo de combustible y las emisiones de CO_2, permitiendo el cumplimiento de las leyes y restricciones ambientales que cada día son más rigurosas (Kulekci, 2008; Schumann, 2005; Stoudt, 2008; Tang, Wang, Li, Zeng, & Wu, 2005; Totten et al., 2004). Lo anterior resulta de particular interés en una industria en la que una reducción de 100 kg en un vehículo representa un ahorro de 0,5 L de combustible por cada 100 km recorridos (Kulekci, 2008).

Uno de los primeros y más grandes consumidores de aleaciones de magnesio fue la empresa Volkswagen con su modelo Beetle, que solía implementar 17 kg/vehículo en la realización de cárteres de motor y cajas de cambios (Blawert, C., Hort, N. and Kainer, 2004; H. Friedrich &

Schumann, 2001; Kulekci, 2008). En el presente, fabricantes de automóviles de reconocimiento mundial como Ford, Audi, Honda, Toyota y Mercedes-Benz emplean estas aleaciones en la fabricación de diferentes componentes como marcos de puertas y asientos (AM50), motores (WE54), cajas de cambios (ZE41), columnas de dirección (AM60), volantes (AM20), entre otros, llegando a tener reducciones de peso por componente que van desde el 22 hasta el 70% en comparación con los materiales tradicionalmente utilizados (Aparicio Bádenas et al., 2001; Davies, 2003; D. Eliezer, Aghion, & Froes, 1998; Kim & Han, 2008; Kulekci, 2008; Medraj, M. and Parvez, 2007; Polmear, 2005).

Dentro de las diferentes aleaciones de magnesio implementadas en la industria del transporte, se destacan aquéllas de la serie AZXX (Mg-Al-Zn) que encuentran aplicación en la fabricación de componentes, mediante conformado o moldeo dependiendo de su contenido de aluminio, que estarán sometidos a temperaturas de trabajo moderadas (120ºC) (Aparicio Bádenas et al., 2001; Jones, 2001; Polmear, 2005). De esta forma, el aluminio es empleado como aleante debido a que es relativamente económico, mejora la capacidad de moldeo y, por su baja densidad, suministra una excelente relación resistencia/peso. Las aleaciones comerciales normalmente contienen entre un 2 y 9% en peso de aluminio. En el extremo inferior de este intervalo de composición, el moldeo de la aleación se dificulta, mientras que más allá del 9% en peso las aleaciones se vuelven cada vez más frágiles a causa de la elevada formación de la fase intermetálica β ($Mg_{17}Al_{12}$), que precipita a lo largo del límite de grano y que comienza a aparecer a partir de contenidos de aluminio superiores al 2% (Haferkamp et al., 2000; Jones, 2001; G. L. Song & Atrens, 1999).

Además, estas aleaciones también poseen pequeñas concentraciones de zinc que mejora la resistencia a la tracción, y manganeso que incrementa la resistencia a la corrosión (Polmear, 2005; G. L. Song & Atrens, 1999). Dos de las aleaciones más comerciales de esta serie son la AZ91D y

la AZ31. La aleación AZ91D es la más empleada para aplicaciones generales de moldeo en arena y coquilla como consecuencia de su alto contenido de aluminio. Dicha aleación posee excelente moldeabilidad, baja densidad y, por su elevado contenido de fase β, gran resistencia mecánica (Aparicio Bádenas et al., 2001). Por otro lado, se encuentra la aleación AZ31 que al tener baja concentración de aluminio es una de las aleaciones más utilizadas para la fabricación de piezas forjadas. Esta aleación se destaca por su elevada ductilidad y soldabilidad (Polmear, 2005).

Pese a todo lo anterior, el principal problema de las aleaciones de magnesio viene determinado por su reducida resistencia a la corrosión, que se fundamenta en el bajo potencial estándar de electrodo del magnesio (-2,37 V a 25 ºC) y restringe significativamente los ambientes bajo los que podrían encontrar aplicación (Emley, 1966; Korb & ASM International. Handbook Committee., 1987).

1.1.2 Resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio

La disolución del magnesio en medio acuoso se lleva a cabo mediante una reacción electroquímica con agua, produciendo hidróxido de magnesio y gas hidrógeno como se muestra en la ecuación (1.1) (Makar & Kruger, 1990; G. L. Song & Atrens, 1999; Guangling Song, Atrens, & Dargusch, 1998):

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \qquad (1.1)$$

Dentro de este mecanismo de degradación tiene un efecto crítico la composición química de la aleación. La corrosión de las aleaciones de magnesio es gobernada por las reacciones de corrosión de las fases constituyentes. Por esta razón, el estudio de estas reacciones resulta de particular interés, ya que suministra el conocimiento necesario para entender el comportamiento de las aleaciones de magnesio (G. L. Song & Atrens, 1999). De esta manera, la presencia de impurezas y elementos aleantes propicia la formación de sitios catódicos activos asociados a precipitados

intermetálicos o, segundas fases ricas en elementos con baja solubilidad en la matriz de magnesio tales como $Mg_{17}Al_{12}$ (Makar & Kruger, 1993; G. Song & Atrens, 2003; G. Song, 2005), Al_8Mn_5 (Dan Eliezer, Uzan, & Aghion, 2003), $Mg_{12}Nd$ (L. F. Guo, Yue, & Man, 2005), Mg_2Pb (G. Song & Atrens, 2003), entre otras. Es bien conocido que una de las causas de la corrosión por picadura de las aleaciones de magnesio es debida al par galvánico formado entre dichos sitios catódicos y la matriz de magnesio que los circunda que actuaría como ánodo (G. L. Song & Atrens, 1999).

Las impurezas más comunes en estas aleaciones en orden de impacto sobre el fenómeno de corrosión son Fe, Co, Ni y Cu. Todas ellas presentan una influencia enormemente perjudicial sobre la velocidad de corrosión en ambientes salinos a menos de 0,2% en peso dentro de la aleación (G. L. Song & Atrens, 1999). Para contrarrestar el efecto de las impurezas, el magnesio suele ser aleado con manganeso y zinc, que suministran resistencia a la corrosión al disminuir el efecto de impurezas potencialmente perjudiciales (principalmente Fe) cuando han excedido el límite de tolerancia (G. L. Song & Atrens, 1999). Por otro lado, se ha observado que el aumento en el contenido de aluminio puede llegar a mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio (Zeng et al., 2006).

El medio también influye en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio. Éstas presentan una excelente resistencia a la corrosión en medio alcalino cuando el pH es superior a 10,5 como consecuencia de la formación de una capa estable en la superficie de $Mg(OH)_2$ (Emley, 1966; Makar & Kruger, 1993; Polmear, 2005). Por el contrario, son fuertemente atacadas por corrosión en medios ácidos minerales, excepto en ácido fluorhídrico donde forma capas de MgF_2 que lo protegen de un potencial proceso de corrosión (Busk, 1987). Finalmente, a pH neutros, las aleaciones se ven seriamente afectada bajo ambientes marinos, donde la presencia de iones cloruro

rompen las capas protectoras que pueden existir en la superficie, promoviendo la corrosión localizada por picadura (Polmear, 2005).

1.1.3 Métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio

Mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio es un proceso complicado debido a la excesiva actividad de este elemento. Una de las formas de aumentar las características protectoras es mediante el desarrollo de nuevas aleaciones que cuenten con una microestructura menos propensa a la corrosión, lo que se puede lograr a través del control riguroso de las impurezas por debajo de su límite de tolerancia, la implementación de nuevos elementos aleantes y la aplicación de tratamientos térmicos adecuados (Makar & Kruger, 1993; G. L. Song & Atrens, 1999). Sin embargo, a pesar de lo anterior, dichas aleaciones siguen presentando importantes problemas de corrosión.

Entre las alternativas más investigadas para aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio se encuentra el diseño de recubrimientos o películas protectoras (Burakowski & Wierzchoń, 1999; Tan et al., 2005). En este sentido, para garantizar una protección adecuada las películas deben ser uniformes, continuas, homogéneas y tener buena adherencia (Gray & Luan, 2002). Los principales recubrimientos que se están aplicando sobre las aleaciones de magnesio están siendo realizados a través de tratamientos como: anodizado (Ardelean et al., 2009; Y. Liu, Yang, Wei, & Zhang, 2012; Zhang et al., 2002), electroplateado (L. Wu, Zhao, Xie, & Yang, 2010), conversión química (Hu et al., 2009; F. Liu et al., 2008; X. Wang, Zhu, He, & Sun, 2013), sol-gel (Han, Taylor, Mantle, & Knowles, 2007; Zheng & Li, 2010) y sellado con resina epoxi (G. L. Song & Atrens, 1999). Entre todas ellas, está creciendo de forma notoria el interés por la síntesis de recubrimientos vía sol-gel debido a las excelentes ventajas que representa su uso.

1.1.4 Método sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis que, a través de reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización de diferentes precursores (principalmente alcóxidos metálicos o sales inorgánicas en un medio líquido), permite la obtención de un esqueleto de óxido e incluso de componentes mixtos órgano-inorgánico (Brinker & Scherer, 1990; Rojas Cervantes, 2012). Una característica especial de este proceso es el excelente control de la pureza final del producto a partir de la selección de los precursores moleculares, lo que es ampliamente aprovechado para el diseño de recubrimientos de naturaleza cerámica y/o polimérica con innumerables características fisicoquímicas (Carter & Norton, 2013). Las películas sol-gel presentan múltiples ventajas frente a las convencionales como son: baja preparación de la superficie, uso de equipos relativamente sencillos y económicos, bajas temperaturas de tratamiento, aplicación en piezas con formas complejas y uso de materiales con moderada toxicidad. Asimismo, a través de un diseño adecuado de la síntesis se logra la obtención de recubrimientos sol-gel con excelentes características morfológicas, elevada adherencia y significativa resistencia a la corrosión y al desgaste (Guglielmi, 1997; D. Wang & Bierwagen, 2009).

El proceso de síntesis de recubrimientos sol-gel comprende cuatro etapas: 1) hidrólisis, 2) condensación y polimerización de monómeros para formar mallas que se extienden por todo el medio líquido 3) deposición del sol sobre el sustrato metálico y 4) curado del recubrimiento obtenido (D. Wang & Bierwagen, 2009).

Las redes poliméricas de sílice son frecuentemente sintetizadas mediante la hidrólisis monomérica de precursores alcoxisilanos, empleando como catalizador un ácido mineral (ej. ácido acético) o una base (ej. amoníaco) (Brinker & Scherer, 1990; Rojas Cervantes, 2012). El proceso

de formación de la malla de óxido de silicio hidratada se puede describir mediante las reacciones mostradas en las ecuaciones (1.2), (1.3) y (1.4):

$$\textbf{Hidrólisis: } \equiv \textbf{Si-OR} + \textbf{H}_2\textbf{O} \leftrightarrow \equiv \textbf{Si-OH} + \textbf{ROH} \quad (1.2)$$

$$\textbf{Condensación: } \equiv \textbf{Si-OR} + \textbf{OH-Si} \equiv \leftrightarrow \equiv \textbf{Si-O-Si} \equiv + \textbf{ROH} \quad (1.3)$$

$$\equiv \textbf{Si-OH} + \textbf{OH-Si} \equiv \leftrightarrow \equiv \textbf{Si-O-Si} \equiv + \textbf{H}_2\textbf{O} \quad (1.4)$$

La hidrólisis tiene lugar cuando una molécula de agua reacciona con el alcoxisilano, reemplazando un ligando alcóxido (OR) por un grupo hidroxilo (OH). Al tiempo que empieza la reacción de hidrólisis, también lo hace la de condensación. Esta reacción involucra la interacción entre los grupos silanol (Si-OH) formados durante la hidrólisis, para producir enlaces siloxano (Si-O-Si) más algún tipo de alcohol (ROH) o agua. Finalmente, el progreso de la reacción de condensación conlleva a la polimerización de los precursores y a la transición de sol a gel (Brinker & Scherer, 1990; Moutarlier et al., 2008; D. Wang & Bierwagen, 2009).

Las reacciones del proceso sol-gel se llevan a cabo simultáneamente y son principalmente influenciadas por el valor de pH del sol, así como por la naturaleza y proporción de los precursores, el catalizador, y el empleo de complejantes (Rojas Cervantes, 2012; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011).

1.1.4.1 Tipos de precursores

Los precursores utilizados en el proceso sol-gel son elementos metálicos o metaloides rodeados por ligandos que pueden ser orgánicos como en el caso de los alcóxidos metálicos, e inorgánicos como en las sales metálicas (principalmente citratos y acetatos) (Brinker & Scherer, 1990). No obstante, los alcóxidos metálicos son los más utilizados en la síntesis sol-gel. Este tipo de

precursores presentan una composición del tipo $M(OR)_n$ donde R es un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}), O es un átomo de oxígeno y M es un ión metálico o metaloide (D. Wang & Bierwagen, 2009). Entre los alcóxidos más empleados en el diseño y síntesis de recubrimientos sol-gel están los alcoxisilanos (donde M es un átomo de silicio, $Si(OR)_4$), que originan películas de naturaleza vítrea de sílice con elevada resistencia a la corrosión y al desgaste. Asimismo, presentan una reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis y elevada estabilidad térmica. Además, se comportan como líquidos en un amplio rango de temperaturas, son ampliamente comerciales y relativamente económicos (Carter & Norton, 2013; Rojas Cervantes, 2012).

De acuerdo con las características químicas de los recubrimientos, los principales alcoxisilanos son de películas inorgánicas e híbridas (Han, Taylor, & Knowles, 2008; Zhong, Li, Hu, Zhang, et al., 2010). Los alcoxisilanos de películas inorgánicas más ampliamente usados son el tetrametoxisilano (TMOS $Si(OCH_3)_4$) y el tetraetoxisilano (TEOS $Si(OC_2H_5)_4$) (Figura 2). Este tipo de precursores permite la obtención de recubrimientos inorgánicos de SiO_2, que se caracterizan por poseer una excelente adhesión debido a que aprovechan la película de óxidos e/o hidróxidos formada naturalmente en condiciones ambientales sobre la superficie de la aleación, para establecer una unión con el sustrato metálico mediante enlaces químicos covalentes metal-siloxano (M-O-Si) (Brinker & Scherer, 1990; Hu et al., 2008, 2010; Li, Pi, Wen, Cheng, & Yang, 2008; Rojas Cervantes, 2012).

Sin embargo, uno de los principales problemas de los recubrimientos inorgánicos de SiO_2 es la diferencia entre su coeficiente de expansión térmica ($0{,}55*10^{-6}$ K^{-1}) y el de las aleaciones de magnesio ($26*10^{-6}$ K^{-1}), lo que ocasiona que se generen tensiones internas en la película durante las etapas de curado, provocando el agrietamiento severo. De esta manera, es difícil obtener

recubrimientos inorgánicos con espesores mayores a 1 µm sin que se vean deterioradas sus características morfológicas (Feil, Fürbeth, & Schütze, 2009; López, Otero, & Rams, 2010; Zheng & Li, 2010).

Por otro lado, se encuentran los alcoxisilanos de películas híbridas, donde uno de los grupos alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico (R´) del tipo vinilo (VTMS), epoxi (GPTMS), amino (APS), metacrilato (MPS), entre otros dando lugar a composiciones tipo $R´M(OR)_{n-1}$. Estos grupos funcionales reaccionan fácilmente entre sí permitiendo aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel (Brinker & Scherer, 1990; Guglielmi, 1997; Han et al., 2007; Zheng & Li, 2010). Por este motivo, las películas híbridas sol-gel que se obtienen poseen gran flexibilidad, baja tendencia al agrietamiento, temperaturas y tiempos de curado reducidos, espesores considerables y excelentes características morfológicas e hidrofóbicas (Carter & Norton, 2013; Hench & West, 1990). Sin embargo, la principal desventaja de estos recubrimientos es su baja adhesión al sustrato metálico.

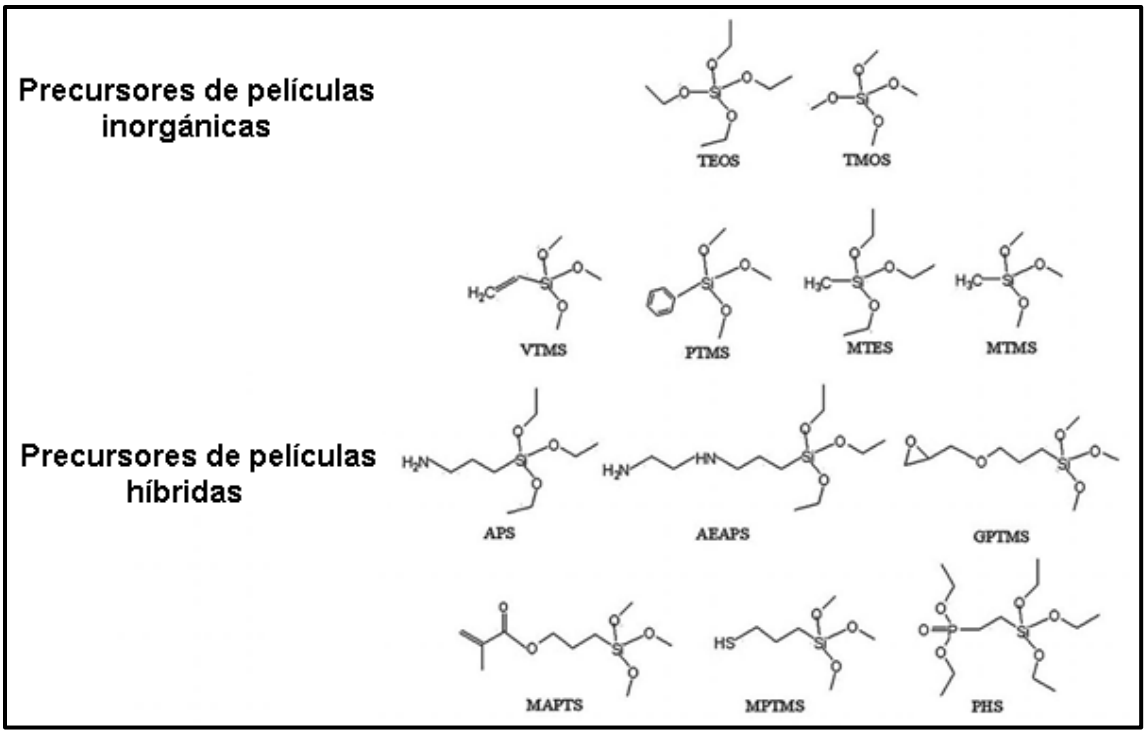


Figura 2. Estructura química de los precursores alcoxisilanos más utilizados en la síntesis de recubrimientos sol-gel. Fuente: D. Wang, et al. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. Prog. Org. Coat. 2009.

Este problema puede ser solventado mediante la incorporación adecuada de precursores de películas inorgánicas en el proceso de síntesis sol-gel. Actualmente, es común el uso de ambos tipos de alcoxisilanos para la obtención de recubrimientos híbridos sol-gel con propiedades mejoradas.

En general, este último tipo de películas híbridas sol-gel suministran buena resistencia a la corrosión al sustrato metálico. No obstante, la protección ofrecida se encuentra limitada por el tiempo de exposición al medio agresivo, puesto que su elevada flexibilidad propicia la formación de microporos y permite la difusión de especies agresivas hasta la interfaz recubrimiento/metal, originando sitios preferenciales para el inicio del fenómeno de corrosión (Yue, Yingjie, & Sha, 2007).

Con el fin de prolongar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos sol-gel, se ha empezado a hacer uso de sus características morfológicas para incorporar en su estructura inhibidores de corrosión (Galio et al., 2010; Voevodin, Grebasch, Soto, Arnold, & Donley, 2001). Hasta hace algunos años, el inhibidor más empleado y efectivo había sido el cromo hexavalente, sin embargo, hoy en día su uso se encuentra prohibido a causa de sus características contaminantes y carcinógenas (Barranco et al., 2010). Lo anterior, ha conllevado al uso de inhibidores de corrosión más amigables con el medio ambiente y menos tóxicos. Entre ellos se encuentran otras sales como fosfatos, vanadatos, molibdatos, permanganato y tierras raras (Buchheit, Guan, Mahajanam, & Wong, 2003; Galio et al., 2010; Moutarlier et al., 2008; Twite & Bierwagen, 1998; Zheludkevich et al., 2005; Zheng & Li, 2010).

Dentro de los inhibidores más estudiados se encuentran las sales de cerio, debido a que son relativamente económicas, abundantes y poseen propiedades químicas adecuadas para ser consideradas inhibidores de corrosión catódicos (Nataly Carolina Rosero-Navarro et al., 2010; Yue et al., 2007; Zheludkevich et al., 2005; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010). Es bien conocido que los iones de cerio son capaces de depositarse en forma de óxido/hidróxido sobre las fases secundarias cuando existe un aumento local del pH a causa de su actividad catódica, desacelerando el proceso de corrosión galvánica (Galio et al., 2010; Lakshmi, Yoganandan, Kavya, & Basu, 2013; Lamaka et al., 2008; Palanivel, Huang, & van Ooij, 2005; Pepe, Aparicio, Ceré, & Durán, 2004; N. C. Rosero-Navarro, Pellice, Durán, Ceré, & Aparicio, 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). Por esta razón, se espera que la incorporación de sales de cerio en el recubrimiento sol-gel permita, como consecuencia de su morfología porosa, la migración de los iones de cerio hacia los sitios de ataque y el bloqueo de la actividad corrosiva (Fedel et al., 2017; Galio et al., 2010;

Lakshmi et al., 2013; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010; Voevodin et al., 2001).

1.1.4.2 Efecto del catalizador y el pH

Las reacciones de hidrólisis y condensación se pueden acelerar o ralentizar utilizando el catalizador adecuado. En el contexto del proceso sol-gel, las condiciones ácidas y básicas se definen de acuerdo con el punto de carga cero, que es el valor de pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta; y el punto isoeléctrico, donde la movilidad de las partículas de sílice es cero. De esta forma, para los alcoxisilanos, la catálisis ácida es definida para valores de pH<2,5 y la básica para pH entre 2,5 y 7. Por encima del valor de pH=7 el proceso de polimerización no ocurre satisfactoriamente y, por ende, predomina el crecimiento de las partículas sin agregación (Brinker & Scherer, 1990; Carter & Norton, 2013).

La naturaleza de la red formada y las características finales del recubrimiento dependen fuertemente del catalizador empleado en el proceso de síntesis. De esta manera, cuanto más ácido es el sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones lentas y estructuras más lineales y menos entrecruzadas (Figura 3(a)). Sin embargo, a medida que se incrementa el valor de pH, se va favoreciendo cada vez más la reacción de condensación, dando lugar a cinéticas de gelificación rápidas y a mallas poliméricas más ramificadas y con mayor grado de entrecruzamiento (Figura 3(b)) (Brinker & Scherer, 1990).

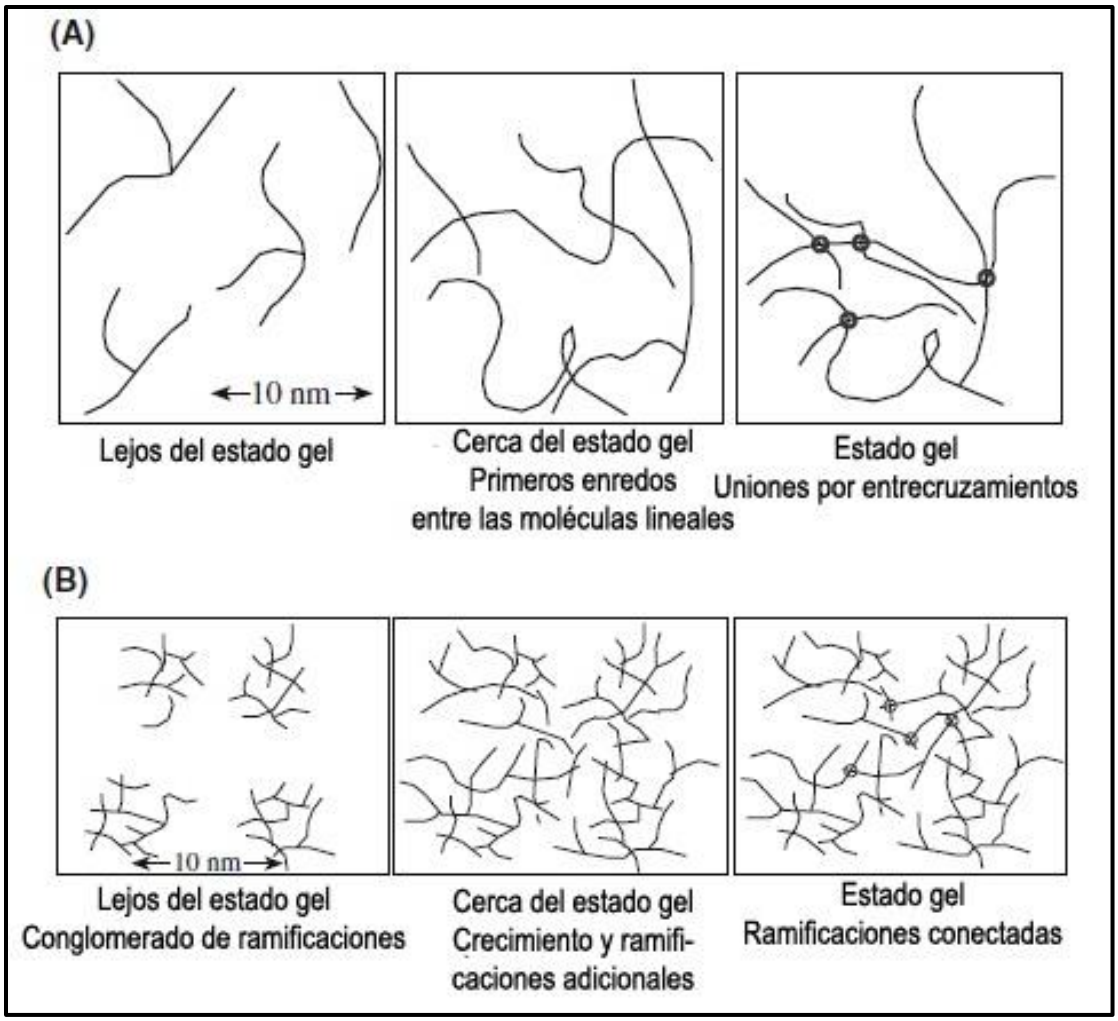


Figura 3. Efecto del tipo de la catálisis a) ácida y b) básica en el proceso de polimerización sol-gel. Fuente: C. Barry, M. Grant. "Ceramic materials" science and engineering. USA. Springer, 2007.

1.1.4.3 Complejantes

Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos tienen cinéticas muy rápidas, por esta razón deben ser estabilizadas para evitar la acelerada y descontrolada gelificación de los soles. En la actualidad, el control químico de estas reacciones se realiza mediante la adición de reactivos complejantes que reaccionan con los alcóxidos metálicos a nivel molecular, originando nuevos precursores con diferente estructura, reactividad y funcionalidad que hace más difícil el proceso de hidrólisis (Lee & Pope, 1994; Rojas Cervantes, 2012). La modificación

química es usualmente llevada a cabo con ligandos hidroxilados nucleofílicos tales como el ácido acético, ampliamente utilizado en la síntesis de recubrimientos sol-gel a partir de alcoxisilanos. Una reacción típica nucleofílica entre el ácido acético y el alcoxisilano resulta de la transferencia de un protón ácido desde el ácido acético hasta el ligando alcóxido, formándose el correspondiente alcohol y el precursor alcoxisilano modificado (ecuación (1.5)) (Brinker & Scherer, 1990; Lee & Pope, 1994; Rojas Cervantes, 2012; Yáñez Zamora, 2009).

$$R'_n\text{-}Si(OR)_{4-n} + x\ HOAc \leftrightarrow [R'_n\text{-}Si(OR)_{(4-n)-x}(OAc)_x] + x\ HOR \qquad (1.5)$$

1.1.4.4 Secado y/o curado del recubrimiento obtenido

Después del proceso de deposición del sol sobre el sustrato metálico, continúan en el recubrimiento las reacciones de condensación y polimerización de los grupos hidroxilo remanentes. Esto provoca el aumento de la conectividad de la red y un proceso conocido como sinéresis, durante el cual la malla polimérica se encoge debido a las continuas reacciones de condensación. De esta forma, a medida que la red se contrae también se mueve a través del líquido.

El movimiento relativo del sólido en el líquido depende de su permeabilidad, cuanto más alto es el valor, menor es la fricción y más fácil es el movimiento. Finalmente, el encogimiento de la red expulsa parte del líquido retenido (Figura 4). El resultado es un recubrimiento compuesto por un esqueleto de material amorfo que contiene una red interconectada de pequeños poros llenos de líquido, el cual generalmente es una mezcla de alcohol y agua. Este líquido debe ser eliminado, por lo que el recubrimiento tiene que ser sometido a secado (Carter & Norton, 2013).

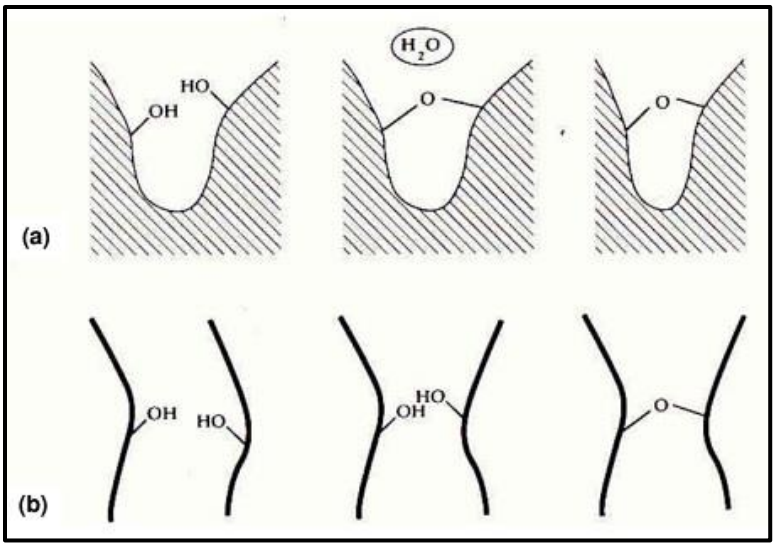


Figura 4. Proceso de sinéresis a) contracción provocada por la condensación de los grupos silanol (Si-OH) remanentes en la superficie; b) movimiento irreversible de las cadenas poliméricas. Fuente: C. Jeffrey, W. Scherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. USA. Academic press Inc., 1990.

El secado es un proceso complejo que consta de varias etapas. Inicialmente, el recubrimiento se contrae haciendo fluir el líquido desde el interior hacia la superficie, donde finalmente se evapora. Posteriormente, la malla polimérica se vuelve demasiado rígida para continuar su encogimiento y el líquido empieza a retornar hacia el interior del recubrimiento donde queda atrapado, dejando los poros de la superficie llenos de aire. Desde este momento, el secado se lleva a cabo mediante la evaporación del líquido en el interior de la película y la difusión del vapor hacia la superficie (Brinker & Scherer, 1990; Han et al., 2008; Rojas Cervantes, 2012). Finalmente, durante dicho proceso de secado se pueden generar problemas de agrietamiento debido al diferente grado de contracción de la parte externa e interna del recubrimiento, que se origina como consecuencia del gradiente de presión producido en la fase líquida. Cuando la parte externa de la película se contrae más rápido que la interna, aparecen fuertes tensiones que producen el agrietamiento de la superficie. Una vez aparecen las grietas, éstas pueden crecer y extenderse

rápidamente hacia el interior del recubrimiento, ya que el material a cada lado de la grieta puede contraerse libremente (Brinker & Scherer, 1990).

1.2 Estado del arte

1.2.1 Recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión

El método de síntesis de recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión de sustratos metálicos es relativamente nuevo. Las primeras publicaciones relacionadas con el tema aparecen alrededor del año 1998 cuando F. Perdomo y colaboradores dieron a conocer sus investigaciones sobre la síntesis de recubrimientos de ZrO_2 para la protección contra la corrosión de un acero de bajo contenido de carbono (Perdomo & Aegerter, 1998). Los recubrimientos sol-gel que se obtuvieron fueron homogéneos, con un espesor de 0,7 µm y con gran adherencia al sustrato metálico debido a la unión química fuerte mediante enlaces Fe-O-Zr. Además, se determinó que dichas películas fueron una barrera efectiva contra la corrosión al aumentar el tiempo de vida útil del acero en un factor de 7,8.

El trabajo anterior abrió la posibilidad de la implementación de estos recubrimientos en diferentes tipos de sustratos. Fue así como rápidamente la investigación se extendió a la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio a partir de la síntesis de recubrimientos híbridos. Uno de los primeros trabajos reportados fue realizado en el mismo año por Y. Chen y colaboradores (Chen, Jin, & Xie, 1998), quienes sintetizaron recubrimientos híbridos base GPTMS-Bisfenol reforzados con partículas de ZrO_2, SiC, AlOOH y Al_2O_3 sobre sustratos de aluminio. Las películas se destacaron por sus excelentes características morfológicas y presentar espesores entre 1 y 3 µm. Aunque no se evaluó la resistencia a la corrosión, la importancia del trabajo radica en que se logró eliminar la etapa de curado del recubrimiento al emplear precursores

de películas hibridas, evitando altas temperaturas de tratamiento y, por lo tanto, permitiendo la aplicación de películas sol-gel sobre sustratos sensibles a la temperatura.

Desde entonces se han publicado gran número de trabajos de investigación en torno al diseño de películas sol-gel para aumentar la resistencia a la corrosión de sustratos metálicos. En líneas generales, la mayor cantidad de investigaciones relacionadas con el tema han sido realizadas empleando acero y aleaciones de aluminio como sustratos (Adhami, Atapour, & Allafchian, 2015; Alinejad, Naderi, & Mahdavian, 2016; Carbonell et al., 2016; De Nicolò et al., 2016; Druart et al., 2016; Estekhraji & Amiri, 2017; Fedel et al., 2017; Figueira, Silva, & Pereira, 2015; Han et al., 2008; J. & M.G., 2017; Joshua Du et al., 2001; Juan-Díaz et al., 2014; Kazazi, Haghighi, Yarali, & Zaynolabedini, 2018; Kirtay, 2014; J.-G. Liu, Xu, & Fang, 2014; Maia et al., 2016; Melia et al., 2016; Moutarlier et al., 2008; Nasr-Esfahani, Pourriahi, Ashrafi, & Motalebi, 2014; Pan et al., 2014; Paussa et al., 2012; Pepe et al., 2004; R.V., S.T., & S., 2017; Ramya, Arunchandran, George, Thinaharan, & Kamachi Mudali, 2017; P. Rodič et al., 2016; Peter Rodič, Iskra, & Milošev, 2014; Romero-Gavilán et al., 2016; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; Nataly Carolina Rosero-Navarro et al., 2010; Santana, Pepe, Schreiner, Pellice, & Ceré, 2016; Schem et al., 2009; Su, Chen, & Lin, 2016; Tiringer, Milošev, Durán, & Castro, 2018; Vignesh, Edison, & Sethuraman, 2014; Vivar Mora et al., 2017; Yasakau, Carneiro, Zheludkevich, & Ferreira, 2014; Yasakau, Kallip, Zheludkevich, & Ferreira, 2013; F. Yu & Akid, 2017; M. Yu et al., 2016; Zhou, Liu, Chen, & Sun, 2015). A partir del artículo de revisión publicado por D. Wang y G. P. Bierwagen (D. Wang & Bierwagen, 2009) se puede concluir que en los aceros, la tendencia general ha sido la deposición de recubrimientos inorgánicos principalmente preparados a partir de precursores como TEOS y propóxido de zirconio. Mientras que, en las aleaciones de aluminio, debido a su bajo punto de

fusión, las películas más sintetizadas han sido preparadas a partir de alcoxisilanos, en su gran mayoría de películas híbridas.

Sin embargo, los trabajos relacionados con su implementación sobre aleaciones de magnesio son muy escasos. Los primeros artículos sobre este tema fueron publicados apenas hace 13 años (Figueira et al., 2015; Tan et al., 2005; D. Wang & Bierwagen, 2009) y la mayoría de ellos reportan la síntesis de recubrimientos sol-gel a partir de condiciones que han sido previamente estudiadas sobre aleaciones de aluminio. Sin embargo, al implementar películas sol-gel sobre aleaciones de magnesio hay que tener en cuenta un gran número de consideraciones debido a la peculiaridad de este sustrato. A continuación, se presenta un resumen general de las principales investigaciones desarrolladas sobre recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio.

1.2.2 Recubrimientos inorgánicos sol-gel sobre aleaciones de magnesio

Los principales recubrimientos inorgánicos sol-gel sintetizados sobre aleaciones de magnesio con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión han sido desarrollados a partir de precursores como TEOS (López, Rams, & Ureña, 2011), isopropóxido de aluminio (Z. Wang & Zeng, 2010) y tetrabutóxido de zirconio (Barranco et al., 2010). Sin embargo, los soles de sílice han sido lo más utilizados durante dicho proceso de síntesis. En este sentido, uno de los trabajos más recientes y completos fue publicado en 2011 por A.J. López y colaboradores (López et al., 2011), quienes prepararon recubrimientos multicapa de SiO_2 a partir del precursor TEOS, utilizando etanol como solvente y una solución acuosa de ácido clorhídrico como catalizador. Se sintetizaron recubrimientos monocapa y tricapa a partir de soles con proporciones molares TEOS/Etanol/Agua acidulada de 4/4/1 y 1/11/1. Al utilizar bajos contenidos de TEOS, se requirió menores temperaturas de tratamiento (135°C) para lograr películas libres de grietas y con bajo grado de

porosidad. Se destacaron los recubrimientos tricapa como una excelente barrera contra la corrosión para la aleación de magnesio ZE41 hasta por un tiempo de 7 días de inmersión en solución acuosa de NaCl al 3,5% en peso. Por otro lado, el aumento de la proporción molar de TEOS conllevo a películas con agrietamiento y elevadas temperaturas de curado (T>500°C). Las regulares características morfológicas de estas películas permitieron la difusión del electrolito hasta el sustrato metálico, lo que impidió una adecuada protección de la aleación de magnesio. Además, las elevadas temperaturas de tratamiento modificaron las propiedades mecánicas de la aleación ZE41, por lo que se consideró poco viable la síntesis de recubrimientos bajo estas condiciones.

Por otro lado, con relación el isopropóxido de aluminio, uno de los trabajos más importantes fue publicado en el año 2010 por Z. Wang y colaboradores (Z. Wang & Zeng, 2010), quienes sintetizaron recubrimientos sol-gel sobre la aleación de magnesio AZ31 a partir de este precursor y agua destilada en medio ácido. Además, a varios de los soles se les añadió finas partículas de Al_2O_3 con el fin de mejorar las propiedades de las películas obtenidas. Los resultados indicaron que, efectivamente, los mejores recubrimientos fueron aquellos reforzados con partículas, ya que alcanzaron espesores de hasta 100 µm y se caracterizaron por su gran integridad estructural, bajo nivel de agrietamiento y elevada adhesión. Además, estos recubrimientos suministraron al material base una excelente protección contra la corrosión, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión hasta en dos órdenes de magnitud. Sin embargo, la principal desventaja de estas películas radica en las elevadas temperaturas de tratamiento (300°C) a las que tienen que ser sometidas, lo que puede llegar a alterar las propiedades mecánicas del sustrato metálico.

1.2.3 Recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones de magnesio

Hasta la fecha, los recubrimientos híbridos sol-gel sobre las aleaciones de magnesio han sido más estudiados que los inorgánicos, ya que no requieren temperaturas de tratamiento tan elevadas

(≈150°C) y, por lo tanto, no comprometen las propiedades mecánicas de la aleación. Entre los primeros trabajos reportados está el de A.L.K. Tan y colaboradores en el año 2005 (Tan et al., 2005). En esta investigación se prepararon recubrimientos monocapa y bicapa a partir de soles con los precursores metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO) y mercaptopropiltrimetoxisilano (TPTMS), utilizando etanol como solvente. Además, fueron agregados al sol partículas coloidales de SiO_2. Dichas películas fueron depositadas mediante la técnica de spray sobre la aleación de magnesio AZ91D, que previamente había sido sometida a un proceso de anodizado. Los recubrimientos sol-gel obtenidos alcanzaron espesores por capa de hasta 15 µm, y los ensayos electroquímicos revelaron que los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación, al actuar como una barrera contra la corrosión. Sin embargo, dicha protección fue limitada en el tiempo debido a que la porosidad de los recubrimientos permitió el paso del electrolito, desencadenando procesos de corrosión localizada.

Por otro lado, F. Brusciotti y colaboradores en el año 2013 publicaron un trabajo donde se reportó la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de magnesio AZ31 (Brusciotti et al., 2013). En esta investigación se prepararon cuatro tipos de soles diferentes partir de uno de los siguientes alcoxisilanos: aminopropiltrietoxisilano (APTES), aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y tristrimetilsililfosfato (TMSPh). Los recubrimientos fueron depositados mediante la técnica dip-coating y posteriormente fueron curados a una temperatura de 150°C. De esta forma, se logró obtener recubrimientos monocapa con espesores entre 8 y 14 µm y con excelente adhesión al sustrato metálico. Además, los ensayos de impedancia electroquímica en solución 0,05 M de NaCl revelaron que todos los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión del material base al aumentar el valor de impedancia a bajas frecuencias en cerca de 5 órdenes de magnitud, lo que es

considerablemente superior a todo lo que hay reportado en la literatura sobre recubrimientos base silano (Lamaka et al., 2008; Montemor & Ferreira, 2007b; H. Wang et al., 2010). Pese a lo anterior, el principal inconveniente del trabajo es la escasa estabilidad de los soles, que impide la obtención de recubrimientos a 1 día de envejecimiento y compromete su escalado a nivel industrial.

Asimismo, en el año 2014 A.A El-Hadad y colaboradores (El-Hadad et al., 2014) reportaron la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel a partir de soles con 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y TEOS en una relación molar de 4:1. En la síntesis de estos soles se utilizó agua y metanol en una relación molar (TMOS + MAPTMS)/agua/metanol de 1/3/3. Los recubrimientos fueron depositados mediante la técnica dip-coating sobre las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61, empleando una velocidad y tiempo de inmersión de 9 cm/min y 60 s, respectivamente. Seguidamente, dichos recubrimientos fueron tratados térmicamente durante 2 h a 120°C. Los resultados experimentales revelaron que los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación AZ61 fueron más homogéneos, uniformes y libre de defectos que aquellos obtenidos sobre la aleación AZ31. El anterior comportamiento se relacionó con la protección suministrada por el hidróxido de magnesio formado naturalmente sobre la superficie de las aleaciones, que en el caso de la aleación AZ61, ofreció mayor protección durante la etapa de deposición del sol, mientras que, en la aleación AZ31 permitió la disolución del magnesio y la evolución de gas hidrógeno, lo que generó defectos y poros en el recubrimiento híbrido sol-gel. En este sentido, los ensayos de EIS en medio 0,6 M de NaCl indicaron que, debido a dichos defectos y poros, después de menos de 1 día la aleación AZ31 recubierta con sol-gel perdió sus características protectoras, exhibiendo la misma respuesta electroquímica que el material desnudo. Por el contrario, en la aleación AZ61 el recubrimiento suministró protección durante 7 días de inmersión.

Uno de los trabajos más recientes en este campo de investigación, fue publicado en el presente año 2018 por S. Nezamdoust y colaboradores (Nezamdoust, Seifzadeh, & Rajabalizadeh, 2018), quienes reportaron la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con nanotubos de carbono hidroxilados "MWCNTs" sobre la aleación de magnesio AM60B. El precursor de síntesis empleado fue el feniltrimetoxisilano (PTMS), que se mezcló con los MWCNTs. Posteriormente, se agregó a la mezcla una solución de ácido clorhídrico (pH=1) en una relación molar agua:PTMS de 3:1, el sol resultante fue agitado por 2 h a temperatura ambiente. Con el fin de estudiar la influencia de los MWCNTs, su concentración final en el sol fue fijada en 0, 200, 500 y 1000 ppm. Los recubrimientos fueron depositados mediante la técnica dip-coating, utilizando una velocidad y un tiempo de inmersión de 10 cm/min y 2 min, respectivamente. Posteriormente, fueron tratados térmicamente en una estufa a 60°C por 30 min, seguido por 2 h a 130°C. Todos los recubrimientos híbridos sol-gel depositados sobre la aleación AM60B mejoraron la resistencia a la corrosión del material base, especialmente a tiempos cortos e intermedios de estudio, como lo demuestran los ensayos de EIS en solución de Harrison durante 24 h. Dicho aumento en la resistencia a la corrosión fue originado por la presencia de los grupos fenilo en la estructura del recubrimiento, cuya naturaleza hidrofóbica dificultó la penetración del electrolito. Asimismo, el recubrimiento híbrido sol-gel con mayor resistencia a la corrosión, para todos los tiempos de inmersión estudiados, fue el dopado con 500 ppm de MWCNTs, que incrementó el valor de módulo de impedancia del material base hasta en 3 órdenes de magnitud. Este hecho fue atribuido a la ausencia de grietas, ya que bajo esta concentración los MWCNTs posiblemente sellaron las grietas-poros y, como lo demuestran los espectros FTIR, densificaron la red de SO_2, aumentando la impermeabilidad del recubrimiento. Concentraciones menores de MWCNTs, dirigieron a recubrimiento con agrietamiento, mientras que, concentraciones mayores conllevaron

posiblemente a una aglomeración de los nanotubos, lo que incrementó la permeabilidad del recubrimiento. Pese a que este estudio es novedoso, el principal inconveniente del trabajo es que la resistencia a la corrosión brindada por todos los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados fue limitada en el tiempo, de tal manera que, a las 24 h de inmersión en el medio de ensayo el valor del módulo de impedancia experimentó una notable disminución para todas las condiciones de estudio.

1.2.4 Recubrimientos híbridos sol-gel dopados con cerio sobre aleaciones de magnesio

En los últimos años, la tendencia general en la investigación de recubrimientos híbridos sol-gel sobre sustratos metálicos es la incorporación de inhibidores de corrosión con el fin de buscar un efecto de autocurado y lograr la prolongación de la resistencia a la corrosión ofrecida por las películas, entre los inhibidores más estudiados se encuentra el cerio (Adsul, Siva, Sathiyanarayanan, Sonawane, & Subasri, 2017; Cambon, Ansart, Bonino, & Turq, 2012; Druart et al., 2016; Fedel et al., 2017; L. Guo et al., 2017; Kasten et al., 2001; Lakshmi et al., 2013; Paussa et al., 2012; R.V. et al., 2017; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; Santana et al., 2016; Su et al., 2016; Suegama et al., 2010; Suegama, de Melo, Benedetti, & Aoki, 2009; Yasakau et al., 2014; M. Yu et al., 2015; Zheludkevich et al., 2005; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010). Sin embargo, sobre aleaciones de magnesio, los trabajos que reportan la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con cerio son muy escasos. Uno de los trabajos más relevantes en este campo fue publicado en el año 2010 por X. Zhong y colaboradores (Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010), quienes sintetizaron películas híbridas sol-gel sobre la aleación AZ91D a partir de soles compuestos por los precursores GPTMS y VETO, utilizando etanol como solvente y ácido acético como catalizador. Los soles fueron dopados con diferentes concentraciones de nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3$). La deposición de los recubrimientos se

realizó mediante la técnica spin-coating y las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 100°C por 1 h. Los recubrimientos obtenidos presentaron poca homogeneidad y continuidad. Además, el aumento de la concentración de inhibidor generó la presencia de poros y grietas. Por otra parte, los ensayos electroquímicos indicaron que la concentración de nitrato de cerio de 0,01 M fue la que permitió la obtención de los recubrimientos más protectores.

Pese a los anteriores resultados, en el año 2017 L. Guo y colaboradores (L. Guo et al., 2017) revelaron que es posible obtener recubrimientos híbridos sol-gel con mejores características fisicoquímicas y protectoras mediante la adición de nitrato de cerio como inhibidor de corrosión. En esta investigación, los soles fueron preparados a partir del precursor metiltrimetoxisilano "MTMS", etanol y agua en una relación volumétrica de 3:10:20. Seguidamente, los soles fueron dopados con diferentes concentraciones de nitrato de cerio (0, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M). El sustrato metálico empleado fue la aleación AZ31 pretratada con hidróxido de sodio para formar una capa de $Mg(OH)_2$. Muestras de este material fueron sumergidas en los soles resultantes durante 2 h a 50°C y, posteriormente, fueron lavadas con etanol y sometidas a un tratamiento térmico de secado a 120°C por 2 h. Las técnicas de caracterización empleadas señalaron que los recubrimientos híbridos sol-gel sellaron los poros y grietas presentes en la capa de $Mg(OH)_2$, lo que dificultó la penetración del electrolito y aumentó la resistencia a la corrosión del material base. Dicho efecto barrera fue intensificado por el cerio presente en el recubrimiento, que bajo la concentración apropiada (10^{-2} M) disminuyó la presencia de grietas y defectos, conllevando a la obtención de un recubrimiento más compacto y de mayor espesor (12,86 μm). En este sentido, los ensayos de polarización y EIS en medio 3,5% en peso de NaCl durante 1 h, revelaron que los recubrimientos híbridos sol-gel dopados con 10^{-2} M de nitrato de cerio, presentaron mayor resistencia a la corrosión al disminuir 3 órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión y aumentar

cerca de 3 órdenes de magnitud el módulo de impedancia a bajas frecuencias, con respeto al material base. Pese a los valiosos resultados obtenidos en la investigación de L. Guo y colaboradores, es necesario seguir profundizando en el estudio del cerio como inhibidor de corrosión para la obtención de recubrimientos sol-gel con resistencia a la corrosión prolongada, ya que los ensayos electroquímicos también revelaron que la protección suministrada por los recubrimientos híbridos sol-gel se vio comprometida después de 3 días de inmersión en el electrolito.

Por otra parte, en año 2017 S.H. Adsul y colaboradores (Adsul et al., 2017) reportaron la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con nanotubos de haloisita con cerio y zirconio como inhibidores de corrosión encapsulados, sobre la aleación de magnesio AZ91D. Para la obtención de dichos recubrimientos se sintetizaron soles a partir de los precursores TEOS y GPTMS, y una solución 0,1 N de HCl en una relación molar 3:5:1. Los nanotubos de haloisita fueron mezclados con nitrato de cerio y propóxido de zirconio en una relación 1:32. Posteriormente, dichos nanotubos fueron agregados al sol en una concentración en peso de 0 y 2%. Los soles fueron depositados sobre la aleación AZ91D mediante la técnica dip-coating empleando una velocidad de inmersión de 1 mm/s, luego de lo cual fueron tratados térmicamente en una estufa a 130°C por 1 h. Los resultados de la investigación revelaron que, bajo dicha concentración, los nanotubos de haloisita aumentaron el espesor de los recubrimientos de 3-3,5 µm a 4-5 µm. Además, los ensayos de polarización y EIS en una solución de NaCl al 3,5% en peso durante 24 h, revelaron que, los recubrimientos dopados presentaron a tiempos cortos de inmersión menor resistencia a la corrosión que los no dopados. Sin embargo, a tiempos prolongados la resistencia a la corrosión exhibida por los recubrimientos dopados fue superior debido al efecto de los inhibidores. En este sentido, se determinó que la liberación de cerio y zirconio de los nanotubos prolongó la resistencia a la

corrosión ofrecida por el recubrimiento, al dificultar la penetración del electrolito mediante dos métodos: El primero, mediante la formación de una capa pasiva de óxido de cerio/zirconio sobre los sitios de ataque (efecto de autocurado) y, el segundo, mediante el rol de dichos elementos como catalizadores en la polimerización del grupo epoxi, lo que densificó la estructura del recubrimiento híbrido sol-gel. Finalmente, aunque la resistencia a la corrosión ofrecida por los recubrimientos híbridos sol-gel dopados es baja después de 24 h de inmersión, ya que exhiben densidades de corriente sólo 1 orden de magnitud menor y módulos de impedancia a bajas frecuencias 1 orden de magnitud mayor, ambas con respecto al material base, se debe resaltar que este trabajo permite vislumbrar el futuro prometedor del empleo de los inhibidores de corrosión en recubrimientos híbridos sol-gel para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio.

Finalmente, a partir de la bibliografía reportada con respecto a recubrimientos híbridos sol-gel sobre aleaciones de magnesio, se puede concluir que en la actualidad aún se presentan importantes vacíos científicos con respecto al tiempo de gelificación de los soles, la influencia del inhibidor de corrosión en el proceso sol-gel, el efecto del tiempo de envejecimiento en las características fisicoquímicas y protectoras de los recubrimientos, y el mecanismo de interacción sol-sustrato teniendo en cuenta la acidez de los soles y la inestabilidad del magnesio a dichos valores de pH.

Todo lo anterior, indica que el método de síntesis de recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio es un tema novedoso. Pese a las investigaciones desarrolladas hasta el momento, aún hace falta un extenso trabajo en este campo que permita un mayor entendimiento del proceso sol-gel, así como la obtención de recubrimientos con mejor y más prolongada resistencia a la corrosión, especialmente sobre sustratos tan vulnerables al fenómeno de corrosión como las aleaciones de magnesio.

Capítulo 2: Hipótesis, Objetivos Generales y Específicos

2.1 Hipótesis

Mediante un control adecuado de las variables del proceso de síntesis sol-gel y la adición de inhibidores de corrosión, es posible obtener soles estables y recubrimientos que mejoren y prolonguen la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 de aplicación en la industria automotriz.

2.2 Objetivo general

Diseñar recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para incrementar la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 de aplicación en la industria automotriz.

2.3 Objetivos específicos

- Estudiar la influencia de las diferentes variables experimentales, incluyendo el efecto del inhibidor de corrosión, en cada una de las etapas involucradas en el proceso de obtención de recubrimientos sol-gel.
- Sintetizar soles estables y homogéneos que, a diferentes tiempos de envejecimiento, generen recubrimientos con similares características protectoras.
- Determinar el grado de protección contra la corrosión de los recubrimientos sol-gel obtenidos sobre la aleación de magnesio AZ31, en ambientes salinos simulados.
- Evaluar el efecto de autocurado suministrado por la presencia del inhibidor de corrosión en el recubrimiento híbrido sol-gel.

Capítulo 3: Materiales y Métodos

3.1 Metodología general

En la Figura 5 se presenta el esquema general del procedimiento experimental empleado durante la investigación.

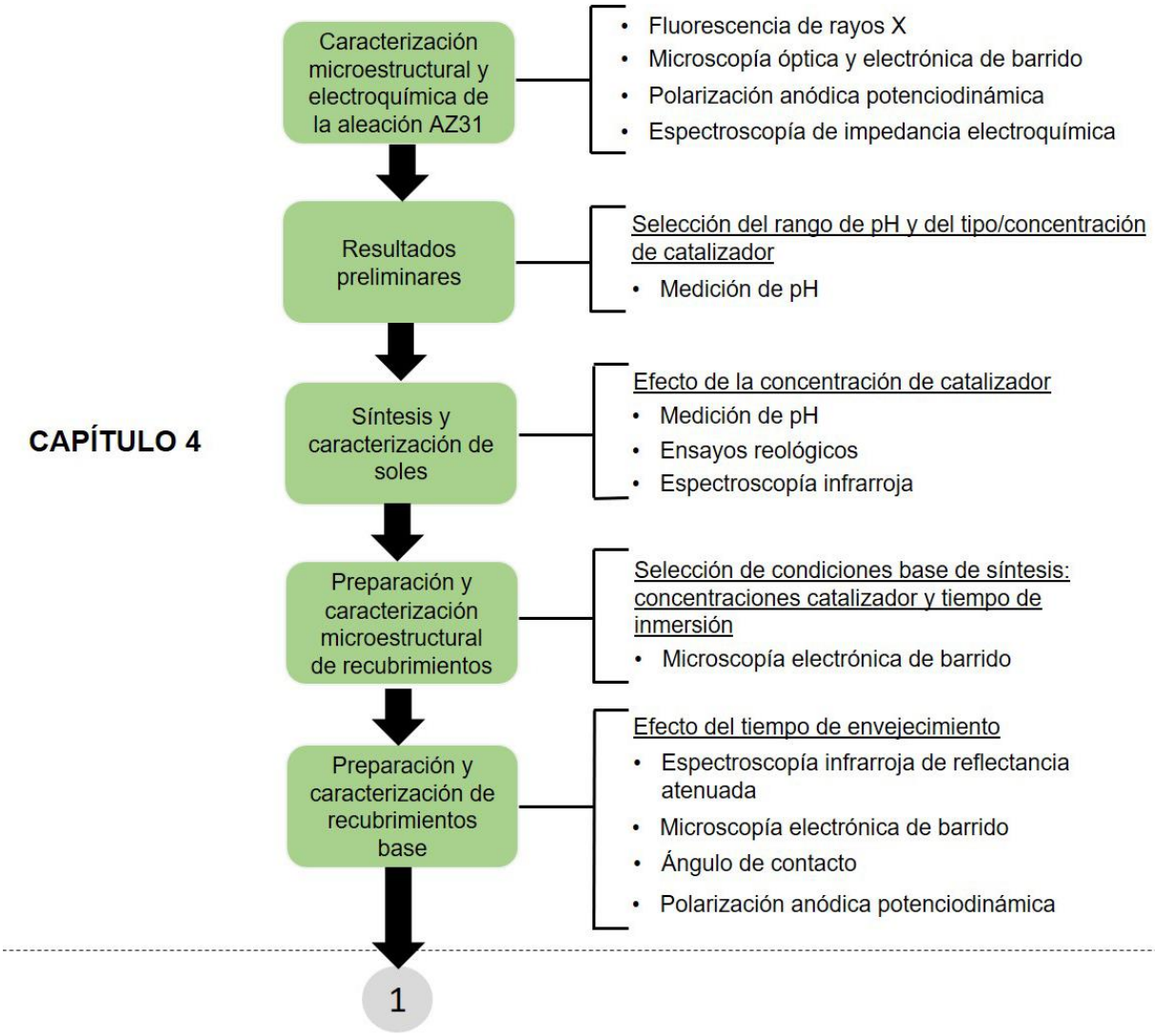


Figura 5. Procedimiento experimental empleado durante la investigación (primera parte).

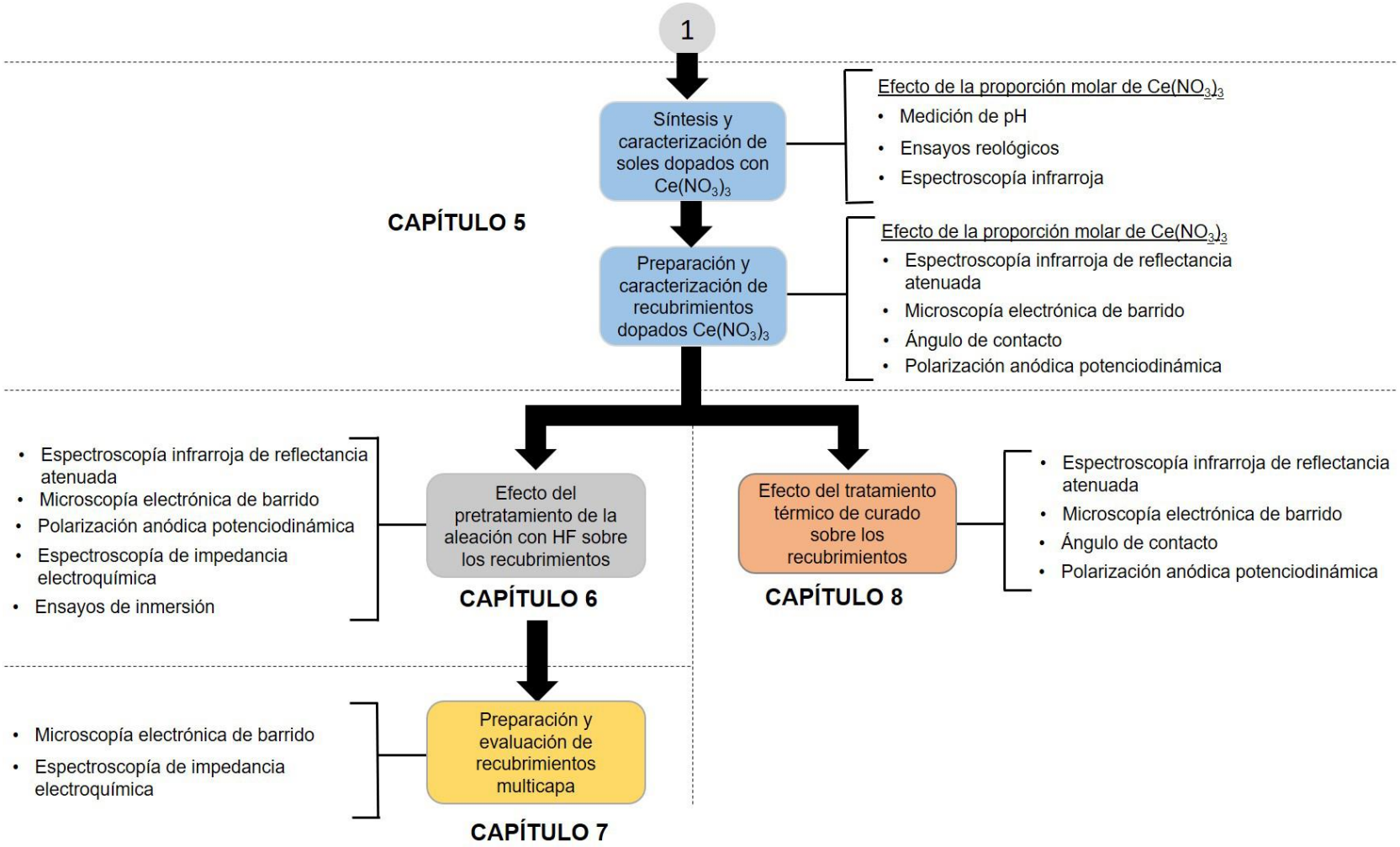


Figura 5. Procedimiento experimental empleado durante la investigación (segunda parte).

Inicialmente, se realizó la caracterización microestructural y electroquímica de la aleación AZ31 (Sección 4.3.1). A continuación, se llevó a cabo una etapa preliminar de síntesis sol-gel (Sección 4.3.2). Con base en lo anterior, se realizó la síntesis y caracterización de los soles bajo diferentes concentraciones de catalizador (Sección 4.3.3). Después, se procedió a la preparación y caracterización microestructural de los recubrimientos bajo las diferentes concentraciones de catalizador estudiadas (Sección 4.3.4). A partir de las anteriores condiciones se prepararon y caracterizaron los recubrimientos base (Sección 4.3.5), prestando especial atención al efecto del tiempo de envejecimiento en sus características fisicoquímicas y protectoras.

En una etapa posterior de la investigación se sintetizaron y caracterizaron los soles y recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ (Sección 5.3). Posteriormente, se estudió el efecto del pretratamiento de la aleación con HF previo al proceso de deposición de los recubrimientos (Sección 6.3), así como también la síntesis de recubrimientos multicapa (Sección 7.3). De forma paralela a los dos anteriores estudios, se analizó el efecto de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico de curado en los recubrimientos (Sección 8.3).

Finalmente, los detalles metodológicos de la investigación son presentados en cada una de las secciones de procedimiento experimental de cada capítulo.

Capítulo 4: Efecto de la Concentración de Catalizador, el Tiempo de Inmersión y el Tiempo de Envejecimiento

4.1 Introducción

Uno de los principales desafíos que se presenta durante la síntesis de recubrimientos sol-gel sobre aleaciones de magnesio se encuentra en la etapa de deposición del sol, que normalmente se lleva a cabo a través de la técnica dip-coating mediante la inmersión vertical del sustrato en el sol (Aparicio et al., 2016), cuyo pH normalmente oscila entre 1 y 5, debido a que estos valores promueven una cinética de gelificación más lenta y dan origen a películas con mejores características morfológicas y protectoras (Rojas Cervantes, 2012). Sin embargo, bajo dichas condiciones de síntesis las aleaciones de magnesio, entre ellas la aleación AZ31, son fuertemente atacadas ya que no forman ningún producto de corrosión estable que pueda protegerlas parcial o totalmente (Busk, 1987; Emley, 1966; Makar & Kruger, 1993; Polmear, 2005). Consecuentemente, el nivel de interacción entre la superficie metálica y el sol se encuentra determinado por la naturaleza ácida del catalizador y su concentración, así como también por el tiempo de inmersión empleado. Por esta razón, el estudio y control de estos parámetros de síntesis es fundamental para mitigar los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la superficie de la aleación y deterioran las características morfológicas de los recubrimientos híbridos depositados (Emley, 1966; Kulekci, 2008).

De forma similar, el tiempo de envejecimiento del sol antes de la deposición juega un papel importante, debido a que define el avance de las reacciones de hidrólisis-condensación y el grado de densificación de la red de SiO_2, lo que finalmente determina las propiedades fisicoquímicas y

protectoras de los recubrimientos depositados (Brinker & Scherer, 1990; Hernández Barrios et al., 2014).

Con base en lo anterior, el objetivo de este capítulo es presentar los resultados de la evaluación del efecto de la concentración de catalizador (ácido acético), el tiempo de inmersión y el tiempo de envejecimiento en la morfología, composición y resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS depositados sobre la aleación de magnesio AZ31.

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Material base

El material utilizado en la presente investigación fue la aleación de magnesio AZ31 suministrada por la compañía Magnesium Elektron Ltd. (Reino Unido). Las dimensiones de las muestras fueron de 25 x 20 x 3 mm.

4.2.2 Caracterización del material base

La aleación objeto de estudio fue caracterizada químicamente a través del espectrómetro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva marca Bruker modelo S8 Tiger facilitado por el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG). Asimismo, la caracterización microestructural se realizó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello, se utilizó el microscopio óptico OLYMPUS GX71 de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS), y el microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG facilitado por el Laboratorio de Microscopía del PTG, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados.

4.2.3 Resultados preliminares

Previamente y con el fin de encontrar las condiciones adecuadas de síntesis de los soles para la deposición de recubrimientos híbridos sol-gel, se estableció en una etapa preliminar el tipo de catalizador, su concentración y el rango de pH a estudiar, así como también el protocolo de síntesis de los soles. En dicho estudio se partió de condiciones experimentales de investigaciones previas (Alferez, 2012; Remolina Galvis, Hernández Barrios, Coy Echeverría, Viejo Abrante, & Alba de Sanchez, 2017) donde, además, se consideró el inhibidor de corrosión $Ce(NO_3)_3$.

4.2.4 Preparación de los soles híbridos

Los soles híbridos fueron preparados a partir de una mezcla de los precursores TEOS y GPTMS en una relación molar de 3:1, utilizando etanol y ácido acético como solvente y catalizador, respectivamente. 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. Las concentraciones de la solución acuosa de catalizador estudiadas fueron 1,25, 2,5, 5,0 y 10,0% vol. La síntesis de los soles se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación continua de 250 rpm. Todas las condiciones de síntesis iniciales se fijaron a partir de investigaciones previas (Alferez, 2012; Hernández Barrios et al., 2014; Remolina Galvis et al., 2017; Remolina, 2014)

4.2.5 Caracterización de los soles híbridos

Con el fin de estudiar el proceso de gelificación de todos los soles sintetizados, el pH y la viscosidad fueron monitoreados en función del tiempo de envejecimiento. Con respecto a las medidas de pH, se resalta que no es posible emplear un pH-metro para monitorear el proceso de gelificación debido a la elevada adhesión de los recubrimientos sol-gel, lo que impide su remoción del electrodo sin daño en la membrana de vidrio. Por esta razón, las medidas de pH fueron obtenidas a partir de tres soles diferentes por cada tiempo de envejecimiento y concentración de

catalizador utilizando un papel de pH marca Merck con escala de 3,8-5,4 y una resolución de 0,2-0,3 unidades. Por otro lado, las medidas de viscosidad fueron también realizadas tres veces por cada tiempo de envejecimiento y concentración, empleando un reómetro digital BROOKFIELD modelo DV. III + RHEOMETER V5.0 con una velocidad de cizalla de 240 s^{-1}. Además, con el propósito de estudiar los mecanismos de hidrólisis-condensación, soles con diferentes tiempos de envejecimiento fueron analizados mediante el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Todos los equipos empleados durante esta etapa fueron facilitados por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

4.2.6 Preparación y caracterización de los recubrimientos

4.2.6.1 Deposición y curado

Previo a la deposición de los recubrimientos, todas las muestras se desbastaron gradualmente con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P1200. A continuación, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Seguidamente, los soles se depositaron sobre las muestras mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s. Posterior a la deposición de los recubrimientos, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de curado en una estufa donde permanecieron a 60°C por 2 h, seguido por 120°C durante el mismo tiempo, empleando una rampa de calentamiento de 4.5 °C/min.

4.2.6.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos: efecto de la concentración de catalizador y del tiempo de inmersión

Soles con las diferentes concentraciones de ácido acético fueron sintetizados y depositados mediante dip-coating sobre la aleación de magnesio AZ31 bajo diferentes tiempos de inmersión (15, 30, 60 y 120 s). Con el fin de determinar el poder corrosivo real de los soles y su efecto sobre las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos, éstos fueron depositados a los 15 días de envejecimiento para garantizar los valores más bajos de pH de cada sol.

Posteriormente, la sección transversal de los recubrimientos híbridos sol-gel fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, lo que permitió encontrar un intervalo adecuado de condiciones experimentales o "condiciones base" de síntesis para la deposición de recubrimientos homogéneos sin evidencia de formación de productos de corrosión en la interfaz del sustrato metálico. Para ello, se inició el estudio de los diferentes recubrimientos desde los tiempos de inmersión más prolongados hasta los más cortos. De esta manera, y como dicho tiempo determina el grado de interacción sol-sustrato y el nivel de avance del ataque corrosivo, una vez determinado el tiempo de inmersión que conllevó a recubrimientos con una interfaz virtualmente libre de productos de corrosión, se concluyó que tiempos inferiores tendrían el mismo efecto.

4.2.6.3 Caracterización de los recubrimientos base: efecto del tiempo de envejecimiento

Después de que la concentración de ácido acético y el tiempo de inmersión fueron establecidos, en una etapa posterior se evaluó el efecto del tiempo de envejecimiento. Para ello, se sintetizaron recubrimientos base a partir de soles con tiempos de envejecimiento entre 1 y 15 días. Las características morfológicas de dichos recubrimientos fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido. Asimismo, la composición química fue estudiada mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia atenuada (FTIR-ATR) empleando el equipo Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR del Laboratorio de Espectroscopía del PTG. Finalmente, la determinación de la naturaleza hidrofóbica-hidrofílica de los recubrimientos se realizó mediante medidas de ángulo de contacto con el equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC del Laboratorio de Electroquímica del PTG. Los parámetros de dicha prueba se basaron en la norma ASTM D7334-08 («Norma ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard», 2013), depositando sobre la superficie de las

muestras una gota de agua destilada con un volumen de 13 µL a una velocidad de 2 µL/s. Cada medida se realizó por triplicado con el fin de garantizar la reproductibilidad de los resultados.

4.2.7 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Para evaluar la resistencia a la corrosión se emplearon ensayos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ambos en solución aireada 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente (23°C). El equipo utilizado para la realización de estos ensayos fue el potenciostato galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N del Laboratorio de Electroquímica del PTG. Además, se empleó una celda de tres electrodos donde el electrodo de referencia fue de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar con un área expuesta de 1 cm^2.

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se llevaron a cabo después de un tiempo de estabilización del sistema de 1 h, con un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm^2. A partir de estos ensayos se obtuvieron parámetros característicos del proceso de corrosión como el potencial de corrosión (Ecorr), la densidad de corriente de corrosión (icorr) y el rango de protección.

Para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se seleccionó un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,1 Hz con una amplitud de 10 mV, midiendo el OCP de manera previa a cada ensayo. Las medidas se realizaron a diferentes intervalos de tiempo hasta 24 h. Asimismo, para el análisis de los espectros se empleó el software SAI-Zview 3.3e.

Todos los ensayos de esta etapa fueron repetidos al menos dos veces con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Finalmente, las condiciones de los ensayos electroquímicos fueron establecidos con base en investigaciones anteriores (El-Taib Heakal, Fekry, & Abd El-Barr Jibril, 2011; Hu et al., 2009; Nezamdoust & Seifzadeh, 2017; Pardo et al., 2009; Pardo, Merino, Coy, Arrabal, et al., 2008; Pardo, Merino, Coy, Viejo, et al., 2008; Tamar & Mandler, 2008; Zhong, Li, Hu, Zhang, et al., 2010).

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización microestructural y electroquímica del material base

La composición química de la aleación AZ31 obtenida por Fluorescencia de Rayos X es presentada en la Tabla 2.

Tabla 2. *Composición química (% peso) de la aleación AZ31 objeto de estudio.*

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Otros
Aleación de estudio	2,49%	0,90%	0,36%	41 ppm	20 ppm	17 ppm	0,30%

Se observa que la aleación de estudio presenta como elementos aleantes principales aluminio, zinc y manganeso. Asimismo, se detectó la presencia de impurezas como hierro, cobre y níquel, entre otros, cuyo carácter catódico afecta el desempeño frente a la corrosión de la aleación (Casajús Grassi, 2010; G. L. Song & Atrens, 1999; Zeng et al., 2006).

Por otro lado, en la Figura 6 se presenta la caracterización microestructural de la aleación, que posee una microestructura típica de forja constituida por granos equiaxiales y homogéneos de solución sólida α-Mg (Figura 6(a)). Además, se evidencia la presencia de precipitados cuya

morfología y composición se estudiaron en detalle mediante MEB-EDX, (Figuras 6(b) y (c)), determinando que corresponden a inclusiones de fórmula genérica Al_xMn_y, características de esta aleación (Jones, 2001).

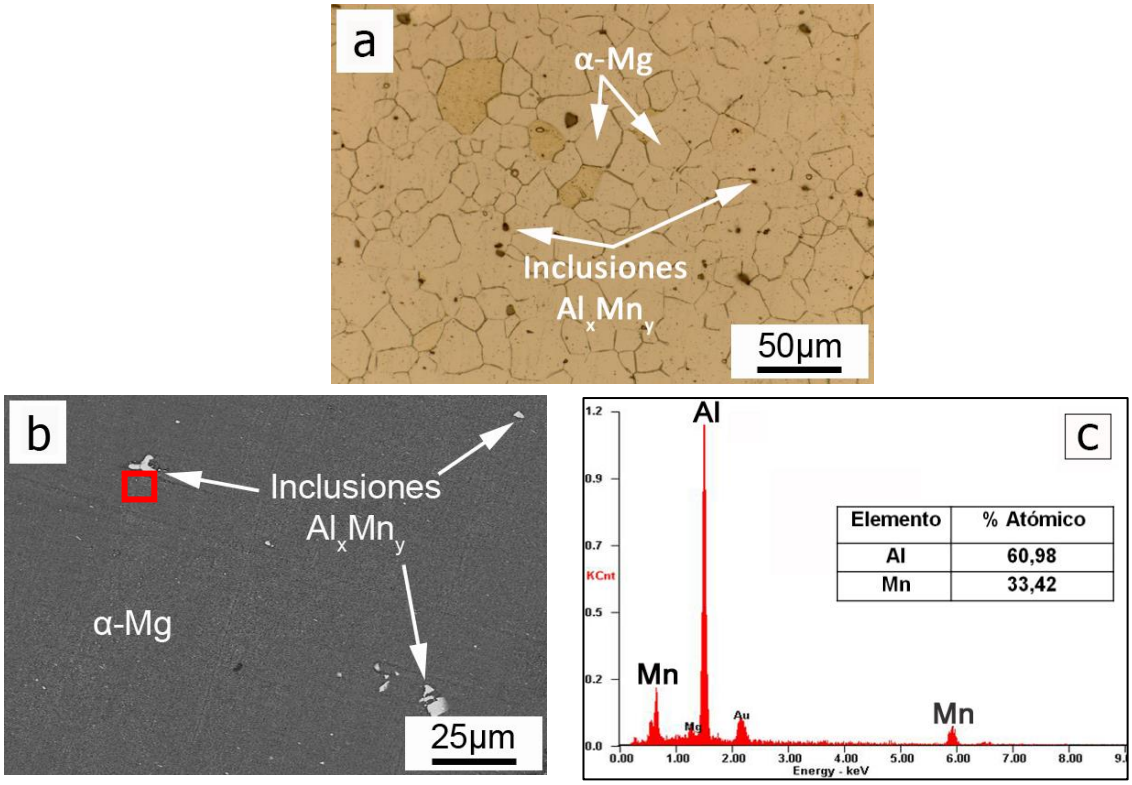


Figura 6. Micrografías: a) óptica y b) electrónica de barrido, de la aleación AZ31 objeto de estudio. c) Análisis EDX puntual en la inclusión señalada en (b).

Finalmente, la caracterización electroquímica mediante polarización anódica potenciodinámica (Figura 7(a)) señala que la aleación AZ31 posee un elevado valor de densidad de corriente de corrosión (1,86E-6 [A/cm^2]) y carece de rango de pasivación, lo que indica que su resistencia a la corrosión es baja y que la película de óxido/hidróxido de magnesio que se forma en la superficie es inestable e incapaz de proteger el material en el medio de ensayo, facilitando el avance del ataque corrosivo (Polmear, 2005; G. L. Song & Atrens, 1999). Además, un estudio detallado mediante MEB de la superficie de la aleación después del ensayo de polarización revela que el

proceso de corrosión se origina en zonas de la matriz α-Mg ubicadas alrededor de las inclusiones Al_xMn_y debido a la formación de microceldas galvánicas donde la matriz, por su naturaleza anódica, se corroe de forma localizada (G. L. Song & Atrens, 1999) (Figura 7(b)). Sin embargo, este ataque avanza rápidamente por toda la superficie de la aleación y se convierte en un proceso de corrosión generalizada o uniforme (Figura 7(c)).

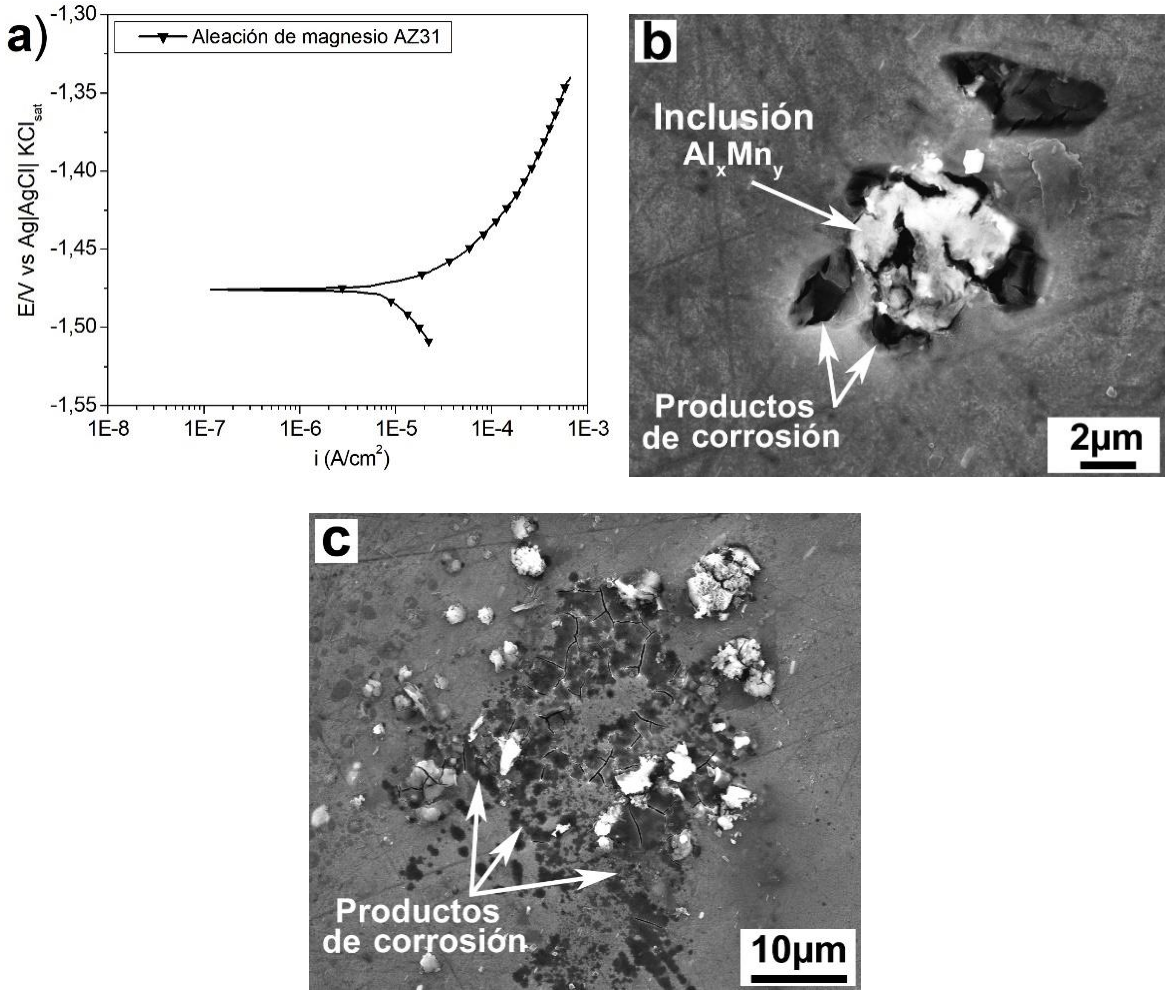


Figura 7. Caracterización electroquímica de la aleación de magnesio AZ31. a) Curva de polarización anódica potenciodinámica, b) y c) micrografías electrónicas superficiales después del ensayo de polarización.

4.3.2 Resultados preliminares de síntesis de soles

4.3.2.1 Estudio del pH de los soles

Como se mencionó con anterioridad, la obtención de recubrimientos sol-gel sobre la aleación AZ31 es un proceso difícil ya que, normalmente, la síntesis y deposición de los soles sobre el material base se realiza en medio ácido o cercano a la neutralidad donde el magnesio se corroe espontáneamente, lo que puede llegar a afectar las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos depositados. Además, el proceso se complica significativamente cuando se incorpora nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3$) como inhibidor de corrosión en los soles, debido a que la presencia de dicha sal disminuye aún más el pH de síntesis (Remolina Galvis et al., 2017).

De acuerdo con esto, inicialmente se realizó el estudio y optimización de las condiciones de síntesis de los soles mediante la preparación del sol no dopado (sin $Ce(NO_3)_3$), utilizando una relación molar TEOS:GPTMS de 3:1 y relaciones en volumen de 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético (0,5% vol.) con respecto a los precursores, de acuerdo con investigaciones anteriores (Remolina Galvis et al., 2017). El pH de este sol en función del tiempo de envejecimiento fue monitoreado hasta la gelificación, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. *Evolución del pH del sol no dopado en función del tiempo de envejecimiento.*

Tiempo (días)	**0**	**1/24**	**1/12**	**1**	**5**	**8**
pH	4,5	4,5	4,5	5,0	5,0	5,0

Se observó que el pH del sol no dopado incrementó inicialmente desde 4,5 a 5,0 donde permaneció hasta el final del ensayo. Por esta razón, y teniendo en cuenta que normalmente la síntesis de recubrimientos sol-gel se lleva a cabo a pH ácidos o cercanos a la neutralidad, se intentó estabilizar

el pH de los soles utilizando soluciones buffer con pH de 5, 6 y 7, cuya composición química se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. *Composición química soluciones buffer.*

pH	Composición química solución buffer
5	Ácido cítrico/ Hidróxido de sodio
6	Ácido cítrico/ Hidróxido de sodio
7	Solución acuosa/Fosfato de potasio

Para ello, en primer lugar, se sustituyó la solución de ácido acético (catalizador) por la solución buffer; esto provocó la pérdida de la cristalinidad del sol y la aparición de precipitados, debido al alto contenido de sales. Por esta razón, se hizo necesario emplear un contenido más reducido de solución buffer. Los ensayos experimentales mostraron que relaciones en volumen de 0,25:1 de buffer y 0,25:1 solución de ácido acético, ambos con respecto a los precursores, no deterioraban las características del sol. Sin embargo, se observó que sólo se lograba estabilizar satisfactoriamente el pH del sol cuando se empleaba la solución buffer con pH=7 (Tabla 5).

Posteriormente, se procedió a determinar si la solución buffer de pH=7 también estabilizaba el pH de los soles dopados con la mayor proporción molar de $Ce(NO_3)_3$ trabajada hasta el momento en investigaciones paralelas (Alferez, 2012; Remolina Galvis et al., 2017), que correspondía a 2,5% con respecto a los precursores. Los resultados revelaron que no fue posible estabilizar el pH y, además, que dichos soles presentaron una elevada precipitación. Dicha observación experimental coincide con lo reportado en la literatura (Bouchaud, Balmain, Bonnet, & Pedraza, 2012), donde se ha encontrado que en medio acuoso y valores de pH mayores a 4, el ion Ce(IV) precipita en forma de $Ce(OH)_4$ cuya solubilidad es extremadamente baja. Adicionalmente, este

fenómeno se intensifica a valores de pH mayores a 7, donde gradualmente comienza la precipitación del ion Ce(III) en forma de $Ce(OH)_3$.

Tabla 5. *Evolución del pH de los soles no dopados modificados con solución buffer en función del tiempo de envejecimiento.*

Tiempo (días)	0	1/24	1/12	1	5	8
Sol modificado (Sln Buffer pH=5)	5	5	5	5	6	6
Sol modificado (Sln Buffer pH=6)	6	6	6	6	7	7
Sol modificado (Sln Buffer pH=7)	7	7	7	7	7	7

pH

Como conclusión de este estudio, se descartó la posibilidad de incorporar soluciones buffer en los soles, porque no se logró el objetivo principal (la estabilización del pH del sol). Además, se desconocería el efecto que tendrían las sales de estas soluciones en el proceso sol-gel.

Se redefinió, entonces, el intervalo de pH de estudio entre 4 y 5, permitiendo que esta propiedad de los soles variara libremente dentro de este rango. Para lograr lo planteado hasta el momento fue necesario seleccionar un catalizador adecuado, descartándose ácidos fuertes comúnmente empleados en el proceso sol-gel como el ácido clorhídrico (Han et al., 2008; Schem et al., 2009), ácido nítrico (N. C. Rosero-Navarro et al., 2009), entre otros. Con base en lo reportado en la literatura (Hernández Barrios et al., 2014; Hu et al., 2010; Remolina Galvis et al., 2017; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010), se continuó empleando como catalizador ácido acético, debido a que es un ácido débil que, no sólo permite obtener soles con pH dentro del intervalo redefinido, sino

que además posee la capacidad de estabilizar el sol mediante la formación de complejos de coordinación con los precursores (Figura 8) (Lee & Pope, 1994), retardando significativamente las reacciones de hidrólisis y, por ende, la condensación del sol y el proceso de gelificación. Lo anterior resulta de gran interés económico a nivel industrial porque permite la síntesis de múltiples recubrimientos con el mismo sol antes de su gelificación, reduciendo así costos de producción.

Figura 8. Modos de coordinación del ion CH_3COO^- al silicio. Fuente: Adaptado de A.Q. Wang, et al. Electrodeposition of Oriented Cerium Oxide Films. Int. J. Electrochem. 2013.

De esta forma, con el fin de determinar la influencia del ácido acético, se prepararon dos soles que se doparon con una proporción molar de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ y en los que se evaluaron concentraciones de solución de ácido acético de 1,25 y 5,0 % vol. El pH de estos soles en función del tiempo de envejecimiento fue monitoreado hasta su gelificación (Tabla 6).

Tabla 6. *Evolución del pH de los soles dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.*

Tiempo (días)	0	1/4	1	3	6	12	15	20	
Ácido acético 1,25% vol.	3	4,5	4,5	4,5	4,5	*	-	-	pH
Ácido acético 5,0% vol.	3	4	4	4,5	4	4	4	*	

* Sol Gelificado

Los resultados obtenidos indicaron que los soles dopados, aunque tuvieron un pH inicial de 3, rápidamente alcanzaron valores de pH dentro del intervalo redefinido. Asimismo, se observó que al aumentar la concentración de ácido acético fue posible prolongar significativamente el tiempo de gelificación de los soles sin una gran disminución en su valor de pH.

4.3.2.2 Estabilidad del cerio en los soles

Un resultado interesante del ensayo anterior fue que los soles preparados presentaban diferentes tonalidades, siendo amarillo el sol preparado con la concentración de ácido acético de 1,25% vol. y transparente el sintetizado con 5,0% vol. de ácido. Para comprender este comportamiento es necesario estudiar las reacciones del nitrato de cerio al entrar en solución. Inicialmente, dicha sal experimenta un proceso de disociación dado por la reacción (4.1):

$$Ce(NO_3)_3 \longrightarrow Ce^{3+} + 3NO_3^- \quad (4.1)$$

Posteriormente, en presencia de ácido acético el Ce^{3+} es estabilizado mediante la formación de complejos con el ion acetato a través de la reacción (4.2) (Santamaria, Asaro, Bocchetta, Megna, & Di Quarto, 2013):

$$Ce^{3+} + xL \longrightarrow Ce(III)Lx \text{ donde (L es } CH3COO^-) \quad (4.2)$$

Asimismo, al estar en presencia de agua y en un medio moderadamente ácido se pueden llegar a presentar también las reacciones (4.3) y (4.4) (Bouchaud et al., 2012; Hayes, Yu, O'Keefe, O'Keefe, & Stoffer, 2002; Lakshmi et al., 2013; Luo et al., 2012; Montemor & Ferreira, 2007b; Morris, Fleming, Holmes, & Morris, 2013; Santamaria et al., 2013):

$$Ce(III)Lx + H_2O \longrightarrow Ce^{3+} + HLx + OH^- \quad (4.3)$$

$$Ce^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Ce(OH)_{3\,(acuoso)} \quad (4.4)$$

Sin embargo, el estudio de B. Bouchaud y colaboradores en el año 2012 (Bouchaud et al., 2012) señala que en medio acuoso ácido el ion Ce^{3+} es la especie principal presente y que la formación del compuesto $Ce(OH)_3$ únicamente se lleva a cabo a valores de pH mayores a 7,6. Esto permite concluir que bajo las condiciones de síntesis de los soles estudiados, la reacción (4.4) no se encuentra favorecida y es poco probable que se presente, predominando en solución la presencia del ion Ce(III) y de sus complejos con el ion acetato.

Por otra parte, también es posible que el ion Ce(III) experimente oxidación a Ce(IV), proceso que se puede llevar a cabo a través de las reacciones (4.5)-(4.7) (Bouchaud et al., 2012; Hayes et al., 2002; Lakshmi et al., 2013; Luo et al., 2012; Santamaria et al., 2013) :

$$4Ce^{3+} + O_2 + 4HO^- + 2H_2O \longrightarrow 4Ce(OH)_2{}^{2+} \quad (4.5)$$

$$4Ce^{3+} + O_2 + 12HO^- + 2H_2O \longrightarrow 4Ce(OH)_4 \quad (4.6)$$

$$4Ce^{3+} + O_2 + 12HO^- \longrightarrow 4CeO_2 + 6H_2O \quad (4.7)$$

El mismo estudio de B. Bouchaud y colaboradores en el año 2012 (Bouchaud et al., 2012) indica que en medio acuoso y sin presencia de ningún otro oxidante diferente al O_2, la cantidad de Ce(III) oxidado a Ce(IV) es despreciable. Pese a ello, los soles de estudio están conformados no sólo por agua y ácido acético, sino también por los precursores alcoxisilanos. En este sentido, existen diferentes investigaciones que revelan que bajo las condiciones de síntesis de los soles estudiados es posible la oxidación del ion Ce(III) a Ce(IV), ya que a pH básicos y en presencia de ligandos fuertes como, por ejemplo, los alcóxidos de silicio, se favorece la estabilidad del ión Ce(IV) y de sus compuestos (Bouchaud et al., 2012; Morris et al., 2013; Piro, Robinson, Walsh, & Schelter, 2014; Sroor & Edelmann, 2013), que suministran una tonalidad amarilla (Ahmed & Edelmann, 2013; Druart et al., 2016; McPherson, s. f.; Morris et al., 2013; Pappenhagens, 1962; Pepe et al.,

2004; Pietrzyk & Frank, 1979; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; Su et al., 2016). Por el contrario, a pH ácidos y en presencia de ligandos débiles como, por ejemplo, el ácido acético, se propicia la estabilización del ión Ce(III) y de sus compuestos (Bouchaud et al., 2012; Golden & Wang, 2003; Kulp, Limmer, Bohannan, & Switzer, 2007; Piro et al., 2014; Santamaria et al., 2013), que no suministran ningún tipo de tonalidad (Ahmed & Edelmann, 2013; Druart et al., 2016; McPherson, s. f.; Morris et al., 2013; Pappenhagens, 1962; Pepe et al., 2004; Pietrzyk & Frank, 1979; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; Su et al., 2016).

En retrospectiva, es posible concluir que la concentración de 5,0% vol. de ácido acético en los soles favorece la estabilización del ion Ce(III) y que al disminuir la concentración a 1,25% vol., disminuye la presencia de iones acetato y aumenta ligeramente el pH, promoviendo la oxidación del ion Ce(III) a Ce(IV), lo que provoca la tonalidad amarilla en estos soles. Una vez el ion Ce(IV) se encuentra en solución, éste puede formar diferentes compuestos dependiendo del valor de pH de la solución, según B. Bouchaud y colaboradores (Bouchaud et al., 2012) la presencia del ion Ce(IV) libre en solución sólo es posible a valores de pH<0,7, mientras que a un pH>4 predomina el compuesto $Ce(OH)_4$ cuya solubilidad en medio acuoso es extremadamente baja. Sin embargo, es importante mencionar que el sol objeto de estudio también está conformado por los precursores y etanol, lo que puede cambiar la solubilidad del compuesto $Ce(OH)_4$, ya que experimentalmente no se observaron precipitados en los soles bajo la concentración de 1,25% vol. de ácido acético.

En relación con lo anterior, es bien conocido el elevado poder oxidante del ión Ce(IV) (Piro et al., 2014), cuya presencia en el sol durante la deposición puede conllevar a una acelerada corrosión de la aleación de magnesio y, por ende, afectar seriamente las características finales del recubrimiento, haciéndose necesario evitar su acentuada formación en el sol. Además, la reacción de oxidación del ion Ce(III) a Ce(IV) compite con la reacción de disolución del metal (Paussa

et al., 2012), en este caso magnesio, suministrando protección adicional al ralentizar el proceso de corrosión. Mientras que, el ion Ce(IV) no puede ser oxidado, solamente reducido, reacción que no compite con la reacción de la disolución del metal (Paussa et al., 2012). Debido a todo lo anterior, se decidió seguir investigando sobre las condiciones experimentales favorables para producir soles transparentes, indicador de la presencia del ión Ce(III).

Teniendo en cuenta que el ión Ce(III) se favorece en medio ácido y en presencia de ligandos débiles como el ácido acético (Bouchaud et al., 2012; Golden & Wang, 2003; Kulp et al., 2007; Piro et al., 2014; Santamaria et al., 2013), se modificó el proceso de síntesis y se diseñó en tres etapas. En la primera, se mezclaron TEOS-GPTMS y etanol; mientras que, en la segunda etapa el $Ce(NO_3)_3$ se disolvió en una solución de ácido acético con el fin de estabilizar previamente el ión Ce(III). Ambas soluciones fueron agitadas durante 5 minutos y, posteriormente en una tercera etapa, se mezclaron para obtener el sol. Se amplió el rango de estudio de la concentración de ácido acético (1,25; 2,5; 5,0 y 10,0 vol.) y se evaluó frente al tiempo de envejecimiento, con el fin de determinar la concentración aproximada de dicho ácido capaz de estabilizar el ión Ce(III).

Se observó que, para todas las concentraciones de ácido acético, la tonalidad de los soles fue transparente e incolora, indicador de la estabilización del ión Ce(III) y sus compuestos (Ahmed & Edelmann, 2013; Druart et al., 2016; McPherson, s. f.; Morris et al., 2013; Pappenhagens, 1962; Pepe et al., 2004; Pietrzyk & Frank, 1979; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; Su et al., 2016), con excepción de los soles con la concentración volumétrica de 1,25% de catalizador, donde a lo largo de todo el tiempo de envejecimiento los soles exhibieron una tonalidad amarilla señalando la presencia del ion Ce(IV) y sus compuestos (Ahmed & Edelmann, 2013; Druart et al., 2016; McPherson, s. f.; Morris et al., 2013; Pappenhagens, 1962; Pepe et al., 2004; Pietrzyk & Frank, 1979; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011; Su et al., 2016). Asimismo, se

obtuvieron tiempos de gelificación por encima de los 20 días, superiores a los reportados hasta el momento en la literatura (Alferez, 2012; Remolina Galvis et al., 2017; Nataly Carolina Rosero-Navarro & Carolina, 2011). Finalmente, se encontró que todos los soles presentaron valores de pH entre 4 y 5, por lo que para seleccionar la concentración adecuada de ácido acético en la síntesis del sol fue necesario, primero, estudiar el efecto que tendría cada condición de síntesis sobre la aleación de magnesio objeto de estudio, descartando las condiciones más agresivas que promovieran un acelerado proceso de corrosión de la superficie del material base. Dicho estudio se presenta a continuación sobre los soles no dopados, evaluando también el efecto del tiempo de inmersión (dip-coating) en la aparición y extensión del proceso de corrosión.

4.3.3 Caracterización de los soles

La evolución de la viscosidad y el pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento son presentados en la Figura 9. Se observa que los soles presentan valores de viscosidad que aumentan con el tiempo (Figura 9(a)), comportamiento característico de los procesos sol-gel ocasionado por el avance de las reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización de los precursores. Dichas reacciones sol-gel son ralentizadas por la presencia de ácido acético, que favorece la formación de complejos estables con los precursores, cambiando su estructura, funcionalidad y reactividad (Lee & Pope, 1994). En este sentido, mientras los soles con concentración de 1,25% vol. de ácido acético presentan valores de viscosidad de 33 cP después de 21 días de envejecimiento, los soles con la condición de 10,0% vol. poseen valores de 8 cP después de 28 días.

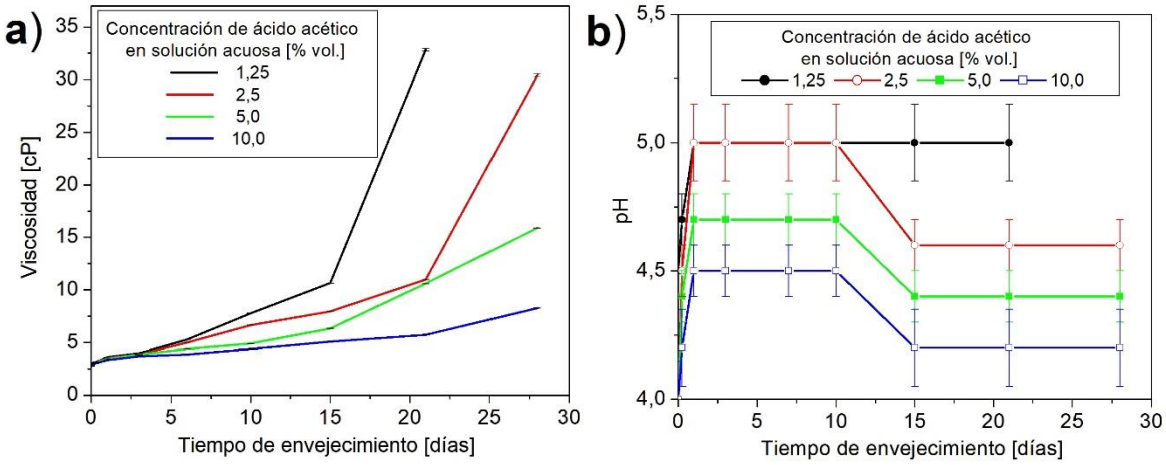


Figura 9. Evolución de: a) viscosidad y b) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de ácido acético empleadas.

Por otro lado, en la Figura 9(b) se evidencia que el pH de los soles presenta una tendencia bien definida en el tiempo: en el primer día de envejecimiento, los soles experimentan un aumento de pH desde 4 hasta valores entre 4,5 y 5,0 (dependiendo de la concentración de ácido acético), hecho asociado al consumo de protones (H^+) durante la etapa de activación inicial de los grupos alcóxidos de los precursores en las reacciones de hidrólisis (Figura 10).

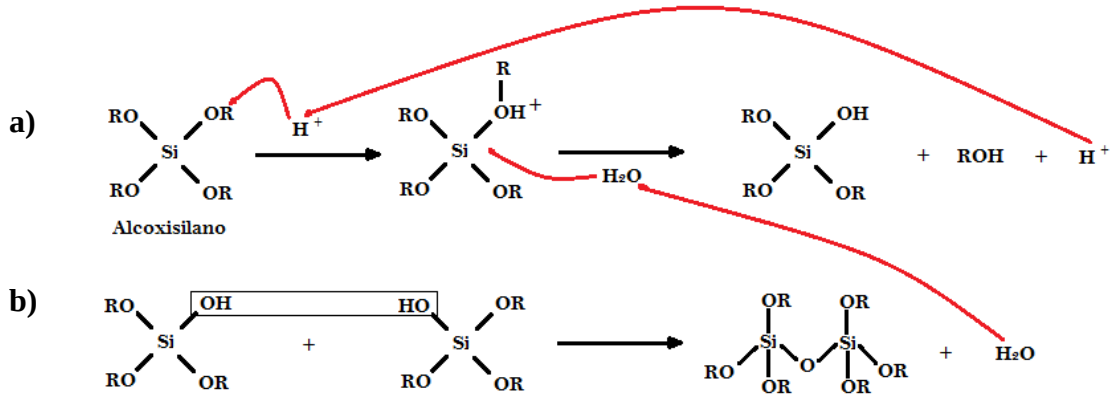


Figura 10. Reacciones de: **a)** hidrólisis y **b)** condensación del proceso sol-gel. Fuente: Adaptado de C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science. USA. Academic Press, 1990.

Posterior a esta etapa, y hasta 10 días de envejecimiento, el pH se estabiliza en un valor fijo, indicando que se ha alcanzado un equilibrio entre el consumo y la liberación de protones en las reacciones de hidrólisis y condensación. Después de dicho tiempo y hasta los 15 días de envejecimiento, el pH desciende debido a la liberación de protones procedentes del proceso de hidrólisis, que ya no pueden ser consumidos al no existir más grupos alcóxido disponibles o accesibles que activar. Finalmente, a partir de este momento, comienza un predominio de las reacciones de condensación, lo que explica el acelerado incremento de la viscosidad (Figura 9(a)). Cabe resaltar, que esta última etapa de disminución de pH no se alcanzó a observar en los soles con concentración de ácido acético de 1,25% vol., debido al rápido aumento de la viscosidad que impidió la medida de pH cerca del punto de gelificación.

Con el fin de lograr un adecuado seguimiento de los procesos de hidrólisis y condensación, se realizó un seguimiento por FT-IR. Inicialmente, se presenta la identificación de las bandas de vibración de los enlaces característicos de los precursores TEOS y GPTMS (Figura 11). Ambos precursores presentan tres zonas importantes, las dos primeras ubicadas a 3000-2700 cm^{-1} y 1500-1250 cm^{-1} asociadas a la tensión y flexión del enlace C-H de los grupos metileno ($-CH_2-$) y metilo ($-CH_3$) (Limpo, J., Rubio, J., Oteo Mazo, 1993); mientras que en la tercera zona se encuentran bandas a 1105 y 1080 cm^{-1}, así como a 790 cm^{-1}, pertenecientes a la tensión de los enlaces Si-O-C y Si-O (genérica), respectivamente (Bellamy, 1980; Matos, Ilharco, & Almeida, 1992; Smith, 1960). Por otro lado, en el precursor TEOS, aparecen bandas adicionales ubicadas a 1170 y 960 cm^{-1} que se encuentran relacionadas con la vibración de balanceo de los enlaces presentes en los grupos etoxilo (OCH_2CH_3) (Bellamy, 1980; Matos et al., 1992; Rubio Alonso, Peña-Alonso, Rubio Alonso, & Téllez-Jurado, 2004); con respecto al precursor GPTMS, su espectro IR contiene adicionalmente bandas características de la presencia del grupo epoxi, como son la producida por

la tensión asimétrica de los enlaces C-H ubicada a 3050 cm^{-1}, y las relacionadas con la vibración "breathing" o respiración, asimétrica y simétrica del anillo epoxídico, que se encuentran a 1250, 910 y 860 cm^{-1} (Guido, Colleoni, De Clerck, Plutino, & Rosace, 2014; Kubisa & Penczek, 1999; Nyquist, 2001; Penczek, Cypryk, Duda, Kubisa, & Słomkowski, 2007; Šapić, Bistričić, Volovšek, Dananić, & Furić, 2009). Además, a través de las bandas situadas a 1190 y 820 cm^{-1} puede identificarse la vibración de los enlaces Si-C y el balanceo de los grupos metileno ($-CH_2-$) de la cadena orgánica (Nyquist, 2001; Šapić et al., 2009).

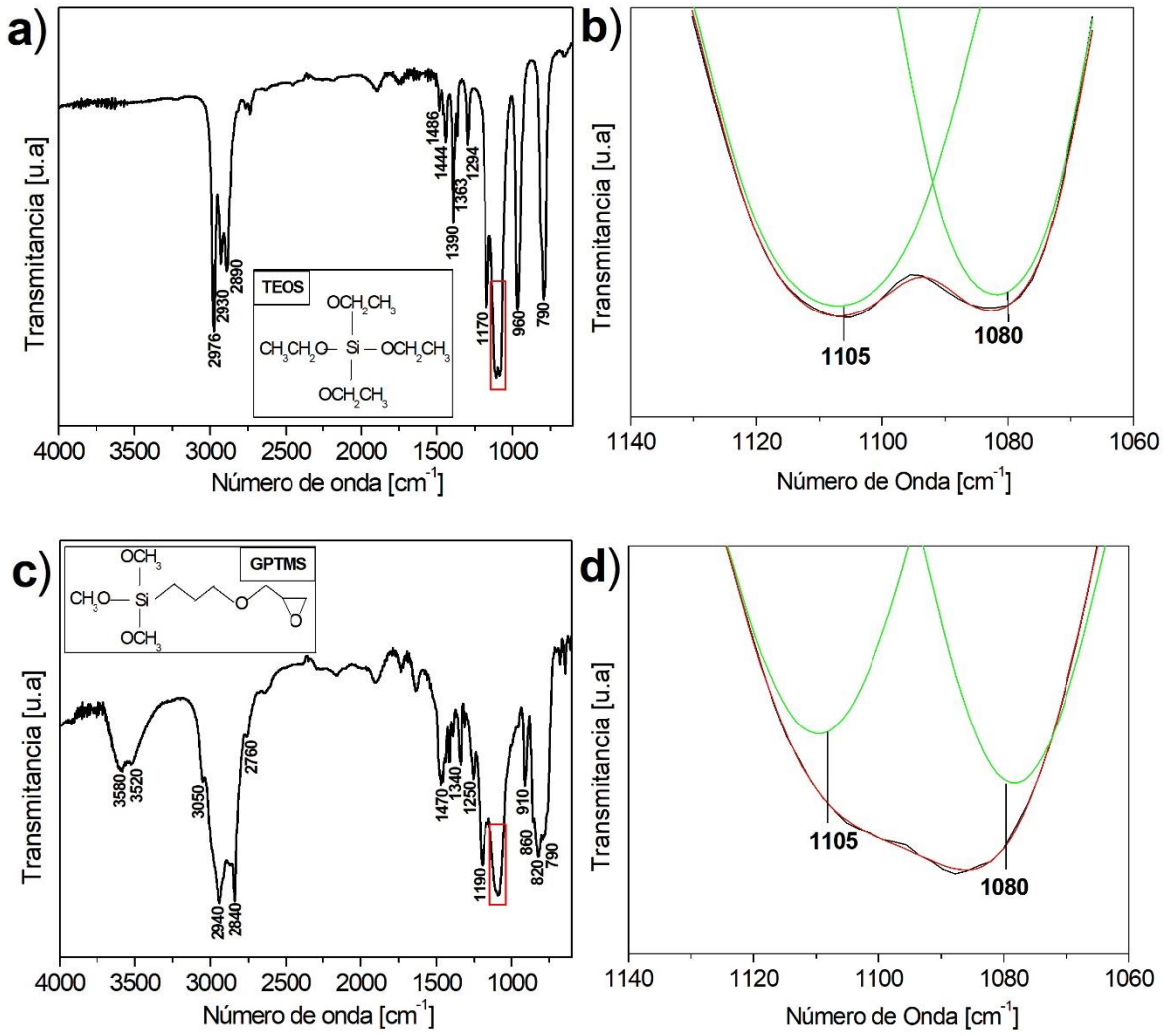


Figura 11. Espectro IR de los precursores y sus deconvoluciones: **a)** y **b)** TEOS, y **c)** y **d)** GPTMS.

Una vez identificadas las bandas IR características de los enlaces presentes en los precursores, se procedió al realizar el estudio sobre las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles en función del tiempo de envejecimiento. De esta manera, la Figura 12 muestra los espectros IR de los soles, donde se observa, con respecto a los precursores, la aparición de nuevas bandas ubicadas a 3400 y 1640 cm^{-1}, que están asociadas a la vibración de tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces O-H del agua, alcohol y grupos Si-OH (silanol) (Figuras 12(a), (c) y (e)) (Stuart, 2004).

Además, se encuentra la banda a 880 cm^{-1} producida por la vibración del esqueleto (C-C) de la molécula de etanol, que aumenta en intensidad con el tiempo de envejecimiento debido a la liberación constante de alcohol durante las reacciones de hidrólisis y condensación (Figuras 12(b), (d) y (f)) (Peña-Alonso, Rubio Alonso, Rubio Alonso, & Oteo Mazo, 2005). Por otro lado, se evidenció la aparición de una banda a 960 cm^{-1}, superpuesta sobre la del grupo etoxilo del precursor TEOS y relacionada con la tensión de los enlaces silanol originados por las reacciones de hidrólisis. El aumento de la intensidad de esta banda con el tiempo se atribuye al progreso de dichas reacciones.

Con respecto a las bandas identificadas en los precursores, la intensidad de la banda relacionada con la vibración asimétrica del anillo epoxídico (910 cm^{-1}) decrece con el tiempo de envejecimiento debido posiblemente a la apertura del anillo por la acción conjunta de los protones (H^+) y el agua presentes en el medio, así como por su reacción con el ácido acético (Figura 13) (Davis, Brough, & Atkinson, 2003; Kubisa & Penczek, 1999; Milošev, Kapun, Rodič, & Iskra, 2015; Penczek et al., 2007; Pham, 2011; Philipp & Schmidt, 1986; Xue, 1987). En este sentido, se evidencia que, bajo estas condiciones de síntesis la apertura del anillo epoxídico es un proceso lento, cuya ligera aceleración causada por el aumento de la concentración de ácido acético revela

que es influenciado por el valor de pH del sol (Davis et al., 2003; Kubisa & Penczek, 1999; Pham, 2011).

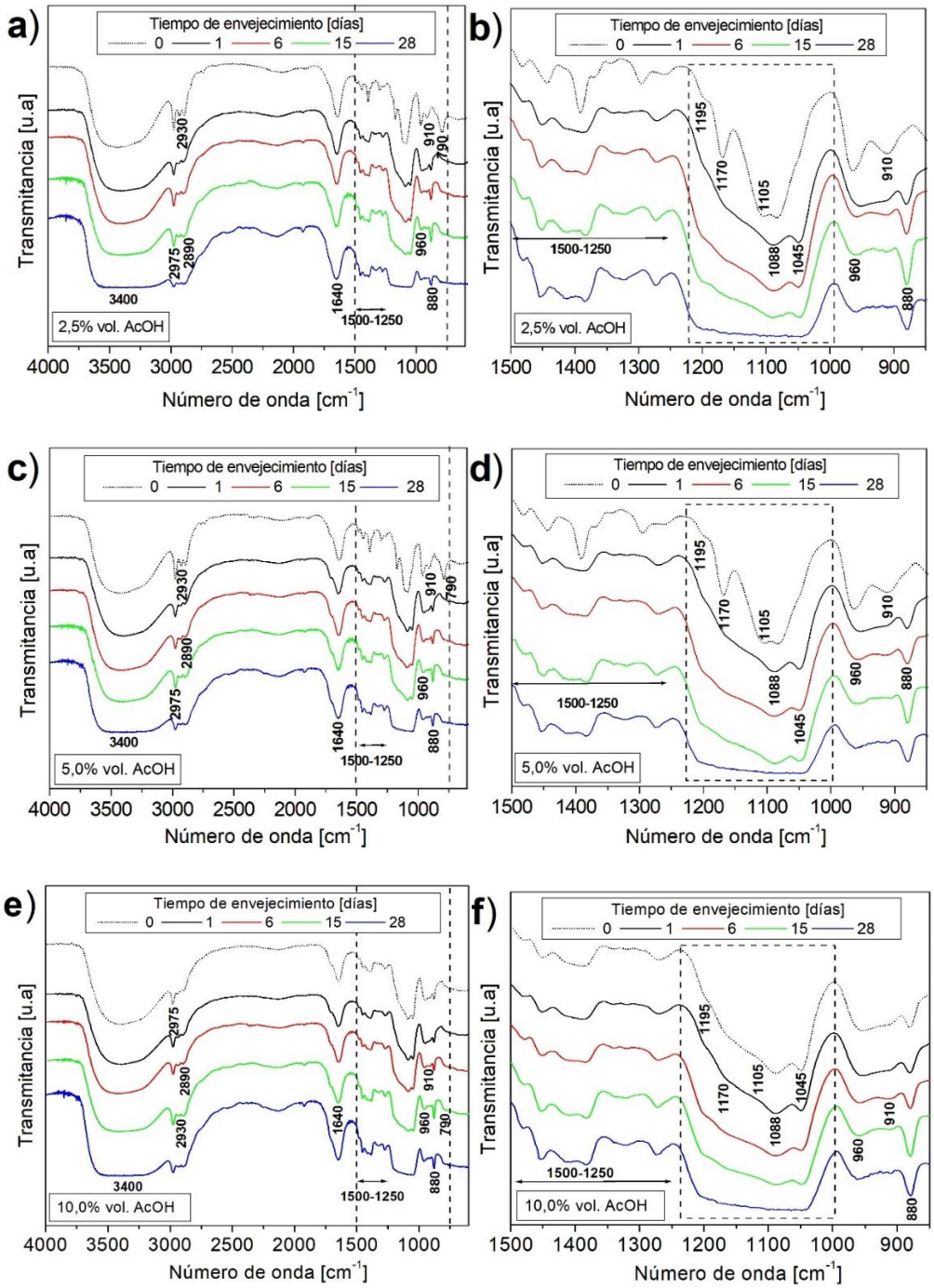


Figura 12. Espectros IR de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento con concentración de ácido acético en solución acuosa de: a),b) 2,5; c),d) 5,0 y e),f) 10% vol.

Con el fin de analizar en detalle la evolución con el tiempo de las bandas ubicadas dentro de la región espectral comprendida entre 1200 y 1000 cm^{-1} de las Figuras 12(b) y (f), se realizó su deconvolución para diferentes tiempos envejecimiento (Figura 14). El aumento de la intensidad relativa de las bandas en torno a 1205 y 1180-1170 cm^{-1} relacionadas respectivamente con la presencia de grupos Si-OH en el GPTMS y el TEOS, y superpuestas sobre las bandas de los precursores, señala que el proceso de hidrólisis avanza con el tiempo de envejecimiento. Lo anterior es confirmado mediante la disminución de la intensidad relativa de las bandas asociadas a la presencia de los enlaces Si-O-C de los precursores (1110-1105 y 1088 cm^{-1}).

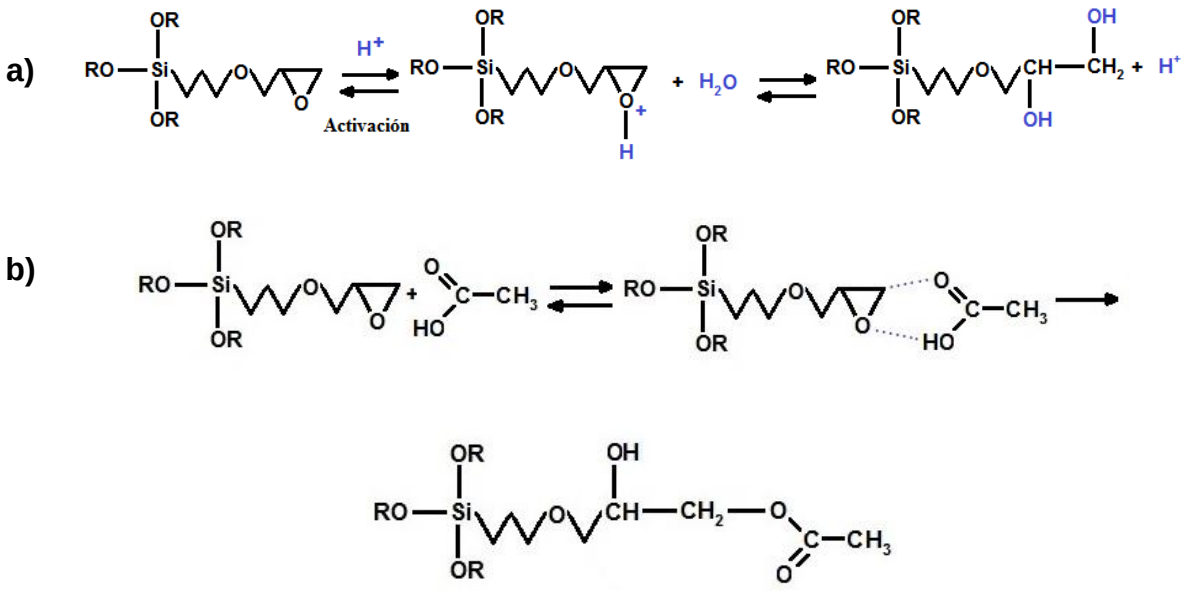


Figura 13. Mecanismos de apertura del anillo epoxídico en solución acuosa de ácido acético. Fuente: Adaptado de I. Milosev, et al. Hybrid sol-gel coating agents based on zirconium (IV) propoxide and epoxysilane. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015.

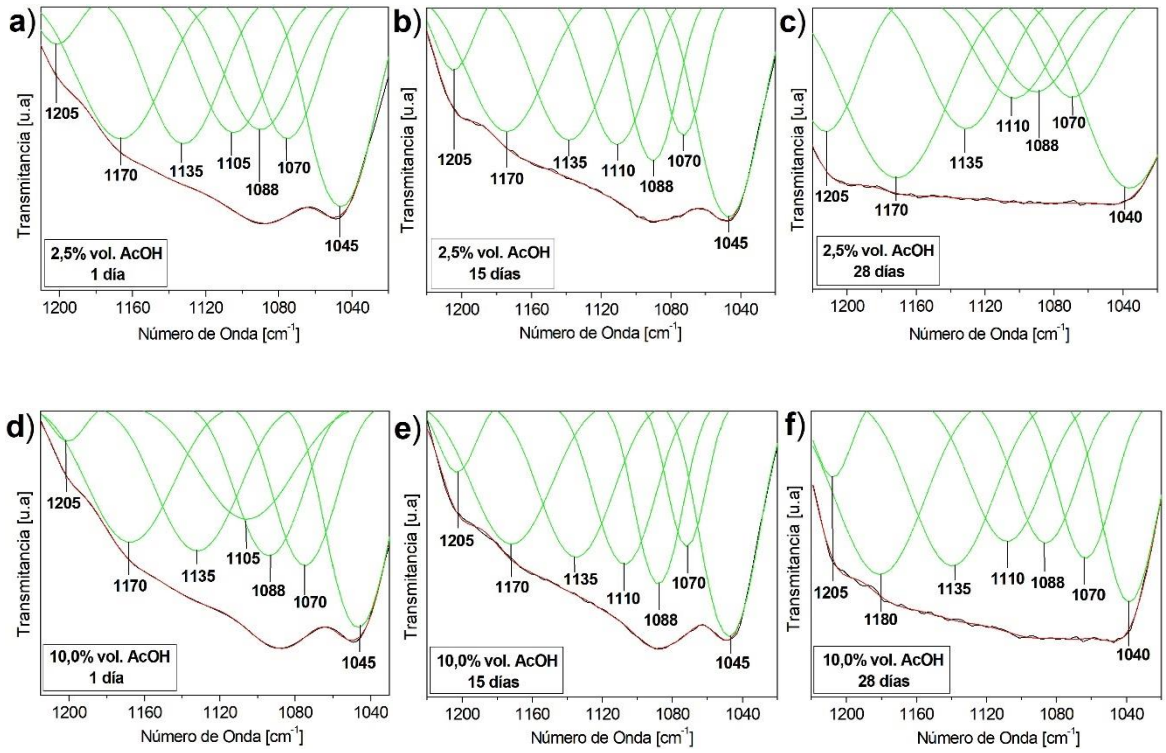


Figura 14. Deconvolución de los espectros IR de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: a), b), c) 2,5; y d), e), f) 10,0% vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

Además, aparece una nueva banda ubicada en torno a 1045-1040 cm^{-1}, que aumenta con el tiempo de envejecimiento y que se asocia a la tensión de los enlaces Si-O-Si (Bellamy, 1980; Smith, 1960), lo que indica que la condensación se produce desde tiempos iniciales. Sin embargo, es difícil establecer con exactitud el grado de avance de las reacciones sol-gel debido a que, a dicho número de onda, al igual que a 1070 y 1088 cm^{-1}, se superponen las bandas originadas por la tensión de los enlaces C-O del alcohol y el ácido acético (Matos et al., 1992; Milošev et al., 2015; Stuart, 2004).

Con respecto a la influencia del catalizador, sólo a partir de los 28 días de envejecimiento se hace evidente que al aumentar su concentración, la intensidad relativa de las bandas relacionadas con la vibración de los enlaces Si-OH (1205, 1180-1170 y 960 cm^{-1}) y Si-O-Si (1045-1040 cm^{-1})

disminuye, lo que confirma que el ácido acético tiene la capacidad de acomplejar los precursores, ralentizando la las reacciones sol-gel y la cinética de gelificación de los soles (Figura 9(a)).

4.3.4 Caracterización microestructural de los recubrimientos: efecto de la concentración de catalizador y del tiempo de inmersión

En la Figura 15 se presentan las micrografías electrónicas de corte transversal de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles sintetizados con las diferentes concentraciones de ácido acético estudiadas y tiempos de inmersión en el sol entre 15 y 120 s. Para evaluar el poder corrosivo de los soles durante el proceso de deposición, los recubrimientos fueron sintetizados a 15 días de envejecimiento, que corresponde al tiempo de envejecimiento que suministró el menor valor de pH para todos los soles (Figura 9(b)). Por esta razón, las cinéticas de gelificación propias de cada sol al momento de la deposición de las películas (Figura 9(a)) dieron como resultado recubrimientos con espesores diferentes.

Los resultados revelaron que el aumento de la concentración de catalizador conllevó a una elevada formación de productos de corrosión (posiblemente hidróxidos y acetatos de magnesio) entre el recubrimiento y la superficie metálica, lo que impidió una adecuada adhesión de la película sol-gel y generó su consecuente desprendimiento.

De esta manera, en las muestras recubiertas bajo la concentración de 10,0% vol. de ácido acético, se presentó corrosión a los tiempos de inmersión evaluados (Figuras 15(a) y (b)). Asimismo, bajo la concentración de 5,0% vol. se observó una interfaz virtualmente libre de productos de corrosión a un tiempo de envejecimiento de 30 s (Figuras 15(c) y (d)), mientras que, en las muestras recubiertas bajo menores concentraciones de ácido acético dicho fenómeno se evidenció para el tiempo de inmersión más prolongado (120 s) (Figuras 15(e) y (f)). Como se ha comentado anteriormente, debido a que dicho tiempo determina el grado de interacción sol-

sustrato y el nivel de avance del ataque corrosivo, se concluyó que tiempos de inmersión inferiores también deberían permitir la síntesis de recubrimientos sin evidencia de formación de productos de corrosión en la interfaz del sustrato metálico.

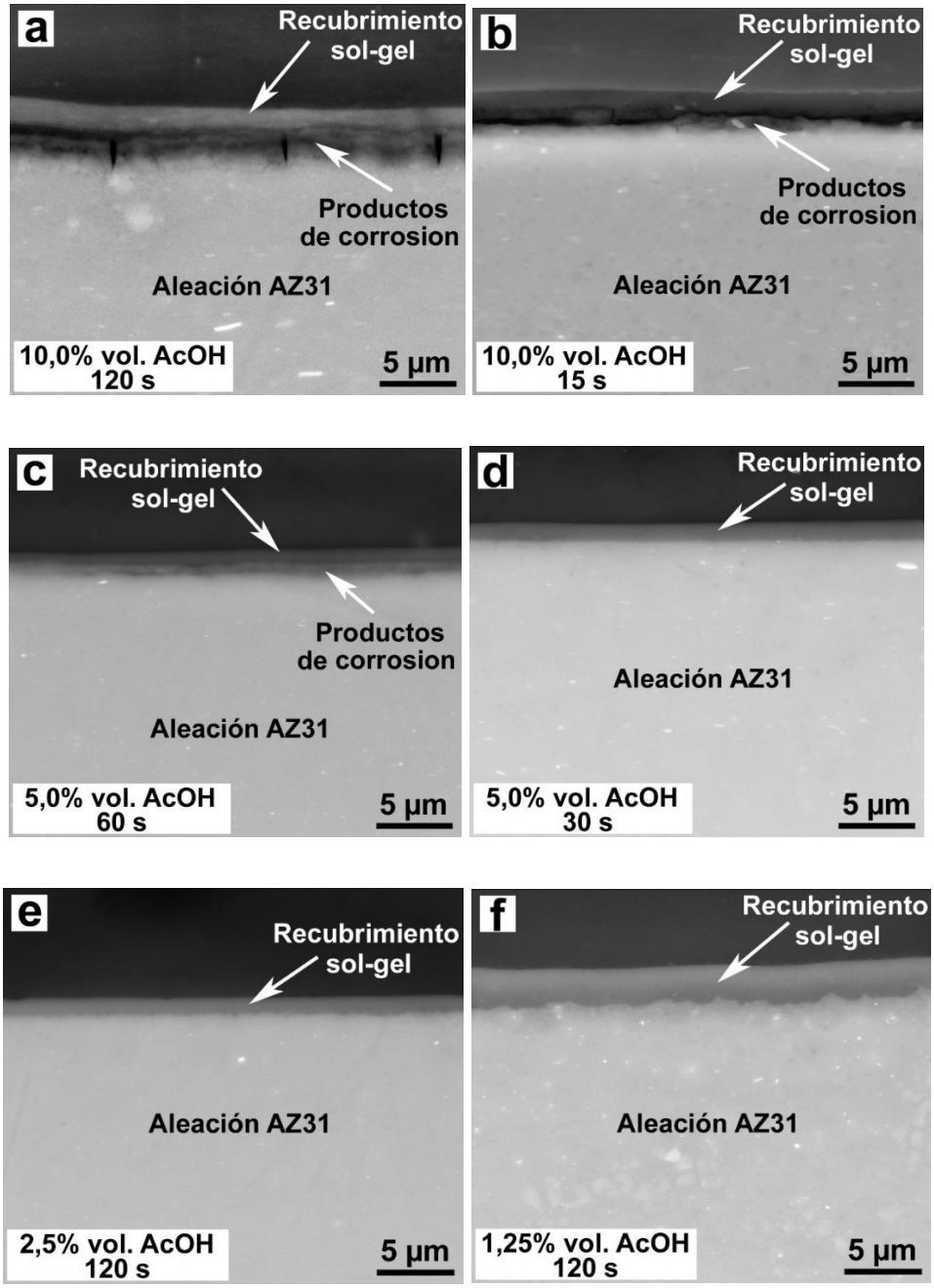


Figura 15. Micrografías electrónicas del corte transversal de los recubrimientos depositados a diferentes tiempos de inmersión, empleando soles con distintas concentraciones de ácido acético y 15 días de envejecimiento.

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta este punto, se seleccionaron como "condiciones base" de síntesis las concentraciones de ácido acético de 2,5 y 5,0% vol., que conllevaron a soles con cinéticas de gelificación relativamente lentas y, bajo determinados tiempos de inmersión, a la obtención de recubrimientos continuos, homogéneos y sin evidencia de productos de corrosión en la interfaz recubrimiento-metal. Es de aclarar que, la concentración de 1,25% vol. de ácido acético se descartó, primero, por su acelerado proceso de gelificación (Figura 9(a)) y, segundo, porque esta condición no permitió la estabilización del ión Ce(III) y, por el contrario, favoreció la presencia de Ce(IV) de elevado poder oxidante (sección 4.3.2), lo que podría provocar, al incorporar el $Ce(NO_3)_3$ en el proceso de síntesis, los mismos problemas de corrosión del material base que se están buscando evitar. Por otro lado, con el fin de garantizar una mejor interacción sol-sustrato y una adecuada unión química del recubrimiento, se escogió el mayor tiempo de inmersión que para las dos concentraciones de catalizador seleccionadas, condujo a la obtención de recubrimientos virtualmente libres de productos de corrosión, es decir, 30 s.

4.3.5 Caracterización de los recubrimientos base: efecto del tiempo de envejecimiento

4.3.5.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 16 muestra las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación de magnesio AZ31 a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5,0% vol., y diferentes tiempos de envejecimiento.

Con respecto a los recubrimientos bajo la concentración de 2,5% vol. de catalizador, se observa que a 1 día de envejecimiento presentan poca continuidad y homogeneidad; además, aún dejan ver con claridad las líneas de desbaste procedentes del proceso de preparación superficial, así como también las inclusiones metálicas Al_xMn_y, indicativo de que su espesor es relativamente pequeño. Por el contrario, a los 3 días los recubrimientos mejoran sus características morfológicas. Este

hecho está relacionado con el grado de avance de la reacción de hidrólisis y la viscosidad de los soles, que aumentan con el tiempo de envejecimiento hasta valores donde existe una concentración significativa de grupos Si-OH, lo que mejora la mojabilidad del sol y la unión química entre el recubrimiento y la superficie metálica (D. Wang & Bierwagen, 2009). Sin embargo, a partir de 6 días se presenta agrietamiento en los recubrimientos. El avance de la reacción de condensación genera una estructura cada vez más densa de Si-O-Si, a la vez que aumenta significativamente la viscosidad de los soles. La densificación del recubrimiento conlleva a una disminución de su permeabilidad, lo que obstruye el flujo del gas hidrógeno (evidenciado experimentalmente para todas las condiciones de síntesis) producto de la interacción sol-sustrato metálico durante la etapa de deposición, así como también dificulta la evaporación del solvente remanente durante el proceso de curado (Brinker & Scherer, 1990; Lee & Pope, 1994; Polmear, 2005). Lo anterior causa la aparición de fuertes tensiones en la red de SiO_2 y la consecuente formación de grietas que finalmente pueden crecer y extenderse rápidamente en el recubrimiento (Brinker & Scherer, 1990). Este efecto es más pronunciado para tiempos de envejecimiento prolongados debido a los bajos valores de pH y la mayor viscosidad de los soles observados bajo dichas condiciones.

Por otra parte, los recubrimientos obtenidos a partir de soles base con 5,0% vol. de ácido acético presentan un comportamiento similar con el tiempo de envejecimiento al descrito para los obtenidos bajo la condición 2,5% vol. Sin embargo, las películas con las mejores características morfológicas se logran a los 6 días de envejecimiento, mientras que, los problemas de agrietamiento se evidenciaron para tiempos posteriores. Lo anterior se encuentra relacionado con la ralentización del proceso de gelificación causada por el mayor contenido de catalizador.

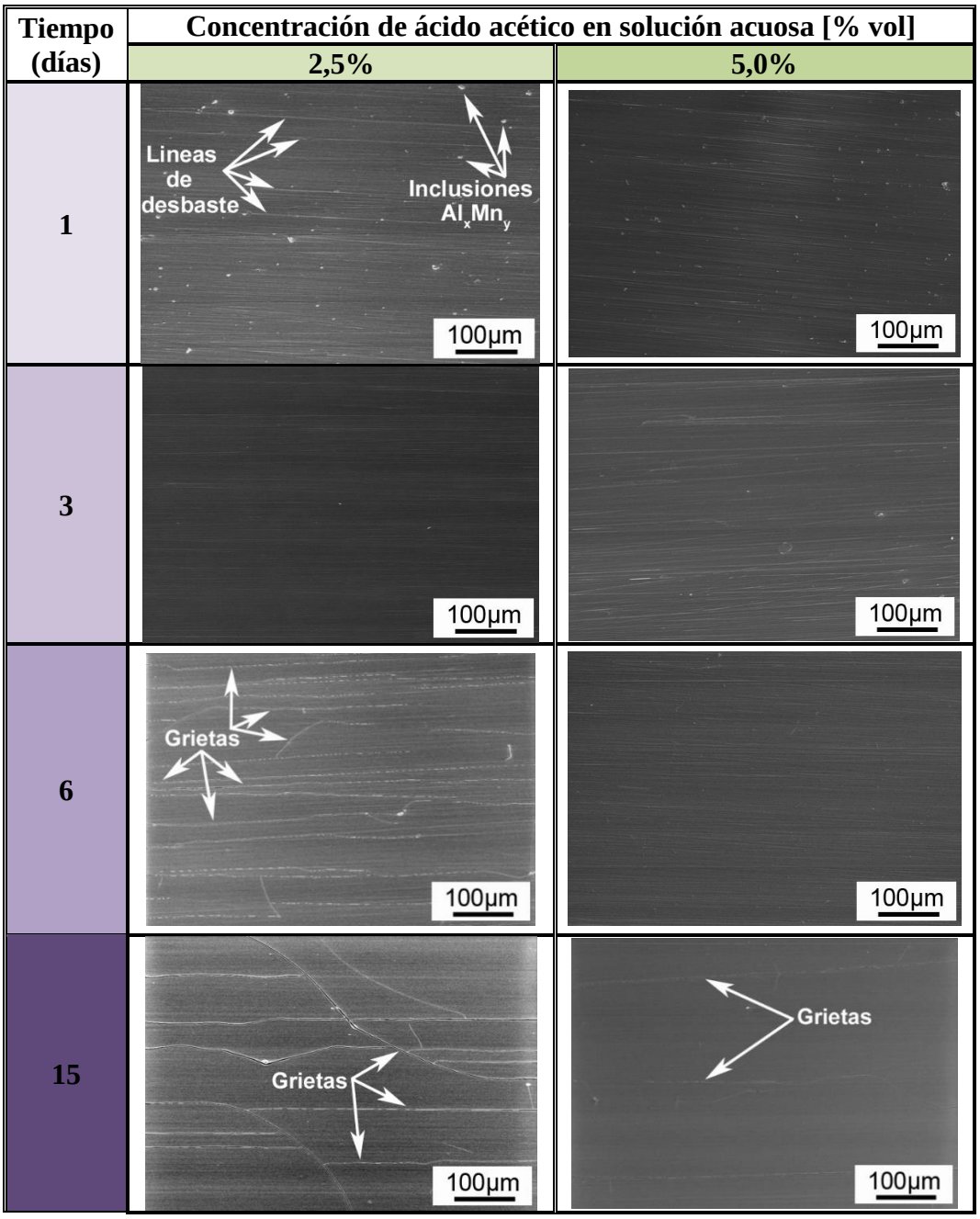


Figura 16. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5,0% vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

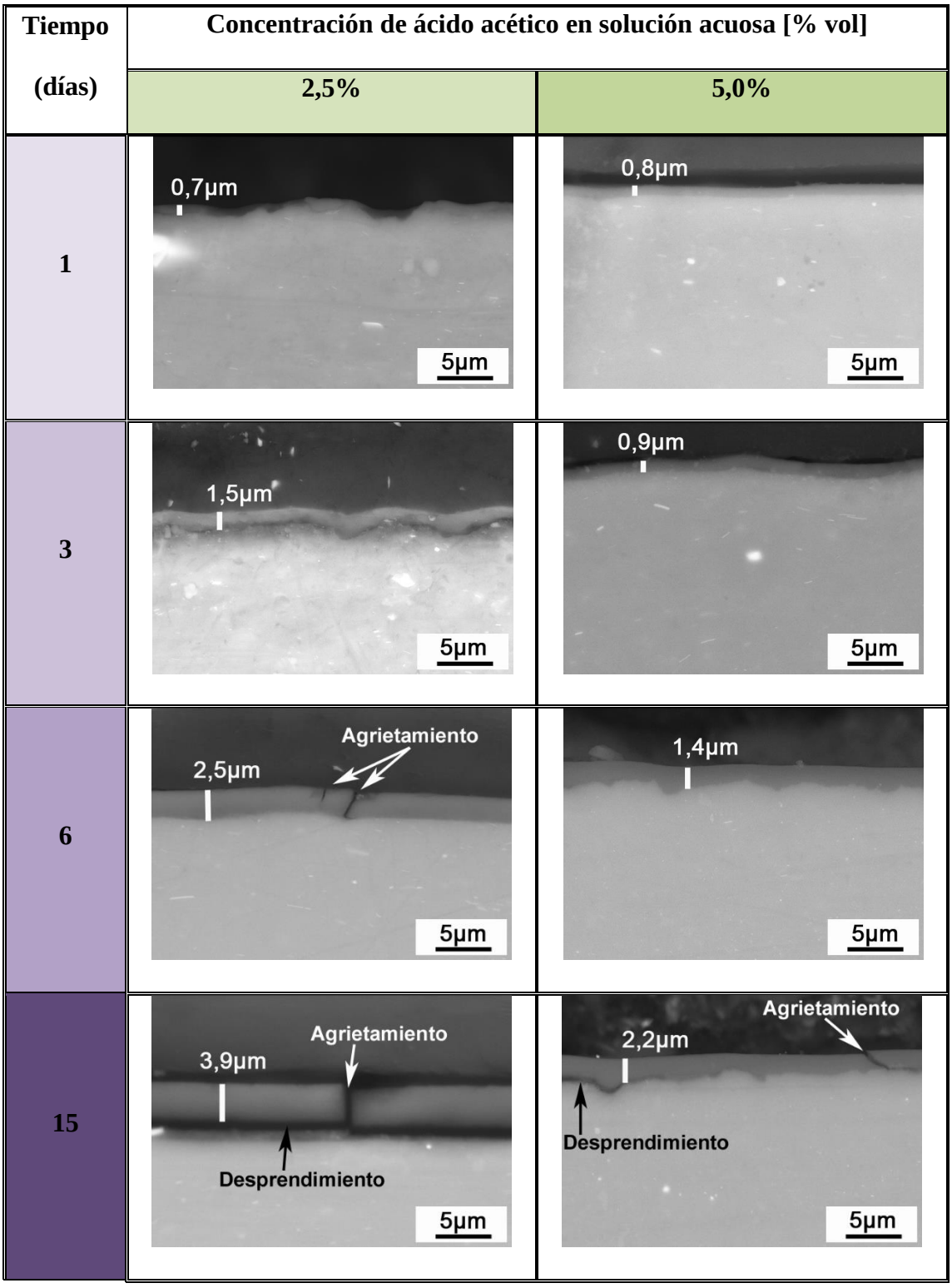


Figura 17. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 2,5 y 5,0 % vol., para diferentes tiempos de envejecimiento.

Complementariamente, en la Figura 17 se presentan las micrografías de sección transversal de los recubrimientos. Se evidencia que el espesor de los mismos aumenta con el tiempo de envejecimiento y, además, que los recubrimientos con la concentración de ácido acético de 2,5% vol. presentan espesores mayores para todas las condiciones de estudio que aquellos obtenidos con 5,0% vol., lo que se atribuye a la mayor velocidad de gelificación de dichos soles. Finalmente, las micrografías de sección transversal de los recubrimientos después de 15 días de envejecimiento confirman la presencia de grietas, que consecuentemente dirige a problemas de adhesión.

4.3.5.2 Espectroscopía Infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La Figura 18 muestra los espectros IR de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación de magnesio AZ31 a partir de los soles base. En todos los espectros se observa una banda ancha centrada en 3400 cm^{-1}, la cual señala que en el recubrimiento existe la presencia de grupos OH remanentes. Asimismo, las bandas situadas en el intervalo de 3000-2800 cm^{-1} están asociadas a la vibración de los enlaces C-H presentes en el grupo orgánico del GPTMS, lo que confirma la naturaleza híbrida del recubrimiento (Chattopadhyay, Zakula, & Webster, 2009; Limpo, J., Rubio, J., Oteo Mazo, 1993).

En la Figura 19 se presenta un acercamiento de la región espectral comprendida entre 1800 y 1220 cm^{-1} con el propósito de estudiar detenidamente la presencia de complejos acetato en el recubrimiento. Las bandas situadas en torno a 1580 cm^{-1} y 1440-1410 cm^{-1}, que están relacionadas con la tensión asimétrica y simétrica, respectivamente, de los enlaces COO, indican la presencia de iones acetato coordinados con los átomos de silicio de la red de modo bidentado puente (Bahrami, Borhani, Bakhshi, & Ghasemi, 2015; Barglik-Chory & Schubert, 1995; Milošev et al., 2015; A. Q. Wang & Golden, 2013) (Figura 8), lo que es ocasionado por el efecto complejante del ácido acético y, por lo tanto, es más evidente con el aumento de la concentración de catalizador.

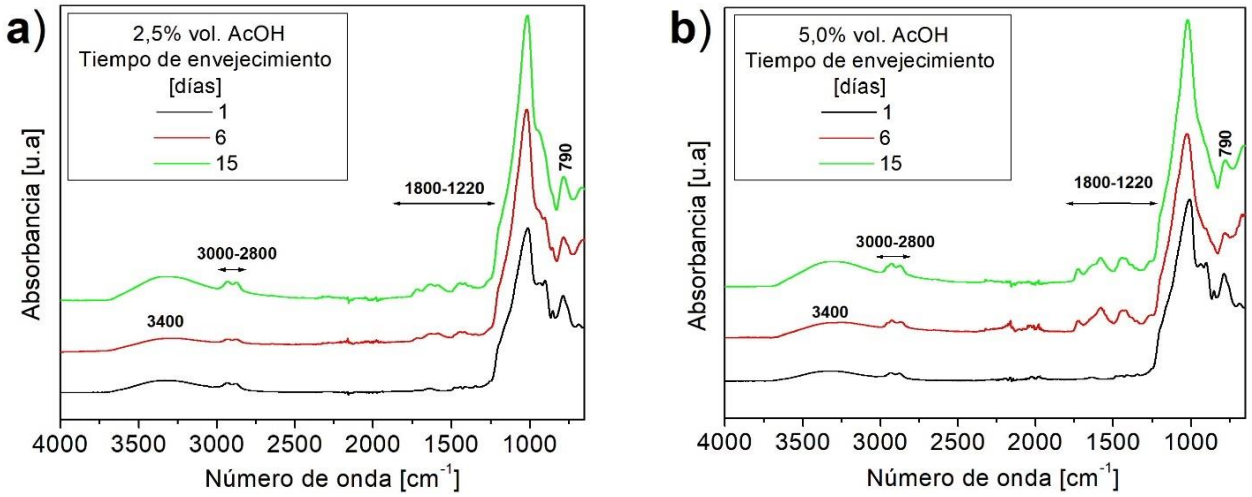


Figura 18. Espectros IR de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles base sintetizados con una concentración de ácido acético en solución acuosa de: **a)** 2,5 y **b)** 5,0% vol. para diferentes tiempos de envejecimiento.

La presencia de la banda ubicada en 1728 cm^{-1} que es más intensa para la concentración de 5,0% vol. de ácido acético, está asociada con la tensión de los enlaces C=O (Stuart, 2004; Yi & Sayer, 1996) y señala la existencia adicional de complejos acetato monodentados coordinados, por un lado, con el silicio (Figura 8) y, por el otro, con la cadena orgánica del GPTMS debido a la reacción de apertura del anillo epoxídico con el ácido acético (Figura 13(b)).

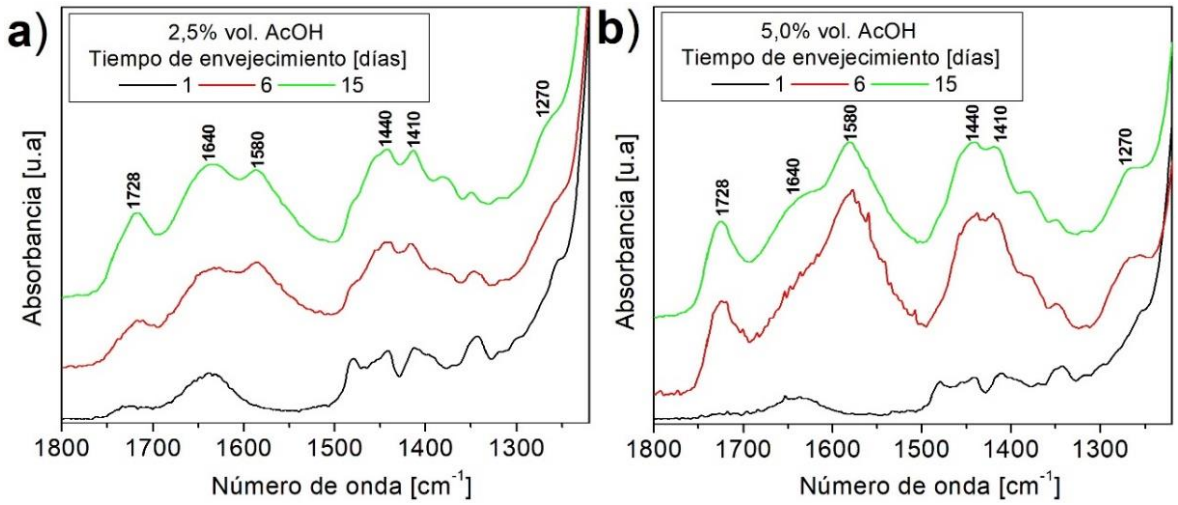


Figura 19. Acercamiento de la región comprendida entre 1800-1200 cm^{-1} de los espectros IR de la Figura 18.

Con el fin de analizar en detalle la evolución con el tiempo de las bandas ubicadas dentro de la región espectral comprendida entre 1220 y 870 cm^{-1} (Figura 18), se realizó su deconvolución a diferentes tiempos de envejecimiento (Figura 20). Debe aclararse que los espectros IR al ser obtenidos mediante FTIR-ATR, experimentan cierto desplazamiento en sus bandas de absorción con respecto a las identificadas en la sección 4.3.3. En primer lugar, se destaca la ausencia de la banda en torno a 1110-1105 cm^{-1} asociada a la vibración Si-O-C, debido a la participación de los precursores en las reacciones de hidrólisis-condensación y de formación de complejos. Por otra parte, las bandas a 1200, 1150 y 940 cm^{-1} que están relacionadas con la vibración de los enlaces Si-OH, confirman la existencia de grupos silanol remanentes en el recubrimiento ya que la condensación no es completa para dichos tiempos de envejecimiento.

Adicionalmente, se observa la aparición de una nueva banda ubicada en torno a 1000 cm^{-1} que es originada por la vibración de los enlaces Si-O-Si (Bellamy, 1980; Milošev et al., 2015; Smith, 1960), cuya intensidad es predominante para todos los tiempos de envejecimiento, indicativo de que el recubrimiento está conformado principalmente por una red de SiO_2. Las bandas ubicadas a 1080 y 1040 cm^{-1} también pertenecen a vibraciones Si-O-Si, sin embargo, es difícil seguir la densificación de la red de SiO_2 a través de sus intensidades relativas debido a que, como se comentó con anterioridad (sección 4.3.3), dichas bandas se superponen con las originadas por la tensión de los enlaces C-O, que en los recubrimientos, debido a la evaporación de los compuestos volátiles, pertenecen a los iones acetato vinculados a la red. Finalmente, la presencia de la banda ubicada alrededor de 900 cm^{-1} perteneciente a la vibración asimétrica del anillo epoxídico, revela que la apertura del grupo epoxi no es completa, mientras que la disminución de la intensidad de dicha banda con el tiempo de envejecimiento y la concentración de catalizador confirma que la apertura aumenta por el incremento de ambos parámetros de síntesis.

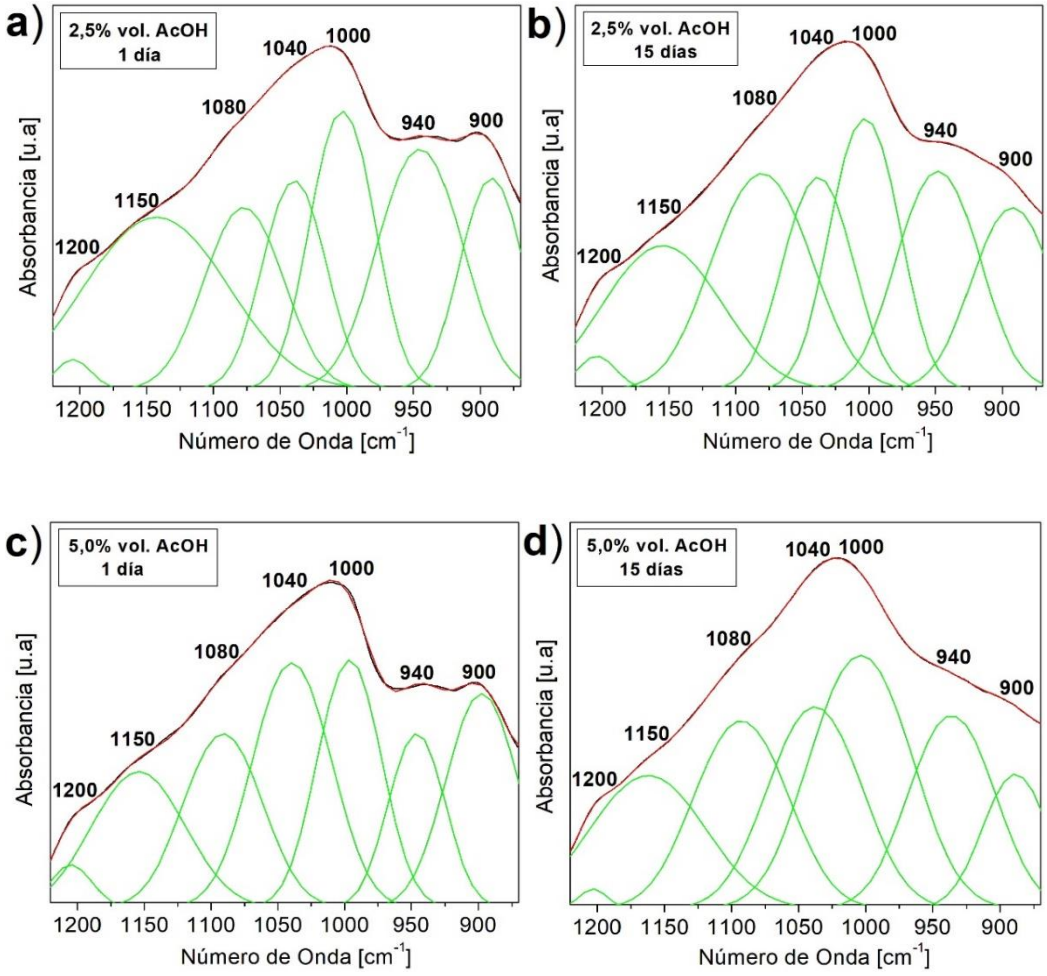


Figura 20. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos mostrados en la Figura 18.

4.3.5.3 Ángulo de contacto

La Figura 21 presenta el esquema representativo de la medida de ángulo de contacto en las diferentes muestras recubiertas, así como también la variación de este parámetro con el tiempo de envejecimiento para cada concentración de catalizador empleada.

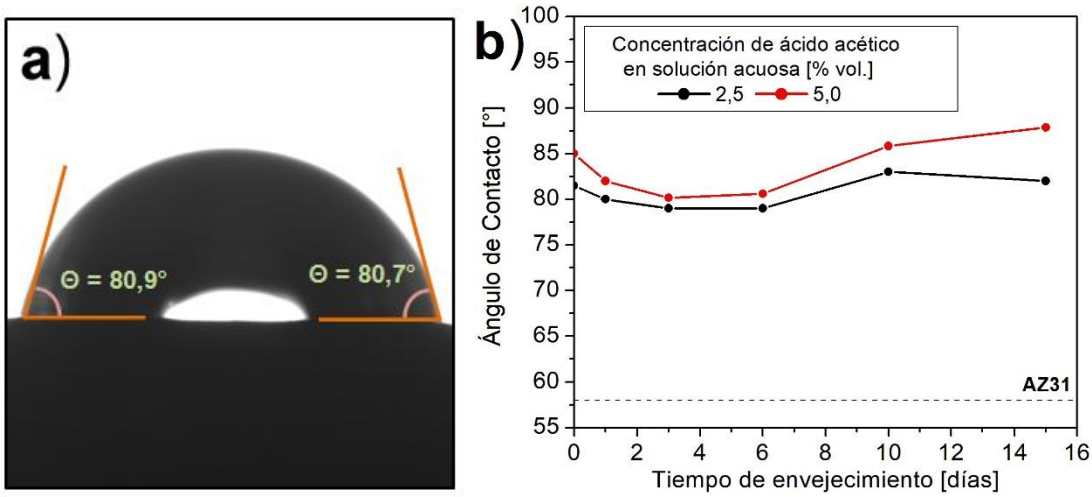


Figura 21. **a)** Esquema representativo de la medición de ángulo de contacto en la muestra recubierta. **b)** Evolución del ángulo de contacto de los diferentes recubrimientos base en función del tiempo de envejecimiento.

En general, se evidencia que los recubrimientos presentan ángulos de contacto superiores al del material base (58°), con valores entre 78 y 88 °C (cercanos a 90°), los cuales corresponden a un comportamiento moderadamente hidrofóbico («Norma ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard», 2013). Además, se observa que el ángulo de las películas disminuye gradualmente hasta los 3 días de envejecimiento debido a que, inicialmente, la elevada presencia de precursor sin hidrolizar y acomplejado otorga a la película un carácter más hidrofóbico; sin embargo, a medida que avanza la reacción de hidrólisis, disminuye la concentración de dichos complejos y aumenta la presencia de grupos hidrofílicos Si-OH, lo que ocasiona la disminución registrada del valor del ángulo de contacto de los recubrimientos. Por el contrario, posterior a dicho tiempo, el ángulo experimenta un incremento, hecho relacionado con la densificación de la red de SiO_2 que dificulta la penetración del agua (Remolina Galvis et al., 2017).

Por otro lado, los recubrimientos con la concentración de 5,0% vol. de ácido acético poseen un ángulo de contacto y un carácter hidrofóbico ligeramente mayor para todos los tiempos de

envejecimiento. Este hecho se encuentra asociado con la mayor presencia del ion acetato en dichos recubrimientos debido principalmente al mayor acomplejamiento de los precursores. De esta manera, la naturaleza orgánica de los acetatos unidos a la red de SiO_2 aumenta el carácter hidrofóbico de los recubrimientos.

4.3.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión

4.3.6.1 Polarización anódica potenciodinámica

Las curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y recubierto, son presentadas en la Figura 22. Con relación a los recubrimientos sol-gel sintetizados, se destaca la resistencia a la corrosión brindada con respecto al material base, ya que disminuyen el valor de densidad de corriente de corrosión hasta en 1 orden de magnitud y otorgan un rango de protección de hasta 150 mV. Específicamente, como se observa en la Tabla 7 que reúne los parámetros electroquímicos más importantes de las curvas de polarización, las mejores características protectoras se alcanzan con los recubrimientos obtenidos bajo la condición de 2,5 y 5,0% de ácido acético a 3 y 6 días de envejecimiento, respectivamente. Lo anterior encuentra relación con las mejores características morfológicas que exhibieron los recubrimientos para estas condiciones (sección 4.3.5.1). Tiempos muy cortos de envejecimiento dan lugar a soles con elevada presencia de precursor sin hidrolizar, que poseen escasa mojabilidad e inadecuados valores viscosidad, generando recubrimientos no continuos que exhiben una respuesta similar a la ofrecida por el material base. Por el contrario, tiempos muy prolongados de envejecimiento permiten el avance de la reacción de condensación, que conlleva a una elevada densificación de la red de SiO_2 y un aumento considerable la viscosidad de los soles, por lo que los recubrimientos obtenidos presentan problemas de agrietamiento que comprometen seriamente sus características protectoras.

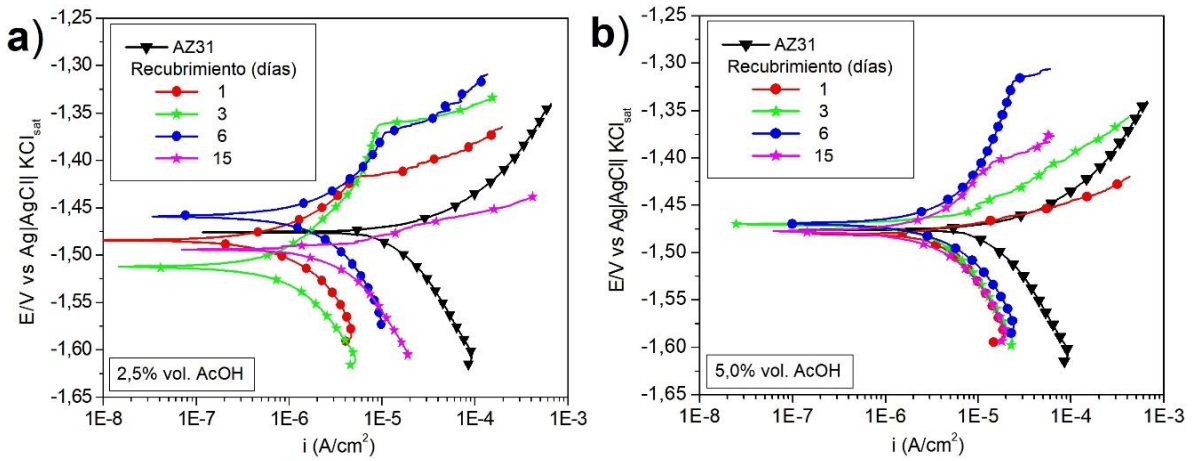


Figura 22. Curvas de polarización anódica de las muestras recubiertas a partir de los soles base bajo diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de ácido acético.

Con respecto a la concentración de ácido acético, se evidencia que los recubrimientos obtenidos a partir de soles con 5,0% vol. presentan, en general, menor resistencia a la corrosión que la ofrecida por las películas bajo la condición de 2,5% vol., lo que posiblemente está relacionado con el mayor acomplejamiento de los precursores, que retardó las reacciones de hidrólisis-condensación, generando soles con menores valores de viscosidad y, por ende, recubrimientos con más bajo espesor y densidad.

Tabla 7. *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 22.*

Concentración de ácido acético [%vol.]	**Tiempo de envejecimiento [días]**	**i_{corr} [A/cm^2]**	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango de protección [mV]**
-	Aleación base	6,60E-6	-1470	-	-
2,5%	1	2,42E-7	-1480	-1410	70
	3	2,32E-7	-1510	-1360	150
	6	4,27E-7	-1460	-1370	90

	15	7,67E-7	-1490	-	-
	1	1,32E-6	-1480	-	-
	3	9,95E-7	-1470	-	-
5,0%	6	7,64E-7	-1470	-1320	150
	15	8,68E-7	-1480	-1400	80

4.3.6.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Con el fin de estudiar a tiempos prolongados de inmersión en solución 0,1 M NaCl el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos que exhibieron las mejores características morfológicas y protectoras para cada concentración de ácido acético, en la Figura 23 son presentados los diagramas de Bode obtenido tras el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica. Se evidencia que el material base presenta baja resistencia a la corrosión incluso a 1 h de inmersión, al presentar un valor de impedancia de $7x10^2\ \Omega$ a bajas frecuencias (0,1 Hz) (Figura 23(a)). Por otra parte, en el diagrama de ángulo de fase (Figura 23(b)) se observan tres constantes: la primera a frecuencias medias, alrededor de 100 Hz, comúnmente asociada a los procesos de transferencia de carga de la doble capa eléctrica y los efectos electroquímicos relacionados con la formación de productos de corrosión; la segunda constante se encuentra a frecuencias bajas, alrededor de 1 Hz, y es atribuida al transporte de masa debido a la difusión de iones Mg^{2+} a través de los defectos y poros de la película de productos de corrosión (principalmente hidróxidos de magnesio); por último, a bajas frecuencias también se observa un comportamiento inductivo que se encuentra relacionado con los procesos de adsorción y desorción de especies

intermedias tales como Mg^{+} y $Mg(OH)^{+}$ y $Mg(OH)_2$ (Ascencio, Pekguleryuz, & Omanovic, 2014, 2015; Nguyen, Manoj, & Moon, 2017; Turhan, Lynch, Killian, & Virtanen, 2009).

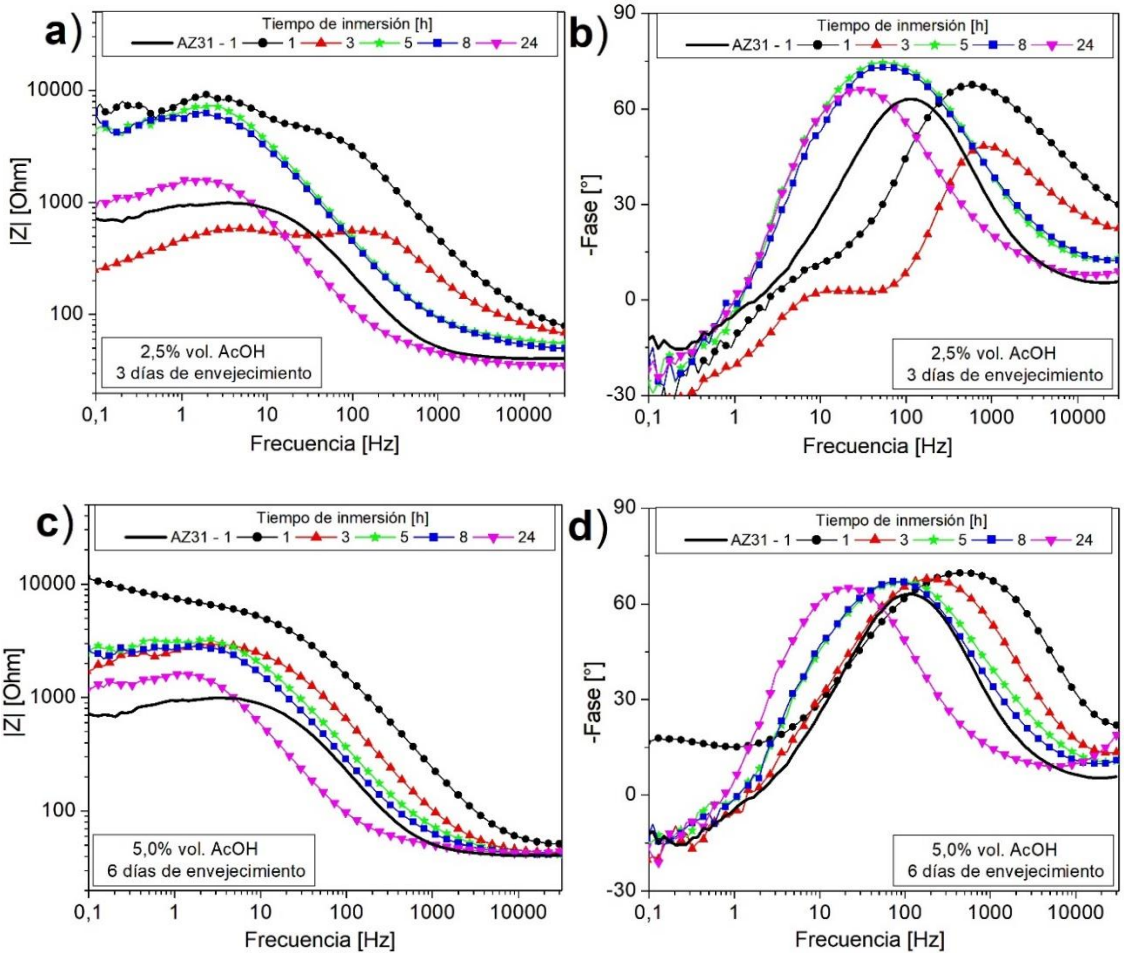


Figura 23. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis: a) y c) Módulo de impedancia; b) y d) Ángulo de fase.

Con respecto a las muestras recubiertas, se observa que a 1 h de inmersión el valor de impedancia a bajas frecuencias (0,1 Hz) aumenta en alrededor de 1 orden de magnitud con respecto al material base (Figuras 23(a) y (c)), lo que pone de manifiesto la protección suministrada por el recubrimiento al material base. Asimismo, en el diagrama de Bode de fase se evidencia la aparición de una constante de tiempo a elevadas frecuencias (≈30000 Hz) asociada al recubrimiento (Figuras 23(b) y (d)). Sin embargo, la presencia de las constantes de tiempo observadas para el material

base revela que el recubrimiento no es una barrera efectiva y, por el contrario, permite el paso del electrolito hasta la interfaz recubrimiento-metal. En este sentido, la formación de productos de corrosión conlleva a un aumento de la impedancia total de 3 a 5 h, efecto que es más evidente para el recubrimiento sintetizado con 2,5% vol. de catalizador. Finalmente, a 24 h de inmersión los recubrimientos han perdido sus características protectoras. Por esta razón, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, disminuye el valor de impedancia total y el ángulo de fase altas frecuencias, respectivamente.

4.3.7 Mecanismo de interacción sol-sustrato metálico

Es bien conocido que las aleaciones de magnesio no son estables en soluciones acuosas de ácido acético, donde experimentan un ataque por corrosión espontáneo en el que se produce gas hidrógeno, así como también hidróxidos y acetatos de magnesio que cubren completamente la superficie metálica (Ecuaciones (4.8) – (4.12)) (Esmaily et al., 2017; Nwaogu, Blawert, Scharnagl, Dietzel, & Kainer, 2010; G. L. Song & Atrens, 1999).

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e- \qquad (4.8)$$

$$2H^{+} + 2e- \rightarrow H_2 \qquad (4.9)$$

$$2H_2O + 2e- \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \qquad (4.10)$$

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad (4.11)$$

$$Mg^{2+} + 2(OAc)^{-} \rightarrow Mg(OAc)_2 \qquad (4.12)$$

Sin embargo, bajo las condiciones evaluadas en el presente trabajo, debe considerarse que, aunque los soles sintetizados exhibieron naturaleza ácida (pH 4-5), estos no deben ser entendidos como soluciones acuosas ácidas típicas. Un sol es una mezcla de varios componentes, muchos de ellos orgánicos y parcialmente hidrofóbicos, también con un importante grado de viscosidad. Además, las reacciones que ocurren durante la deposición del sol no sólo involucran un potencial

ataque corrosivo de la aleación con formación de productos de corrosión (como ocurre en soluciones acuosas), sino también existen otras reacciones compitiendo, por ejemplo, entre el ion acetato y los precursores (formación de complejos), entre el precursor hidrolizado y la capa pasiva formada sobre la superficie metálica (enlace químico). De acuerdo con lo anterior, la concentración de ácido acético y el tiempo de envejecimiento (y sus efectos sinérgicos) son parámetros fundamentales, ya que ambos repercuten sobre la etapa de deposición y la calidad de los recubrimientos sol-gel obtenidos. Basado en estas premisas, en las Figuras 24-26 se propone un mecanismo de interacción sol-sustrato en el que se reflejan los diferentes fenómenos que ocurren sobre la superficie de la aleación de magnesio AZ31 durante la deposición del recubrimiento (Hernández-Barrios, Cuao, Jaimes, Coy, & Viejo, 2017).

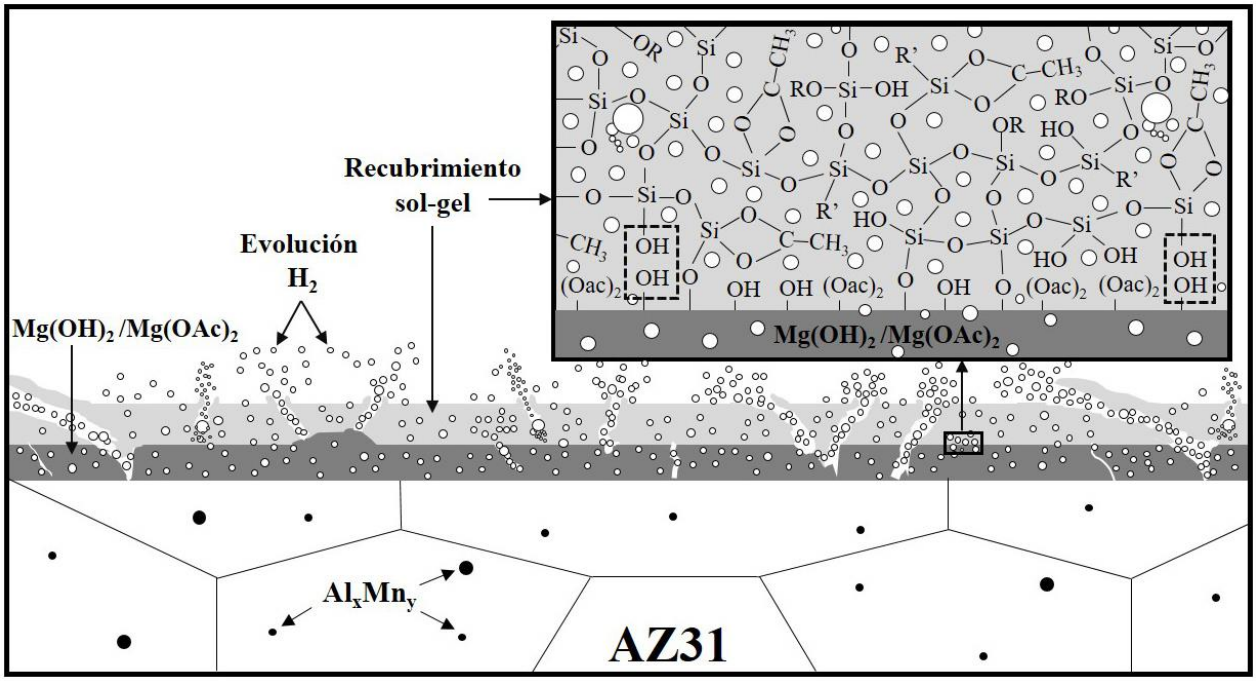


Figura 24. Mecanismo de interacción sol-sustrato a elevadas concentraciones de ácido acético.

Con relación al ácido acético, a medida que aumenta su concentración, el sol se hace más estable debido a la formación de complejos con el precursor silano. Sin embargo, este hecho es también un inconveniente ya que reduce la disponibilidad de grupos Si-OH libres en el sol para reaccionar con la superficie del magnesio y formar enlaces Mg-O-Si, los cuales son responsables de la adhesión del recubrimiento sol-gel. Por otra parte, el ácido acético disminuye el valor de pH del sol y, consecuentemente, incrementa su poder corrosivo. El resultado es un acelerado proceso de corrosión de la superficie de la aleación durante la deposición del recubrimiento, dando lugar a películas de hidróxido/acetato de magnesio y evolución de gas hidrógeno que generan tensiones en la intercara recubrimiento-metal y causa graves problemas de adhesión y agrietamiento en el recubrimiento (Figura 24).

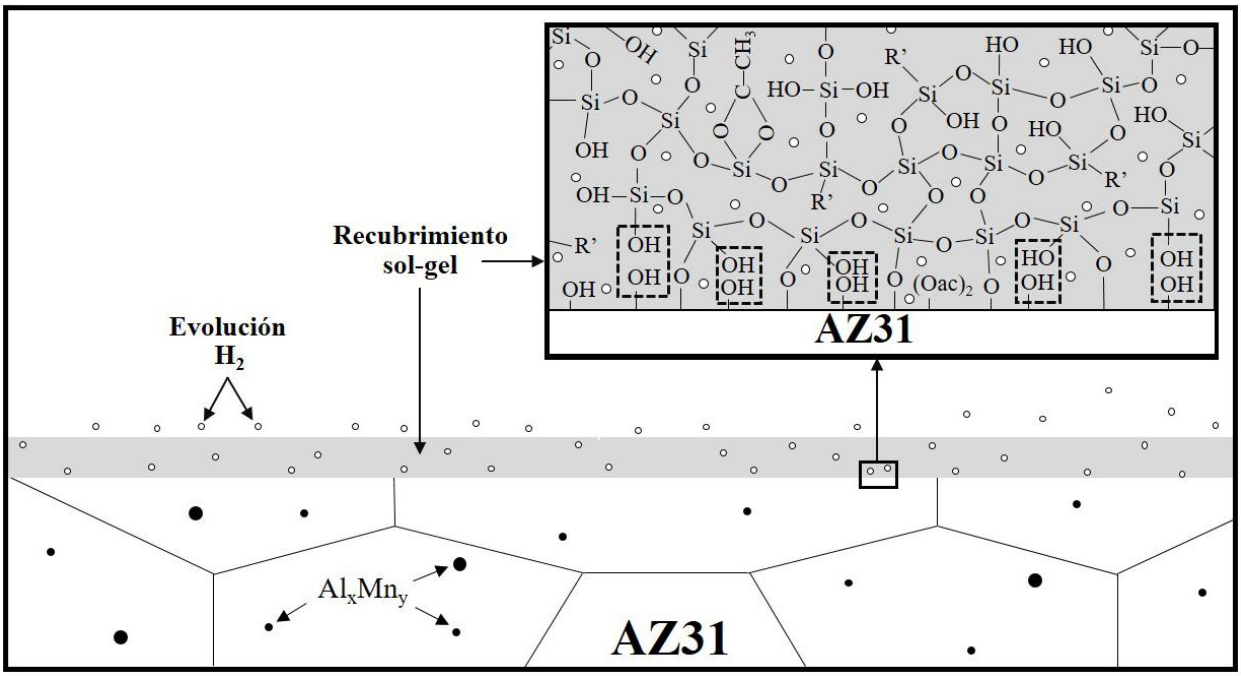


Figura 25. Mecanismo de interacción sol-sustrato a bajas concentraciones de ácido acético.

Por el contrario, a medida que disminuye la concentración de ácido acético, la estabilidad de los soles experimenta una reducción. No obstante, existe mayor disponibilidad de grupos Si-OH

libres para la formación de la red de SiO_2 y la unión covalente entre el sustrato y el recubrimiento sol-gel. Además, los soles exhiben mayores valores de pH y son menos corrosivos. Lo anterior retarda significativamente la formación de productos de corrosión y gas hidrógeno durante la etapa de deposición para los tiempos de inmersión estudiados, por lo tanto, la calidad final de los recubrimientos sol-gel aparentemente no se ve afectada por dicho fenómeno de corrosión (Figura 25).

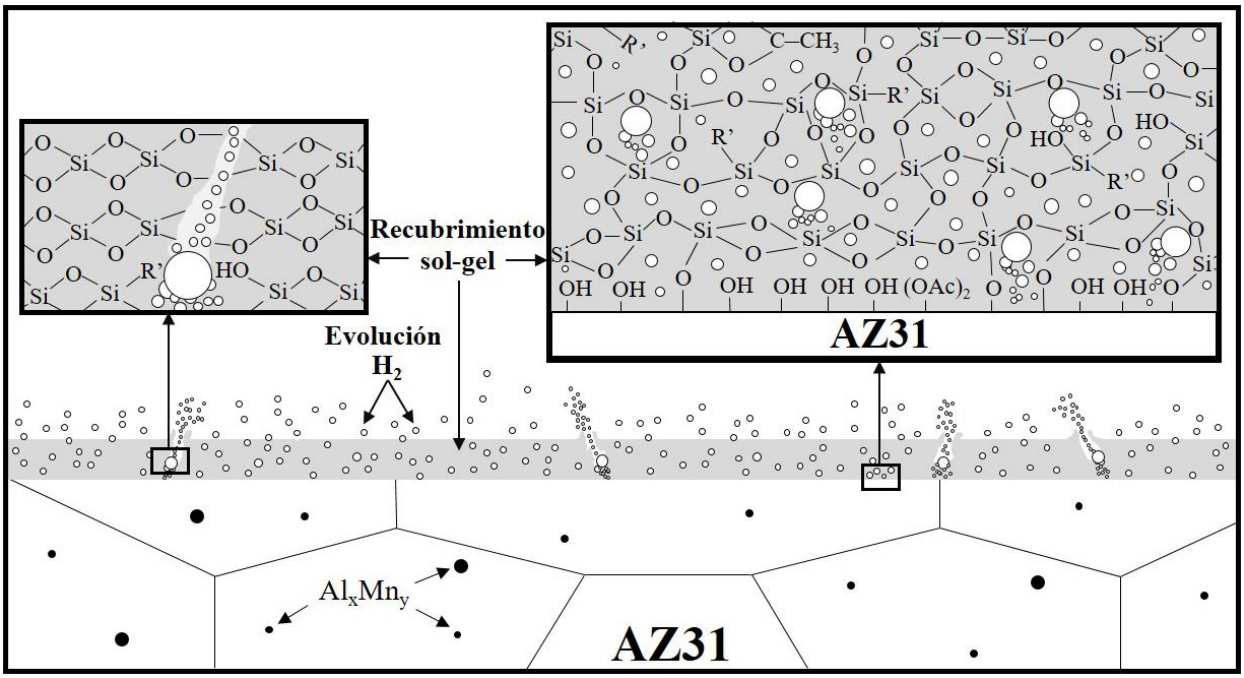


Figura 26. Mecanismo de interacción sol-sustrato a tiempos de envejecimiento prolongados.

Finalmente, con respecto al tiempo de envejecimiento, a medida que progresan las reacciones de hidrólisis y condensación, se favorece la liberación de Si-OH y la formación de grupos Si-O-Si. De esta manera, a tiempos de envejecimiento prolongados, la red alcanza un mayor grado de densificación, lo que reduce la permeabilidad del recubrimiento y obstruye el flujo de gas hidrógeno originado durante la etapa de deposición debido a la corrosión de la superficie metálica (que es ahora más intenso debido a los menores valores de pH). Dicho fenómeno causa tensiones

en la red de SiO_2 y, por ende, el agrietamiento del recubrimiento (Figura 26). La formación de grietas es intensificada durante el proceso de curado, ya que la mayor densidad de la red sol-gel también dificulta la evaporación del solvente desde la parte interna del recubrimiento.

4.4 Conclusiones parciales

Mediante un control adecuado de la concentración de catalizador, el tiempo de inmersión y el tiempo de envejecimiento, fue posible mitigar los procesos de corrosión sobre la superficie de la aleación AZ31 durante la deposición del sol. Esto conllevó a la obtención de recubrimientos continuos, homogéneos, sin evidencia de agrietamiento y con mejorada resistencia a la corrosión.

Para todos los tiempos de inmersión evaluados, la concentración de catalizador de 10% vol. produjo soles con cinéticas de gelificación más estables, pero con valores de pH más bajos, lo que promovió la formación de productos de corrosión y gas hidrógeno sobre la superficie de la aleación, comprometiendo las características morfológicas de los recubrimientos durante la etapa de deposición. Por el contrario, los recubrimientos obtenidos a partir de soles con concentraciones de catalizador menores a 5,0% vol. y/o tiempos de inmersión iguales o menores a 30 s, se presentan aparentemente continuos, homogéneos y virtualmente libres de productos de corrosión en la interfaz del sustrato metálico.

Para las condiciones base de síntesis (2,5 y 5,0% vol. de ácido acético), tiempos de envejecimiento entre 3 y 6 días dirigieron a la obtención de soles con un mejor compromiso entre viscosidad, pH y avance de las reacciones sol-gel. Lo anterior dio como resultado una adecuada densificación de la red de SiO_2, baja formación de productos de corrosión y gas hidrógeno, y la presencia de grupos Si-OH libres necesarios para la unión química entre la superficie del magnesio y la red sol-gel. Dicha combinación permitió la producción de recubrimientos híbridos sol-gel con

mejoradas características morfológicas y protectoras a tiempos cortos de inmersión. Sin embargo, a tiempos prolongados sus características protectoras se vieron comprometidas.

Capítulo 5: Efecto de la Adición de Nitrato de Cerio

5.1 Introducción

Hasta este punto de la investigación el estudio del efecto de la concentración de catalizador, el tiempo de inmersión y el tiempo de envejecimiento en la síntesis de los soles y recubrimientos híbridos sol-gel, permitió seleccionar las "condiciones base de síntesis". De esta manera, los recubrimientos base incrementaron, bajo ciertas condiciones experimentales, la resistencia a la corrosión de la aleación AZ31. Sin embargo, dicha protección fue limitada debido a que a tiempos prolongados de ensayo tuvo lugar la difusión del electrolito a través del recubrimiento, dando origen al proceso de corrosión sobre la superficie de la aleación.

Como se mencionó con anterioridad, una de las formas de prolongar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel es mediante la incorporación de inhibidores de corrosión. Entre ellos el más estudiado ha sido el cerio (usualmente en forma de nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3$), cuyo efecto inhibidor viene siendo reportado desde hace algunos años (Fedel et al., 2017; Lakshmi et al., 2013; Palanivel et al., 2005; Pepe et al., 2004; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). Uno de los primeros trabajos en este campo fue el desarrollado por V. Palanivel y colaboradores en el año 2005 (Palanivel et al., 2005), quienes sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel base bis-(trimetoxisilil)propilamina y viniltrimetoxisilano dopados con $Ce(NO_3)_3$ sobre la aleación de aluminio AA2024-T3. La caracterización electroquímica de las muestras recubiertas en medio 0,5 M de NaCl, reveló que el dopaje con cerio aumentó y prolongó la resistencia a la corrosión ofrecida por los recubrimientos sol-gel. Además, dirigió a la conclusión de que, una vez el electrolito penetra a través del recubrimiento y comienza el ataque corrosivo sobre la superficie de la aleación, el cerio se libera controladamente a la solución y, posteriormente, precipita en forma de hidróxido/óxido insoluble sobre las fases secundarias debido al aumento local del pH asociado

a la actividad catódica, ecuación (5.1). Hecho que bloquea la reacción de reducción y, por ende, ralentiza o incluso detiene completamente el ataque corrosivo del sustrato metálico, suministrando un efecto de protección adicional al recubrimiento híbrido sol-gel (fenómeno de autocurado).

$$Ce^{3+} + OH^{-} \rightarrow Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 \quad (5.1)$$

En la actualidad, el consenso general es que la formación de los hidróxidos y óxidos de cerio que detienen el ataque corrosivo, no se lleva a cabo mediante la liberación de este elemento en el electrolito, sino mediante la migración del mismo dentro del recubrimiento sol-gel hasta las fases secundarias (Fedel et al., 2017; Lakshmi et al., 2013; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). El anterior fenómeno, fue también sugerido recientemente por M. Fedel y colaboradores en el año 2017 (Fedel et al., 2017), cuyo trabajo presenta los resultados relacionados con la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel base GPTMS y metiltrimetoxisilano dopados con diferentes concentraciones de $Ce(NO_3)_3$, los cuales fueron depositados sobre la aleación de aluminio 1050. Los ensayos de impedancia en medio 0,1 M de NaCl durante 240 h mostraron que, aunque los recubrimientos sin dopaje mejoraron la resistencia a la corrosión al aumentar el módulo de impedancia del material base en dos órdenes de magnitud, dicha protección disminuyó con el tiempo de inmersión. Sin embargo, el dopaje de los recubrimientos, bajo ciertas concentraciones de $Ce(NO_3)_3$, permitió no sólo incrementar el módulo de impedancia de las muestras en dos órdenes de magnitud con respecto a la aleación desnuda, sino también mantener dicho valor durante todo el tiempo de ensayo. Para explicar dicha mejora en la resistencia a la corrosión, los autores acudieron al estudio de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDX después del ensayo de impedancia, lo que permitió determinar la distribución uniforme del cerio dentro del recubrimiento sol-gel y el aumento de su concentración sobre las partículas intermetálicas ricas en hierro de naturaleza catódica. Hecho que confirmó, una

vez más, el efecto de autocurado otorgado por el cerio y su papel determinante en la prolongación de la resistencia a la corrosión suministrada por los recubrimientos sol-gel. Asimismo, se concluyó que existen ciertas concentraciones óptimas de $Ce(NO_3)_3$ que suministran mayor efecto de autocurado en el sistema de estudio. No obstante, los autores resaltan que no es posible establecer una declaración general sobre la concentración óptima para todos los recubrimientos sol-gel porque la misma depende de la composición de la matriz híbrida empleada.

Pese a que el efecto de autocurado suministrado por el cerio ha sido confirmado en múltiples investigaciones, existen trabajos como el desarrollado por N.C. Rosero-Navarro y colaboradores en 2010 (Nataly Carolina Rosero-Navarro et al., 2010), que señala la posibilidad de que la incorporación de $Ce(NO_3)_3$ en los recubrimientos híbridos sol-gel repercuta negativamente en sus propiedades barrera, ya que su presencia puede ocasionar la disminución de los tiempos de gelificación de los soles y la obtención de recubrimientos con mayor nivel de porosidad. Esta teoría es apoyada por los resultados de J.-B. Cambon y colaboradores publicados en el año 2012 (Cambon, Ansart, et al., 2012), quienes resaltaron la necesidad de optimizar la concentración de $Ce(NO_3)_3$ para evitar que los cambios inducidos por el cerio en la red de SiO_2 disminuyan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sol-gel. Por otra parte, otros estudios como el desarrollado por M.-E. Druart y colaboradores en el año 2016 (Druart et al., 2016), sugieren que, aunque las reacciones de hidrolisis-condensación y el proceso de gelificación de los soles no son modificados por el cerio, la presencia de dicho elemento en la red de SiO_2 desencadena tensiones que conllevan a la formación de grietas en el recubrimiento. Todo lo anterior, demuestra que en la actualidad todavía existe controversia en cuanto el efecto real del $Ce(NO_3)_3$ en las reacciones sol-gel y las características protectoras de los recubrimientos.

Por esta razón, se puede concluir que la incorporación del inhibidor de corrosión en los recubrimientos híbridos sol-gel desarrollados en la presente investigación doctoral, requiere de un estudio que determine con claridad el efecto del $Ce(NO_3)_3$ con el fin de optimizar su concentración y obtener recubrimientos con mayor resistencia a la corrosión, que exhiban el efecto adicional de autocurado. Requerimiento que es justificado aún más por las pocas investigaciones reportadas sobre el tema que han sido desarrolladas empleando aleaciones de magnesio como sustrato base. En este sentido, el objetivo del presente capítulo es presentar los resultados relacionados con la evaluación del efecto de la adición de $Ce(NO_3)_3$ en las propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Preparación de los soles dopados

La preparación de los soles dopados se realizó a partir de las "condiciones base" seleccionadas en el capítulo 4. Inicialmente, dos soluciones diferentes fueron preparadas, la primera compuesta de una mezcla de TEOS y GPTMS en una relación molar de 3:1, la cual fue disuelta en etanol en una relación en volumen de 1:1 (Alferez, 2012; Hernández Barrios et al., 2014; Remolina Galvis et al., 2017). La segunda solución fue la del inhibidor y el catalizador, donde se emplearon proporciones molares de nitrato de cerio hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (denominado $Ce(NO_3)_3$ en el desarrollo de la presente tesis doctoral) de 0,5; 2,5 y 5,0% con respecto a los precursores (Remolina Galvis et al., 2017); y concentraciones de ácido acético de 2,5 y 5,0% vol. La finalidad de esta segunda solución fue disolver el $Ce(NO_3)_3$ en la solución de ácido acético para favorecer la estabilización del ion Ce(III) (Bouchaud et al., 2012; Golden & Wang, 2003; Kulp et al., 2007; Piro et al., 2014; Santamaria et al., 2013). Finalmente, el sol dopado fue obtenido mediante la mezcla de la primera

y segunda solución en una relación en volumen de 4,5:1. Durante la preparación se mantuvo agitación constante de 250rpm a temperatura ambiente.

5.2.2 Caracterización de los soles dopados

Con el fin de estudiar el efecto de inhibidor de corrosión en proceso de gelificación de todos los soles, se monitoreó la viscosidad y el pH. Asimismo, la influencia del $Ce(NO_3)_3$ en los mecanismos de hidrólisis-condensación fue investigada mediante FTIR.

5.2.3 Preparación y caracterización de los recubrimientos

La deposición de los soles sobre las muestras se realizó mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s y un tiempo de inmersión de 30 s. A continuación, las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos base (sección 4.2.6.1). Finalmente, los recubrimientos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante FTIR-ATR, medidas de ángulo de contacto y MEB-EDX.

5.2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión

El comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos dopados fue evaluado mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica, ambos en medio 0,1 M de NaCl.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización de los soles

La evolución de la viscosidad y el pH de los diferentes soles evaluados en función del tiempo de envejecimiento, la concentración de ácido acético y la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$, es presentada en la Figura 27. Es de aclarar que la medición de la viscosidad se realizó hasta 21 días ya que a tiempos más prolongados los soles dopados se tornaron muy viscosos.

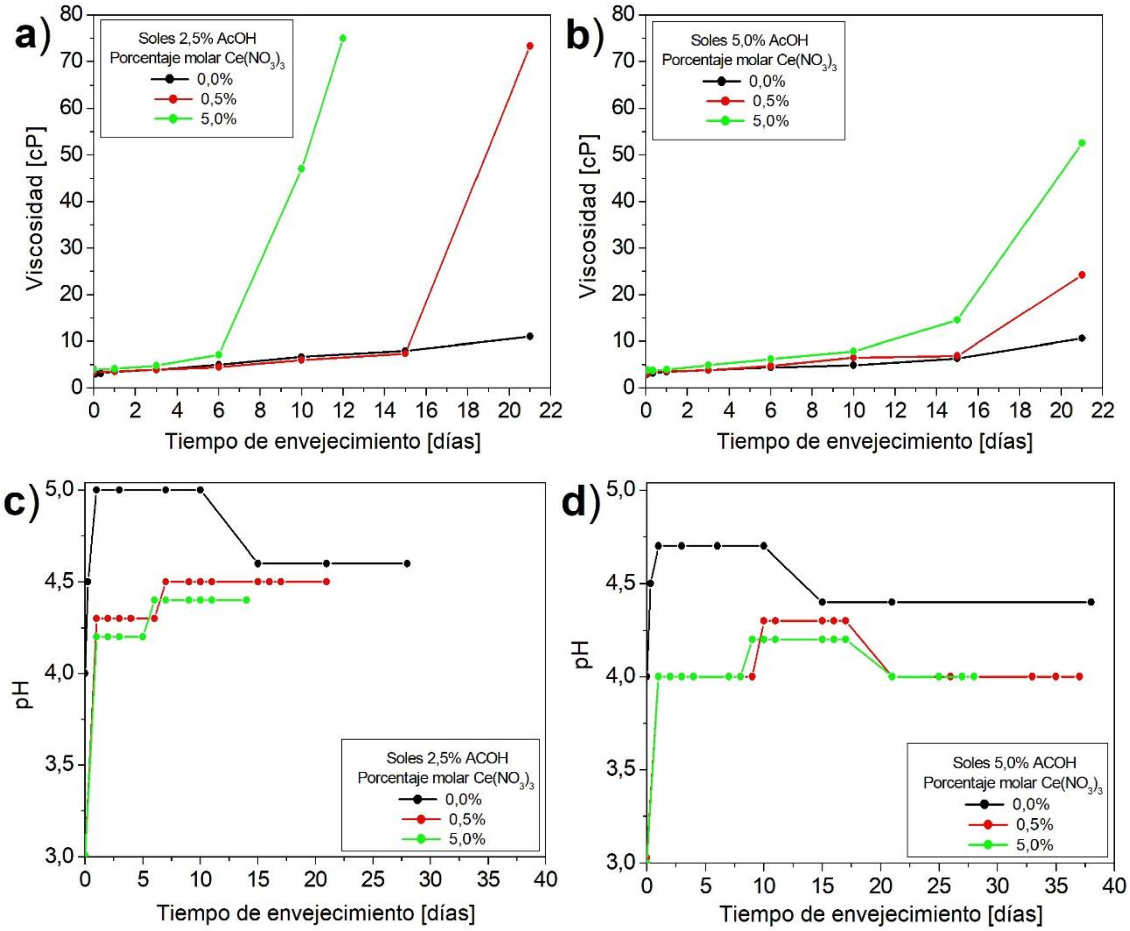


Figura 27. Evolución de a),b) viscosidad y c),d) pH, de los soles en función del tiempo de envejecimiento, la concentración de ácido acético y la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$.

Se evidencia que la viscosidad de los soles incrementa de forma más acelerada, por un lado, al disminuir la concentración de catalizador y, por otro, al aumentar la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$ (Figuras 27(a) y (b)). Esto es debido a que el ácido acético acompleja en menor medida a los precursores, efecto que es acentuado en presencia de cerio como consecuencia de las reacciones laterales de formación de complejos estables de este elemento con los iones acetato (Kulp et al., 2007), según Ecuaciones (5.2)-(5.5).

$$Ce^{3+} + (OAc)^{-} \leftrightarrow (Ce(OAc))^{2+} \qquad (5.2)$$

$$Ce^{3+} + 2(OAc)^{-} \leftrightarrow (Ce(OAc)_2)^{+} \qquad (5.3)$$

$$Ce^{3+} + 3(OAc)^{-} \leftrightarrow Ce(OAc)_3 \qquad (5.4)$$

$$Ce^{3+} + 4(OAc)^{-} \leftrightarrow (Ce(OAc)_4)^{-} \qquad (5.5)$$

Lo anterior ocasiona que, por principio de Le Châtelier, al ser consumidos los iones acetato presentes en solución, la reacción de disociación del ácido acético sea desplazada hacia la derecha, liberando más protones (H^+), ecuación (5.6):

$$HOAc \leftrightarrow H^+ + (OAc)^- \qquad (5.6)$$

Este hecho da origen a una acidificación de los soles, siendo este comportamiento más evidente a tiempos iniciales de envejecimiento (Figuras 27(c) y (d)). Como resultado final, la presencia de cerio ocasiona una significativa reducción en los tiempos de gelificación, que en los soles con 2,5% de catalizador disminuye de 28 días para el sol base, a 15 días para el sol con 5,0% $Ce(NO_3)_3$; mientras que, los soles con 5,0% de acético experimentan una reducción desde 40 días para el sol base hasta 28 días para el sol con la mayor proporción molar de $Ce(NO_3)_3$.

Asimismo, el pH de los soles dopados con $Ce(NO_3)_3$ revela una evolución con el tiempo de envejecimiento similar al de los soles base (Figura 9(b)). Es decir, el pH experimenta inicialmente una disminución, seguido por un rápido aumento y posterior estabilización en un valor fijo. Sin embargo, a diferencia del sol base, el pH de los soles dopados experimenta un segundo aumento a partir de tiempos de envejecimiento entre 5 y 10 días, posiblemente atribuido a que los grupos alcóxidos disponibles para hidrólisis no se han activado aun completamente, debido a que su concentración ahora es mayor por la menor complejación de los precursores. Además, el avance de las reacciones de condensación produce una cantidad significativa de agua y disminuye la concentración relativa de H_3O^+. El anterior comportamiento se mantiene hasta alrededor de 17 días de envejecimiento. Posterior a este tiempo, el pH de los soles con $Ce(NO_3)_3$ experimenta

nuevamente un comportamiento similar al registrado por los soles base, disminuyendo debido a que los protones liberados del proceso de hidrólisis ya no pueden ser consumidos al no existir más grupos alcóxido disponibles o accesibles que activar.

Adicionalmente, se caracterizaron los soles mediante espectroscopia IR, estudio que se muestra exclusivamente para los soles bajo la concentración de ácido acético de 5,0% vol., ya que al presentar cinéticas de gelificación más lentas permitió un estudio detallado de la influencia del $Ce(NO_3)_3$ en las reacciones de hidrólisis y condensación. Por consiguiente, en la Figura 28 se presentan los espectros IR de los soles bajo diferentes tiempos de envejecimiento y proporciones molares de $Ce(NO_3)_3$. En primer lugar, se confirma la presencia del $Ce(NO_3)_3$ en los soles a través de la banda ubicada en 1380 cm^{-1}, que aumenta en intensidad con el porcentaje de inhibidor y que corresponde a la vibración producida por la tensión asimétrica del ion nitrato (NO_3^-) procedente de la disociación de dicha sal de cerio (Tsaryuk et al., 2000).

Por otro lado, la intensidad de las bandas ubicadas en 1640, 960 y 880 cm^{-1} asociadas a la vibración de los enlaces O-H de las moléculas de etanol así como de los enlaces Si-OH, no sólo aumentan con el tiempo de envejecimiento debido al avance propio de las reacciones de hidrólisis y condensación, sino también con la proporción molar del inhibidor. Esto confirma que el $Ce(NO_3)_3$ acelera significativamente las reacciones del proceso sol-gel, resultado que está en concordancia con investigaciones previamente desarrolladas por otros autores (Montemor & Ferreira, 2007a; Peng et al., 2013).

Además, los espectros IR también revelan que la intensidad de la banda asociada con la vibración asimétrica del anillo epoxídico (910 cm^{-1}) disminuye más rápidamente con el incremento del contenido de $Ce(NO_3)_3$, de tal forma que, a 15 días de envejecimiento, es evidente que dicha banda ha disminuido en intensidad de forma más significativa en los soles dopados. Este hecho

encuentra explicación en la disminución adicional de pH causada por la presencia de $Ce(NO_3)_3$ en los soles, que favorece la apertura del anillo por la acción de los protones (H^+) presentes en el medio (Figura 13(a)) (Kubisa & Penczek, 1999).

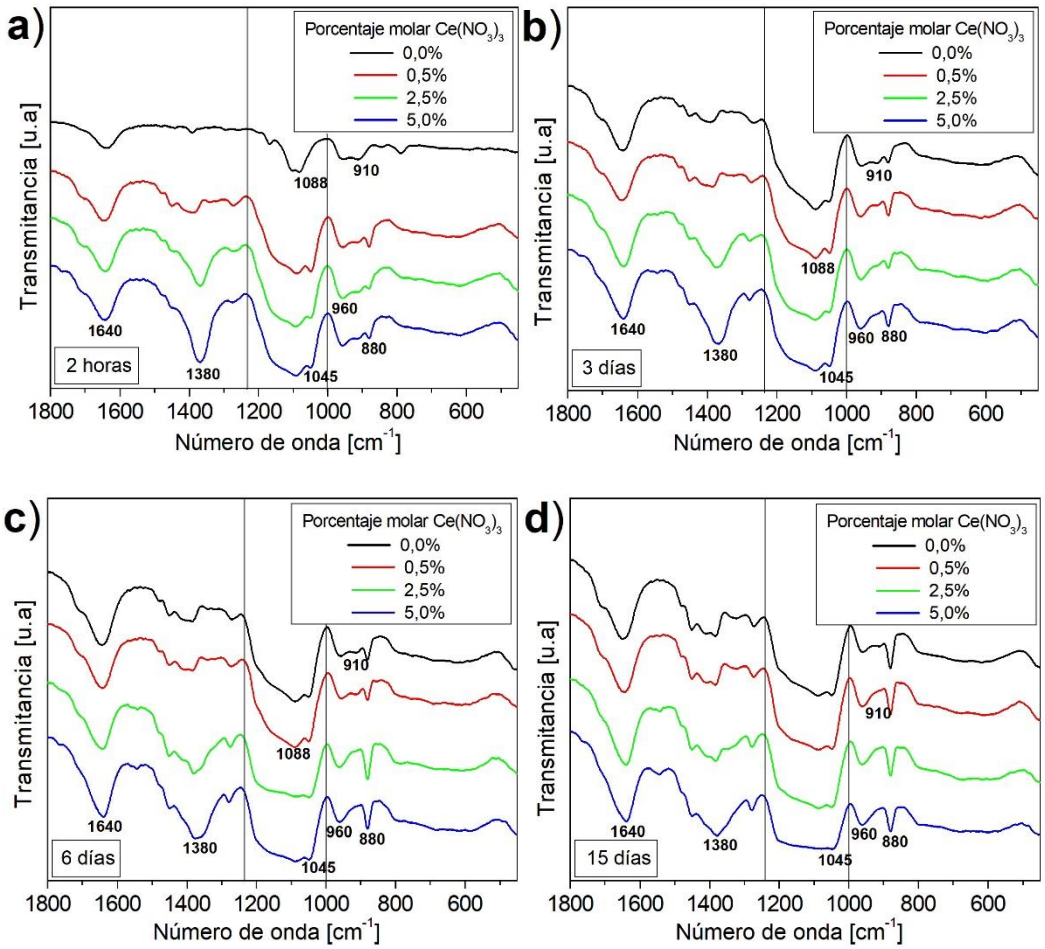


Figura 28. Espectros IR de los soles con una concentración de ácido acético en solución acuosa de 5,0% vol. y dopados con $Ce(NO_3)_3$, bajo diferentes tiempos de envejecimiento.

En la Figura 29 se presenta la deconvolución de los espectros IR en la región comprendida entre 1250 y 1000 cm^{-1}. Se observa un comportamiento similar al registrado por los espectros IR de los soles base, es decir, con el tiempo de envejecimiento la intensidad de las bandas de los grupos Si-OH (1205 y 1180-1170 cm^{-1}) y Si-O-Si (1045 cm^{-1}) aumenta, mientras que la intensidad de la banda de los enlaces Si-O-C (1110-1105 cm^{-1}) disminuye, lo que revela el avance de las reacciones

sol-gel. No obstante, este comportamiento es acentuado por la presencia y el aumento de la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$, siendo evidente, desde tiempos iniciales de envejecimiento, que la intensidad relativa de las bandas relacionadas con la vibración de los grupos Si-OH y Si-O-Si es mayor para concentraciones de 5,0% de $Ce(NO_3)_3$.

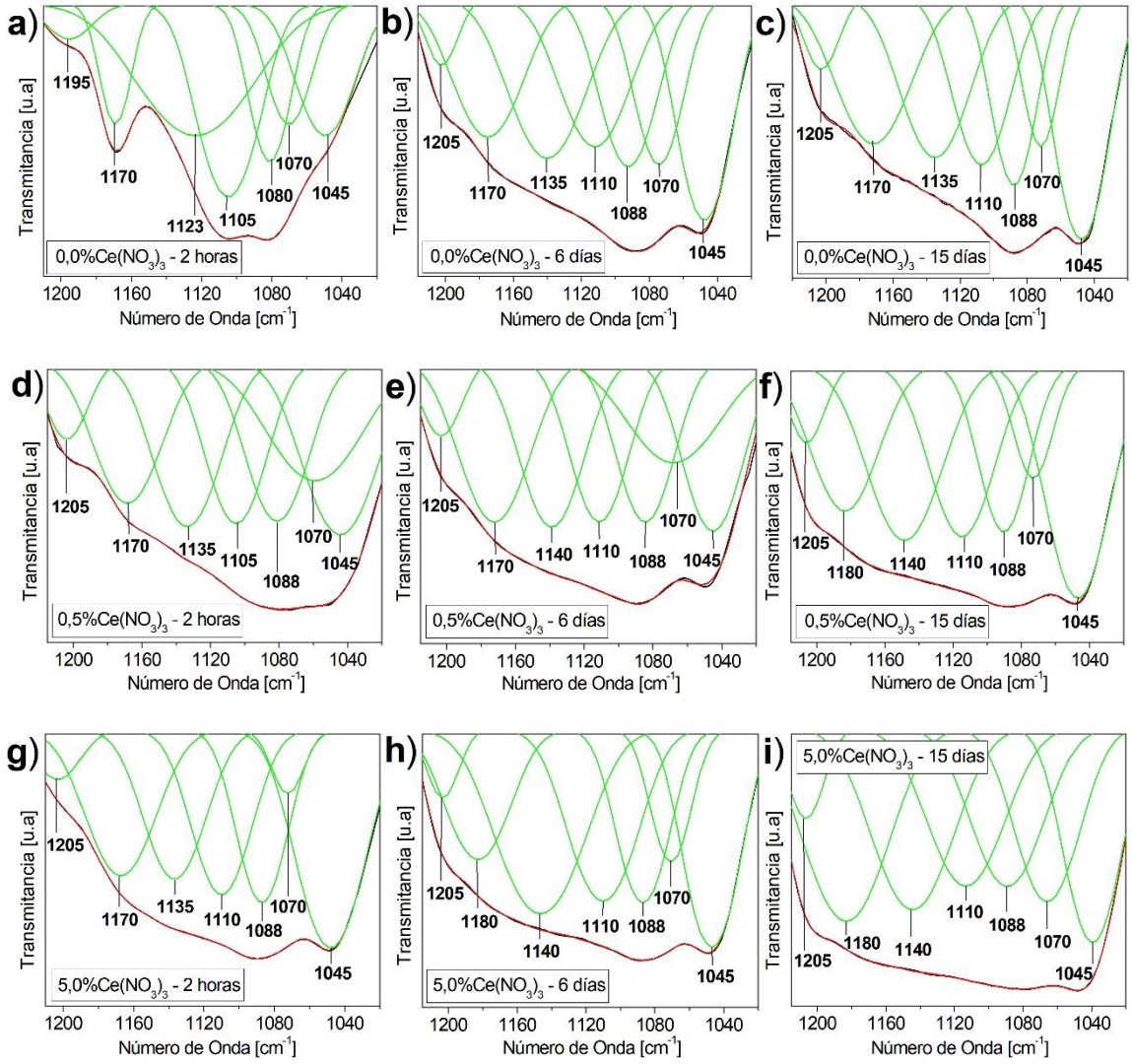


Figura 29. Deconvolución de los espectros IR de los soles.

En retrospectiva, se deduce que la adición de $Ce(NO_3)_3$ disminuye el acomplejamiento de los precursores y el pH del sol, acelerando el proceso de hidrólisis-condensación y la activación del anillo epoxídico, lo que conduce al incremento de la velocidad del proceso de gelificación.

5.3.2 Caracterización de los recubrimientos

5.3.2.1 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Con el fin de estudiar el efecto del inhibidor de corrosión en la composición química de las películas, en la Figura 30 se presenta el análisis FTIR-ATR de los recubrimientos base y dopados con 5,0% $Ce(NO_3)_3$ en función del tiempo de envejecimiento.

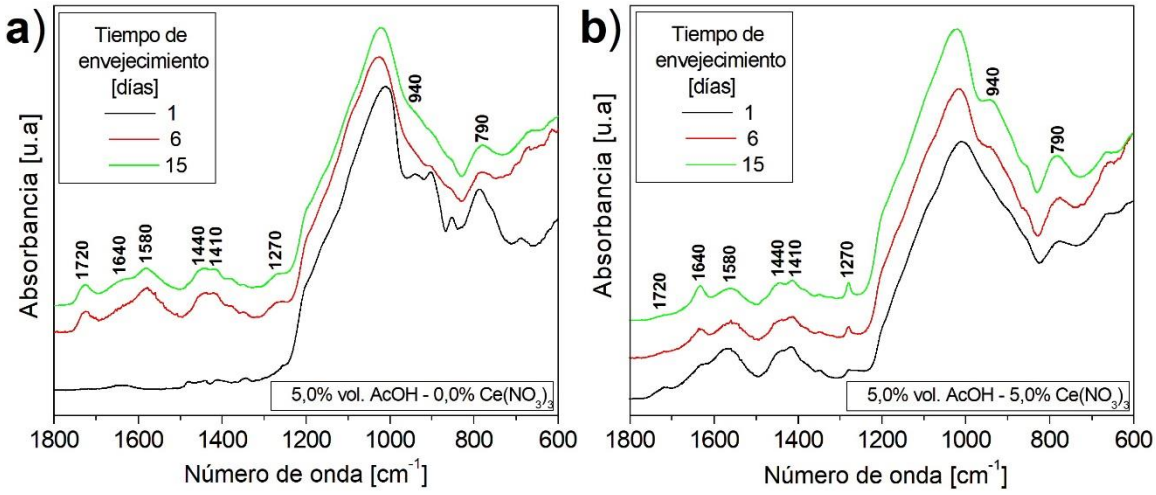


Figura 30. Espectros IR de los recubrimientos base y dopados con 5,0% $Ce(NO_3)_3$, sintetizados bajo la condición de 5,0% vol. AcOH, para diferentes tiempos de envejecimiento.

En los espectros IR de los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ se observa, al igual que en los recubrimientos base, la presencia de las bandas asociadas con la vibración de los enlaces COO (1580, 1440 y 1410 cm^{-1}), que indica la existencia de iones acetato coordinados de modo bidentado puente con los átomos de silicio de la red y posiblemente con algunos cationes de cerio (Bahrami et al., 2015; Barglik-Chory & Schubert, 1995; Kulp et al., 2007; A. Q. Wang & Golden, 2013). Sin embargo, se evidencia la ausencia de la banda ubicada alrededor de 1720 cm^{-1} (tensión del

enlace C=O), lo que sugiere que en presencia de cerio no es promovida la formación de complejos acetato monodentados (Barglik-Chory & Schubert, 1995). Por otra parte, la mayor intensidad de las bandas en torno a 1640 y 940 cm^{-1} indica un aumento de la presencia de enlaces O-H en los recubrimientos dopados. Además, la disminución en intensidad de la banda asociada a la vibración del grupo epoxi (900 cm^{-1}) revela que su apertura aumenta en presencia de cerio. Considerando todo lo anterior, y la liberación adicional de protones (H^+) durante la síntesis de los soles dopados, se concluye que el inhibidor de corrosión ralentiza la reacción entre el ácido acético y el grupo epoxi. Por el contrario, favorece la apertura del anillo epoxídico a través del mecanismo de protonación, incrementando la concentración de grupos OH en el recubrimiento (Figura 13(a)).

Con el fin de estudiar en detalle las bandas situadas entre 1220 y 870 cm^{-1}, en la Figura 31 se presenta el análisis por deconvolución de dicha región espectral.

De esta forma, se observa la presencia de las bandas de vibración asociadas a la formación de la red de SiO_2 (Si-O-Si) situadas a 1040 y 1000 cm^{-1}, que son predominantes en todos los espectros y cuya intensidad aumenta ligeramente con el tiempo de envejecimiento y la presencia del inhibidor de corrosión. No obstante, las bandas ubicadas en 1200, 1160-1150 y 940 cm^{-1} confirman la presencia de enlaces Si-OH en el recubrimiento a lo largo de todos los tiempos de envejecimiento, revelando que el proceso de condensación no se llevó a cabo completamente a pesar de la aceleración de las reacciones sol-gel causado por el $Ce(NO_3)_3$.

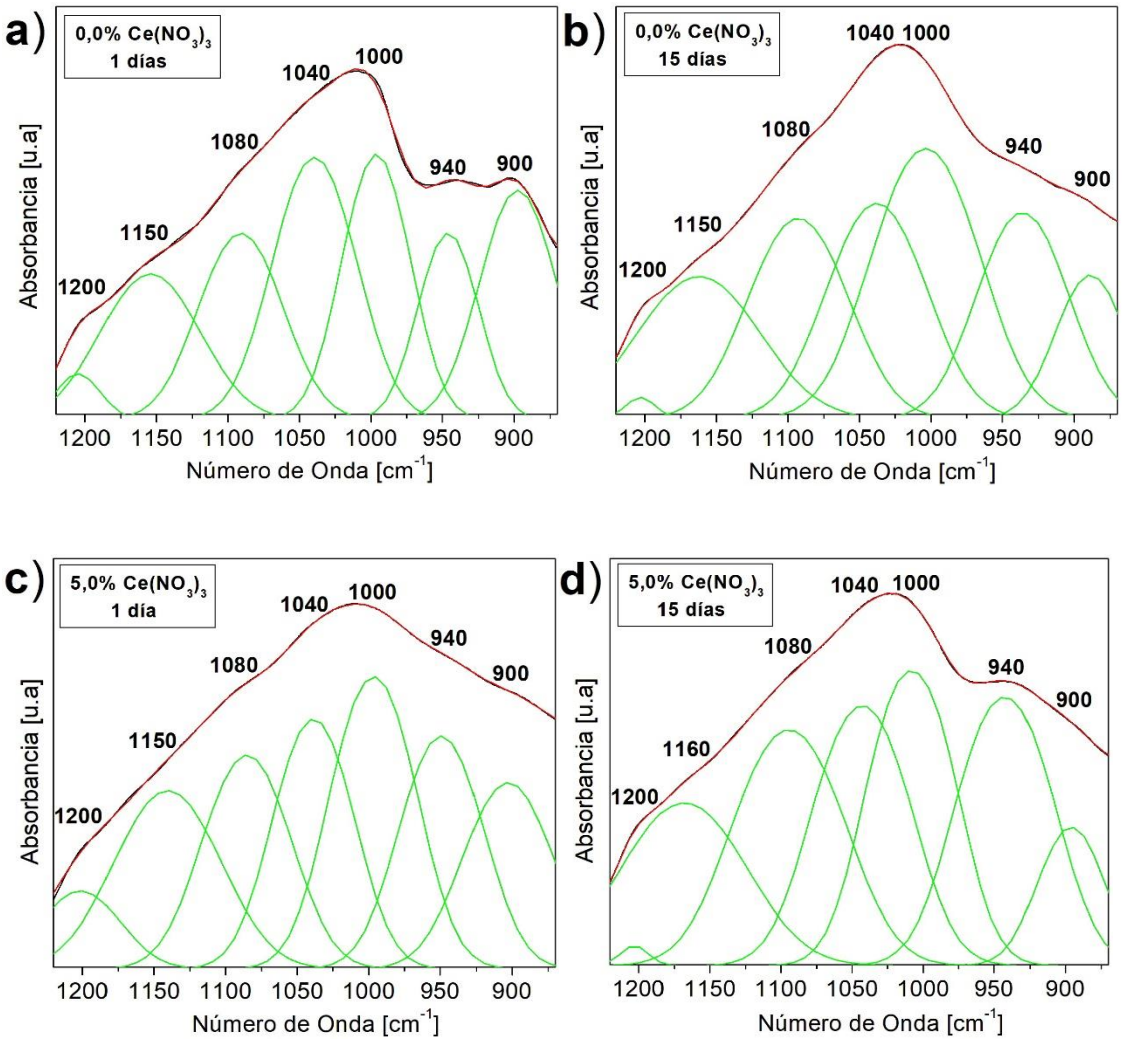


Figura 31. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos mostrados en la Figura 30.

5.3.2.2 Ángulo de contacto

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la medición de los ángulos de contacto formados sobre los diferentes recubrimientos.

Tabla 8. *Ángulo de contacto para los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$.*

	ÁNGULO DE CONTACTO				
Material Base AZ31	58°				
Proporción molar $Ce(NO_3)_3$	**Tiempo de envejecimiento**				
	2 h	**1 día**	**3 días**	**6 días**	**15 días**
	2,5% AcOH				
0,0%	75°	81°	76	78	81°
0,5%	70°	75°	77°	72	84°
2,5%	68°	72°	76°	-	-
5,0%	72°	73°	77°	-	-
	5,0% AcOH				
0,0%	82°	82°	80°	81°	89°
0,5%	81°	81°	74°	81°	83°
2,5%	81°	77°	73°	79°	85°
5,0%	81°	78°	75°	79°	88°

Se evidencia que, en comparación con el sustrato metálico, todos los recubrimientos incrementan el carácter hidrofóbico de la superficie debido a su efecto barrera, pasando de un ángulo de 58° (sustrato metálico) a valores por encima de 80° (cercanos a 90° en algunos casos) para los recubrimientos con mayores tiempos de envejecimiento.

Por otro lado, los recubrimientos bajo la condición de síntesis de 5,0% vol. de ácido acético presentan mayores ángulos de contacto que los sintetizados bajo la concentración de 2,5% vol., lo que se encuentra asociado a una mayor presencia de iones acetato en dichos recubrimientos debido

al aumento de precursor acomplejado. Dicho comportamiento también fue observado en los recubrimientos base (Figura 21). Finalmente, se observa que la presencia de $Ce(NO_3)_3$ disminuye ligeramente el valor del ángulo de contacto con respecto a los recubrimientos base, sugiriendo una mayor presencia de enlaces OH, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR.

5.3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión

5.3.3.1 Polarización anódica potenciodinámica

Las curvas de polarización anódica potenciodinámica del material base y recubierto bajo las diferentes condiciones de síntesis y hasta los 3 días de envejecimiento, son presentadas en la Figura 32. Los recubrimientos dopados con tiempos de envejecimiento superiores a los 3 días no fueron evaluados debido a que no fue posible la síntesis debido a los elevados valores de viscosidad de los soles o que los recubrimientos presentaron agrietamiento a nivel macro.

En general, los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ que presentaron mejor desempeño frente al fenómeno de corrosión para todos los tiempos de envejecimiento fueron los sintetizados bajo la concentración de 2,5% vol. de ácido acético. Bajo dicha concentración de catalizador, se destaca la resistencia a la corrosión suministrada por los recubrimientos dopados con 0,5 y 2,5% $Ce(NO_3)_3$, que mejoró significativamente con el tiempo de envejecimiento, llegando a reducciones de densidad de corriente de corrosión con respecto al material desnudo y al recubrimiento base hasta aproximadamente 3 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente, con aumentos en el rango de protección de hasta 160 mV.

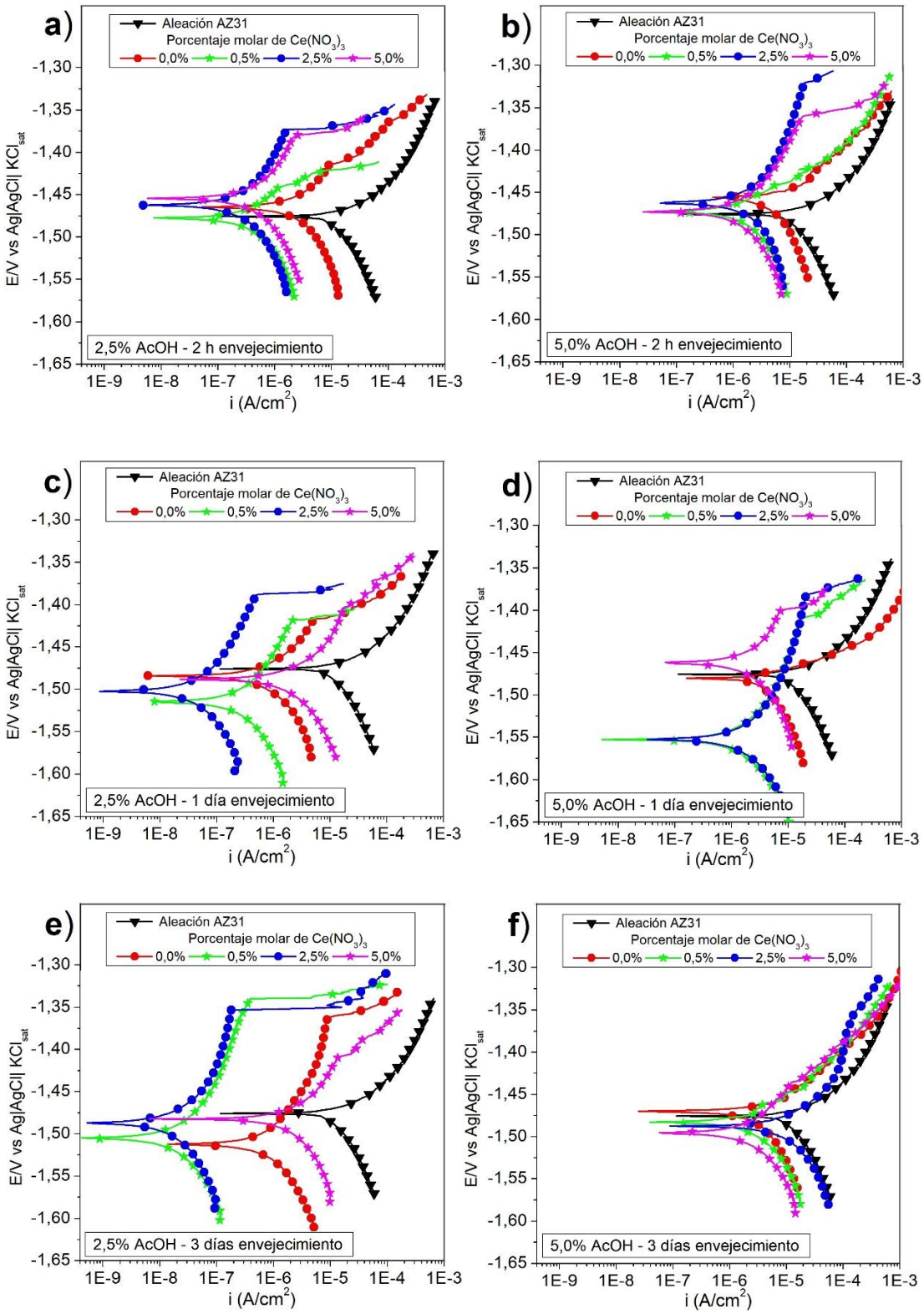


Figura 32. Curvas de polarización anódica de los recubrimientos sintetizados a partir de las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

Por otra parte, para la condición de 5,0% vol. de ácido acético, los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ no presentaron un buen desempeño frente a la corrosión pese a tener una naturaleza más hidrofóbica que los sintetizados bajo la concentración de 2,5% vol. de catalizador. El análisis de los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización (Tabla 9) muestra además que, para la concentración de ácido acético de 5,0% vol., todos los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ disminuyen las características protectoras al aumentar el tiempo de envejecimiento.

Tabla 9. *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 32.*

	I_{corr} [A/cm^2]	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango pas [mV]**				
AZ31	6,60E-6	-1470	-	-				
Recubrimientos								
	2,5% AcOH				**5,0% AcOH**			
Tiempo	**I_{corr} [A/cm^2]**	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango prot [mV]**	**I_{corr} [A/cm^2]**	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango prot [mV]**
0,0% $Ce(NO_3)_3$								
2h	8,87E-7	-1460	-1320	40	1,42E-6	-1450	-	-
1d	2,42E-7	-1480	-1410	70	1,32E-6	-1480	-	-
3d	2,32E-7	-1510	-1360	150	9,95E-7	-1470	-	-
0,5% $Ce(NO_3)_3$								
2h	8,33E-8	-1470	-1440	30	6,27E-7	-1470	-	-
1d	8,09E-8	-1510	-1410	100	4,16E-7	-1550	-1410	140
3d	3,49E-9	-1500	-1340	160	1,08E-6	-1480	-	-
2,5% $Ce(NO_3)_3$								
2h	6,85E-8	-1460	-1370	90	6,42E-7	-1460	-1320	140
1d	8,05E-9	-1500	-1390	110	4,67E-6	-1550	-1380	170
3d	4,50E-9	-1490	-1350	140	3,92E-6	-1480	-1360	120

				5,0% $Ce(NO_3)_3$				
2h	9,76E-8	-1450	-1380	70	4,45E-7	-1470	-1360	110
1d	5,14E-7	-1490	-1400	90	6,36E-7	-1460	-1400	60
3d	6,39E-7	-1480	-1400	80	9,54E-7	-1500	-	-

Con el fin de encontrar explicación al comportamiento experimentado por los diferentes recubrimientos frente al fenómeno de corrosión, fue necesario realizar el estudio de las características morfológicas de los mismos que se presenta en la siguiente sección.

5.3.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los recubrimientos que exhibieron el mejor comportamiento frente a la corrosión en los ensayos de polarización (2,5% vol. AcOH con 0,5 y 2,5% de $Ce(NO_3)_3$)) fueron estudiados de forma complementaria mediante espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de evaluar su comportamiento frente a la corrosión a tiempos más prolongados de inmersión en solución 0,1 M de NaCl (Figura 33).

Los diagramas de Bode de magnitud revelan que a 1 h de inmersión los recubrimientos suministran una excelente resistencia a la corrosión al material base, ya que aumentan su valor de impedancia a bajas frecuencias (0,1 Hz) desde aproximadamente $7*10^2$ a 10^6 Ω (Figuras 33(a) y (c)). Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de ensayo dicho valor de impedancia disminuye progresivamente debido a la pérdida de las características barrera del recubrimiento. En este sentido, a 24 h de inmersión el recubrimiento dopado con 0,5% $Ce(NO_3)_3$ presenta un comportamiento similar al del material desnudo. Por otra parte, los recubrimientos con 2,5%

$Ce(NO_3)_3$ presentan un mejor desempeño frente a la corrosión, ya que después de 24 h aún exhiben un valor de impedancia 1 orden de magnitud mayor que el del material base.

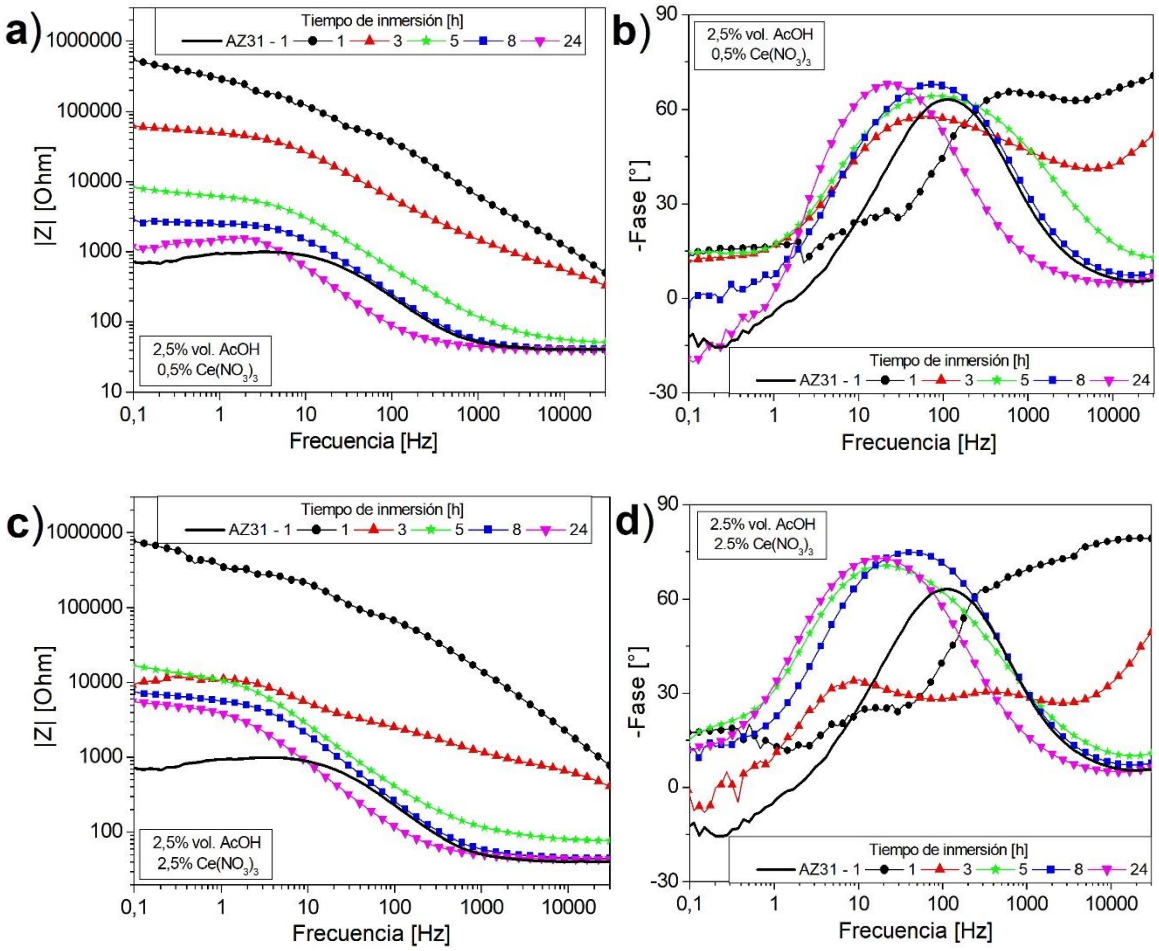


Figura 33. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis: a) y c) Módulo de impedancia; b) y d) Ángulo de fase.

Con respecto a los diagramas de Bode de fase (Figuras 33(b) y (d)), se observan en general tres constantes de tiempo: la primera a elevadas frecuencias (≈30000 Hz) asociada al efecto protector del recubrimiento, cuyo ángulo presenta valores por encima de 60° a 1 h de inmersión, indicativo de la excelente protección contra la corrosión suministrada por los recubrimientos bajo este tiempo

de ensayo; la segunda constante de tiempo a frecuencias de alrededor de 1000 Hz asociada a los procesos de transferencia de carga y formación de productos de corrosión; y la tercera constante de tiempo en torno a 10 Hz atribuida al transporte de iones Mg^{2+} a través de los productos de corrosión, indicativo de que el sustrato metálico está experimentando una disolución activa. Como se determinó con anterioridad, a medida que avanza el tiempo de inmersión se deterioran las características protectoras de los recubrimientos. En este sentido, desaparece la constante de tiempo característica del efecto protector del recubrimiento y comienza a predominar la constante asociada a los procesos de transferencia de carga y formación de productos de corrosión, al tiempo que aparece comportamiento inductivo a bajas frecuencias (relacionado con los procesos de adsorción y desorción de especies intermedias) a determinados tiempos de inmersión. Específicamente, para el recubrimiento dopado con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ se resalta que a 3 h de inmersión la constante de tiempo asociada al transporte de iones Mg^{2+} (10 Hz) se diferencia fácilmente, al tiempo que aparece comportamiento inductivo a bajas frecuencias, lo que indica una elevada actividad corrosiva debido a la penetración del electrolito y la pérdida de las características protectoras del recubrimiento sol-gel. Posteriormente, a 5 h de inmersión la constante de tiempo asociada con la formación de productos de corrosión se vuelve predominante, el comportamiento inductivo desaparece y, como se observó en el diagrama de bode de magnitud (Figura 33(c)), el valor de impedancia total aumenta. Todo lo anterior ocasionado por el efecto protector dual del recubrimiento sol-gel y los productos de corrosión. Finalmente, para dicho recubrimiento se destaca que aun después de 24 h de inmersión su diagrama carece de comportamiento inductivo a bajas frecuencias (0,1 Hz) y, como se observó con anterioridad, el valor de impedancia total es 1 orden de magnitud mayor que el del material base y el recubrimiento con 0,5% $Ce(NO_3)_3$. Esto sugiere que los productos de corrosión formados sobre las muestras recubiertas bajo la condición

de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ presentan mayores características protectoras, lo que se encuentra posiblemente asociado a la mayor presencia de cerio en el recubrimiento y, por ende, en los productos de corrosión, cuyos óxidos e hidróxidos pueden llegar a suministrar carácter protector adicional, conllevando a un menor avance del proceso de corrosión en dichas muestras con respecto al material base y a los demás recubrimientos sintetizados en el transcurso de la investigación.

5.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados bajo la condición de 2,5% vol. de ácido acético y 0,5% molar de $Ce(NO_3)_3$ a diferentes tiempos de envejecimiento, son presentadas en la Figura 34. Se observa que con el aumento del tiempo de envejecimiento las líneas de desbaste procedentes del proceso de preparación superficial empiezan a ser menos evidentes, indicativo de que el espesor del recubrimiento es cada vez mayor. Sin embargo, a partir de los 6 días los recubrimientos comienzan a presentar signos de agrietamiento.

Por otra parte, los recubrimientos dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ son continuos, uniformes y sin signos evidentes de agrietamiento incluso a los 3 días de envejecimiento (Figuras 35(a) y (b)); mientras, los recubrimientos bajo la misma concentración de catalizador, pero dopados con 5,0% $Ce(NO_3)_3$ (Figuras 35(c) y (d)), presentan agrietamiento desde 2 h de envejecimiento, lo que en primer lugar puede estar relacionado con el elevado grado de viscosidad que presentaron dichos soles desde tiempos cortos debido a la aceleración de las reacciones de hidrólisis y condensación causada por el $Ce(NO_3)_3$. Cabe resaltar que, para estas dos concentraciones de $Ce(NO_3)_3$ no fue posible sintetizar recubrimientos a tiempos de envejecimiento mayores a los 3 días.

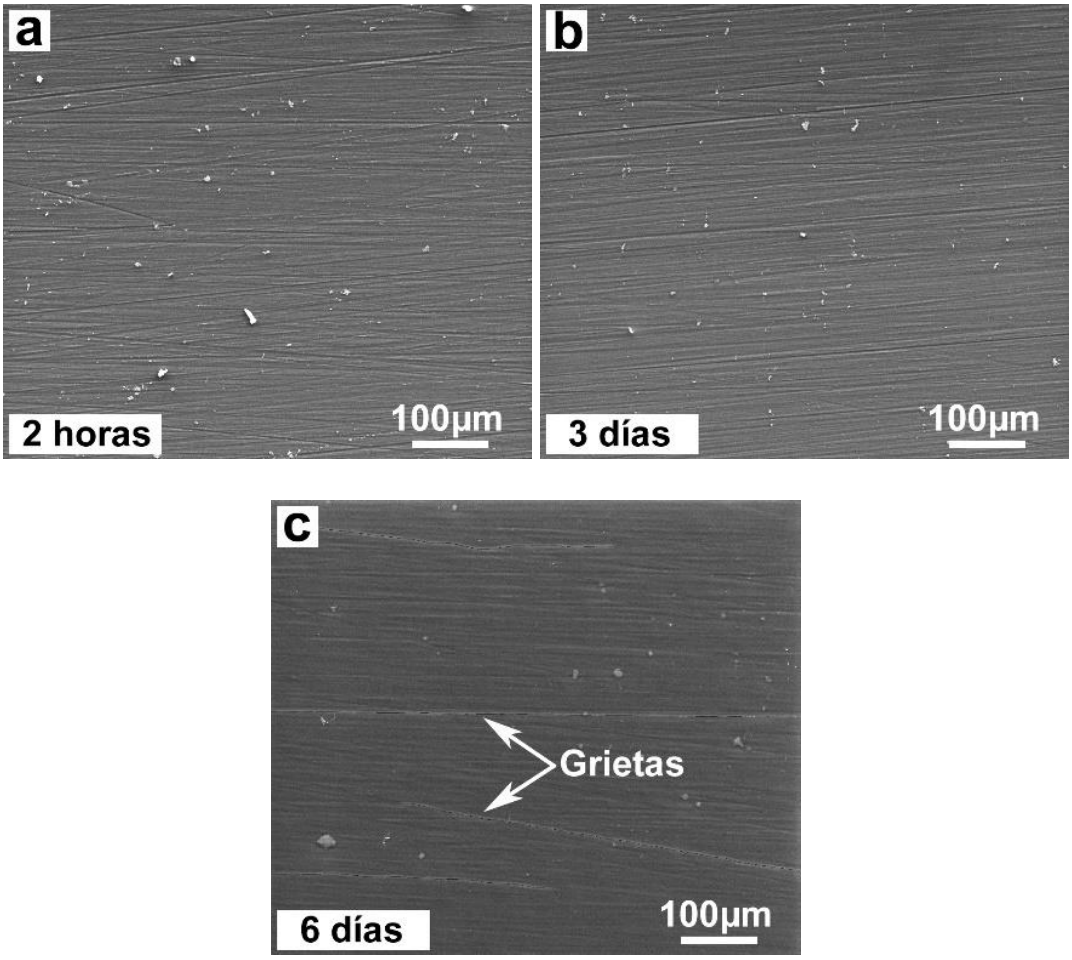


Figura 34. Micrografías electrónicas de los recubrimientos bajo la concentración de ácido acético de 2,5% vol., y dopados con 0,5% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento.

Finalmente, con respecto a los recubrimientos sintetizados bajo la condición de 5,0% vol. de ácido acético, se observa que, para la condición de 0,5% de $Ce(NO_3)_3$ los recubrimientos presentan agrietamiento a partir de los 6 días de envejecimiento (Figuras 36(a) y (b)). Dicho problema se intensifica al aumentar la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$, de tal forma que incluso desde 2 h de envejecimiento es posible detectar la presencia de grietas en los recubrimientos (Figuras 36(c) y (d)). A pesar de lo anterior, los soles correspondientes a esta condición de catalizador permitieron la deposición de recubrimientos hasta 15 días de envejecimiento. Sin embargo, los problemas de agrietamiento fueron de mayor gravedad.

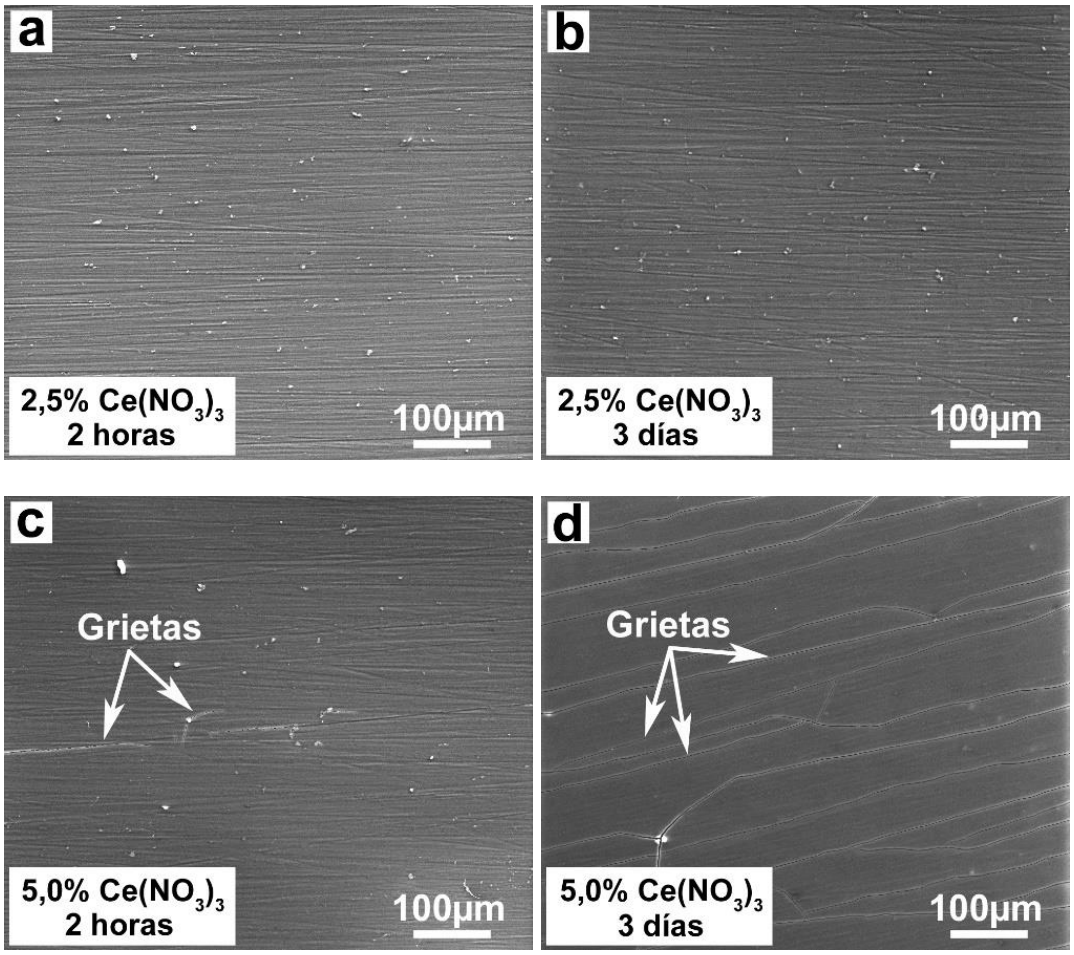


Figura 35. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados bajo la concentración de ácido acético de 2,5% vol., y dopados con: a), b) 2,5 y c), d) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento.

Con el fin de estudiar a profundidad las causas del agrietamiento de las películas, en la Figura 37 se muestra las micrografías electrónicas de la sección trasversal de los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ y sintetizados bajo la concentración de 5,0% vol. de ácido acético. Para la condición de 0,5% $Ce(NO_3)_3$ y 2 h de envejecimiento (Figura 37(a)) se observa que el recubrimiento presenta un espesor de 0,9 µm y exhibe adecuada adhesión al sustrato metálico, lo que explica la ausencia de grietas evidenciada en las micrografías electrónicas superficiales (Figura 36(a)).

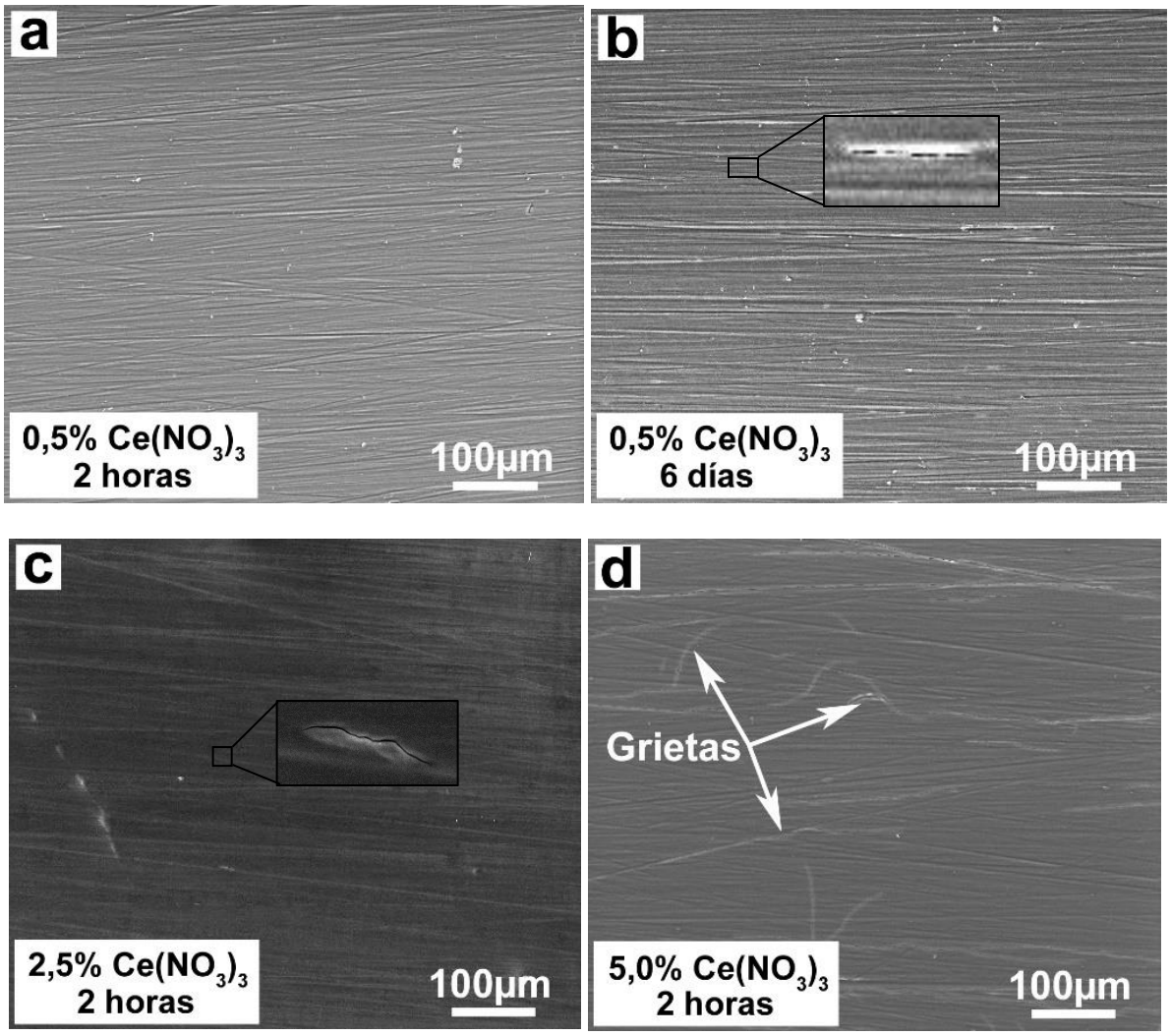


Figura 36. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados bajo la concentración de ácido acético de 5,0% vol., y dopados con: a), b) 0,5, c) 2,5 y d) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento.

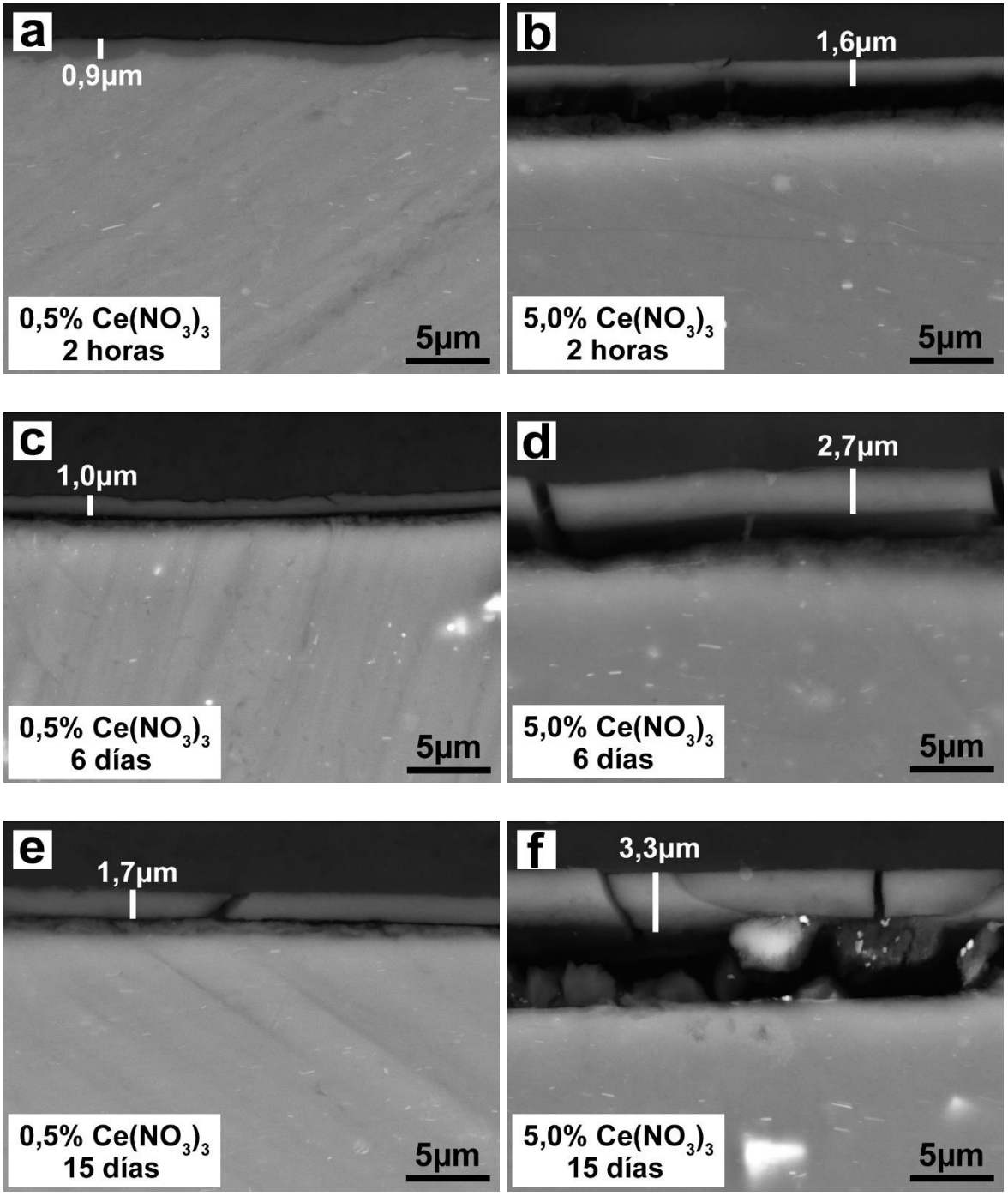


Figura 37. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a partir de soles sintetizados con una concentración de ácido acético de 5,0% vol., y dopados con: a), c), e) 0,5 y b), d), f) 5,0% $Ce(NO_3)_3$ para diferentes tiempos de envejecimiento.

Asimismo, al aumentar la proporción molar de $Ce(NO_3)_3$ y el tiempo de envejecimiento (Figura 36(b)-(f)), se observa que el espesor de los recubrimientos incrementa, obteniendo valores de hasta

3,3 µm para la condición de 5,0% $Ce(NO_3)_3$ y 15 días de envejecimiento, lo que está relacionado con los mayores valores de viscosidad alcanzados por los soles (Figuras 27(a) y (b)). Sin embargo, el incremento de dichas variables de síntesis también genera la presencia e intensificación de los problemas de desprendimiento, agrietamiento y aparición de productos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento, señalando que la superficie del sustrato metálico experimenta un proceso de corrosión durante la deposición del sol. Dicho fenómeno de corrosión se encuentra asociado a los bajos valores de pH registrados por los soles dopados con $Ce(NO_3)_3$ previo al proceso de deposición (Figuras 27(c) y (d)). De esta manera, como se determinó con anterioridad en el Capítulo 4, la presencia y crecimiento de productos de corrosión, así como la producción constante de gas hidrógeno como parte de la reacción catódica, dan lugar a una expansión volumétrica que genera tensiones en la intercara, lo que explica el desprendimiento y el elevado grado de agrietamiento de estos recubrimientos (Figuras 36 y 37). Estos problemas se intensifican además a mayores tiempos de envejecimiento por el mayor grado densificación de la red de SiO_2, que disminuye la permeabilidad del recubrimiento y obstruye el flujo del gas hidrógeno originado por el proceso de corrosión de la superficie metálica durante la etapa de deposición, así como también dificulta la evaporación del solvente remanente durante el proceso de curado.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización microestructural de los recubrimientos son coherentes con lo observado en los ensayos de polarización. En este sentido, las excelentes características morfológicas de los recubrimientos con la concentración de 2,5% vol. de ácido acético, especialmente los dopados con 0,5 y 2,5% $Ce(NO_3)_3$, permitieron una adecuada protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31, que incluso fue mejor que la ofrecida por los recubrimientos base. Sin embargo, el incremento de la concentración de inhibidor durante la síntesis del sol origina la disminución del pH, la aceleración del proceso de gelificación de los

soles y, por ende, de la densificación de la red de SiO_2. Dichos fenómenos se correlacionan con dos problemas que ocurren simultáneamente durante el proceso de deposición, y que se intensifican para soles con mayor concentración de catalizador debido a los menores valores de pH alcanzados: la corrosión del sustrato metálico, y la pérdida de adhesión y agrietamiento del recubrimiento sol-gel; todo ello en detrimento de sus características protectoras.

5.4 Conclusiones parciales

La adición de $Ce(NO_3)_3$ durante el proceso de síntesis disminuyó el pH y aceleró la cinética de gelificación de los soles, como consecuencia de la formación de complejos estables entre el cerio y los iones acetato que conllevó a un aumento en la concentración de protones y una menor complejación de los precursores. Por otro lado, el aumento de la concentración de protones (H^+) ralentiza la reacción entre el ácido acético y el grupo epoxi y favorece su apertura mediante el mecanismo de protonación.

Los soles con agente dopante que registraron menor acidez, es decir, los sintetizados bajo la concentración de 2,5% vol. de ácido acético, principalmente los dopados con 0,5 y 2,5% de $Ce(NO_3)_3$, permitieron la deposición de recubrimientos con adecuadas características morfológicas y con destacada resistencia a la corrosión, alcanzando reducciones de densidad de corriente de corrosión con respecto al material desnudo y al recubrimiento base de 3 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente, y aumentos en el rango de protección de hasta 160 mV. Específicamente, los recubrimientos con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ presentaron el mejor desempeño frente a la corrosión, al aumentar a tiempos cortos de ensayo el valor de impedancia del material base desde 10^3 a 10^6 Ω y suministrar protección incluso después de 24 h de inmersión.

Los bajos valores de pH registrados por los soles dopados con $Ce(NO_3)_3$, favorecieron la generación de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación AZ31 durante el proceso de deposición, cuya presencia y crecimiento impidió la adecuada adhesión de los recubrimientos y generó tensiones que conllevaron a su agrietamiento. Estos problemas se intensificaron con el aumento de la concentración de catalizador debido al mayor nivel de acidez alcanzado por la acción del cerio, y con el aumento del tiempo de envejecimiento por el mayor grado de densificación de la red de SiO_2 y la disminución de la permeabilidad del recubrimiento.

Capítulo 6: Efecto del Pretratamiento de la Aleación AZ31 con Ácido Fluorhídrico

6.1 Introducción

Como se mencionó con anterioridad, para solucionar el problema de agrietamiento de los recubrimientos sintetizados, consecuencia de las tensiones generadas en la intercara recubrimiento-metal por la formación de hidróxido/acetato de magnesio y la evolución de gas hidrógeno, es necesario la eliminación o mitigación de los procesos de corrosión que se llevan a cabo sobre la superficie de la aleación AZ31 durante la etapa de deposición del sol acídico.

Una manera de evitar dichos procesos de corrosión es mediante la síntesis de un recubrimiento, previo al proceso de deposición sol-gel, que funcione como anclaje e impida la interacción sol-sustrato directa. Para ello, es necesario que dicho recubrimiento de anclaje presente características tales como fácil aplicación, adecuada estabilidad química a los valores de pH de los soles ($3 \leq pH \geq 5$), elevada adherencia y homogeneidad, y una estructura química con presencia de grupos hidroxilo (OH) imprescindibles para la unión química del recubrimiento sol-gel. En este sentido, investigaciones anteriores sugieren que los recubrimientos por conversión obtenidos a partir del tratamiento químico de la aleación cumplen con las características previamente descritas (Barajas & Joya, 2014; Córdoba, Montemor, & Coradin, 2016; da Conceicao, Scharnagl, Blawert, Dietzel, & Kainer, 2010; da Conceição & Scharnagl, 2015; Murillo-Gutiérrez, Ansart, Bonino, Menu, & Gressier, 2013; Nguyen et al., 2017; Rojas Florez et al., 2015; Rueda, 2016; Yan et al., 2010; Yan, Tan, Zhang, & Yang, 2014; Zomorodian et al., 2012). Entre los diferentes recubrimientos por conversión, los más estudiados sobre aleaciones de magnesio han sido los obtenidos a partir de ácido fluorhídrico (Córdoba et al., 2016; da Conceicao et al., 2010; da Conceição & Scharnagl, 2015; Yan et al., 2010, 2014; Zomorodian et al., 2012). De esta manera, se destaca el trabajo

desarrollado por T.F. da Conceicao y colaboradores en 2010 (da Conceicao et al., 2010), quienes trataron la aleación AZ31 con ácido fluorhídrico variando la concentración y el tiempo de tratamiento. Los resultados revelaron que, a bajas concentraciones de HF y tiempos prolongados de tratamiento (24 h), se obtuvieron recubrimientos con fórmula química general $Mg(OH)_xF_{2-x}$ y espesores de hasta 2 µm. Asimismo, los ensayos de impedancia en medio 3,5% en peso de NaCl indicaron que, aunque estos recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación AZ31, dicha protección no fue prolongada en el tiempo, presentando el mismo módulo de impedancia que el material desnudo después de 20 h de inmersión en el medio de ensayo. Pese a ello, los autores también demostraron que los recubrimientos por conversión de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ cuando son empleados como capa de anclaje permiten para la deposición de recubrimientos poliméricos de poliacrilonitrilo y polieterimida con una adhesión y resistencia a la corrosión mayor que la obtenida a partir de los mismos recubrimientos depositados sobre la aleación AZ31 desnuda. Debido a todo lo anterior, T.F. da Conceicao y colaboradores concluyeron que el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF es una alternativa promisoria para la posterior deposición y anclaje de otros tipos de recubrimientos.

Específicamente en el campo de la investigación sol-gel, A. Zomorodian y colaboradores en el año 2012 (Zomorodian et al., 2012) evaluaron el efecto del pretratamiento de la aleación AZ31 con una solución de HF y NaOH en la obtención de recubrimientos híbridos sol-gel base GPTMS y dietilentriamina. De la misma manera que T.F. da Conceicao y colaboradores, este estudio sugiere que el pretratamiento de la aleación con HF conlleva a la obtención de recubrimientos de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, cuya formación se lleva a cabo mediante reacciones simultáneas entre el ión Mg^{2+} y los aniones OH^- y F^- o por reacciones de sustitución, en donde los aniones OH^- de la capa de $Mg(OH)_2$ son reemplazados gradualmente por aniones de F^-. Por otra parte, la caracterización

microestructural de los recubrimientos híbridos sol-gel reveló que sus características morfológicas no fueron influencias por el tipo de pretratamiento de la aleación. No obstante, según los ensayos de impedancia en solución Hank durante 144 h, el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF permitió la obtención de recubrimientos sol-gel con mejor y más prolongada resistencia a la corrosión que los depositados sobre la aleación desnuda y pretratada con NaOH. Asimismo, los autores determinaron que el pretratamiento del material base con NaOH perjudicó el desempeño frente a la corrosión de los recubrimientos sol-gel, al disminuir los valores de módulo de impedancia con respecto a los mismos recubrimientos sol-gel depositados sobre el material desnudo. En consecuencia, dichos resultados revelaron que el proceso de acondicionamiento de la superficie de la aleación AZ31 es un paso clave para lograr la obtención de recubrimientos sol-gel base silano con mayor desempeño frente a la corrosión.

Por otra lado, estudios realizados dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS (Barajas & Joya, 2014; Rueda, 2016), han demostrado que la composición, homogeneidad y espesor de los recubrimientos por conversión de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ obtenidos sobre aleaciones de magnesio, dependen fundamentalmente de la concentración de ácido y del tiempo de tratamiento. Con respecto a lo anterior, la investigación desarrollada por L. Rueda (Rueda, 2016) reveló que como pretratamiento para la posterior deposición de recubrimientos sol-gel sobre la aleación de magnesio ZE41, los recubrimientos de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ obtenidos después de 24 h de inmersión en HF al 4% vol. presentaban una adecuada composición y morfología, evitando la aparición de procesos de corrosión sobre la superficie del material base durante la etapa de deposición del sol y, consecuentemente, conduciendo a la obtención de recubrimientos sol-gel con superiores características morfológicas y protectoras.

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del capítulo es presentar los resultados de la evaluación del efecto del pretratamiento de la aleación AZ31 con HF durante 24 h de inmersión sobre las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados con $Ce(NO_3)_3$.

6.2 Procedimiento experimental

6.2.1 Pretratamiento del material base

Previo a la deposición del recubrimiento, las muestras se desbastaron gradualmente con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P1200. A continuación, fueron limpiadas con etanol y secadas con aire caliente. Seguidamente, las muestras fueron pretratadas en una solución de HF al 4,0% vol., donde permanecieron sumergidas durante 24 h con el propósito de sintetizar el recubrimiento de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ (Barajas & Joya, 2014; Chaparro, 2016; Rueda, 2016). Posteriormente, fueron retiradas de la solución, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire caliente.

6.2.2 Síntesis de los recubrimientos

La síntesis de los recubrimientos base y dopados con $Ce(NO_3)_3$ se realizó siguiendo el mismo procedimiento experimental establecido en los capítulos 4 y 5, respectivamente. Sin embargo, con el fin de evaluar las características finales de los recubrimientos a concentraciones más altas de catalizador, una vez la aleación fue sometida al pretratamiento con HF, se estudió adicionalmente la síntesis de recubrimientos a partir de soles con una concentración de 20,0% vol. de ácido acético. Además, con el objetivo de reducir el número de variables de síntesis, en esta etapa de la investigación sólo se empleó una proporción molar de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ en los recubrimientos dopados, debido a que bajo esta condición de inhibidor previamente se obtuvo un mejor compromiso entre características morfológicas y protectoras (Capítulo 5).

Los recubrimientos fueron depositados mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2mm/s y un tiempo de inmersión de 30 s (Chaparro, 2016). Posterior a la etapa de deposición, las muestras fueron introducidas en una estufa donde se sometieron al mismo tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos base (sección 4.2.6.1).

6.2.3 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, mientras que, el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos fue evaluado mediante ensayos de inmersión, polarización anódica potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica en medio 0,1 M de NaCl.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización de los recubrimientos

6.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En las Figuras 38 y 39 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos base y dopados con $Ce(NO_3)_3$, respectivamente. A partir de ambas figuras se evidencia que el pretratamiento permitió la síntesis de recubrimientos homogéneos, uniformes y, en el caso específico de los recubrimientos con $Ce(NO_3)_3$ y bajo la concentración de 2,5% vol. de ácido acético, incluso a tiempos de envejecimiento superiores a los 3 días. Adicionalmente, permitió solventar los problemas de agrietamiento observados previamente en los recubrimientos sol-gel (Capítulos 4 y 5), dirigiendo a la obtención de recubrimientos libres de grietas incluso para la condición de 20% vol. de ácido acético (condición más ácida).

Por otra parte, en la Figura 40 son presentadas las micrografías de corte transversal de algunos de los recubrimientos híbridos sol-gel depositados sobre la aleación pretratada con HF. Se observa que la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ obtenida sobre la aleación de magnesio AZ31 se encuentra adherida

a la superficie de forma adecuada, no presenta signos de agrietamiento y posee un espesor de 0,8 µm (Figura 40(a)) que puede variar hasta alcanzar valores de 1,4 µm. Además, las micrografías electrónicas presentadas en las Figuras 40(b)-(f) revelan la ausencia de productos de corrosión en la interfaz recubrimiento-capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ para todas las condiciones de síntesis sol-gel presentadas, incluso para la condición más ácida (20% vol. de ácido acético), lo que permitió la obtención de recubrimientos híbridos sol-gel correctamente adheridos y libres de agrietamiento. Lo anterior dejó en evidencia la efectiva protección suministrada por la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ al material base durante la deposición de los soles (fenómeno también evidenciado experimentalmente mediante la ausencia de evolución de gas hidrógeno), impidiendo los procesos de corrosión superficiales que conllevan a la formación de productos de corrosión en la intercara recubrimiento-metal y, consecuentemente, generan tensiones.

La ausencia de grietas en todos los recubrimientos confirma que las tensiones generadas por los productos de corrosión formados durante la deposición de los soles son los principales causantes del agrietamiento, sustentando los resultados obtenidos en capítulos anteriores. Sin embargo, en todas las muestras analizadas se detecta la presencia de pequeños defectos con forma de cavidad y tamaño variable entre aproximadamente 1 y 6 µm (Figuras 38 y 39). Con el fin de estudiar la causa de dichos defectos, en la Figura 41 se presentan las micrografías electrónicas de la aleación de magnesio AZ31 después del pretratamiento con HF. Los resultados revelan que el pretratamiento produce cavidades sobre la superficie de la aleación que, por su distribución y morfología, posiblemente están asociados a la disolución preferencial de las inclusiones Al_xMn_y (Barajas & Joya, 2014; Chaparro, 2016). El tamaño de dichas cavidades dificultaría que el recubrimiento pueda cubrirlas completamente, por lo que en ciertos puntos de la superficie aparecen todavía algunas que han sido cubiertas sólo de forma parcial.

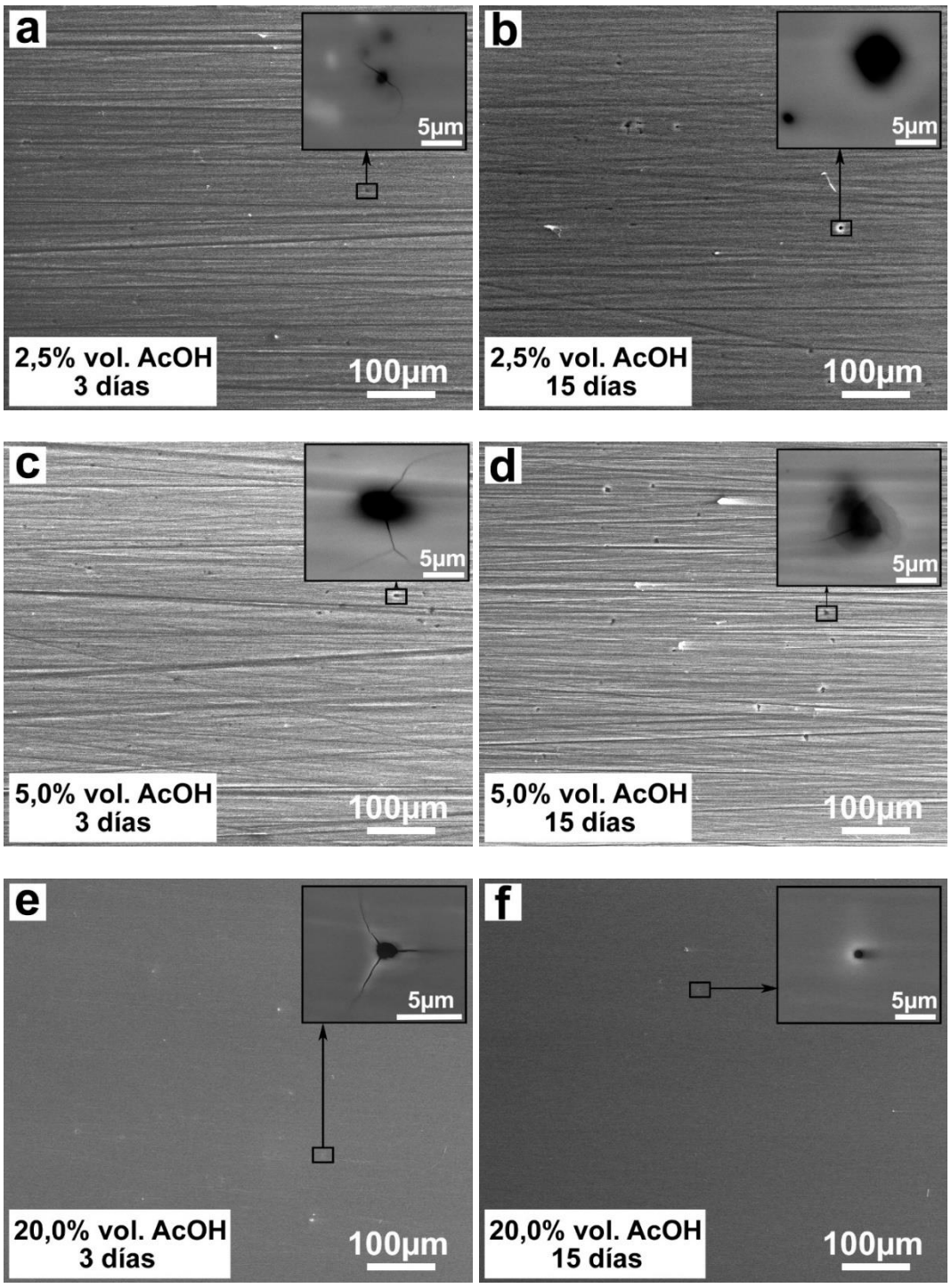


Figura 38. Micrografías electrónicas de los recubrimientos base depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento.

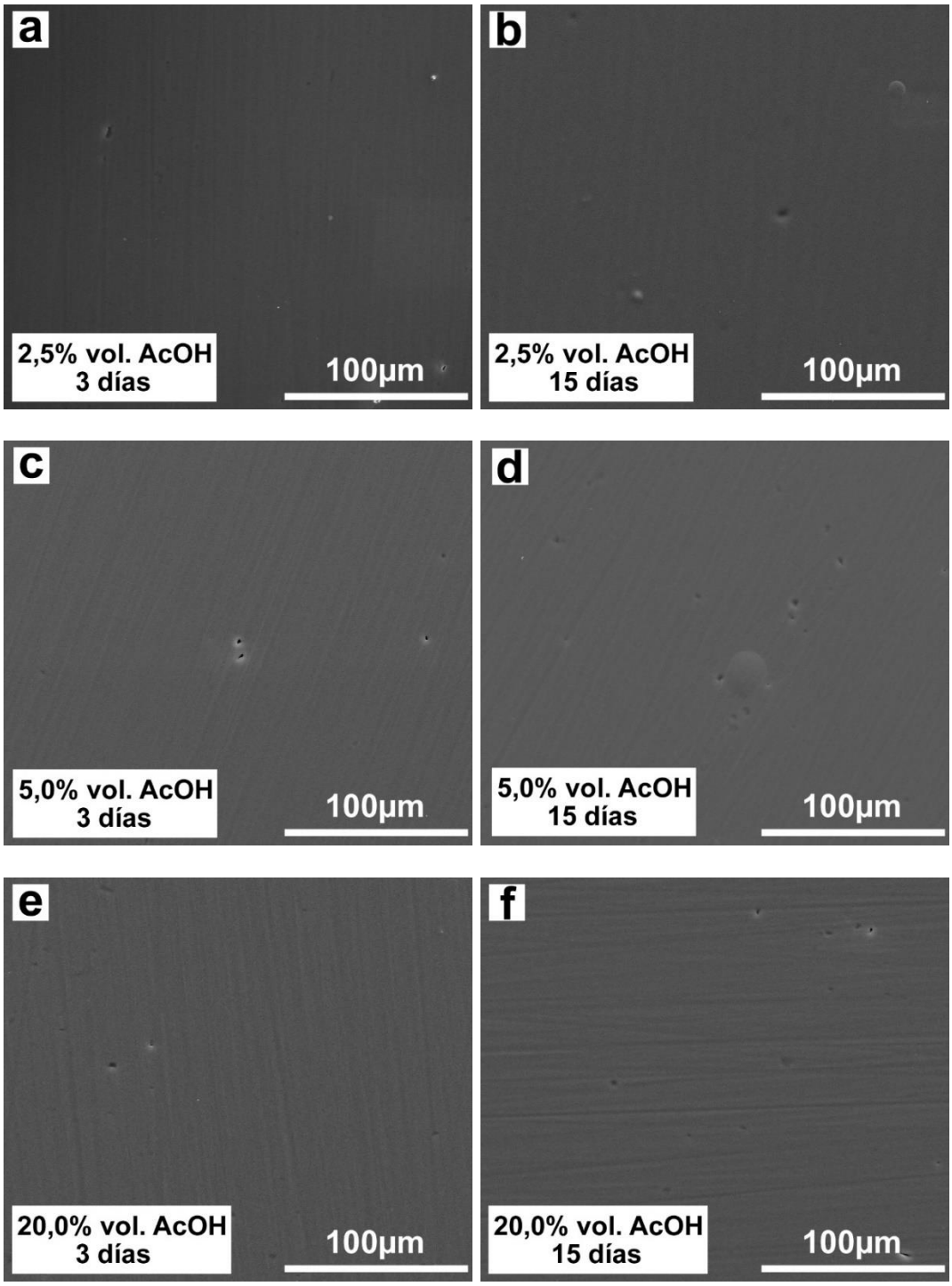


Figura 39. Micrografías electrónicas de los recubrimientos dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$ depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento.

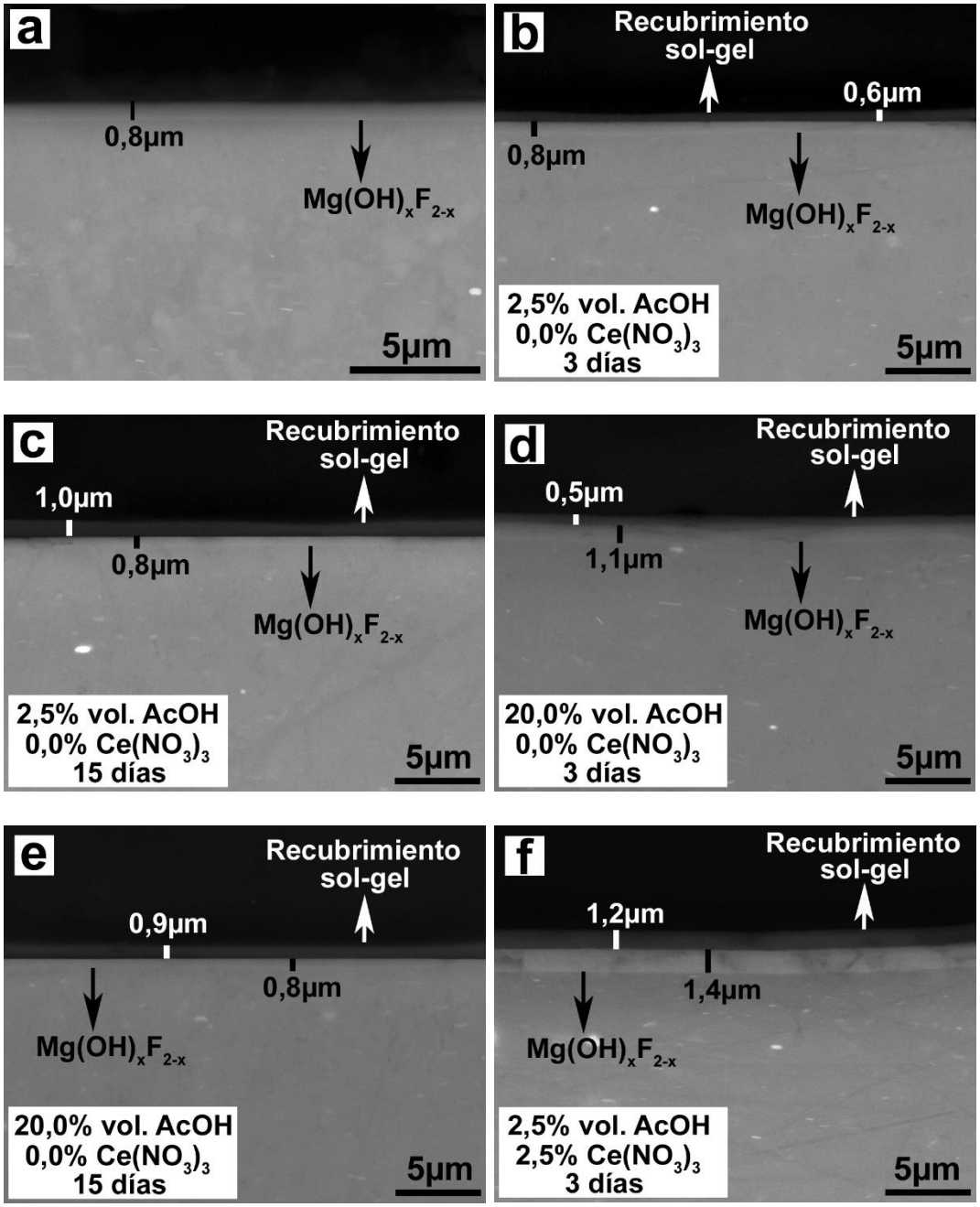


Figura 40. Micrografías electrónicas de la sección transversal de la aleación AZ31 pretratada con HF desnuda y recubierta a partir de soles con diferentes concentraciones de ácido acético, nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento.

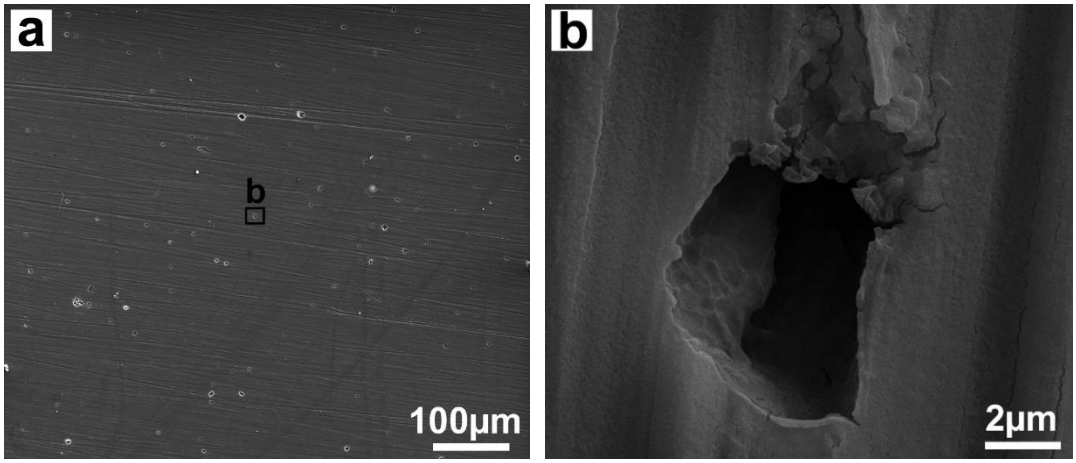


Figura 41. Micrografías electrónicas de la aleación AZ31 después del pretratamiento con HF al 4% vol. durante 24 h. a) Superficie general y b) detalle del defecto superficial señalado en (a).

6.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

6.3.2.1 Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 42 y la Tabla 10 son presentadas las curvas de polarización anódica potenciodinámica y los parámetros electroquímicos más importantes del material base y los diferentes recubrimientos sintetizados sin y con pretratamiento de la aleación con HF.

En cuanto al material pretratado con HF, se observa que la película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ no suministra una resistencia a la corrosión adecuada al material base ya que, aunque la densidad de corriente disminuye ligeramente (1,77E-6 [A/cm^2]), aún se encuentra en el mismo orden de magnitud que la del material base (6,60E-6 [A/cm^2]). Además, dicha capa no exhibe rango de protección. Todo lo anterior confirma que, para la aplicación deseada, el desarrollo de películas de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ no se puede plantear de forma individual como un método de protección efectivo. Este hecho es debido a que las películas de fluoruro de magnesio son susceptibles de degradación en presencia del ion cloruro a través de un proceso de intercambio iónico entre los dos aniones, que da lugar a la formación de cloruro de magnesio de carácter soluble, ecuación (6.1) (da Conceição & Scharnagl, 2015).

$$MgF_2 + 2NaCl \longrightarrow MgCl_2 + 2NaF \quad (6.1)$$

Sin embargo, utilizada como película de anclaje, es evidente el efecto benéfico de la presencia de la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ sobre la superficie de la aleación previo a la deposición de los recubrimientos sol-gel base (Figuras 42 (a)-(c)), al permitir la reducción de la densidad de corriente de corrosión hasta en 4 y 3 órdenes de magnitud con respecto al material base y los recubrimientos depositados sin el pretratamiento de HF, respectivamente.

Por otra parte, en cuanto a los recubrimientos dopados con 2,5% $Ce(NO_3)_3$, el principal beneficio del pretratamiento de la aleación con HF fue permitir la síntesis de recubrimientos protectores a tiempos de envejecimiento superiores a 3 días bajo la concentración de 2,5% vol. de ácido acético, ya que como se evidenció con anterioridad en el Capítulo 5, sin el pretratamiento de la aleación no fue posible la obtención de recubrimiento dopados para dichos tiempos.

En las Figuras 42 (d)-(f), se observa que los recubrimientos dopados sobre la aleación pretratada con HF disminuyeron la densidad de corriente de corrosión hasta en 3 órdenes de magnitud (3,90E-9 [A/cm^2]) con respecto al material base, y suministraron carácter pasivo a la superficie de la aleación. Asimismo, para la condición previamente determinada como óptima (2,5% vol. de ácido acético) la aportación del pretratamiento fue menos evidente. Sin embargo, para la condición 5% vol. de catalizador (condición más ácida) se observa que el pretratamiento con HF mejoró considerablemente el desempeño frente a la corrosión de los recubrimientos sol-gel dopados con respecto a los depositados sobre la aleación sin pretratamiento. Lo anterior es entendible, teniendo en cuenta que, bajo esta condición de síntesis, el pretratamiento otorgó un mayor efecto benéfico al eliminar los problemas de agrietamiento de los recubrimientos que sin él fueron de mayor gravedad debido a los bajos valores de pH de los soles.

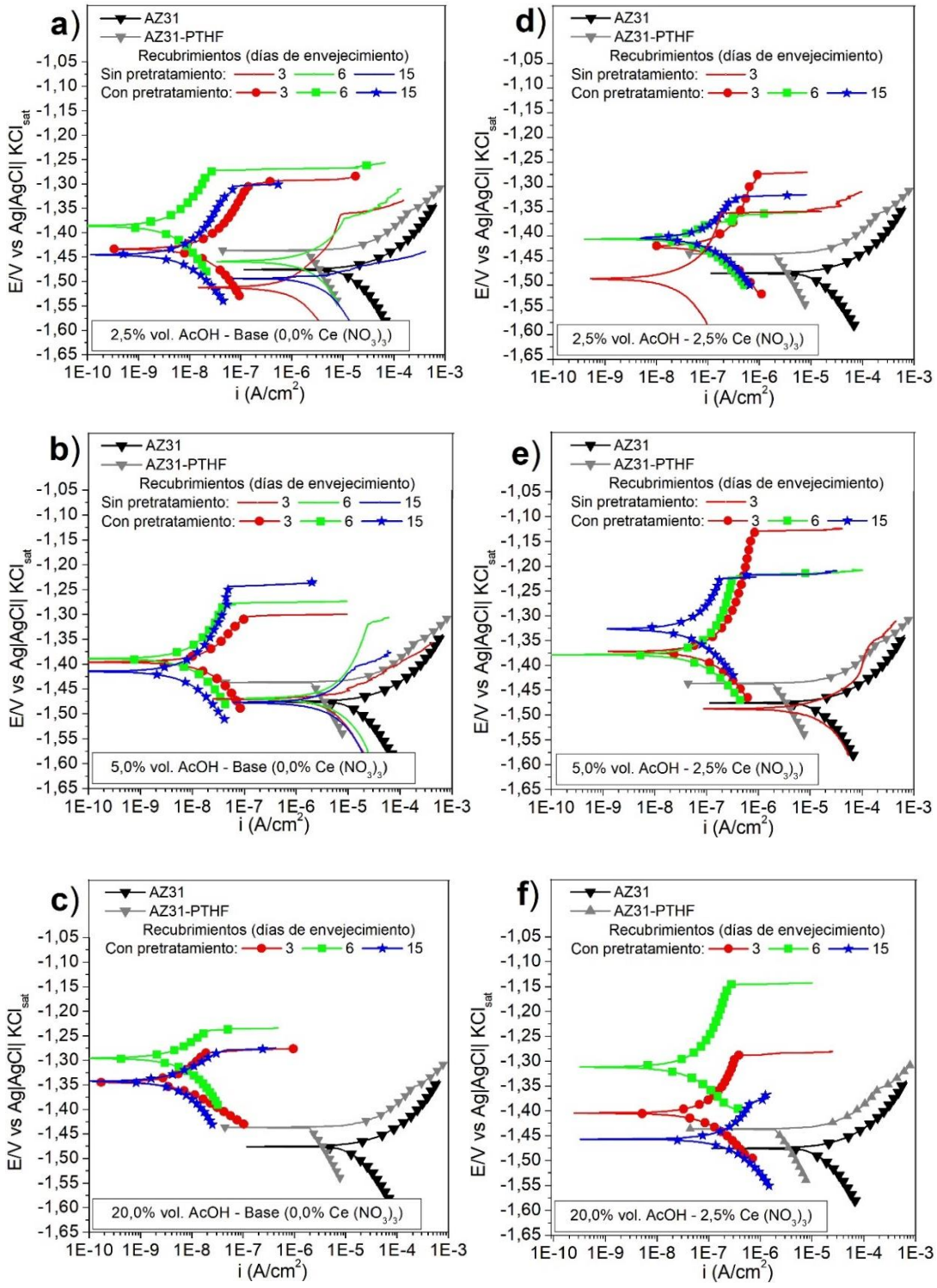


Figura 42. Curvas de polarización de los recubrimientos base y dopados $Ce(NO_3)_3$ depositados sobre la aleación AZ31 sin y con pretratamiento con HF, bajo las concentraciones de catalizador de a) y b) 2,5, c) y d) 5,0, e) y f) 20,0% vol. y diferentes tiempos de envejecimiento.

Tabla 10. *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 42.*

	I_{corr} [A/cm^2]	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	Rango pas [mV]
AZ31	6,60E-6	-1470	-	-
AZ31-PTHF	1,77E-6	-1436	-	-

Recubrimientos

		Base (0,0% $Ce(NO_3)_3$)				**2,5% $Ce(NO_3)_3$**			
Tiempo	**PTHF***	**I_{corr} [A/cm^2]**	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango prot [mV]**	**I_{corr} [A/cm^2]**	**E_{corr} [mV]**	**E_{pic} [mV]**	**Rango prot [mV]**
				2,5% AcOH					
3d	No	2,32E-7	-1510	-1360	150	4,50E-9	-1490	-1350	140
3d	Si	2,50E-9	-1430	-1300	130	2,50E-8	-1420	-1280	140
6d	No	4,27E-7	-1460	-1370	90	-	-	-	-
6d	Si	7,60E-10	-1380	-1270	110	8,10E-9	-1400	-1370	30
15d	No	7,67E-7	-1490	-	-	-	-	-	-
15d	Si	1,00E-9	-1440	-1300	140	1,20E-8	-1400	-1330	70
				5,0% AcOH					
3d	No	9,95E-7	-1470	-	-	3,92E-6	-1480	-1360	120
3d	Si	2,20E-9	-1400	-1310	90	1,10E-8	-1370	-1130	240
6d	No	7,64E-7	-1470	-1320	150	-	-	-	-
6d	Si	9,90E-10	-1390	-1280	110	7,50E-9	-1380	-1220	160

15d	No	8,68E-7	-1480	-1400	80	-	-	-	-
15d	Si	9,90E-10	-1410	-1240	170	7,10E-9	-1330	-1220	110
20,0% AcOH									
3d	Si	9,20E-10	-1340	-1290	50	9,40E-9	-1400	-1290	110
6d	Si	9,10E-10	-1290	-1240	50	3,90E-9	-1310	-1150	160
15d	Si	9,20E-10	-1340	-1280	60	2,50E-8	-1460	-1380	80

* PTHF: Pretratamiento de la aleación AZ31 con ácido fluorhídrico.

Adicionalmente, una vez solucionado el problema de corrosión de la superficie metálica durante la deposición de los soles, se evidencia que los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ presentan menor carácter protector al exhibir densidades de corriente un orden de magnitud mayor que los recubrimientos base (ambos con pretratamiento), (Tabla 10). Lo anterior puede estar asociado a una estructura de SiO_2 más abierta y con presencia de porosidad y defectos a escala nanométrica, a través de la cual el electrolito penetra con mayor facilidad. De acuerdo con los resultados experimentales del capítulo 5 e investigaciones anteriores (Cambon, Ansart, et al., 2012; Cambon, Esteban, et al., 2012; Druart et al., 2016; Malfatti et al., 2011; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010), dicha estructura viene determinada, por un lado, por la mayor concentración de anillos epoxídicos abiertos reportada con anterioridad para los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ (Secciones 5.3.1 y 5.3.2.1) y, por el otro, por la deformación que experimenta la red de SiO_2 debido a la presencia del cerio, cuyo tamaño (radio atómico: 0,1978 nm) es mayor que el del silicio (radio atómico: 0,1068 nm) (Druart et al., 2016).

Finalmente, se resalta que según la Tabla 10 tanto los recubrimientos base como los dopados presentan parámetros electroquímicos con poca variabilidad a lo largo de los diferentes tiempos de envejecimiento (3, 6 y 15 días) y concentraciones de ácido acético estudiados (2,5, 5,0 y 20% vol.), lo que está asociado a las similares características morfológicas exhibidas y dificulta la determinación de las mejores condiciones experimentales para cada tipo de recubrimiento en términos de resistencia a la corrosión.

6.3.2.2 Ensayos de inmersión

Con base en lo anterior se tomó la decisión de llevar a cabo ensayos de inmersión a tiempos más prolongados con el fin de determinar con exactitud las condiciones experimentales que conllevan a recubrimientos con el mejor desempeño frente a la corrosión. En este sentido, en las Figuras 43 y 44 se presentan las macrografías de las diferentes muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión. Se observa que a 1 día de inmersión la aleación AZ31 exhibe en su superficie productos de color blanco-grisáceo, color característico de los hidróxidos de magnesio (G. L. Song & Atrens, 1999), lo que indica que el material sufre una corrosión uniforme de carácter severo por toda su superficie.

Por otra parte, los recubrimientos mejoraron ostensiblemente la resistencia a la corrosión del material base. Sin embargo, después de un día de inmersión todas las muestras exhiben signos de corrosión, señalando que el electrolito se ha difundido a través del recubrimiento, posiblemente debido a la presencia de los defectos observados durante la caracterización microestructural.

No obstante, los recubrimientos base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) presentan aparentemente menor grado de ataque después del ensayo de inmersión, lo que confirma que suministran mayor resistencia a la corrosión que los recubrimientos dopados, como también se evidenció mediante polarización anódica potenciodinámica. Pese a lo anterior, a partir de los resultados de inmersión es apresurado

concluir que el inhibidor de corrosión no ejerce función de autocurado, ya que la presencia de cavidades producto del pretratamiento del material base con HF podría provocar un ataque corrosivo hasta un grado que el cerio no sería capaz de contrarrestar.

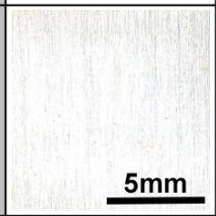
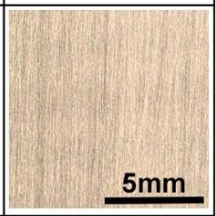
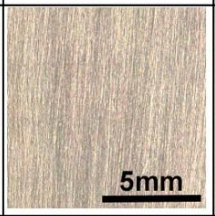
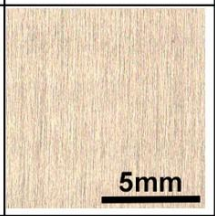
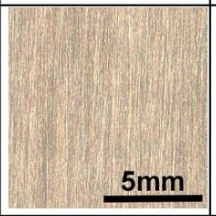
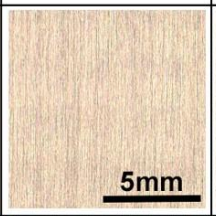
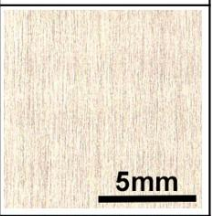
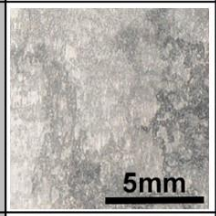
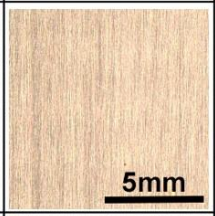
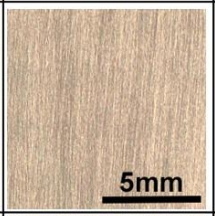
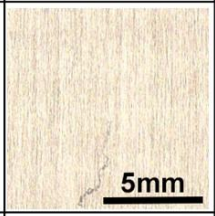
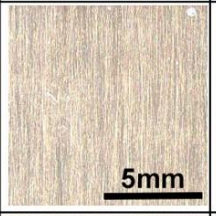
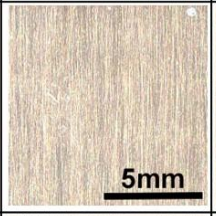
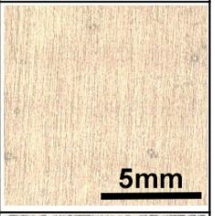
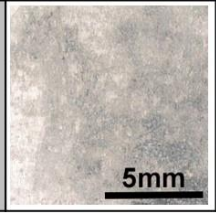
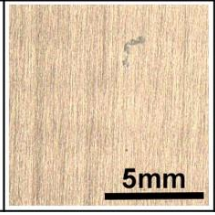
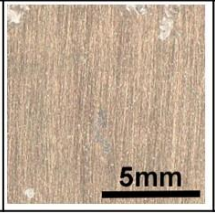
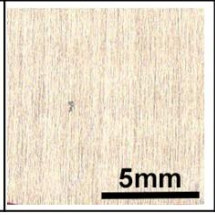
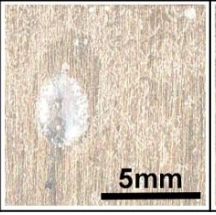
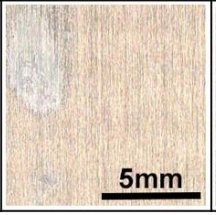
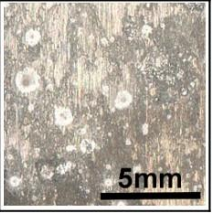
		Base (0,0% $Ce(NO_3)_3$)					
		Concentración de ácido acético en solución acuosa [% vol.]					
		2,5		5,0		20,0	
		Tiempo de envejecimiento [días]					
Tiempo de inmersión [días]	**AZ31**	3	15	3	15	3	15
Antes de inmersión							
1							
2							

Figura 43. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión para la proporción molar de 0,0% $Ce(NO_3)_3$ y diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.

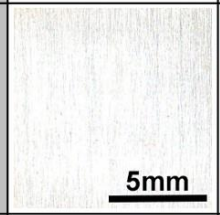
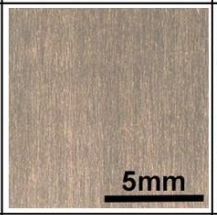
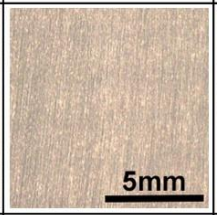
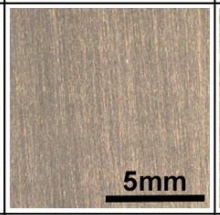
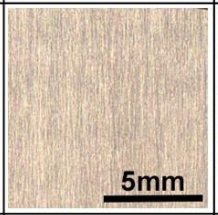
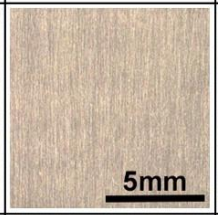
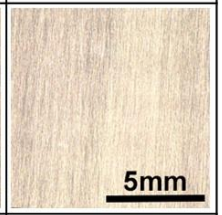
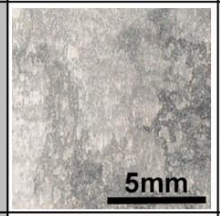
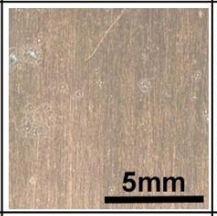
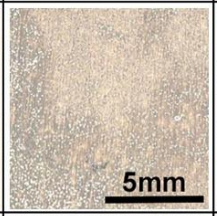
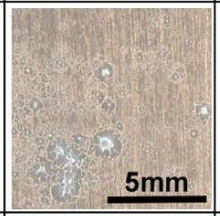
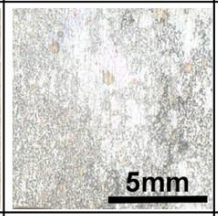
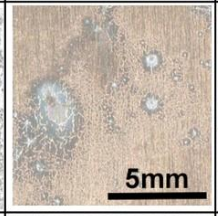
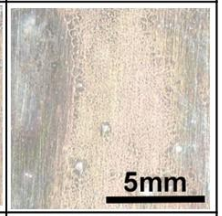
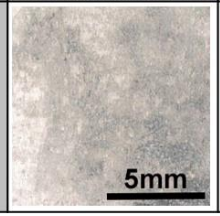
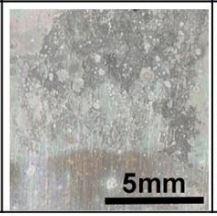
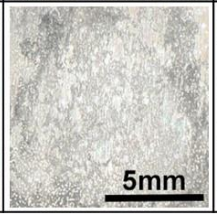
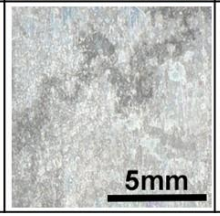
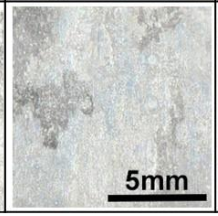
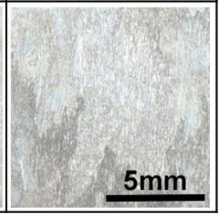
		2,5% $Ce(NO_3)_3$					
		Concentración de ácido acético en solución acuosa [% vol.]					
		2,5		5,0		20,0	
		Tiempo de envejecimiento [días]					
Tiempo de inmersión [días]	**AZ31**	3	15	3	15	3	15
Antes de inmersión							
1							
2							

Figura 44. Macrografías de las muestras recubiertas antes y después del ensayo de inmersión para la proporción molar de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ y diferentes concentraciones de ácido acético y tiempos de envejecimiento.

Por último, se aprecia que, en general, al aumentar la concentración de ácido acético (hasta 20% vol.) disminuyó la resistencia a la corrosión suministrada por los recubrimientos, hecho que según los resultados de los Capítulos 4 y 5, se encuentra relacionado con el mayor grado de acomplejamiento que experimentan los precursores al aumentar la concentración de catalizador, lo que ralentiza significativamente las reacciones de hidrólisis-condensación y, por ende, impide que, a los tiempos de envejecimiento estudiados, se produzca una red de SiO_2 lo suficientemente densa para dar lugar a recubrimientos con adecuada resistencia a la corrosión.

6.3.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los recubrimientos base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) con mejor desempeño frente a la corrosión fueron estudiados mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. En la Figura 45 son presentados los diagramas de Bode correspondientes a las muestras pretratadas con HF y recubiertas bajo la condición base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) de 2,5% vol. de catalizador y 3 días de envejecimiento. Los diagramas de Bode de los recubrimientos sin pretratamiento son presentados como referencia.

Se evidencia que el sistema recubrimiento-pretratamiento mejora significativamente la resistencia a la corrosión, ya que a 1 h de inmersión presenta un valor de impedancia a bajas frecuencias ($\approx 10^5\ \Omega$) que es 2 órdenes de magnitud mayor que el material base ($\approx 7*10^2\ \Omega$) (Figura 45(a)). Además, todos los valores de impedancia total para cada uno de los tiempos de inmersión son 1 orden de magnitud mayor que los obtenidos para el recubrimiento depositado sobre la aleación sin pretratamiento (Figura 45(b)). Aunque este recubrimiento también pierde sus características protectoras con el avance del tiempo de inmersión, es de destacar que después de 24 h, a diferencia del recubrimiento sin pretratamiento, continúa suministrando resistencia a la corrosión a la aleación con un valor de impedancia total ($\approx 10^4\ \Omega$) que es 1 orden de magnitud

mayor que el del material base. De hecho, este valor de impedancia es aproximadamente igual al valor reportado para el recubrimiento sin pretratamiento a tan sólo 1 h de inmersión, lo que revela una vez más el efecto benéfico de implementar un pretratamiento en la aleación.

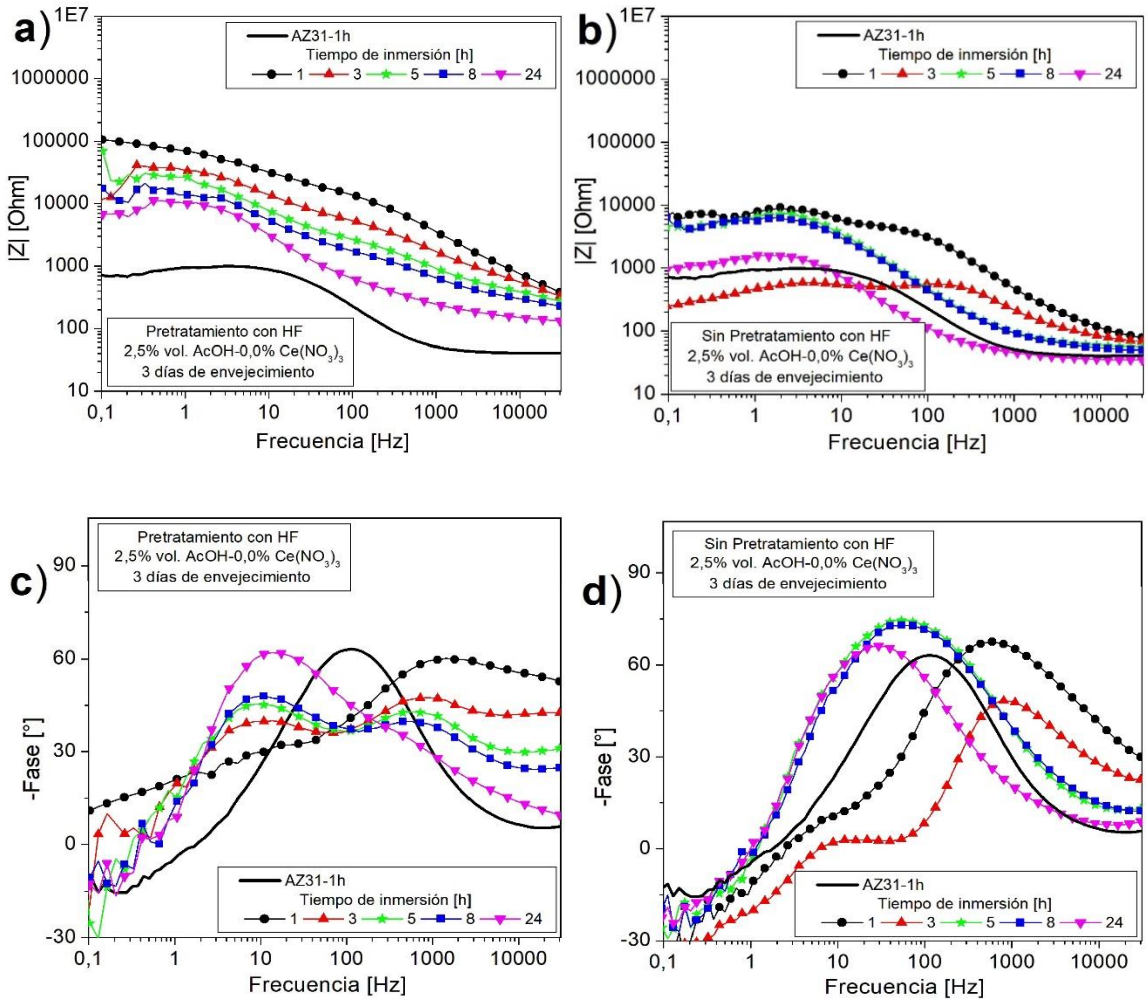


Figura 45. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y el recubrimiento base ((0,0% $Ce(NO_3)_3$) depositado sobre la aleación con y sin pretratamiento con HF: a) y b) Módulo de impedancia; c) y d) Ángulo de fase.

En cuanto a los diagramas de Bode de fase, se observa que los recubrimientos con pretratamiento presentan 3 constantes de tiempo (Figura 45(c)). La constante ubicada en torno a 30000 Hz asociada al recubrimiento; una segunda constante en torno a 800-1000 Hz asociada al recubrimiento por conversión de $Mg(OH)_xF_{2-x}$; y por último la constante de tiempo asociada a los

procesos de transferencia de carga y formación de productos de corrosión, que experimenta un desplazamiento hasta 10 Hz. Además, para algunos tiempos de inmersión se observa un comportamiento inductivo a frecuencias menores a 1 Hz, que está relacionado con procesos de adsorción y desorción de especies intermedias. De acuerdo con lo anterior, a 1 h de inmersión no se diferencian claramente entre si las constantes de tiempo asociadas al recubrimiento y la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, lo que indica que el electrolito no se ha difundido de manera significativa a través de las películas, razón por la que aún no ha iniciado ningún proceso de corrosión y, por ende, no se evidencia la constante de tiempo asociada a los procesos de transferencia de carga-formación de productos de corrosión y tampoco el comportamiento inductivo a bajas frecuencias. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, se observa que las constantes de tiempo asociadas al recubrimiento y la capa de hidroxifluoruro se empiezan a diferenciar entre sí y a desaparecer progresivamente, a la vez que la constante de tiempo en torno a 10 Hz y el comportamiento inductivo empiezan a ser significativos. Lo anterior, indica que con el tiempo el electrolito comienza a penetrar a través de cada una de las capas, fenómeno propiciado posiblemente por las cavidades y defectos reportados con anterioridad en estos recubrimientos (sección 6.3.1.1), comprometiendo sus características protectoras y dando inicio al proceso de corrosión del material base. Pese a lo anterior, a 24 h aún se alcanza a distinguir levemente las constantes de tiempo asociadas al recubrimiento sol-gel y la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, confirmando que dicho sistema todavía suministra cierto grado de protección al sustrato metálico, a diferencia del recubrimiento sin pretratamiento cuyo comportamiento es similar al del material base a partir de 5 h de inmersión (Figura 45(d)).

Por otra parte, los diagramas de Bode de las muestras con y sin pretratamiento con HF, recubiertas bajo la condición de 2,5% vol. de catalizador, 2,5% $Ce(NO_3)_3$ y 3 días de

envejecimiento son presentadas en la Figura 46. Se evidencia que a 1 h de inmersión el sistema recubrimiento-pretratamiento suministra un valor de impedancia a bajas frecuencias que es 1 orden de magnitud mayor que el del material base. Pese a ello, este valor es considerablemente menor que el del recubrimiento sin pretratamiento. Sin embargo, se destaca que el pretratamiento mejora el desempeño frente a la corrosión a tiempos más prolongados de inmersión, de manera que, para tiempos de inmersión posteriores a 1 h, la impedancia total del sistema recubrimiento dopado/capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ aumenta hasta valores en torno a 10^5 Ω, que son dos órdenes de magnitud mayor que los del material base y un orden de magnitud mayor los del recubrimiento sin pretratamiento.

Para comprender el anterior comportamiento es necesario analizar el diagrama de Bode de fase. Para la muestra pretratada (Figura 46(c)), se observa a 1 h de inmersión una constante de tiempo asociada al recubrimiento sol-gel (≈30000 Hz), otra constante asociada a la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ (≈800-1000 Hz), y un comportamiento inductivo a bajas frecuencias (<1 Hz), lo que señala que bajo dicho tiempo de inmersión hay interacción entre el electrolito y la superficie metálica, es decir, existe penetración del electrolito posiblemente propiciada por las cavidades evidenciadas en el recubrimiento durante su caracterización microestructural, así como también por la estructura abierta de la red SiO_2 debido a la mayor concentración de anillos epoxídicos abiertos y a la presencia del cerio. En este sentido, la difusión del electrolito compromete las características protectoras del recubrimiento y la capa de hidroxifluoruro con el tiempo de inmersión, lo que se ve reflejado en la desaparición progresiva de sus constantes de tiempo. A pesar de ello, se evidencia que el recubrimiento sol-gel con pretratamiento experimenta una disminución de sus características protectoras menos acelerada que la de los recubrimientos sobre la aleación sin pretratamiento (Figura 46(d)).

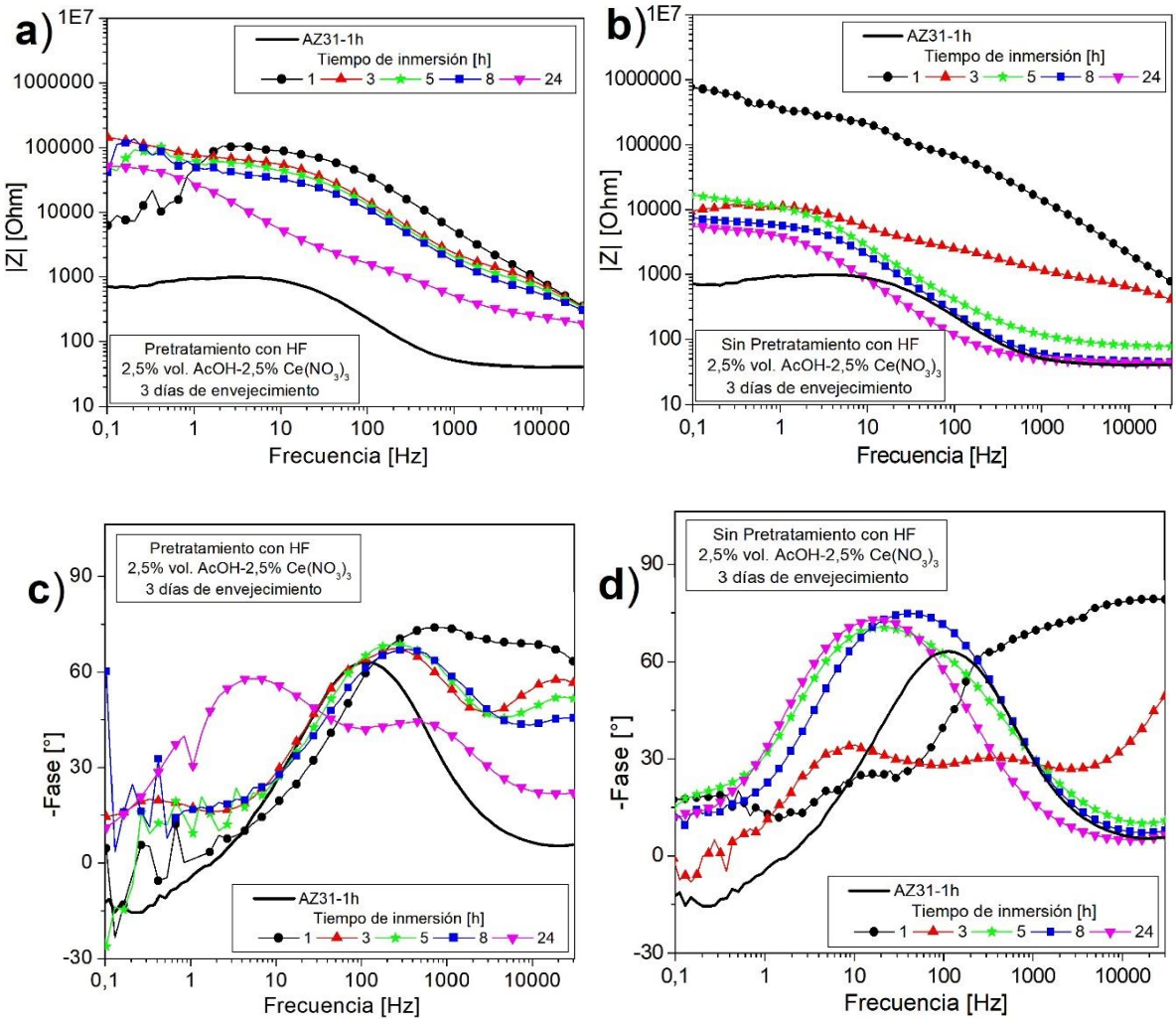


Figura 46. Diagramas de Bode de la aleación AZ31 desnuda y el recubrimiento dopado ((2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositado sobre la aleación con y sin pretratamiento con HF: a) y b) Módulo de impedancia; c) y d) Ángulo de fase.

Finalmente, se destaca la ausencia de comportamiento inductivo a tiempos superiores a 1 h de inmersión, lo que está relacionado con una menor interacción del electrolito y la superficie metálica debido al efecto barrera combinado del sistema recubrimiento-pretratamiento y los productos de corrosión, cuyas constantes de tiempo se distinguen fácilmente a 24 h. En retrospectiva, los productos de corrosión en estas muestras confieren mayor carácter protector que en las muestras recubiertas bajo las condiciones base, lo que explica el repentino aumento de la

impedancia total del sistema a 3 h de inmersión, así como también su lenta disminución a tiempos de inmersión posteriores.

6.3.2.4 Caracterización microestructural de los recubrimientos después del ensayo de impedancia

Con el fin de evaluar el estado de los recubrimientos sobre las muestras pretratadas posterior al ensayo de impedancia, se realizó la caracterización superficial de los mismos después de 24 h de inmersión en solución 0,1 M de NaCl (Figuras 47(a), (b) y (c)). Con respecto al recubrimiento base, se observa que el ataque inicia de forma localizada posiblemente en las cavidades y defectos originados durante el pretratamiento de la aleación, implicando una elevada formación de productos de corrosión, lo que produce tensiones en el recubrimiento y conlleva a su agrietamiento (Figura 47(a)). Mientras que, en el recubrimiento dopado la formación de dichos productos conlleva a un importante grado de desprendimiento, como se confirma a partir de las Figuras 47(b) y (c).

Por otra parte, el estudio mediante SEM de los recubrimientos dopados fue complementado mediante análisis EDX para comprender el papel desempeñado por el cerio en el proceso de corrosión, Figura 48.

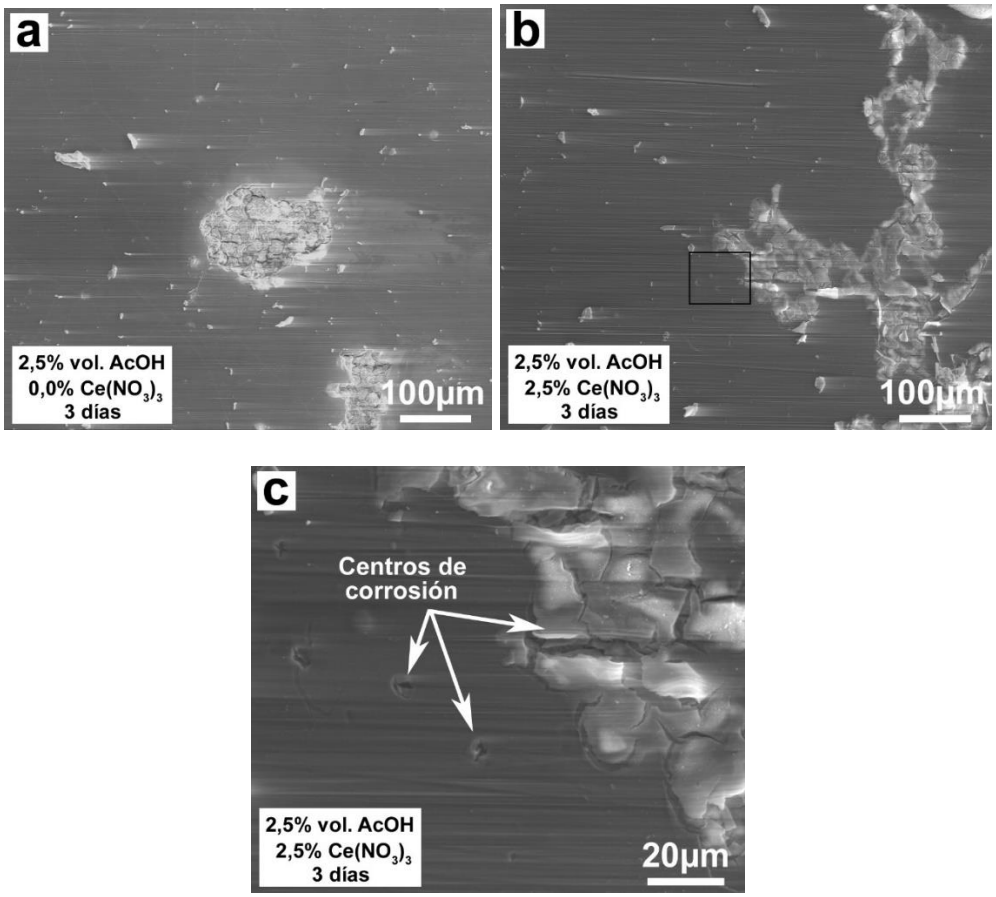
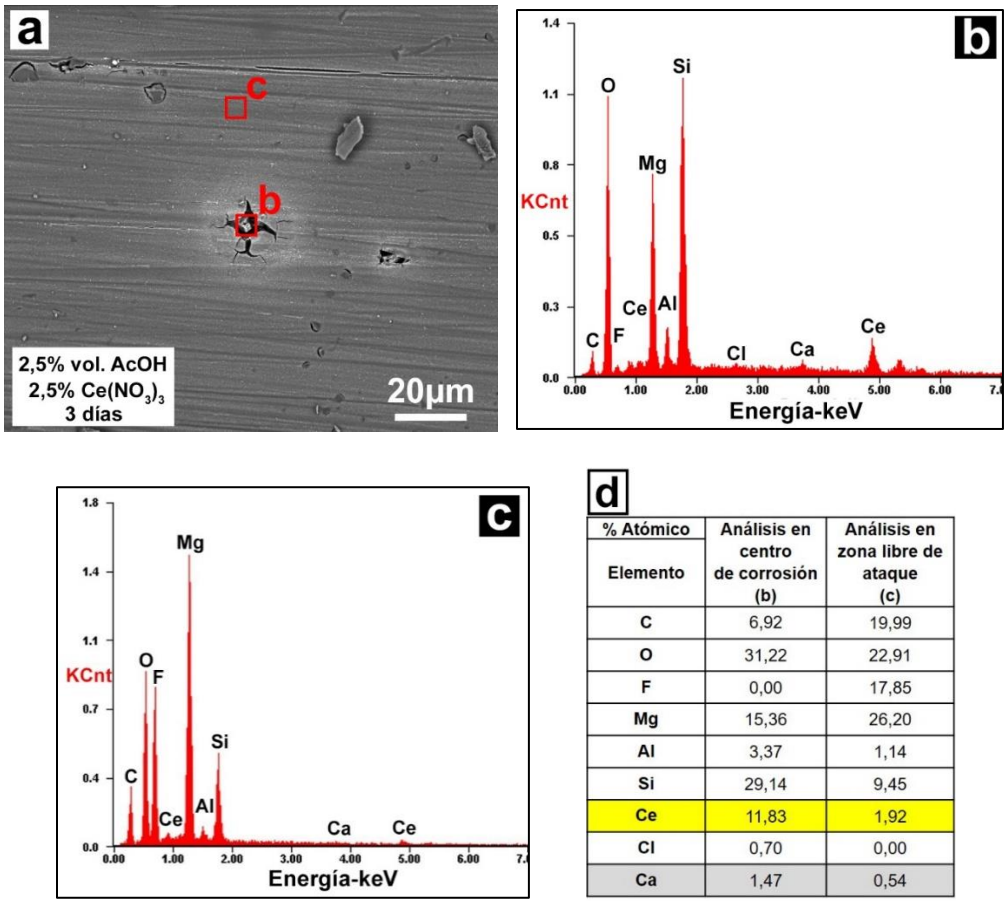


Figura 47. Micrografías electrónicas de los recubrimientos después 24 h de inmersión en medio 0,1 M de NaCl: a) base y b) dopado, ambos sobre la aleación AZ31 pretratada con HF. c) Detalle de la zona delimitada en la micrografía del recubrimiento dopado (b).

Se aclara que debido a que la cuantificación de carbono y oxígeno mediante dicha técnica es semicuantitativa, la concentración de cerio en las zonas analizadas no es exacta. Sin embargo, los resultados permiten determinar que en los defectos y cavidades existe una mayor concentración relativa de cerio, lo que confirma su presencia en las zonas de ataque y productos de corrosión, probablemente en forma de óxidos e hidróxidos de cerio (Paussa et al., 2010; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). Estos análisis EDX fueron reproducidos 5 veces tanto en zonas bajo corrosión como en zonas libres de ataque del recubrimiento dopado, revelando la misma tendencia con una concentración relativa promedio (% atómico) de cerio de 7,9±4,9 % y 1,6±0,8 %, respectivamente. Teniendo en cuenta que, con respecto al recubrimiento

base, los recubrimientos dopados presentan mayor deterioro de sus características morfológicas posterior al ensayo y que su valor de impedancia total es más grande después de 24 h de inmersión (Figuras 45(a) y 46(a)), se puede concluir que los productos de corrosión formados sobre dichas muestras exhiben mayor carácter protector debido a la presencia del cerio. Asimismo, se confirma que el aumento repentino del valor de impedancia total de 1 a 3 h de inmersión en los recubrimientos dopados está asociado al efecto protector combinado del sistema recubrimiento-pretratamiento y los productos de corrosión.



d

% Atómico Elemento	Análisis en centro de corrosión (b)	Análisis en zona libre de ataque (c)
C	6,92	19,99
O	31,22	22,91
F	0,00	17,85
Mg	15,36	26,20
Al	3,37	1,14
Si	29,14	9,45
Ce	11,83	1,92
Cl	0,70	0,00
Ca	1,47	0,54

Figura 48. a) Micrografía electrónica del recubrimiento bicapa-dopado después del ensayo de impedancia. Espectros EDX registrados en: b) centro de corrosión y c) sitios libres de ataque, (zonas b y c señaladas en la Figura (a), respectivamente). d) Tabla de composición elemental obtenida a partir de los análisis EDX.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los ensayos de inmersión (Figuras 43 y 44), es posible predecir qué tiempos de inmersión posteriores a las 24 h conllevan a un desprendimiento severo del recubrimiento dopado, lo que intensificaría el ataque corrosivo de la aleación AZ31 a partir de este momento.

6.4 Conclusiones parciales

El pretratamiento de la aleación AZ31 con HF permite la obtención de recubrimientos sol-gel continuos, homogéneos y libres de agrietamiento bajo todas las condiciones de síntesis estudiadas, lo que indica que la película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ tiene la capacidad de proteger al sustrato metálico durante la etapa de deposición de los soles, y confirma que la formación de productos de corrosión y evolución de gas hidrógeno durante dicha etapa son los factores determinantes en la formación de grietas. Pese a ello, el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF provoca la formación de defectos en forma de cavidad con tamaño entre 1 y 6 µm, posiblemente asociados a la disolución de las inclusiones Al_xMn_y, que posteriormente los recubrimientos sol-gel no alcanzan a recubrir completamente.

A pesar de ello, los recubrimientos sintetizados sobre la aleación pretratada mejoraron significativamente la resistencia a la corrosión, ya que a 1 h de inmersión disminuyeron la densidad de corriente de corrosión hasta en 4 y 3 órdenes de magnitud con respecto al material base y los recubrimientos depositados sin pretratamiento; mientras que, a tiempos más prolongados de inmersión, redujeron de forma importante el grado de ataque del material base, siendo la muestra recubierta bajo la condición de 2,5% vol. AcOH y 3 días de envejecimiento la que presentó una resistencia a la corrosión más prolongada. Sin embargo, las características protectoras de los recubrimientos sol-gel se vieron comprometidas después de 2 días de inmersión debido posiblemente a los defectos originados durante el pretratamiento de la aleación AZ31, que

aceleraron la difusión del electrolito hasta la interfaz recubrimiento-metal dando origen al proceso de corrosión.

En general, los recubrimientos dopados exhibieron menor resistencia a la corrosión que los recubrimientos base (ambos con pretratamiento), debido a que están conformados por una estructura de SiO_2 más abierta y, además, presentan porosidad y defectos a escala nanométrica. Todo ello producto de la mayor concentración de anillos epoxídicos abiertos y la deformación de la red causada por la presencia del cerio, cuyo tamaño atómico es mayor que el del silicio.

Aunque los recubrimientos dopados presentan menor efecto barrera que los base, una vez penetra el electrolito a través de las cavidades originadas durante el pretratamiento de la aleación y de los defectos inherentes a este tipo de recubrimientos, los productos de corrosión formados poseen mayor carácter protector debido posiblemente a la presencia de cerio (en forma de óxidos e hidróxidos). Por consiguiente, el sistema recubrimiento dopado-pretratamiento y dichos productos de corrosión otorgan mayor protección a la aleación AZ31 después 24 h de inmersión. Sin embargo, tiempos de inmersión posteriores a las 24 h conllevan a un desprendimiento severo del recubrimiento dopado, lo que intensifica el ataque corrosivo de la aleación AZ31.

Capítulo 7: Recubrimientos Multicapa

7.1 Introducción

Los resultados experimentales revelaron que la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ producto del pretratamiento con HF de la aleación AZ31, protegió al sustrato metálico durante la etapa de deposición de los soles, evitando la formación de productos de corrosión y evolución de gas hidrógeno, coadyuvando a la obtención de recubrimientos sol-gel continuos, homogéneos y libres de agrietamiento bajo todas las condiciones de síntesis estudiadas. Sin embargo, el pretratamiento también originó la formación de defectos en forma de cavidad con tamaño entre 1 y 6 µm, posiblemente asociados a la disolución de las inclusiones Al_xMn_y que, posteriormente, los recubrimientos sol-gel no alcanzaron a cubrir completamente. Aunque los recubrimientos sol-gel base (0,0%$Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) exhibieron un mejor desempeño frente a la corrosión que el material desnudo y los recubrimientos depositados sobre la aleación sin pretratar, sus características protectoras se vieron comprometidas a tiempos prolongados de inmersión, lo que se atribuyó principalmente a las cavidades formadas durante el pretratamiento, a través de las cuales el electrolito pudo penetrar hasta superficie del sustrato metálico, desencadenando el proceso de corrosión.

De acuerdo con lo anterior, una forma de mitigar la penetración del electrolito y prolongar la resistencia a la corrosión, es mediante la síntesis de recubrimientos sol-gel que cubran completamente las cavidades producto del pretratamiento de la aleación AZ31. En este sentido, los recubrimientos multicapa son una alternativa viable, ya que de esta manera se podrían cubrir los defectos presentes en la capa inmediatamente anterior (Santana et al., 2016). Por esta razón, el

objetivo de este capítulo es presentar los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos multicapa obtenidos a partir de los soles base y dopados.

7.2 Procedimiento experimental

7.2.1 Pretratamiento del material base y síntesis de los recubrimientos multicapa

La preparación superficial y el pretratamiento con HF de la aleación AZ31 se realizó siguiendo el mismo procedimiento experimental establecido en el capítulo 6. Los recubrimientos multicapa fueron sintetizados a partir de los soles base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$), ambos bajo la condición de 2,5% vol. de ácido acético y 3 días de envejecimiento. Como se evidenció en el capítulo anterior, dichas condiciones experimentales permitieron la obtención de los recubrimientos monocapa que exhibieron el mejor comportamiento frente a la corrosión. La deposición de las diferentes capas se realizó de forma consecutiva mediante dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 2mm/s y un tiempo de inmersión de 30 s. Se estudió la deposición de recubrimientos bicapa base y bicapa dopado. Además, se sintetizaron recubrimientos multicapa a partir de la combinación de capas dopadas y base. Para ello, primero fueron depositadas las capas dopadas con el fin de aprovechar la función de autocurado y de ralentización del proceso de corrosión ejercida por el cerio sobre la superficie metálica, mientras las capas externas fueron sintetizadas a partir de soles base, debido a que, según los ensayos de inmersión, los recubrimientos monocapa base exhibieron mayor efecto barrera. Por consiguiente, se estudiaron los siguientes sistemas multicapa: monocapa dopado–monocapa base, monocapa dopado–bicapa base, bicapa dopado–monocapa base y bicapa dopado–bicapa base. Finalmente, todos los recubrimientos multicapa fueron sometidos al mismo tratamiento térmico de secado empleado en el transcurso de toda la investigación.

7.2.2 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos multicapa

La caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Asimismo, el comportamiento frente a la corrosión fue evaluado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en medio 0,1 M de NaCl durante 24 h de inmersión. Por último, el estado de los recubrimientos después del ensayo de impedancia fue evaluado mediante MEB.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Caracterización de los recubrimientos multicapa

7.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos multicapa sintetizados son presentadas en la Figura 49. En general, se evidencia que los recubrimientos multicapa poseen adecuadas características morfológicas y que, en comparación con los monocapa, exhiben una superficie con menor presencia de defectos y/o cavidades. Además, dichas cavidades son de carácter superficial y tienden a desaparecer con el aumento del número de capas depositadas sobre el sustrato metálico (Figuras 49 (a)-(e)). Este hecho indica que la deposición de recubrimientos multicapa es una alternativa viable para cubrir completamente los defectos originados durante el pretratamiento de la aleación AZ31. Sin embargo, la micrografía electrónica del sistema bicapa dopado–bicapa base revela que, bajo las condiciones de síntesis empleadas, no es posible depositar un número ilimitado de capas, ya que a partir de 4 capas las tensiones que se generan en el recubrimiento conllevan a un elevado nivel de agrietamiento (Figura 49(f)). De hecho, experimentalmente se observó agrietamiento y desprendimiento severo a partir de la deposición de una quinta capa.

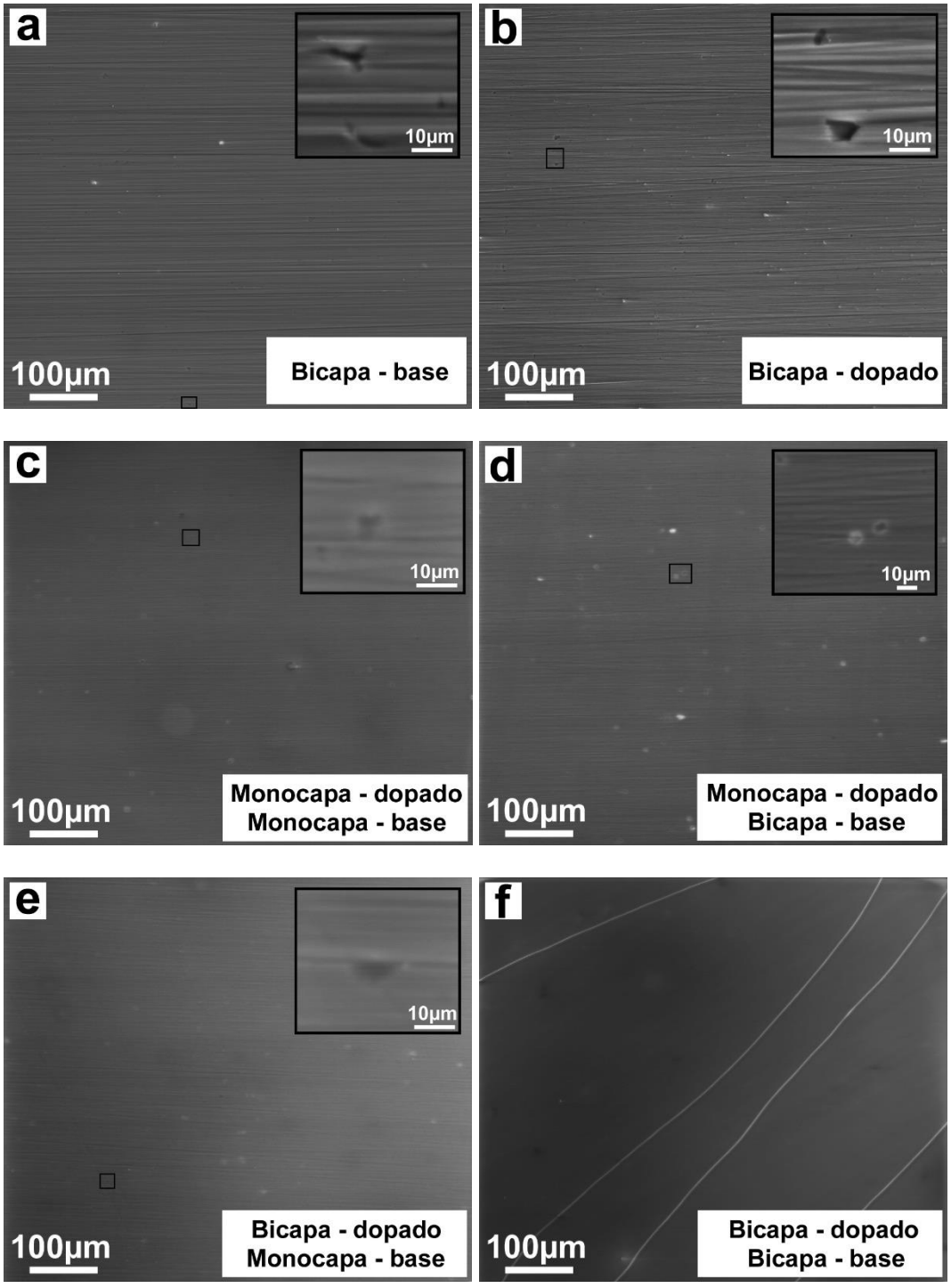


Figura 49. Micrografías electrónicas de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF.

De manera representativa, en la Figura 50 se presenta la micrografía electrónica de la sección transversal del recubrimiento híbrido sol-gel bicapa dopado-monocapa base depositado sobre la aleación AZ31 pretratada con HF. Se observa que la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ posee un espesor de 1,2 µm y que el espesor del recubrimiento híbrido sol-gel multicapa es de alrededor de 5,1 µm, superior al obtenido mediante la deposición de una sola capa (Figura 40). Un análisis minucioso de la micrografía electrónica tomada mediante el detector de electrones retrodispersados, permite diferenciar el recubrimiento bicapa dopado y el monocapa base mediante un ligero cambio en la tonalidad de gris, cada uno con un espesor de alrededor de 3,2 y 1,9 µm, respectivamente. Adicionalmente, se evidencia la ausencia de productos de corrosión y agrietamiento, así como también la adecuada adhesión entre las diferentes capas, lo que pone de manifiesto, una vez más, el efecto benéfico del pretratamiento de la aleación AZ31 previo al proceso de deposición sol-gel.

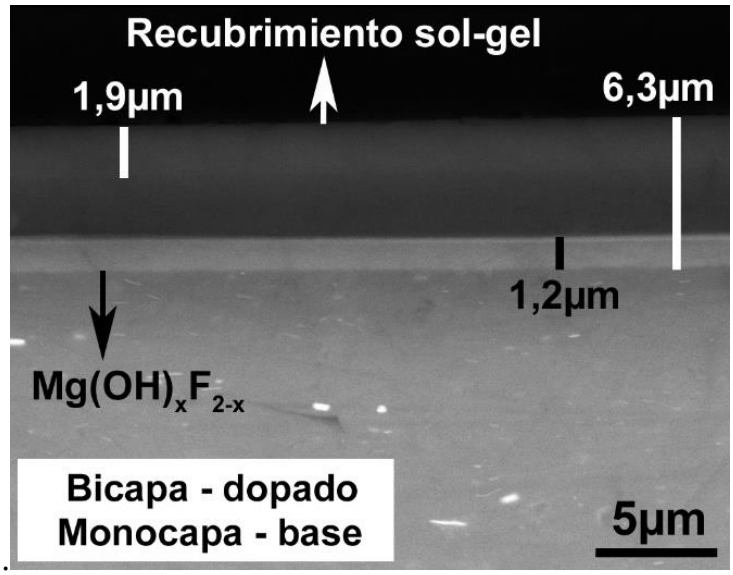


Figura 50. Micrografía electrónica de la sección transversal del recubrimiento sol-gel bicapa dopado-monocapa base depositado sobre la aleación AZ31 pretratada con HF

7.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

7.3.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 51 son presentados los diagramas de Bode de los recubrimientos multicapa bajo diferentes tiempos de inmersión. A partir de ellos es posible evidenciar que, a 1 h, el valor de impedancia total de todas las muestras recubiertas se encuentra entre $1*10^6$ y $3*10^5\ \Omega$, es decir, entre 3 y 2 órdenes de magnitud mayor que el del material desnudo ($7*10^2\ \Omega$), lo que pone de manifiesto la excelente resistencia a la corrosión suministrada por los diferentes recubrimientos. Asimismo, se observa que dicho valor de impedancia disminuye progresivamente con el tiempo de inmersión. No obstante, a 8 h todos los recubrimientos exhiben aún valores de impedancia total 2 órdenes de magnitud mayor que el de la aleación AZ31, revelando que la disminución de sus características protectoras es menos acelerada que la reportada en todos los recubrimientos monocapa depositados en el transcurso de la investigación, confirmando el excelente desempeño frente a la corrosión de los recubrimientos multicapa. En este sentido, se destaca la protección suministrada por los recubrimientos sintetizados a partir de la combinación de capas dopada y base que, después de 24 h de inmersión, continúan reportando valores de impedancia total 2 órdenes de magnitud mayor que el de la aleación desnuda.

Por otra parte, se observa que los recubrimientos conformados por 2 capas dopadas, combinadas con capas base o no, exhiben repentinos aumentos del valor de impedancia total a determinados tiempos de inmersión. Dicho fenómeno también se evidenció en los recubrimientos monocapa dopados (sección 6.3.2.3), lo que está asociado a la formación de productos de corrosión, entre ellos óxidos e hidróxidos de cerio.

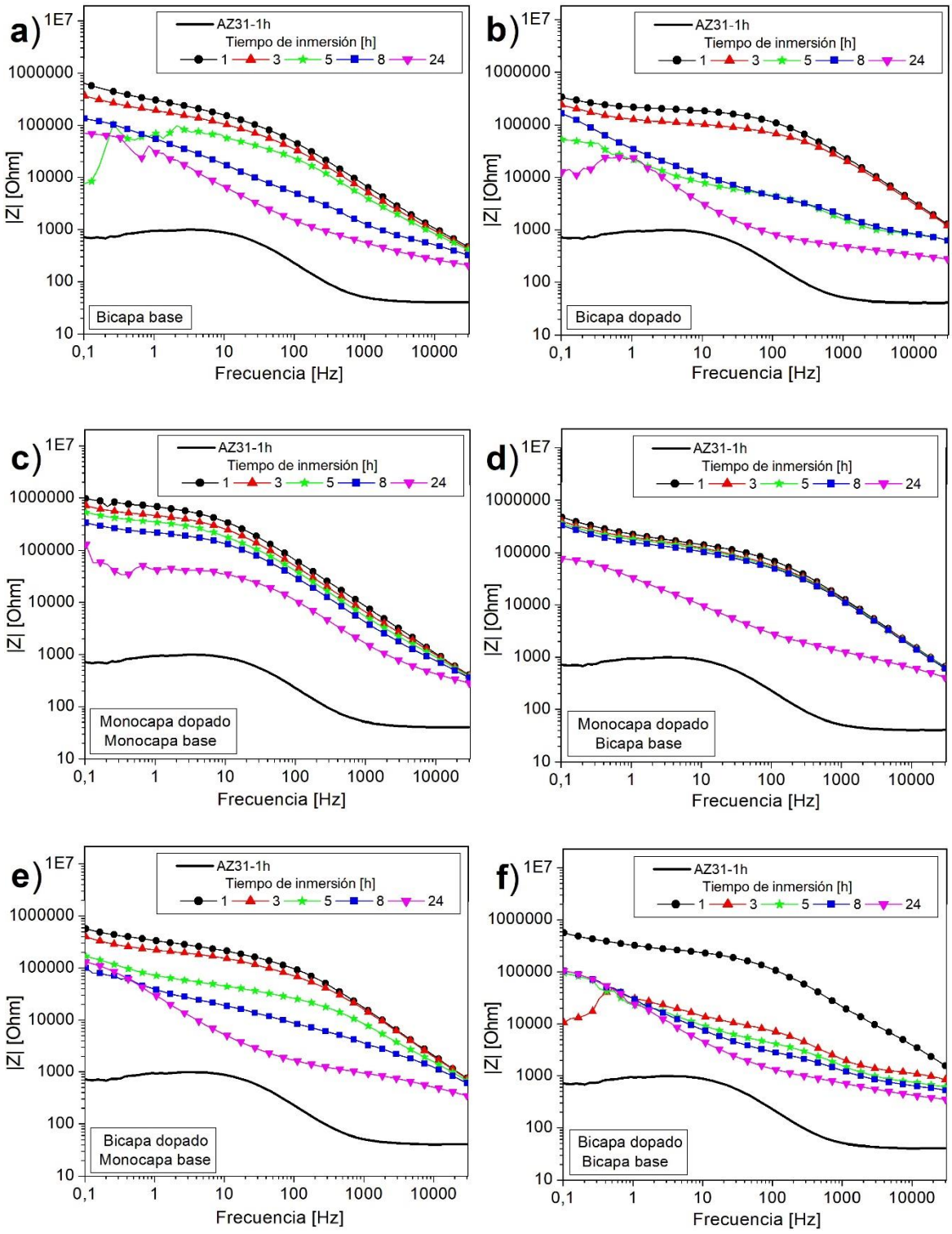


Figura 51. Diagramas de Bode de magnitud de la aleación AZ31 desnuda y de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación pretratada con HF.

Con el fin de estudiar con más detalle el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos multicapa, en la Figura 52 son presentados sus diagramas de Bode de fase a diferentes tiempos de inmersión. A 1 h todas las muestras recubiertas, a excepción del recubrimiento bicapa dopado-bicapa base, exhiben solamente 1 constante de tiempo a elevadas frecuencias (30000 Hz) que está asociada a la protección combinada de las capas sol-gel y la película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, careciendo de otras constantes de tiempo y de comportamiento inductivo, lo que revela, en principio, que no hay interacción entre el electrolito y la superficie metálica a este tiempo de inmersión, es decir, el electrolito no ha penetrado a través del recubrimiento y tampoco se ha iniciado ningún proceso de corrosión sobre el sustrato metálico. En cuanto al recubrimiento bicapa dopado-bicapa base, la fácil diferenciación de las constantes de tiempo asociadas al recubrimiento sol-gel (30000 Hz) y la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ (≈800-1000 Hz), sugiere que el electrolito penetra más rápidamente a través de dicho recubrimiento, lo que encuentra explicación en su elevado grado de agrietamiento inicial (Figura 49(f)). Sin embargo, la ausencia de otras constantes de tiempo y de comportamiento inductivo a bajas frecuencias sugiere que no hay un ataque importante de la superficie metálica.

En general, a medida que aumenta el tiempo de inmersión, se observa que las constantes de tiempo asociadas al recubrimiento sol-gel y la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ se diferencian entre sí y sus ángulos de fase disminuyen, señalando la pérdida de las características protectoras del sistema multicapa debido a la penetración del electrolito. Pese a lo anterior, se destaca que a 8 h de inmersión los recubrimientos que conservan mejor sus características protectoras iniciales son el monocapa dopado-monocapa base y el monocapa dopado-bicapa base, lo que se evidencia en que en sus diagramas de Bode son similares.

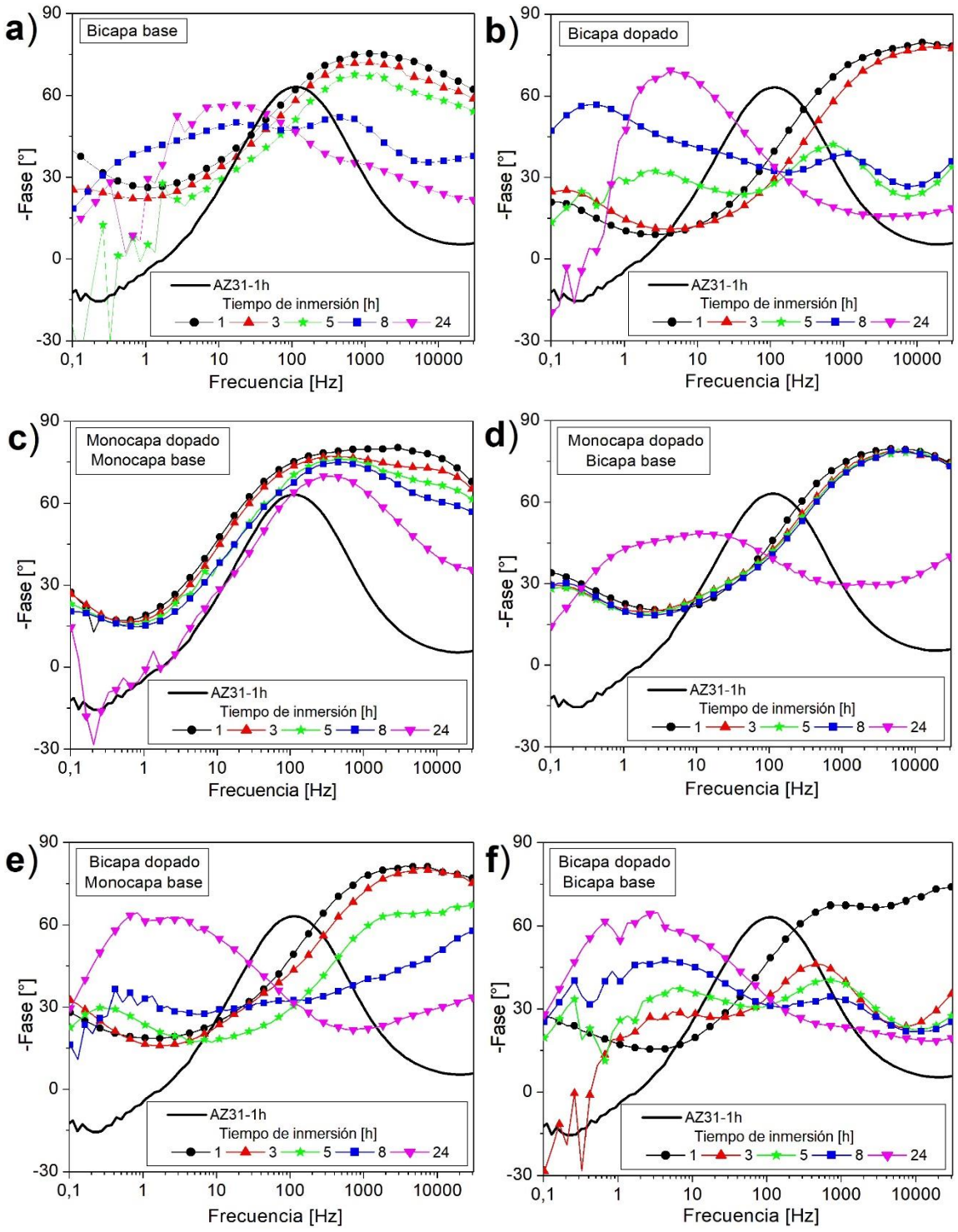


Figura 52. Diagramas de Bode de fase de la aleación AZ31 desnuda y de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación pretratada con HF.

Posteriormente, a 24 h de inmersión, se observa la disminución significativa de los ángulos de fase de las constantes de tiempo asociadas a la protección de los recubrimientos que poseen 2 capas dopadas (combinadas con capas base o no), y la presencia de una constante de tiempo a frecuencias entre 1 y 10 Hz asociada a los procesos de transferencia de carga-formación de productos de corrosión, lo que revela estos recubrimientos presentan menor efecto barrera. De acuerdo con lo anterior, y teniendo en cuenta que la impedancia total inicial no experimenta reducciones mayores a 1 orden de magnitud después de 24 h, se concluye que, al igual que en los recubrimientos monocapa dopado, los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica suministran cierto grado de protección contra la corrosión, teoría que es soportada por la ausencia de comportamientos inductivos. Este hecho permite explicar los aumentos repentinos en los valores de impedancia total reportados en el diagrama de Bode de magnitud. Finalmente, después de 24 h de inmersión se confirma que los sistemas multicapa que conservan mejor sus características protectoras son el monocapa dopado-monocapa base y, especialmente, el monocapa dopado-bicapa base.

Con el fin de complementar el estudio presentado con anterioridad, se realizó la interpretación de la respuesta electroquímica del recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión mediante el desarrollo de circuitos equivalentes, tomando como referencia la respuesta del material base a 1 h de inmersión. En este sentido, en la Figura 53 se presenta el circuito equivalente propuesto para representar la evolución del proceso de corrosión en la aleación AZ31 desnuda y recubierta con el sistema sol-gel monocapa dopado-bicapa base. En la simulación fue necesario el empleo de elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores ideales debido que algunas capas no fueron totalmente uniformes, lo que produjo desviaciones del comportamiento ideal (Galio et al., 2010).

Con relación a la nomenclatura empleada en la simulación, en el circuito de la aleación AZ31 desnuda, R_{SOL} representa la resistencia del electrolito, R_{PC} y CPE_{PC} la resistencia y la capacitancia asociados a los productos de corrosión ($Mg(OH)_2$) (Lamaka et al., 2008), R_{TC} y CPE_{DC} la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica formada en la intercara metal/electrolito, y, por último, L la inductancia relacionada con los procesos de adsorción y desorción de especies intermedias tales como Mg^+ y $Mg(OH)^+$ y $Mg(OH)_2$ (Ascencio et al., 2014, 2015; L. Guo et al., 2017; Nguyen et al., 2017; Turhan et al., 2009).

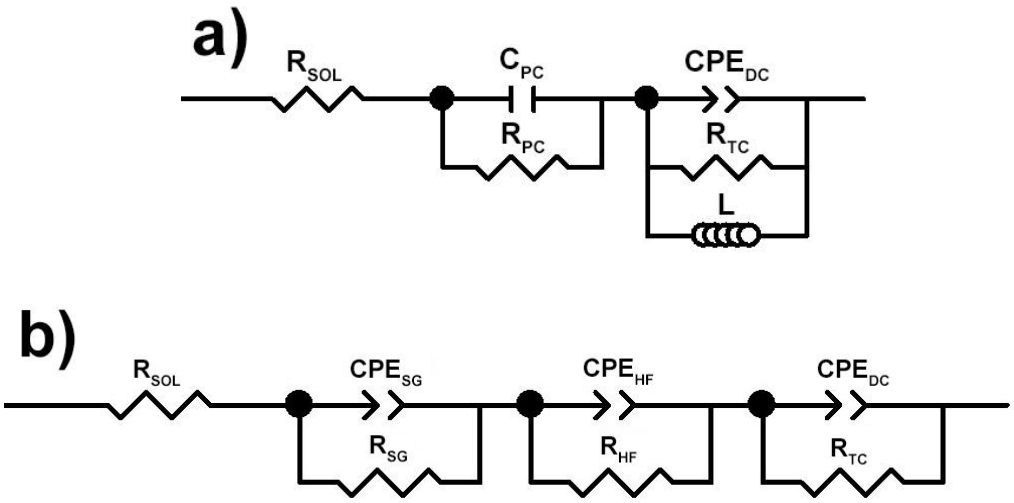


Figura 53. Circuito de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación AZ31: a) desnuda después 1 h de inmersión y b) recubierta con el sistema sol-gel monocapa dopado-bicapa base a diferentes tiempos de inmersión.

Por otra parte, en el circuito del sistema sol-gel multicapa, R_{SOL} representa la resistencia del electrolito, R_{SG} y CPE_{SG} la resistencia y la capacitancia no ideal asociados al recubrimiento sol-gel multicapa, R_{HF} y CPE_{HF} la resistencia y la capacitancia no ideal de la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, y R_{TC} y CPE_{DC} la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica. Los valores obtenidos para cada componente del circuito son mostrados en la Tabla 11, en donde, en todos los casos, el valor de χ^2 es igual o inferior a $3x10^{-3}$, indicando la

excelente calidad del ajuste realizado (Córdoba et al., 2016). Adicionalmente, para una mejor visualización de los resultados, en la Figura 54 se representa la variación con el tiempo de inmersión de los valores de cada uno de los componentes del circuito del sistema sol-gel multicapa.

Tabla 11. *Parámetros de ajuste de los espectros de impedancia de la aleación AZ31: a) desnuda después 1 h de inmersión y b) recubierta con el sistema sol-gel monocapa dopado-bicapa base a diferentes tiempos de inmersión.*

ALEACIÓN AZ31* - 1 h de inmersión							
R_{SOL} ($\Omega*cm^2$)	**C_{PC} (F/cm^2)**	**R_{PC} ($\Omega*cm^2$)**	**CPE_{DC} (F/cm^2)**	**n_{DC}**	**R_{TC} ($\Omega*cm^2$)**	**L (H)**	**χ^2**
40	1,5E-05	558	2,8E-05	0,9	401	174	3,0E-03

RECUBRIMIENTO MONOCAPA DOPADO - BICAPA BASE										
R_{SOL} ($\Omega*cm^2$)	**CPE_{SG} (F/cm^2)**	**n_{SG}**	**R_{SG} ($\Omega*cm^2$)**	**CPE_{HF} (F/cm^2)**	**n_{HF}**	**R_{HF} ($\Omega*cm^2$)**	**CPE_{DC} (F/cm^2)**	**n_{DC}**	**R_{TC} ($\Omega*cm^2$)**	**χ^2**
1 h de inmersión										
40	3,1E-06	0,7	1312200	2,5E-07	0,9	86631	2,5E-08	0,9	71862	8,7E-04
3 h de inmersión										
40	3,8E-06	0,7	704900	2,5E-07	0,8	102880	2,8E-08	0,9	46580	7,1E-04
5 h de inmersión										
41	4,3E-06	0,7	565510	2,5E-07	0,8	100850	3,0E-08	0,9	41391	7,0E-04
8 h de inmersión										
40	4,6E-06	0,8	507700	2,8E-07	0,8	87545	3,1E-08	0,9	38817	7,3E-04
24 h de inmersión										
40	9,8E-06	0,9	59504	8,0E-06	0,7	26535	2,6E-06	0,6	1174	5,4E-04

*Aleación AZ31 sin pretratamiento con HF y sin recubrimiento sol-gel.

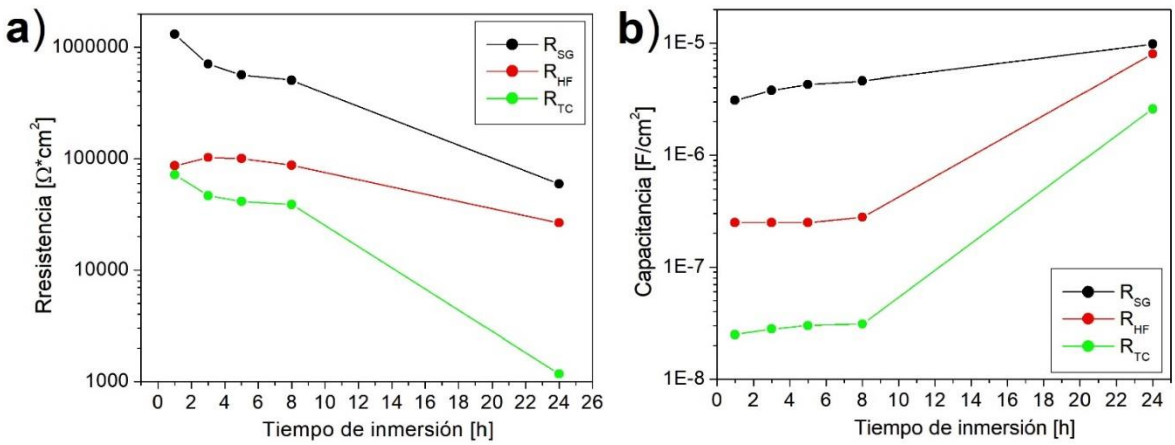


Figura 54. Variación de los parámetros electroquímicos obtenidos por EIS del recubrimiento monocapa dopado – bicapa base en función del tiempo de inmersión en solución 0,1M de NaCl .

A partir de los resultados, se confirma que el recubrimiento monocapa dopado-bicapa base depositado sobre la aleación AZ31 mejora significativamente la resistencia a la corrosión del material base al permitir valores de resistencia notablemente superiores a los obtenidos para el material desnudo, de manera que a 1 h de inmersión R_{SG} exhibe un valor de aproximadamente $1*10^6$ Ω*cm^2, mientras que, en la aleación desnuda, R_{PC} y R_{TC} no alcanza valores mayores a $6*10^2$ Ω*cm^2, es decir, 4 órdenes de magnitud menor. Hecho que es apoyado por los menores valores de capacitancia que exhiben las diferentes capas del sistema multicapa sol-gel, indicativo de su mayor carácter protector (Lamaka et al., 2008). Con relación al recubrimiento monocapa dopado-bicapa base, se observa que el valor de R_{SG} es notablemente superior al de R_{HF} para todos los tiempos de inmersión, revelando que la protección contra la corrosión es principalmente suministrada por el recubrimiento sol-gel multicapa. Adicionalmente, se evidencia que al avanzar el tiempo de inmersión el valor de R_{SG} disminuye mientras el de CPE_{SG} aumenta, lo que indica la penetración del electrolito a través del recubrimiento debido a defectos y/o poros, los cuales pueden estar relacionados con las cavidades evidenciadas en la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ producto de la disolución de las inclusiones Al_xMn_y. De forma interesante, pese a que el valor de R_{SG} disminuye

progresivamente con el tiempo de inmersión, el valor de R_{HF} experimenta un ligero aumento a las 3 h de inmersión, dicho aumento del carácter protector posiblemente se encuentra relacionado al efecto de autocurado suministrado por el cerio, cuya deposición en forma de óxidos e hidróxidos insolubles sobre los sitios de ataque, donde el electrolito penetró hasta la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ y la superficie metálica, puede ralentizar el fenómeno de corrosión (Fedel et al., 2017; Lakshmi et al., 2013; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). Hecho que explicaría la estabilización del valor de R_{HF} y R_{TC}, así como de CPE_{HF} y CPE_{TC} a partir de este momento. Sin embargo, la disminución de R_{HF} y R_{TC}, así como el aumento del valor de CPE_{HF} y CPE_{DC} después de 8 h de inmersión, sugiere que a partir de dicho tiempo el cerio no es capaz de contrarrestar el ataque corrosivo del electrolito posiblemente debido a su agotamiento en las zonas circundantes o a la imposibilidad de llegar a los sitios de ataque.

Finalmente, se resalta que, pese a lo anterior, después de 24 h de inmersión el recubrimiento monocapa dopado-bicapa base continúa suministrando protección a la aleación AZ31, exhibiendo un valor de resistencia 3 órdenes de magnitud mayor a los reportados para el material base a 1 h de inmersión.

7.3.2.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos después del ensayo de impedancia

El estado de los recubrimientos multicapa después del ensayo de impedancia fue evaluado mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 55). Los resultados obtenidos son consistentes con los ensayos de impedancia. En general, aunque los sistemas multicapa experimentan determinado grado de deterioro, no se produce un ataque severo del sustrato metálico, confirmando la protección contra la corrosión suministrada por los recubrimientos al material base durante las 24 h de inmersión.

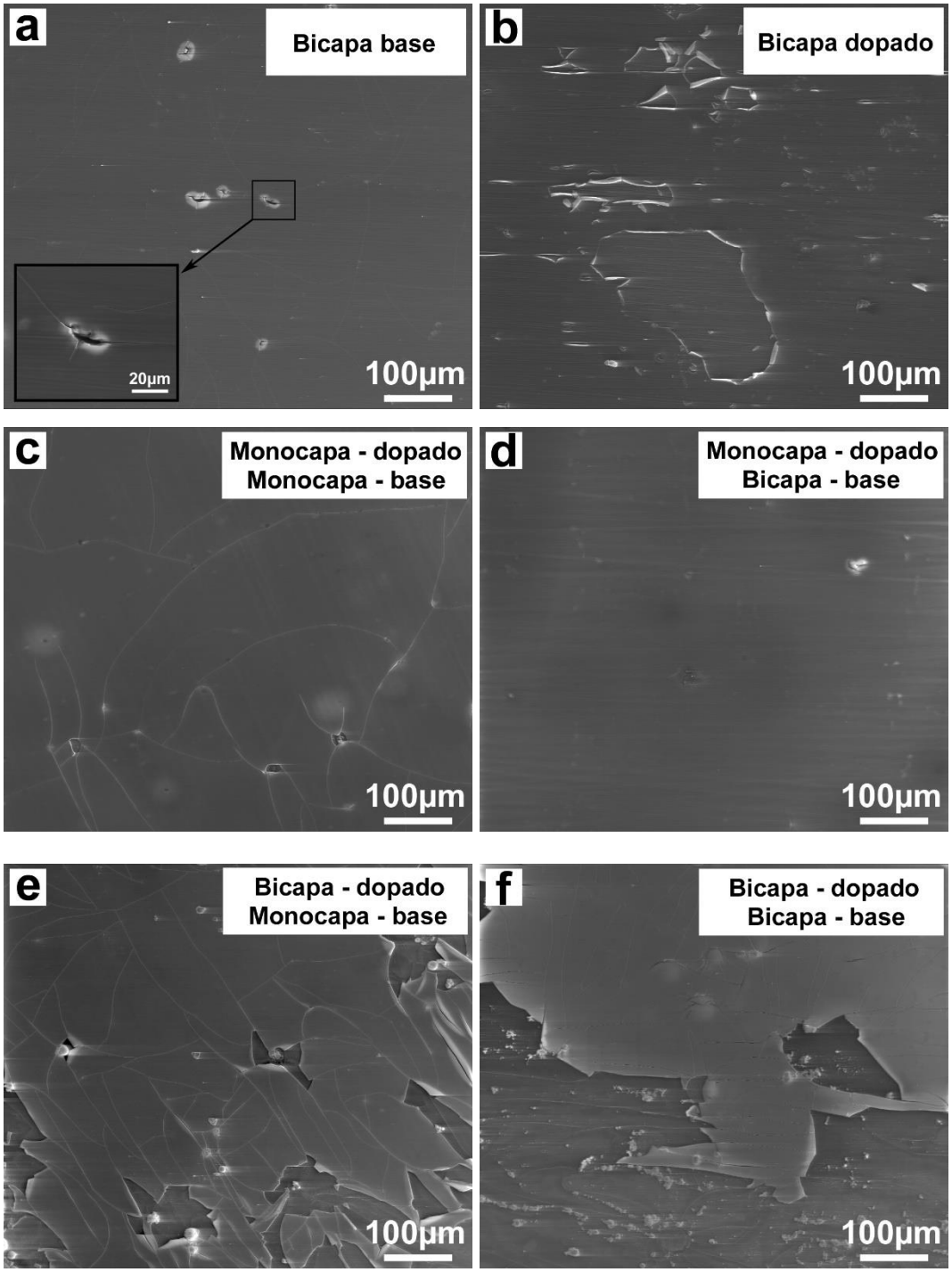
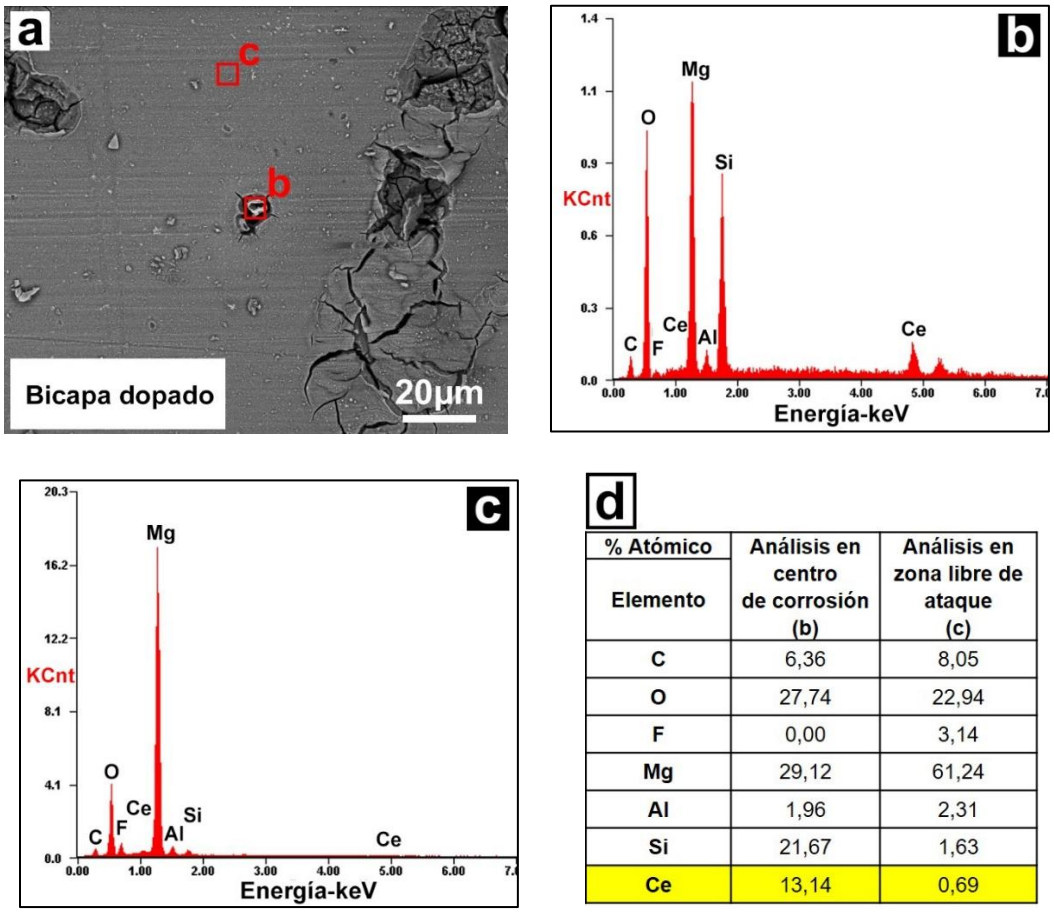


Figura 55. Micrografías electrónicas de los recubrimientos multicapa base (0,0% $Ce(NO_3)_3$) y dopados (2,5% $Ce(NO_3)_3$) depositados sobre la aleación AZ31 pretratada con HF, después 24 h de inmersión en medio 0,1 M de NaCl.

Específicamente, los recubrimientos que poseen 2 capas dopadas, combinadas con capas base o no, exhiben signos evidentes de un deterioro importante de sus características morfológicas como agrietamiento y desprendimiento severo (Figuras 55(b), (e) y (f)). Por el contrario, los demás sistemas multicapa se encuentran en mejor estado después del ensayo de impedancia. Sin embargo, los recubrimientos bicapa base y monocapa dopado-bicapa base exhiben señales de ataque localizado, que se origina preferentemente en las cavidades producto del pretratamiento de la aleación, produciendo tensiones que conllevan al agrietamiento del recubrimiento (Figuras 55(a) y (c)). Finalmente, se destaca el estado del recubrimiento monocapa dopado-bicapa base cuyas características morfológicas se vieron menos comprometidas después del ensayo de impedancia (Figura 55(d)), confirmando su mejorada resistencia a la corrosión.

Al correlacionar los resultados de MEB con los de impedancia, se corrobora que, aunque las muestras recubiertas a partir de dos capas dopadas (combinadas con capas base o no) experimentan un deterioro importante de sus características morfológicas durante el ensayo, continúan exhibiendo después de 24 h de inmersión valores de impedancia total considerablemente mayores que el de la aleación AZ31 a tan sólo 1 h (Figuras 51(b), (e) y (f)). Los resultados experimentales sugieren que este comportamiento está asociado al efecto protector de los productos de corrosión. De esta manera, es probable que la presencia de cerio (en forma de óxidos e hidróxidos) en los productos de corrosión aumente su carácter protector (Paussa et al., 2010; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010), al igual que en los recubrimientos monocapa dopado. Por consiguiente, para confirmar esta teoría, en la Figura 56 es presentado el estudio mediante MEB y análisis EDX del recubrimiento bicapa-dopado. Los resultados experimentales revelaron que existe una notable mayor concentración relativa de cerio en los sitios donde se ha originado ataque corrosivo de la aleación AZ31. En este sentido, con el fin de garantizar la

reproducibilidad de dichos resultados, los análisis EDX fueron repetidos 5 veces tanto en zonas bajo corrosión como en sitios libres de ataque, lo que permitió determinar que la concentración relativa promedio de cerio (% atómico) en esas zonas fue de 7,6±3,9 % y 0,7±0,6 %, respectivamente. Con base en los anterior, se confirma la capacidad del cerio de depositarse sobre los centros activos de corrosión, ralentizando el fenómeno de corrosión y proporcionando protección adicional. Asimismo, es posible predecir que dicho efecto protector también será suministrado por el cerio presente en todos los recubrimientos multicapa que involucren capas dopadas depositadas directamente sobre la superficie metálica.



d

% Atómico Elemento	Análisis en centro de corrosión (b)	Análisis en zona libre de ataque (c)
C	6,36	8,05
O	27,74	22,94
F	0,00	3,14
Mg	29,12	61,24
Al	1,96	2,31
Si	21,67	1,63
Ce	13,14	0,69

Figura 56. a) Micrografía electrónica del recubrimiento bicapa-dopado después del ensayo de impedancia. Espectros EDX registrados en: b) centro de corrosión y c) sitios libres de ataque, (zonas b y c señaladas en la Figura (a), respectivamente). d) Tabla de composición elemental obtenida a partir de los análisis EDX.

7.4 Conclusiones parciales

Los recubrimientos multicapa son una alternativa viable para cubrir completamente las cavidades y defectos originados por el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF. Sin embargo, bajo las condiciones de síntesis empleadas, el número de capas que es posible depositar es limitado, ya que a partir de la cuarta capa se origina una elevada acumulación de tensiones que conllevan al agrietamiento y desprendimiento severo de las capas posteriores.

Los sistemas multicapa sintetizados mejoran considerablemente la resistencia a la corrosión del material base, de manera que a tiempos cortos de inmersión permiten aumentos del valor de impedancia total de hasta 3 órdenes de magnitud. Asimismo, a tiempos más prolongados continúan suministrando protección al exhibir valores de impedancia total hasta de dos órdenes de magnitud mayor que el del material base. En este sentido, el recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión fue el monocapa dopado-bicapa base, cuyas características morfológicas y protectoras no se vieron significativamente comprometidas después de 24 h de inmersión.

El cerio ejerce un efecto de protección adicional en los recubrimientos al depositarse sobre los sitios de ataque, ralentizando el proceso de corrosión. Este fenómeno permite que las muestras recubiertas con capas dopadas, combinadas con capas base o no, exhiban mayor resistencia a la corrosión después de 24 h de inmersión que el material desnudo, pese a que sus características morfológicas se ven seriamente comprometidas durante el ensayo de impedancia.

Capítulo 8: Efecto del Tratamiento Térmico de Curado

8.1 Introducción

De acuerdo con los resultados de la investigación, dos factores determinaron la presencia de agrietamiento en los recubrimientos: i) el valor de pH de los soles, que disminuyó con la concentración de catalizador y de $Ce(NO_3)_3$, propiciando la formación de productos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento; ii) la densificación de la red de SiO_2 a tiempos prolongados de envejecimiento, que disminuyó la permeabilidad del recubrimiento y, consecuentemente, obstruyó el flujo del gas hidrógeno originado por el proceso de corrosión de la superficie metálica durante la etapa de deposición, así como también dificultó la evaporación del solvente remanente durante el proceso de curado.

Con base en lo anterior, se plantearon dos vías para mitigar o solventar el problema de agrietamiento de los recubrimientos sintetizados, las cuales fueron trabajadas en paralelo. La primera fue mediante el pretratamiento químico de la aleación previo a la etapa de deposición con el fin de disminuir la reactividad de la superficie bajo las condiciones de pH que presentan los soles, temática que fue tratada en los capítulos 6 y 7; y la segunda, a través de la selección de un tratamiento térmico de curado adecuado, tópico que será presentado en el presente capítulo.

Con relación al tratamiento térmico de curado de los recubrimientos, la temperatura y el tiempo determinan la velocidad de evaporación del solvente y la presión interna que deberá soportará la estructura de SiO_2 durante este proceso (Brinker & Scherer, 1990; Rojas Cervantes, 2012). Por esta razón, el estudio y optimización de dichas variables resulta imprescindible para evitar el agrietamiento de los recubrimientos. Con base en ello, el objetivo del presente capítulo es presentar los resultados de la evaluación del efecto de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico de

curado en las características fisicoquímicas y protectoras de recubrimientos híbridos base TEOS-GPTMS sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31.

8.2 Procedimiento experimental

8.2.1 Preparación de los soles híbridos

Los soles fueron preparados mediante el mismo procedimiento experimental de los soles base, empleando una concentración de ácido acético de 5% vol. y un tiempo de envejecimiento de 7 días para la deposición de los soles, debido a que bajo dicha condición previamente se obtuvieron recubrimientos con adecuada adhesión, pero con signos leves de agrietamiento (Capítulo 4), lo que facilita el análisis del efecto del tratamiento térmico. En dicha síntesis no fue empleado el inhibidor de corrosión debido a la imposibilidad de separar el efecto del pH de los soles dopados sobre las características morfológicas de los recubrimientos (Capítulo 5).

8.2.2 Deposición y tratamiento térmico de los recubrimientos

La deposición de los soles sobre las muestras se realizó mediante la técnica dip-coating bajo las mismas condiciones experimentales empleadas para los recubrimientos base: velocidad de inmersión-extracción de 2 mm/s y tiempo de inmersión de 30s. A continuación, las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos de una etapa con temperaturas de curado de 60, 80, 105 y 120 °C, y tiempos de exposición de 2, 4, 8 y 24 h; así como también de dos etapas, la primera a 60°C bajo 2 y 4 h de exposición, y la segunda a 120°C con tiempos entre 2 y 24 h. Además, como referencia se estudió el recubrimiento sin tratamiento térmico de curado. La rampa de calentamiento empleada en todos los tratamientos fue de 4,5 °C/min.

8.2.3 Caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión

Posterior a la síntesis de los recubrimientos, éstos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante FTIR-ATR, MEB-EDX y medidas de ángulo de contacto. Finalmente, el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos fue evaluado mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica en medio 0,1 M de NaCl.

8.3 Resultados y discusión

8.3.1 Caracterización de los recubrimientos

8.3.1.1 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La caracterización química mediante FTIR-ATR de los recubrimientos bajo los diferentes tratamientos térmicos es presentada en la Figura 57. Se observa que, los espectros IR de los recubrimientos bajo tratamiento térmico de 60°C no presentan ningún cambio significativo con la variación del tiempo de exposición en las bandas de absorción con respecto al recubrimiento sin tratamiento térmico (Figura 57(a)). En este sentido, para todos los tiempos es posible evidenciar las bandas de absorción relacionadas con la vibración de complejos acetato vinculados a la red de SiO_2 (1728, 1580, 1440 y 1410 cm^{-1}), grupos -OH (1640 y 940 cm^{-1}), grupo epoxi (900 y 860 cm^{-1}) y enlaces Si-OH/Si-O-Si/Si-O-C (1220-1000 cm^{-1}).

Por el contrario, los espectros IR de los recubrimientos bajo tratamiento de 120°C (Figura 57(b)), muestran que, a medida que aumenta el tiempo de exposición, la intensidad relativa de las bandas asociadas con la vibración del grupo epoxi (900 y 860 cm^{-1}) disminuye hasta prácticamente desaparecer y la de la banda originada por la vibración de los grupos -OH incrementa (1640 cm^{-1}). Este efecto también fue evidente en los espectros de los recubrimientos sometidos a tratamientos térmicos en dos etapas (Figuras 57(c) y (d)). Investigaciones anteriores indican que la temperatura de tratamiento térmico de los recubrimientos favorece la apertura del anillo epoxídico (Davis et al.,

2003; Hoebbel, Nacken, & Schmidt, 2001; Milošev et al., 2015), lo que explica la disminución en intensidad de las bandas previamente descritas (900 y 860 cm^{-1}) con el aumento de la temperatura y del tiempo de exposición. Sin embargo, es difícil establecer con exactitud el mecanismo de apertura del anillo epoxídico que conlleva a un incremento de grupos -OH en el recubrimiento (Figura 13).

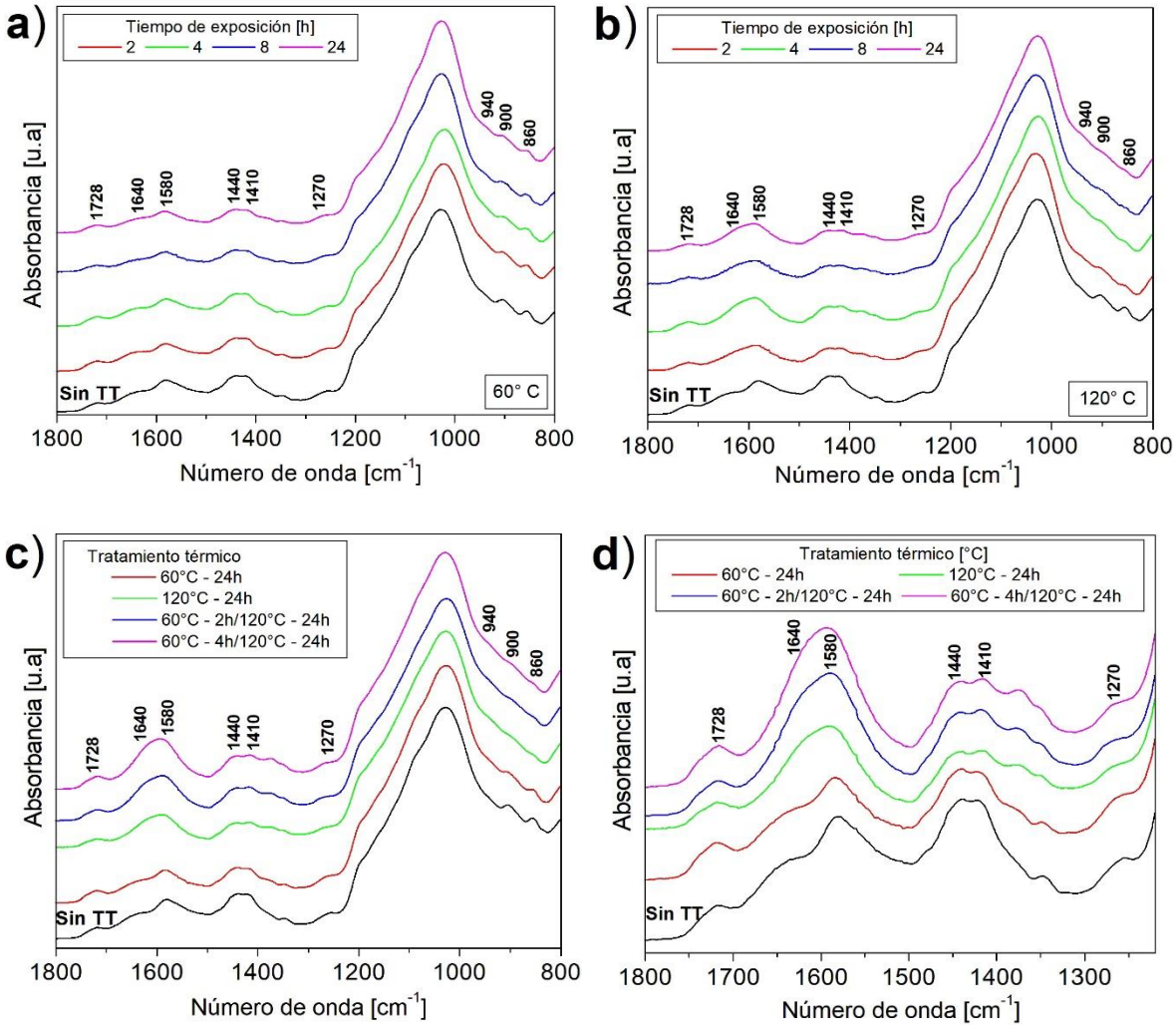


Figura 57. Espectros IR de los recubrimientos tratados térmicamente en función del tiempo de exposición: a) 60°C, b) 120°C; y en función de la temperatura: c) 24 h.

8.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 58 presenta las micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel sin y con tratamiento térmico. Se observa que el recubrimiento sin tratamiento térmico presenta signos evidentes de agrietamiento y que, en comparación con esta condición, algunos tratamientos térmicos solventaron en mayor o menor medida dicho problema.

Específicamente, los recubrimientos con mejores características morfológicas fueron los sometidos a temperatura de 60 °C, tratamiento térmico bajo el que aparentemente se logró un adecuado curado y una correcta velocidad de evaporización del solvente. Adicionalmente, bajo dicha temperatura de tratamiento se observó una disminución del agrietamiento al aumentar el tiempo de exposición, de modo que, después de 24 h se obtuvieron recubrimientos con elevada continuidad, homogeneidad y aparentemente libres de grietas. Este resultado sugiere que tiempos cortos de exposición no permiten la completa evaporación del solvente, así como tampoco el curado completo de la estructura, el cual es necesario para lograr una mayor densificación de la red de SiO_2 y, a la vez, mejores características morfológicas. Asimismo, la falta de curado también explica el elevado grado de agrietamiento evidenciado en los recubrimientos sin tratamiento térmico, pese a que la evaporación del solvente se lleva a cabo de forma más lenta.

Por otra parte, el aumento de la temperatura tiene un efecto perjudicial en el tratamiento de curado, hecho que puede estar asociado a la acelerada evaporación y difusión del solvente desde la parte interna del recubrimiento, lo que provocaría que la contracción de la parte externa sea más rápida, generando la aparición de fuertes tensiones y, por ende, problemas de agrietamiento (Brinker & Scherer, 1990; Rojas Cervantes, 2012). Problema que, de acuerdo con los resultados de FTIR-ATR, posiblemente es intensificado por la apertura del anillo epoxídico al aumentar la temperatura de curado, lo que genera tensiones adicionales en la red durante la consolidación del recubrimiento.

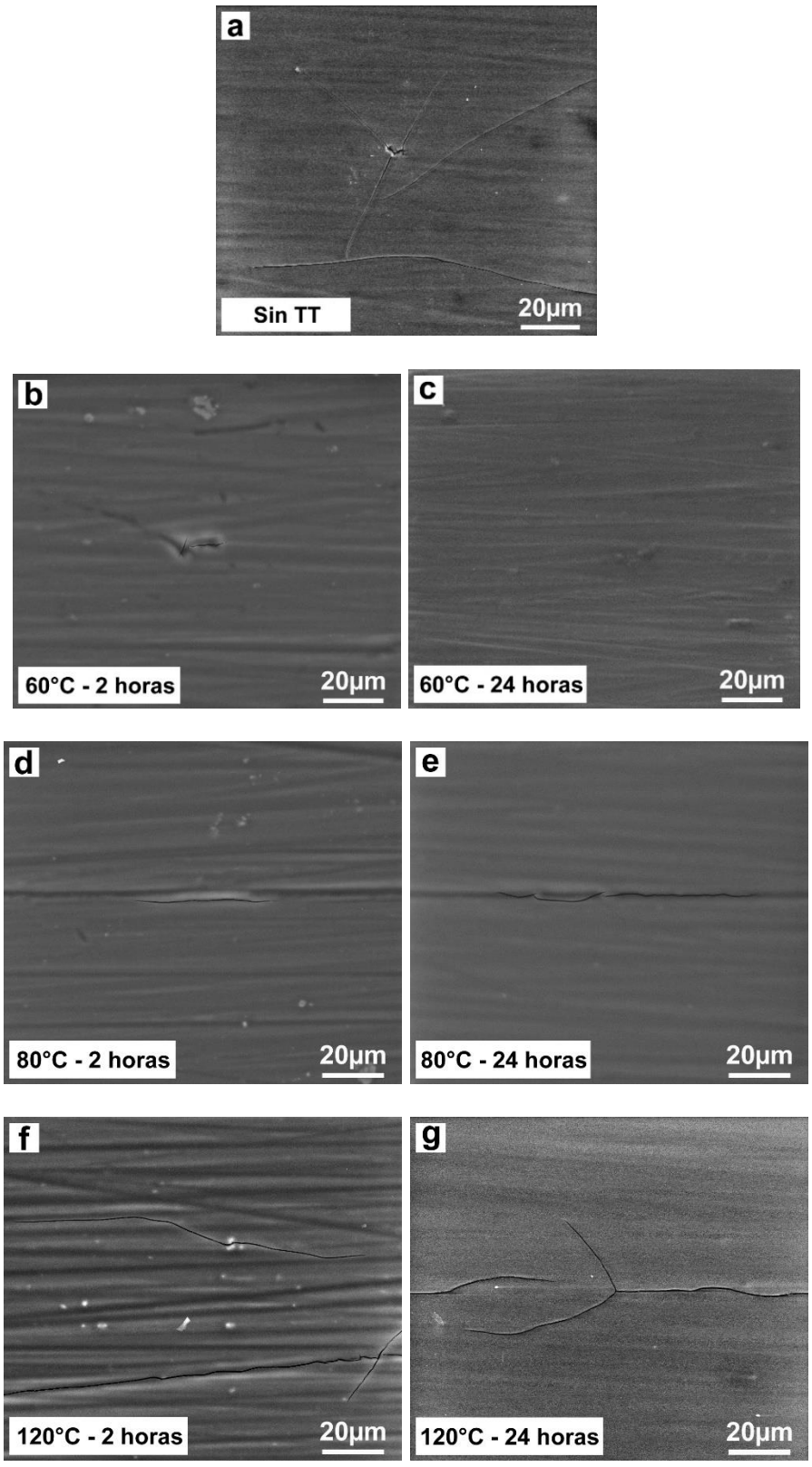


Figura 58. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel sin y con tratamiento térmico bajo diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

Finalmente, las micrografías de los tratamientos térmicos en dos etapas (Figura 59) confirman que las características morfológicas de los recubrimientos mejoraron al aumentar el tiempo de exposición a la temperatura de 60°C, sin embargo, sigue siendo evidente el agrietamiento originado por el tratamiento térmico a 120°C.

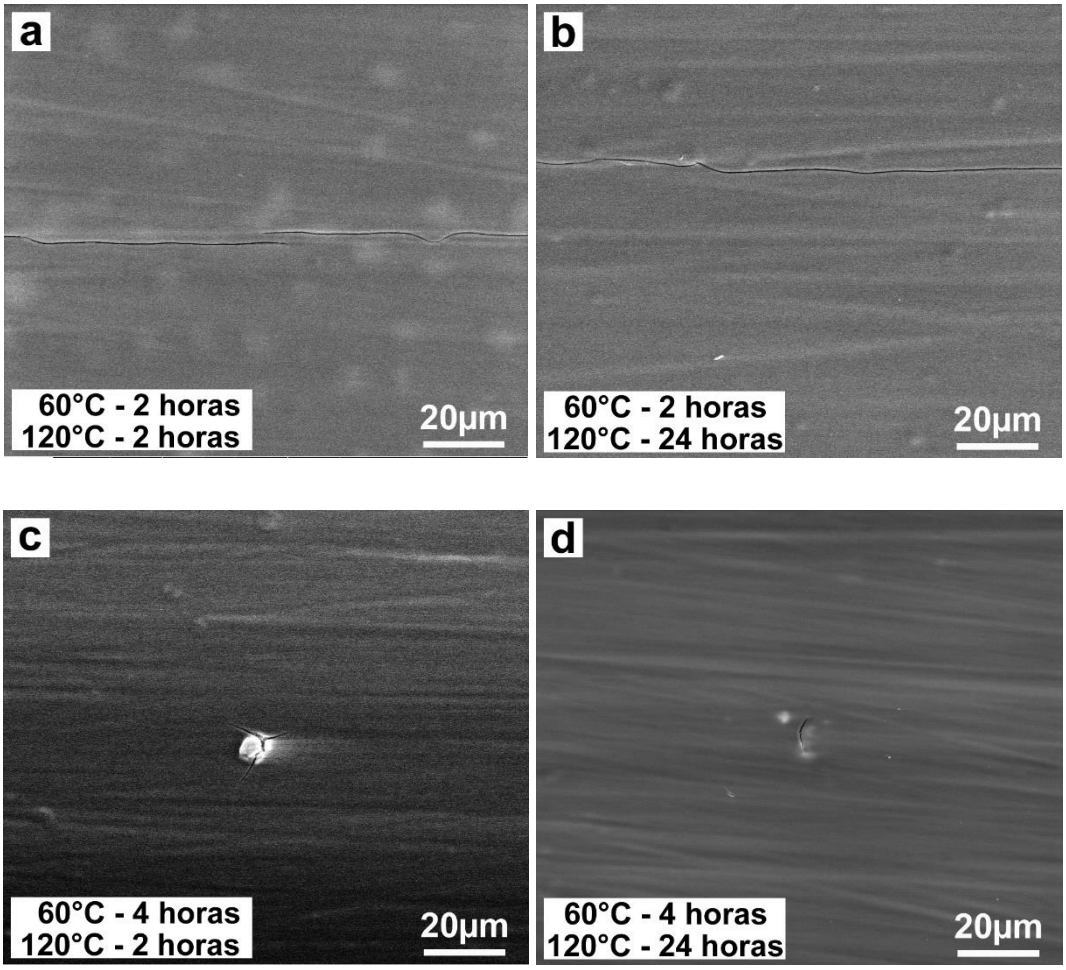


Figura 59. Micrografías electrónicas de los recubrimientos sol-gel sometidos a tratamientos térmicos en dos etapas bajo diferentes tiempos de exposición.

8.3.1.3 Ángulo de contacto

La Figura 60 presenta la variación del ángulo de contacto de los recubrimientos en función de la temperatura y el tiempo de exposición del tratamiento térmico aplicado. Se observa que los recubrimientos con el mayor carácter hidrofóbico fueron los sintetizados bajo la temperatura de

tratamiento de 60°C, cuyo ángulo de contacto fue superior a 90° para todos los tiempos de exposición («Norma ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard», 2013; Remolina Galvis et al., 2017). Sin embargo, el valor de dicho parámetro decayó progresivamente en los recubrimientos con el aumento de la temperatura y del tiempo empleado en el tratamiento térmico. De manera que, los recubrimientos sometidos a 120°C presentaron ángulos de contacto menores al del recubrimiento sin tratamiento (80°). Efecto que fue más evidente en los recubrimientos tratados térmicamente en dos etapas, cuyo ángulo de contacto no superó el valor de 80° bajo ningún tiempo de exposición estudiado.

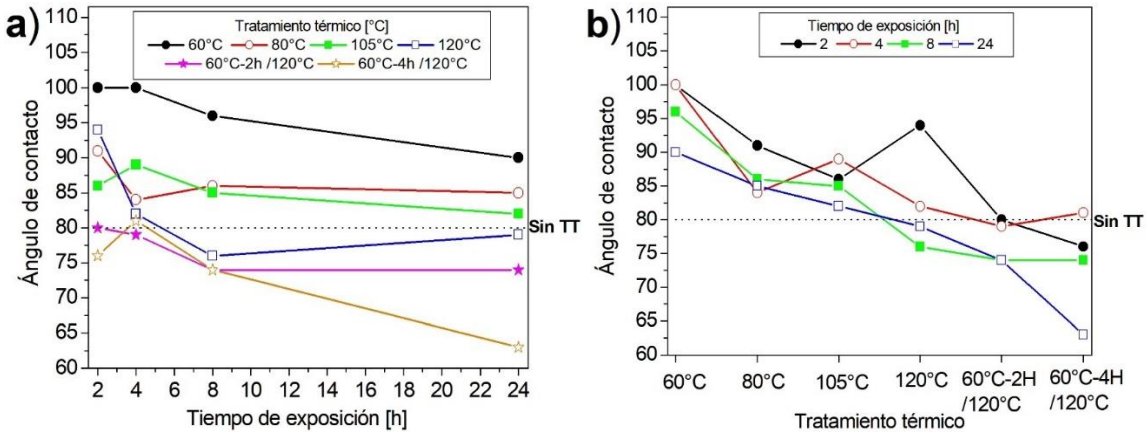


Figura 60. Ángulo de contacto para los recubrimientos tratados térmicamente en función de: a) tiempo de exposición y b) temperatura.

Estos resultados son coherentes con los obtenidos mediante MEB y FTIR-ATR, ya que ambas variables de estudio favorecieron la apertura del anillo epoxídico e intensificaron el nivel de agrietamiento. Particularmente, la reacción de apertura del grupo epoxi incrementó la concentración de grupos -OH en el recubrimiento y, posiblemente, dirigió a la obtención de una estructura de SiO_2 más abierta y fácilmente permeable, lo que finalmente se tradujo en una disminución del carácter hidrofóbico.

8.3.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión

8.3.2.1 Polarización anódica potenciodinámica

Las curvas de polarización de los recubrimientos tratados térmicamente bajo diferentes temperaturas y tiempos de exposición son presentadas en la Figura 61. Con respecto a la influencia de estas dos variables, se aprecia que las curvas de polarización se encuentran en el mismo rango de densidad de corriente y potencial para todas las condiciones de tratamiento térmico empleadas.

Sin embargo, a partir de un análisis detallado de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentados en la Tabla 12, es posible determinar que existe una tendencia general de la densidad de corriente de corrosión a aumentar y el rango de protección a disminuir con el incremento de la temperatura y con el empleo de tratamientos térmicos en dos etapas, indicando que el carácter protector disminuye ligeramente en este sentido. De esta manera, los recubrimientos que exhibieron un mejor comportamiento frente a la corrosión fueron los tratados térmicamente a 60°C, hecho que se encuentra en concordancia con todos los resultados presentados a lo largo del Capítulo.

En retrospectiva, el tratamiento térmico del recubrimiento ayuda a evitar la aparición de grietas mediante la evaporación controlada del solvente y el curado de los recubrimientos. Sin embargo, temperaturas por encima de 60°C propiciaron una rápida evaporación del solvente desde la parte interna del recubrimiento que dio lugar tensiones y grietas; problema que fue intensificado por las tensiones adicionales generadas debido a la apertura del anillo epoxídico durante el curado de los recubrimientos. Dicha reacción del grupo epoxi provocó también una diminución del carácter hidrofóbico debido al aumento de los grupos hidroxilo y a la obtención de una estructura de SiO_2 más abierta y permeable. Todo lo anterior se tradujo finalmente en un ligero detrimento de las características protectoras de los recubrimientos analizados.

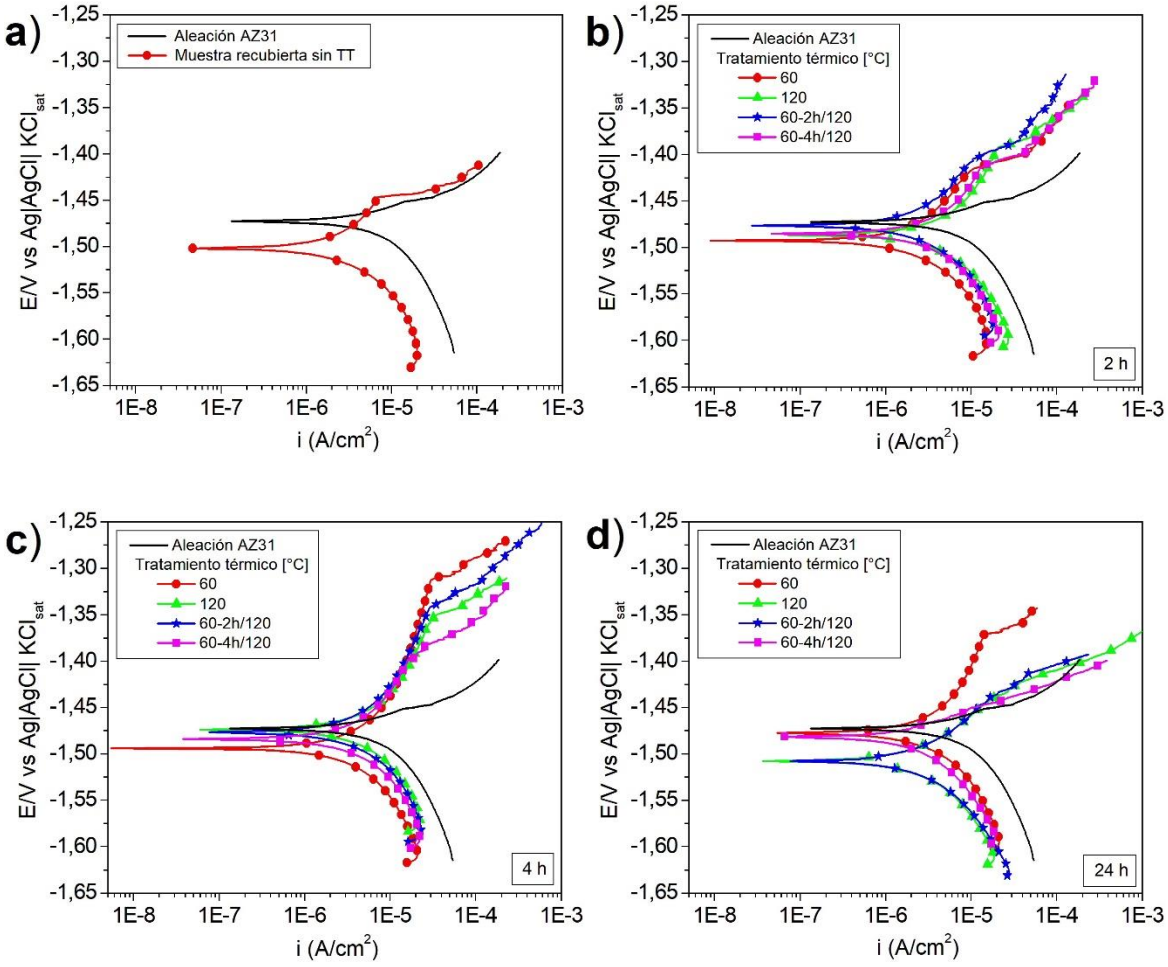


Figura 61. Curvas de polarización de los recubrimientos tratados térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

Tabla 12. *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 61.*

	I_{corr} [A/cm^2]	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	Rango pas [mV]				
AZ31	6,60E-6	-1470	-	-				
Sin TT	8,44E-07	-1500	-1450	50				
Tratamiento térmico								
Tiempo exp. [h]	I_{corr} [A/cm^2]	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	Rango prot [mV]	I_{corr} [A/cm^2]	E_{corr} [mV]	E_{pic} [mV]	Rango prot [mV]
	60 °C				**120 °C**			
2	3,85E-07	-1490	-1420	70	9,37E-07	-1490	-1390	100
4	7,57E-07	-1490	-1310	180	8,99E-07	-1470	-1350	120
24	4,09E-07	-1480	-1370	110	4,39E-07	-1510	-1440	70
	60 °C-2h/120 °C				**60 °C-4h/120 °C**			
2	5,12E-07	-1480	-1410	70	8,83E-07	-1480	-1410	70
4	9,10E-07	-1480	-1340	140	7,64E-07	-1480	-1400	80
24	7,01E-07	-1510	-1450	60	5,44E-07	-1480	-	-

8.4 Conclusiones parciales

La optimización de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico de los recubrimientos sol-gel base TEOS-GPTMS, contribuyó a reducir la presencia de agrietamiento mediante la evaporación controlada del solvente, la menor apertura del anillo epoxídico y la correcta densificación de la red de SiO_2. En este sentido, la temperatura de curado de 60°C propició un mejor compromiso entre dichos fenómenos, lo que permitió la obtención de recubrimientos con mayor carácter hidrofóbico y resistencia a la corrosión.

El incremento de la temperatura del tratamiento de curado por encima de 60°C conllevó a una acelerada evaporación del solvente y una mayor apertura del grupo epoxi, desencadenando tensiones en la red de SiO_2 que conllevaron al agrietamiento de los recubrimientos. Asimismo, la apertura del anillo epoxídico generó grupos -OH adicionales y, posiblemente, una estructura más abierta de SiO_2, lo que provocó una reducción en el carácter hidrofóbico de los recubrimientos. Todo lo anterior se tradujo finalmente en una ligera disminución de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos sintetizados.

Los recubrimientos tratados térmicamente en dos etapas también presentaron los problemas descritos con anterioridad debido al empleo de una temperatura de 120°C en la segunda etapa.

Capítulo 9: Discusión General

Como se evidenció a lo largo del trabajo de investigación doctoral, el estudio de las aleaciones de magnesio es un tema de alta relevancia debido a su creciente interés en la industria del transporte (Blawert, C., Hort, N. and Kainer, 2004; H. Friedrich & Schumann, 2001; Kulekci, 2008; Polmear, 2005; Schumann, 2005; Stoudt, 2008). En la actualidad, el 90% de la producción mundial de estos materiales es consumido por el sector automotriz, donde se destacan empresas como Ford, Audi, Honda, Toyota y Mercedes-Benz (Davies, 2003; Kulekci, 2008). Su empleo se debe principalmente a sus excelentes propiedades específicas lo que permite la fabricación de vehículos más ligeros, con menor consumo de combustible y, por ende, con menores emisiones de gases contaminantes (Kulekci, 2008; Polmear, 2005; Schumann, 2005; Stoudt, 2008; Tang et al., 2005; Totten et al., 2004). Por esta razón, se espera que el consumo de dichas aleaciones aumente considerablemente en los próximos años (Aparicio Bádenas et al., 2001; D. Eliezer et al., 1998; Polmear, 2005). Entre las aleaciones de mayor interés se encuentran las aleaciones AZXX que incorporan aluminio como elemento aleante principal. Este aleante permite la producción de un gran número de aleaciones de magnesio-aluminio con una excelente relación resistencia/peso (Aparicio Bádenas et al., 2001; Kulekci, 2008; Polmear, 2005), cuyo uso se encuentra ampliamente extendido en la industria automotriz como, por ejemplo, la aleación AZ31 (Aparicio Bádenas et al., 2001; Kulekci, 2008).

Sin embargo, debido a que el magnesio es un elemento de pequeño tamaño, la solubilidad de muchos de los elementos con los que suele alearse es considerablemente baja, lo que conlleva a la formación de fases secundarias y precipitados metálicos (Aparicio Bádenas et al., 2001; Polmear,

2005). Este hecho representa un problema crítico ya que, debido al bajo potencial estándar de electrodo del magnesio (-2,37V vs SHE) (G. L. Song & Atrens, 1999), estos compuestos se comportan de forma catódica con respecto a la matriz de magnesio, dando origen a microceldas galvánicas que generan una elevada susceptibilidad a la corrosión localizada, fenómeno que rápidamente se extiende por toda la superficie (Dan Eliezer et al., 2003; G. Song & Atrens, 2003; G. L. Song & Atrens, 1999; G. Song, 2005). Dichos problemas de corrosión son agravados por la escasa estabilidad y bajo carácter protector de las capas de hidróxido de magnesio en la mayoría de los ambientes donde estos materiales encuentran aplicación (Makar & Kruger, 1993; Polmear, 2005; G. L. Song & Atrens, 1999). Por todo lo anterior, es pertinente el desarrollo de investigaciones encaminadas a aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, ya que sólo mediante la solución de esta problemática será posible la fabricación de autopartes y estructuras con mayor durabilidad y costo/beneficio.

Con base en las anteriores premisas, la presente investigación doctoral ha planteado el desarrollo de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS dopados con $Ce(NO_3)_3$ como alternativa para mejorar y prolongar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, delimitando dicho estudio sobre la aleación AZ31. Este trabajo resulta pertinente teniendo en cuenta que, hasta la fecha, la mayor parte de investigaciones publicadas sobre recubrimientos híbridos han sido desarrolladas sobre otros sustratos metálicos (Adhami et al., 2015; Estekhraji & Amiri, 2017; Figueira et al., 2015; Kazazi et al., 2018; J.-G. Liu et al., 2014; Melia et al., 2016; Nasr-Esfahani et al., 2014; Pan et al., 2014; Ramya et al., 2017; Peter Rodič et al., 2014; Tiringer et al., 2018; D. Wang & Bierwagen, 2009; Zhou et al., 2015). Se estima que entre 2001 y 2013 sólo el 9% de las investigaciones publicadas con respecto al tema habían sido desarrolladas sobre aleaciones de magnesio (Figueira et al., 2015), panorama que no ha cambiado en los últimos años.

Por otra parte, es frecuente encontrar dentro de las investigaciones reportadas sobre aleaciones de magnesio que éstas han sido desarrolladas sin tener en cuenta las características microestructurales-composicionales del material base a recubrir, así como tampoco la interacción sol-sustrato (Adsul et al., 2017; Galio et al., 2010; Lamaka et al., 2008; López et al., 2010, 2011; Murillo-Gutiérrez, Ansart, Bonino, Kunst, & Malfatti, 2014; Nezamdoust et al., 2018; Peres et al., 2016; H. Wang et al., 2010; Zhong, Li, Hu, Zhang, et al., 2010). Una práctica común en el diseño de recubrimientos sobre estas aleaciones es trabajar bajo condiciones experimentales similares a las empleadas sobre aceros (Chou et al., 2001; Galliano, De Damborenea, Pascual, & Durán, 1998; Vasconcelos, Carvalho, Mantel, & Vasconcelos, 2000; Zhou et al., 2015), aleaciones de aluminio (Pepe et al., 2004; R.V. et al., 2017; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010; Nataly Carolina Rosero-Navarro et al., 2010; K. H. Wu, Chao, Yeh, & Chang, 2007; Zheludkevich et al., 2005), etc., sin considerar sus diferencias microestructurales. Con base en lo anterior, esta investigación doctoral es pionera en el desarrollo de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de magnesio AZ31, estudiando el efecto de las variables de síntesis en las propiedades finales de los recubrimientos y correlacionando los resultados con la interacción fisicoquímica entre los soles y el sustrato metálico durante la etapa de deposición.

Los resultados experimentales de la tesis doctoral permitieron determinar que cuando se recubre un sustrato metálico tan susceptible a la corrosión como la aleación AZ31, es necesario diseñar un proceso de síntesis sol-gel ajustado a la reactividad particular de este sustrato. Con base en ello, fue seleccionado como catalizador del proceso de síntesis sol-gel el ácido acético, que al ser un ácido débil permitió la obtención de soles con valores de pH entre 4 y 5, es decir, con las condiciones adecuadas de acidez para dirigir a la obtención de recubrimientos sol-gel con buenas características morfológicas, pero no lo suficiente como para generar problemas extremadamente

graves de corrosión de la superficie metálica durante la deposición de los soles. En este sentido, se demostró que incluso estos soles con condiciones de acidez moderadas pueden llegar provocar fenómenos corrosión superficial sobre la aleación de magnesio, implicando la formación de productos (hidróxidos y acetatos de magnesio) y evolución de gas hidrógeno que generan tensiones y deterioran las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos. De esta manera, se comprobó que para el sistema sol-gel y la aleación AZ31 estudiados, una concentración de ácido acético del 2,5 y 5,0 % vol. y un tiempo de inmersión del sustrato en el sol de 30 s ("condiciones base de síntesis") permitió la síntesis de soles estables y recubrimientos híbridos sol-gel con interfaces virtualmente libres de hidróxidos y acetatos de magnesio. Sin embargo, esto no significó la ausencia de fenómenos de corrosión sobre la superficie de la aleación durante la deposición de los soles, ya que, aunque no se alcanzó una acusada formación de productos, experimentalmente se siguió evidenciando evolución de gas hidrógeno. Se debe mencionar que la obtención de soles estables es un logro importante, teniendo en cuenta que ésta es una característica obligatoria para escalar la síntesis de los recubrimientos sol-gel a nivel industrial, donde se requerirá obtener la mayor cantidad de recubrimientos con un mismo sol antes de su gelificación.

Otro punto interesante a resaltar de la investigación y de gran aporte al estado del arte, es el estudio detallado de las reacciones de hidrólisis-condensación de los soles con el tiempo de envejecimiento y su repercusión sobre la cinética de gelificación, el pH, la interacción sol-sustrato y las características fisicoquímicas-protectoras de los recubrimientos. En la literatura, es común encontrar que en los trabajos reportados sobre el tema se descarte el estudio de esta variable, eligiendo un tiempo arbitrario para la síntesis de los recubrimientos sin considerar su efecto trascendental sobre la composición del recubrimiento y, por tanto, sobre sus prestaciones (Brusciotti et al., 2013; Córdoba et al., 2016; Galio et al., 2010; L. Guo et al., 2017; Lamaka et al.,

2008; Lamaka, Xue, Meis, Esteves, & Ferreira, 2015; Montemor & Ferreira, 2007b; Peres et al., 2016; H. Wang et al., 2010; Zomorodian et al., 2012). No obstante, los resultados derivados de la investigación demuestran la importancia de seleccionar un tiempo de envejecimiento adecuado, ya que tiempos a tiempos cortos de envejecimiento las reacciones sol-gel no progresan lo suficiente como para producir soles con adecuada mojabilidad sobre el sustrato metálico y tampoco recubrimientos con una estructura de SiO_2 lo suficientemente densa para otorgar carácter protector. Por el contrario, tiempos de envejecimiento muy prolongados generan un significativo avance de las reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a un aumento de la viscosidad, una disminución del pH, una mayor evolución de gas hidrógeno durante el proceso de deposición de los soles y una elevada densificación de la red de SiO_2, todo lo anterior en detrimento de las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos debido a la aparición de problemas de agrietamiento y desprendimiento. En consecuencia, se encontró que es limitado el periodo de tiempo de envejecimiento que dirige a recubrimientos con características finales mejoradas.

Por otra parte, los ensayos de impedancia en medio 0,1M de NaCl revelaron que a tiempos cortos de ensayo los recubrimientos base aumentaron la resistencia a la corrosión de la aleación AZ31. Sin embargo, dicha protección fue limitada en el tiempo, mostrando el mismo comportamiento electroquímico que el material base después de 24 h. Lo anterior, confirmó la necesidad de realizar el dopaje del recubrimiento híbrido sol-gel con un inhibidor capaz de prolongar su resistencia a la corrosión. Para ello se seleccionó el cerio, un elemento ampliamente conocido por su capacidad de suprimir las reacciones catódicas e impedir la formación de microceldas galvánicas (Fedel et al., 2017; Lakshmi et al., 2013; Palanivel et al., 2005; Pepe et al., 2004; N. C. Rosero-Navarro et al., 2009; N.C. Rosero-Navarro et al., 2010). Pese a que el dopaje con cerio de los recubrimientos sol-gel, en forma de $Ce(NO_3)_3$, ha sido ampliamente investigado

en un sinnúmero de sustratos metálicos (Cambon, Ansart, et al., 2012; Druart et al., 2016; Fedel et al., 2017; Hassannejad et al., 2010; Lakshmi et al., 2013; Malfatti et al., 2011; Moutarlier et al., 2008; Paussa et al., 2012; Pepe et al., 2004; R.V. et al., 2017; Nataly Carolina Rosero-Navarro et al., 2010; Santana et al., 2016; Shi, Liu, & Han, 2010; Su et al., 2016; M. Yu et al., 2015; Yue et al., 2007; Zandi Zand, Verbeken, & Adriaens, 2012), las investigaciones sobre el tema llevadas a cabo en aleaciones de magnesio y, en especial, sobre la aleación AZ31 son muy escasas (Adsul et al., 2017; L. Guo et al., 2017; Montemor & Ferreira, 2007b; N.C. Rosero-Navarro et al., 2011; Zhong, Li, Hu, Yang, et al., 2010). Además, no se encuentran reportes de trabajos que hayan profundizado en el efecto del $Ce(NO_3)_3$ en el proceso de síntesis de los soles y las características finales de los recubrimientos, considerando también la interacción sol-sustrato, por lo que la investigación doctoral aporta nuevo conocimiento en este campo.

El estudio del inhibidor permitió comprender su papel dentro del proceso de síntesis sol-gel. En este sentido, la presencia de $Ce(NO_3)_3$ aceleró los procesos de hidrólisis y condensación mediante el desplazamiento de las reacciones de acomplejamiento de los precursores, generando, a su vez, la acidificación de los soles. Esta acidificación se intensificó con el aumento de la concentración de catalizador, lo que representó un retroceso en el control alcanzado sobre los fenómenos de corrosión desencadenados sobre la superficie de la aleación durante la deposición de los soles, ya que nuevamente se produjo una acusada formación de productos de corrosión y evolución de gas hidrógeno en la interfaz recubrimiento-metal, lo que repercutió de forma negativa en las características finales de los recubrimientos híbridos sol-gel. Pese a los anteriores resultados, fue posible bajo la concentración de 2,5% vol. de ácido acético, la proporción molar de 2,5% $Ce(NO_3)_3$ y un tiempo de envejecimiento de 3 días, obtener recubrimientos con mejores características protectoras que las exhibidas por los recubrimientos base.

Comprender el efecto de las variables de síntesis sol-gel y, en especial, la interacción sol-sustrato, permitió realizar cambios en el diseño de los recubrimientos híbridos enfocados a mejorar sus características morfológicas y protectoras. Teniendo en cuenta que dichas características fueron afectadas negativamente por los procesos de corrosión durante la etapa de deposición de los soles, se decidió implementar acciones encaminadas a solventar definitivamente este problema. Para ello, se consideró la síntesis de una película de anclaje que presentara estabilidad en los soles acídicos y, por ende, protegiera al material durante la deposición de los mismos. Por esta razón, se realizó el pretratamiento de la aleación AZ31 con HF previo al proceso de deposición, lo que permitió la obtención de recubrimientos por conversión de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ que no sólo cumplieron con las características antes mencionadas, sino también suministraron los hidróxidos necesarios para la adecuada unión química del recubrimiento sol-gel. Es importante mencionar que el estudio presentado en el Capítulo 6 con respecto al efecto del pretratamiento de la aleación, resulta de gran interés científica teniendo en cuenta que las pocas investigaciones reportadas con respecto a la deposición de recubrimientos sol-gel sobre aleaciones de magnesio pretratadas con HF, no corresponden a sistemas sol-gel base TEOS-GPTMS con y sin cerio (Brusciotti et al., 2013; Lamaka et al., 2015; Nikrooz & Zandrahimi, 2011; N.C. Rosero-Navarro et al., 2011; Zomorodian et al., 2012), y tampoco abordan el estudio con la profundidad suficiente para entender el efecto de las variables de síntesis sol-gel en las características morfológicas y protectoras de los recubrimientos depositados sobre las capas de $Mg(OH)_xF_{2-x}$.

El estudio del pretratamiento de la aleación AZ31con HF confirmó todo lo concluido con respecto a la interacción sol-sustrato, ya que las capas de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ permitieron la obtención de recubrimientos sin problemas de agrietamiento y desprendimiento para todas las condiciones de síntesis sol-gel (incluso las más ácidas, 20,0% vol. de ácido acético), ratificando que los

fenómenos de corrosión sobre la superficie de la aleación durante la etapa de deposición fueron los principales responsables de las deficientes características morfológicas de los recubrimientos. La solución de los problemas asociados a la interacción sol-sustrato mediante la síntesis de la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ conllevó a recubrimientos sol-gel con mejor desempeño frente a la corrosión que los obtenidos hasta el momento. Sin embargo, su resistencia a la corrosión también se vio comprometida a tiempos prolongados de inmersión debido a la presencia de defectos puntuales a través de los cuales el electrolito pudo penetrar y desencadenar el ataque corrosivo del sustrato metálico. Dichos defectos se originaron como consecuencia de las cavidades presentes en la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ debido a la disolución de las inclusiones Al_xMn_y que, posteriormente, la película sol-gel no pudo recubrir completamente. Adicionalmente, se logró determinar que los recubrimientos sin dopaje presentaron un mayor efecto barrera y que los recubrimientos dopados con $Ce(NO_3)_3$ exhibieron efecto de autocurado mediante la deposición de cerio en los sitios activos de corrosión.

Nuevamente, con el propósito de lograr la obtención de recubrimientos con mayor y más prolongada resistencia a la corrosión, se diseñaron diferentes sistemas multicapas para recubrir completamente las cavidades presentes en la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ y, al mismo tiempo, aprovechar al máximo el mayor efecto barrera de los recubrimientos base y el efecto de autocurado de los recubrimientos dopados. En este sentido, los sistemas multicapa exhibieron el mejor comportamiento frente a la corrosión comparado con todos los recubrimientos sintetizados en el transcurso de la investigación, al incrementar el valor de impedancia total del material base hasta en 3 órdenes de magnitud a tiempos cortos de ensayo (1 h). Asimismo, a tiempos más prolongados (24 h) continuaron suministrando protección al exhibir valores de impedancia total hasta de dos órdenes de magnitud mayor. En este sentido, el recubrimiento con mejor desempeño frente a la

corrosión sintetizado en el transcurso de la investigación fue el monocapa dopado-bicapa base, cuyas características morfológicas y protectoras no se vieron significativamente comprometidas después de 24 h de inmersión. Adicionalmente, se confirmó que la presencia de cerio en los recubrimientos multicapa también suministró carácter de protección adicional (efecto de autocurado).

Con respecto al aumento y prolongación de la resistencia a la corrosión suministrado por los recubrimientos multicapa a la aleación AZ31, se debe mencionar que es muy difícil contrastar dichos resultados con los obtenidos en otras investigaciones debido a la escasa bibliografía reportada concerniente a recubrimientos sol-gel aplicados sobre esta aleación de magnesio. Labor que se dificulta aún más debido a que en los trabajos publicados no existe una estandarización de las condiciones del electrolito utilizado para la evaluación electroquímica, por lo que en gran parte de estos se han empleado diferentes medios de ensayo (Brusciotti et al., 2013; El-Hadad et al., 2014; Galio et al., 2010; L. Guo et al., 2017; Lamaka et al., 2008; Montemor & Ferreira, 2007b; H. Wang et al., 2010; Zomorodian et al., 2012). Pese a lo anterior, es posible encontrar en la literatura reportes de recubrimientos híbridos sol-gel depositados sobre la aleación AZ31 con mejor desempeño a la corrosión (Lamaka et al., 2015). Sin embargo, dichos estudios presentan falencias claves desde el punto de vista industrial como la baja estabilidad de los soles, la dificultad de reproducir los resultados, el elevado costo de producción de los recubrimientos derivado del empleo de un gran número de precursores-reactivos en el proceso de síntesis, y la dificultad de implementar la producción de recubrimientos a una escala mayor a la de laboratorio. Considerando que la presente investigación doctoral se ha desarrollado desde su inicio con un enfoque ingenieril (contemplando aspectos claves de producción industrial) y, además, que los resultados alcanzados en cuanto a resistencia a la corrosión son comparables, o incluso mejores, a los obtenidos en

algunas de las escasas investigaciones donde la evaluación electroquímica se ha realizado bajo las mismas condiciones (Peres et al., 2016), se puede concluir los recubrimientos sintetizados están a la vanguardia del estado del arte y cuentan con muy buena proyección a futuro.

Los resultados anteriormente expuestos permitieron finalmente alcanzar el objetivo general de la investigación, a saber, diseñar recubrimientos híbridos sol-gel dopados con un inhibidor de corrosión que aumentaran y prolongaran la resistencia a la corrosión de la aleación AZ31. Sin embargo, uno de los mayores impactos logrados con el desarrollo del presente trabajo y que queda como legado para futuros proyectos de investigación es el profundo entendimiento que se alcanzó sobre el proceso sol-gel relacionado con el diseño de recubrimientos protectores, no sólo para las aleaciones de magnesio, sino también para otro tipo de sustratos metálicos. En este sentido, y como se demuestra a lo largo de la tesis doctoral presentada, todas las decisiones tomadas en cada capítulo con relación a cambios de variables de proceso condujeron a mejoras progresivas de las prestaciones del recubrimiento obtenido. Este hecho se logró a través de la comprensión global del fenómeno implicado en cada una de las etapas, como fundamento para la toma de una decisión posterior.

Particularmente, la comprensión profunda del efecto de la concentración de catalizador, el tiempo de envejecimiento y el tiempo de inmersión en la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de magnesio AZ31, involucrando la interacción sol-sustrato, y que fue resumido en el mecanismo de corrosión presentado en las Figuras 24-26, aporta un conocimiento completamente original y sin precedente al tema de investigación. Lo anterior, ha permitido la publicación internacional de dichos resultados en la revista Surface and Coating Technology (Hernández-Barrios et al., 2017), ampliamente reconocida en el campo de los materiales, recubrimientos y corrosión. Asimismo, es importante resaltar que, debido a su originalidad y

aporte científico, este artículo, que cuenta con poco tiempo de publicación (septiembre de 2017), ya está empezando a ser citado y reconocido internacionalmente como un artículo clave en la investigación sol-gel.

Por otra parte, se debe aclarar que como consecuencia del gran número de variables de síntesis y la versatilidad en la aplicación de este tipo de recubrimientos, son muchos los aspectos que todavía quedan por considerar principalmente para que se pueda alcanzar la viabilidad industrial, por lo que no es posible afirmar que el tema de investigación está completamente cerrado. Por el contrario, es necesario explorar nuevas líneas de trabajo que, conducidas de forma apropiada, permitan incrementar aún más las prestaciones de estos recubrimientos. Sin embargo, el trabajo mostrado en la tesis doctoral evidencia el gran potencial de este tipo de recubrimientos y aporta nuevos conocimientos fundamentales que servirán de base y hoja de ruta para futuras investigaciones.

Capítulo 10: Conclusiones Generales y Recomendaciones

10.1 Conclusiones generales

- Para lograr el diseño de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con $Ce(NO_3)_3$ con adecuadas características morfológicas y protectoras sobre la aleación de magnesio AZ31, es primordial el control de la concentración de catalizador, el tiempo de envejecimiento, la concentración de $Ce(NO_3)_3$ y el tiempo de inmersión del sustrato en el sol. Dichas variables de síntesis determinan, por un lado, el nivel de interacción química entre el sol ácido y la superficie metálica y, por el otro, las características fisicoquímicas de la red de SiO_2, razón por la que sin un control adecuado se generan fenómenos de corrosión durante la etapa de deposición de los recubrimientos y problemas severos de agrietamiento y desprendimiento.

- El pretratamiento de la aleación AZ31 con ácido fluorhídrico permitió la obtención de una película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ estable a los valores de pH que exhibieron los soles, solventando de forma definitiva los problemas de corrosión evidenciados sobre la superficie metálica durante la deposición de los soles. Hecho que dirigió, para todas las condiciones de síntesis estudiadas, a la obtención de recubrimientos homogéneos, continuos, sin evidencia de agrietamiento y con mejorado desempeño frente a la corrosión en comparación son los recubrimientos depositados sobre la aleación sin pretratamiento con HF.

- Los recubrimientos sol-gel multicapa son una alternativa viable para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación AZ31 a tiempos cortos y prolongados de inmersión en medio 0,1M de NaCl. La deposición de múltiples capas permitió el cubrimiento parcial de las cavidades presentes en la capa de $Mg(OH)_xF_{2-x}$, la cuales se originaron como consecuencia

de la disolución de las inclusiones Al_xMn_y. El recubrimiento con mejor desempeño frente a la corrosión a lo largo de toda la investigación fue el sistema monocapa dopado-bicapa base debido a la adecuada combinación entre el efecto de autocurado suministrado por el recubrimiento dopado y el efecto barrera de los recubrimientos base.

- Durante el ataque corrosivo de los recubrimientos sol-gel base TEOS-GPTMS dopados con $Ce(NO_3)_3$, el cerio exhibe la capacidad de depositarse sobre las zonas de ataque, posiblemente en forma de óxidos e hidróxidos insolubles. Fenómeno que ralentiza el proceso de corrosión y permite que después de 24 h de inmersión en medio 0,1M de NaCl, los recubrimientos sol-gel continúen suministrando protección al material base.

10.2 Recomendaciones

- La síntesis por conversión de la película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ sobre la aleación AZ31, previo al proceso de deposición (dip-coating), permite evitar las implicaciones de emplear soles ácidos para la obtención de recubrimientos sol-gel. Por consiguiente, se recomienda estudiar el efecto de otros ácidos con pK_a menor en el proceso de síntesis sol-gel, entre ellos el ácido nítrico que también es ampliamente utilizado como catalizador en procesos sol-gel.

- El pretratamiento con HF de la aleación AZ31 también permite aumentar el tiempo de inmersión empleado en la técnica dip-coating. Por lo tanto, se recomienda estudiar el efecto de tiempos de inmersión mayores a los 30 s, con el fin de permitir una mejor interacción entre el sol y la película de $Mg(OH)_xF_{2-x}$ en busca de recubrimientos con mayor espesor y capacidad de cubrir las cavidades producto de la disolución de las inclusiones Al_xMn_y.

- Se recomienda evaluar un pretratamiento por conversión diferente, empleando un ácido menos agresivo que limite el ataque selectivo de las inclusiones Al_xMn_y presentes en la aleación AZ31. Lo anterior, con el fin de evitar la formación de las cavidades y defectos que comprometen las características protectoras de los recubrimientos sol-gel.

- Finalmente, con respecto a los recubrimientos multicapa, se recomienda estudiar y optimizar el tratamiento térmico de secado entre capas con el propósito de lograr la deposición de un mayor número de capas y, por ende, obtener sistemas con mayor espesor.

Capítulo 11: Productividad Científica

11.1 Distinciones

1. **Beca/apoyo de sostenimiento para estudios de posgrado, Universidad Industrial de Santander.** Inicio: septiembre 2012, Fin: agosto 2016, Duración: 8 semestres.
2. **Beca/ayuda de la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científica CSIC (España),** para la realización de estancia formativa y de investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio (Madrid, España), en el marco del proyecto Cooperación Científica para el Desarrollo "I-COOP +" 2014. Tiempo de estancia: 11 meses. Inicio: 2015, Fin: 2016.

11.2 Trabajos de pregrado dirigidos

1. F. Viejo, **C.A. Hernández-Barrios**, 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. Universidad Industrial de Santander – UIS. Estado: Tesis concluida. Ingeniería Química, 2012. Persona orientada: Fabio Leonardo Alférez Vega, Dirigió como: Cotutor/asesor.
2. A.E. Coy, F. Viejo, M. Aparicio, **C.A. Hernández-Barrios**, Evaluación de recubrimientos sol-gel dopados con sales de calcio para la mejora de la bioactividad de aleaciones de magnesio. Universidad Industrial de Santander – UIS. Estado: Tesis concluida. Ingeniería Química, 2013. Persona orientada: Laura Marcela Rueda Reyes, Dirigió como: Cotutor/asesor.
3. A.E. Coy, **C.A. Hernández-Barrios**, Efecto de la concentración de catalizador y de los tiempos de inmersión y envejecimiento en la calidad de los recubrimientos híbridos sol-gel sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31. Universidad Industrial de Santander – UIS.

Estado: Tesis concluida. Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2014. Persona orientada: Miguel Ángel Jaimes Pinto y Carlos Andrés Cuao Moreu, Dirigió como: Cotutor/asesor.

4. F. Viejo, A.E. Coy, **C.A. Hernández-Barrios**, Efecto de la adición de nitrato de cerio en las propiedades fisicoquímicas y anticorrosivas de recubrimientos híbridos sol-gel base sílice desarrollados sobre la aleación de magnesio AZ31. Universidad Industrial de Santander – UIS. Estado: Tesis concluida. Ingeniería Química, 2015. Persona orientada: Sandra Liliana Higuera Nítola y Jaime Andrés Saavedra Blanco, Dirigió como: Cotutor/asesor.

5. A.E. Coy, F. Viejo, M. Aparicio, **C.A. Hernández-Barrios**, Efecto de la concentración de catalizador y el pretratamiento sobre las características fisicoquímicas y protectoras de los recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS dopados con nitrato de cerio sobre la aleación de magnesio AZ31. Universidad Industrial de Santander – UIS. Estado: Tesis concluida. Ingeniería Química, 2016. Persona orientada: Daniel Andrés Chaparro Restrepo, Dirigió como: Cotutor/asesor.

11.3 Congresos

1. **Autores:** F.L. Alférez Vega, **C. A. Hernández**, D. Y. Peña Ballesteros, A.E. Coy, F. Viejo

   Título: 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.

   Congreso: XII Congreso Nacional de corrosión y III internacional de Integridad.

   Lugar de celebración: Pereira (Colombia).

   Año: 2013

2. **Autores: C.A. Hernández-Barrios**, C. Nieves-Barrera, E.N. Remolina, D.Y. Peña, F. Viejo, A.E. Coy.

Título: Diseño de recubrimientos híbridos sol-gel para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio AZXX.

Congreso: IX Congreso Latinoamericano de Corrosión - LATINCORR 2014.

Lugar de celebración: Medellín (Colombia).

Año: 2014

3. **Autores:** L.M. Rueda, **C.A. Hernández-Barrios**, F. Viejo, A.E. Coy.

   Título: Tendencias en la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio.

   Congreso: X Congreso Latinoamericano de Corrosión - LATINCORR 2016.

   Lugar de celebración: Ciudad de México (México).

   Año: 2016

4. **Autores: C.A. Hernández-Barrios**, F. Viejo, A.E. Coy, J. Mosa, M. Aparicio.

   Título: Desarrollo de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con nitrato de cerio para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31.

   Congreso: V Jornada Jóvenes Investigadores.

   Lugar de celebración: Madrid (España).

   Año: 2016

11.4 Publicaciones

1. **Autores: C.A. Hernández-Barrios**, E.N. Remolina, G.A. Contreras, N.J. Parada, A.E. Coy, F. Viejo.

   Título: Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras.

   Revista: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2014; 34 (2): 251-261.

   DOI: NA

Categoría Colciencias: A1

2. **Autores: C.A. Hernández-Barrios**, C.A. Cuao, M.A. Jaimes, A.E. Coy, F. Viejo.

   Título: Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy.

   Revista: Surface and Coatings Technology. 2017; 325: 257-269.

   DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.047

   Categoría Colciencias: A1

Bibliografía

Adhami, S., Atapour, M., & Allafchian, A. R. (2015). Corrosion protection of copper by silane sol–gel coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *74*(3), 800-809. http://doi.org/10.1007/s10971-015-3665-9

Adsul, S. H., Siva, T., Sathiyanarayanan, S., Sonawane, S. H., & Subasri, R. (2017). Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D. *Surface and Coatings Technology*, *309*, 609-620. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.12.018

Ahmed, F. M., & Edelmann, F. T. (2013). Tetravalent Chemistry: Inorganic. En D. A. Atwood (Ed.), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. Wiley.

Alferez, F. B. (2012). *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. Tesis de grado*. Universidad Industrial de Santander.

Alinejad, S., Naderi, R., & Mahdavian, M. (2016). The effect of zinc cation on the anticorrosion behavior of an eco-friendly silane sol–gel coating applied on mild steel. *Progress in Organic Coatings*, *101*, 142-148. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.08.005

Anyanwu, I. A., Gokan, Y., Nozawa, S., Suzuki, A., Kamado, S., Kojima, Y., … Ishida, T. (2003). Development of new die-castable Mg-Zn-Al-Ca-RE alloys for high temperature applications. *MATERIALS TRANSACTIONS*, *44*(4), 562-570. http://doi.org/10.2320/matertrans.44.562

Aparicio Bádenas, C. J., Manero Planella, J. M., Rodríguez Rius, D., Andres Doménech, A.,

Arandés, P. M., & Planell Estany, J. A. (2001). Aleaciones ligeras.

Aparicio, M., Jitianu, A., Rodriguez, G., Degnah, A., Al-Marzoki, K., Mosa, J., & Klein, L. C. (2016). Corrosion protection of AISI 304 stainless steel with melting gel coatings. *Electrochimica Acta*, *202*, 325-332. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.12.142

Ardelean, H., Frateur, I., Zanna, S., Atrens, A., & Marcus, P. (2009). Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes. *Corrosion Science, 51*(12), 3030-3038. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.08.030

Ascencio, M., Pekguleryuz, M., & Omanovic, S. (2014). An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. *Corrosion Science, 87*, 489-503. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2014.07.015

Ascencio, M., Pekguleryuz, M., & Omanovic, S. (2015). An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal. *Corrosion Science*, *91*, 297-310. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2014.11.034

Bahrami, M., Borhani, G. H., Bakhshi, S. R., & Ghasemi, A. (2015). Preparation and evaluation of corrosion behavior of GPTMS–TEOS hybrid coatings containing Zr and Ce on aluminum alloy 6061-T6. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *76*(3), 552-561. http://doi.org/10.1007/s10971-015-3805-2

Barajas, J. D., & Joya, J. C. (2014). *Evaluación de recubrimientos de MgF2 sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables.*

Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.

Barglik-Chory, C., & Schubert, U. (1995). Organically substituted titanium alkoxides with unsaturated organic groups. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, *5*(2), 135-142. http://doi.org/10.1007/BF00487729

Barranco, V., Carmona, N., Galván, J. C., Grobelny, M., Kwiatkowski, L., & Villegas, M. A. (2010). Electrochemical study of tailored sol–gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, *68*(4), 347-355. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2010.02.009

Bellamy, L. J. (1980). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Dordrecht: Springer Netherlands. http://doi.org/10.1007/978-94-011-6520-4

Blawert, C., Hort, N. and Kainer, K. U. (2004). Automotive applications of magnesium and its alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *57*(4), 397-408.

Bouchaud, B., Balmain, J., Bonnet, G., & Pedraza, F. (2012). pH-distribution of cerium species in aqueous systems. *Journal of Rare Earths*, *30*(6), 559-562. http://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60091-X

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.

Brusciotti, F., Snihirova, D. V., Xue, H., Montemor, M. F., Lamaka, S. V., & Ferreira, M. G. S. (2013). Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*, *67*, 82-90. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2012.10.013

Buchheit, R. G., Guan, H., Mahajanam, S., & Wong, F. (2003). Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, *47*(3-4), 174-182. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2003.08.003

Burakowski, T., & Wierzchoń, T. (1999). *Surface engineering of metals : principles, equipment, technologies*. Florida, USA: CRC Press.

Busk, R. S. (1987). *Magnesium products design*. New York: Marcel Dekker.

Cambon, J.-B., Ansart, F., Bonino, J.-P., & Turq, V. (2012). Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol–gel coating on martensitic stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, *75*(4), 486-493. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2012.06.005

Cambon, J.-B., Esteban, J., Ansart, F., Bonino, J.-P., Turq, V., Santagneli, S. H., … Pulcinelli, S. H. (2012). Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. *Materials Research Bulletin*, *47*(11), 3170-3176. http://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2012.08.034

Carbonell, D. J., García-Casas, A., Izquierdo, J., Souto, R. M., Galván, J. C., & Jiménez-Morales, A. (2016). Scanning electrochemical microscopy characterization of sol-gel coatings applied on AA2024-T3 substrate for corrosion protection. *Corrosion Science*, *111*, 625-636. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2016.06.002

Carter, C. B., & Norton, M. G. (2013). Sols, Gels, and Organic Chemistry. En *Ceramic Materials* (pp. 411-422). New York, NY: Springer New York. http://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_22

Casajús Grassi, P. (2010). *Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyeccción térmica y láser. Tesis Doctoral.* Universidad Complutense de Madrid.

Chaparro, D. A. (2016). *Efecto de la concentración de catalizador y el pretratamiento sobre las características fisicoquímicas y protectoras de los recubrimientos híbridos TEOS-GPTMS dopados con nitrato de cerio sobre la aleación de magnesio AZ31. Tesis de grado*. Universidad Industrial de Santander.

Chattopadhyay, D. K., Zakula, A. D., & Webster, D. C. (2009). Organic–inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate. *Progress in Organic Coatings, 64*(2-3), 128-137. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.09.008

Chen, Y., Jin, L., & Xie, Y. (1998). Sol-gel processing of organic-inorganic nanocomposite protective coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13*(1/3), 735-738. http://doi.org/10.1023/A:1008657408992

Chou, T. P., Chandrasekaran, C., Limmer, S. J., Seraji, S., Wu, Y., Forbess, M. J., … Cao, G. Z. (2001). Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Non-Crystalline Solids, 290*(2-3), 153-162. http://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00818-3

Córdoba, L. C., Montemor, M. F., & Coradin, T. (2016). Silane/TiO2 coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid. *Corrosion Science, 104*, 152-161. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.12.006

Coy, A. E., Viejo, F., Garcia-Garcia, F. J., Liu, Z., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010).

Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, *52*(2), 387-397. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.09.025

Coy, A. E., Viejo, F., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010). Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*, *52*(12), 3896-3906. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.08.006

da Conceição, T. F., & Scharnagl, N. (2015). Fluoride conversion coatings for magnesium and its alloys for the biological environment. En *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications* (pp. 3-21). Elsevier. http://doi.org/10.1016/B978-1-78242-078-1.00001-3

da Conceicao, T. F., Scharnagl, N., Blawert, C., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2010). Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. *Thin Solid Films*, *518*(18), 5209-5218. http://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.04.114

Davies, G. (2003). *Materials for automobile bodies*. Elsevier, Butterworth Heinemann.

Davis, S. R., Brough, A. R., & Atkinson, A. (2003). Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *315*(1-2), 197-205. http://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01431-X

De Nicolò, A., Paussa, L., Gobessi, A., Lanzutti, A., Cepek, C., Andreatta, F., & Fedrizzi, L. (2016). Cerium conversion coating and sol–gel multilayer system for corrosion protection of AA6060. *Surface and Coatings Technology*, *287*, 33-43.

http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.12.059

Druart, M.-E., Recloux, I., Thai, T. T., Ershov, S., Snyders, R., & Olivier, M.-G. (2016). Impact of the addition of cerium salts (Ce(III) and Ce(IV)) on formation and ageing of a silica sol-gel layer. *Surface and Coatings Technology*, *304*, 40-50. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.07.006

El-Hadad, A. A., Barranco, V., Samaniego, A., Llorente, I., García-Galván, F. R., Jiménez-Morales, A., … Feliu, S. (2014). Influence of substrate composition on corrosion protection of sol–gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution. *Progress in Organic Coatings*, *77*(11), 1642-1652. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.05.026

Eliezer, D., Aghion, E., & Froes, F. H. (Sam). (1998). Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*, *5*(3), 201-212. http://doi.org/10.1023/A:1008682415141

Eliezer, D., Uzan, P., & Aghion, E. (2003). Effect of Second Phases on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloys. *Materials Science Forum*, *419-422*, 857-866. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.857

El-Taib Heakal, F., Fekry, A. M., & Abd El-Barr Jibril, M. (2011). Electrochemical behaviour of the Mg alloy AZ91D in borate solutions. *Corrosion Science*, *53*(4), 1174-1185. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.11.040

Emley, E. (1966). *Principles of magnesium technology*, ([1st ed.].). Oxford ;New York: Pergamon Press.

Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., … Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, *89*, 92-193. http://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.04.011

Estekhraji, S. A. Z., & Amiri, S. (2017). Synthesis and Characterization of Anti-fungus, Anti-corrosion and Self-cleaning Hybrid Nanocomposite Coatings Based on Sol–Gel Process. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *27*(4), 883-891. http://doi.org/10.1007/s10904-017-0532-x

Fedel, M., Callone, E., Fabbian, M., Deflorian, F., & Dirè, S. (2017). Influence of Ce3+ doping on molecular organization of Si-based organic/inorganic sol-gel layers for corrosion protection. *Applied Surface Science*, *414*, 82-91. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.04.071

Feil, F., Fürbeth, W., & Schütze, M. (2009). Purely inorganic coatings based on nanoparticles for magnesium alloys. *Electrochimica Acta*, *54*(9), 2478-2486. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.07.050

Figueira, R. B., Silva, C. J. R., & Pereira, E. V. (2015). Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, *12*(1), 1-35. http://doi.org/10.1007/s11998-014-9595-6

Friedrich, H. E., & Mordike, B. L. (2006). *Magnesium technology : metallurgy, design data, applications*. Springer.

Friedrich, H., & Schumann, S. (2001). Research for a «new age of magnesium» in the automotive industry. *Journal of Materials Processing Technology*, *117*(3), 276-281.

http://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00780-4

Galio, A. F., Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Dick, L. F. P., Müller, I. L., & Ferreira, M. G. S. (2010). Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface and Coatings Technology*, *204*(9-10), 1479-1486. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2009.09.067

Galliano, P., De Damborenea, J. J., Pascual, M. J., & Durán, A. (1998). Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *13*(1/3), 723-727. http://doi.org/10.1023/A:1008653208083

Golden, T. D., & Wang, A. Q. (2003). Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, *150*(9), C621. http://doi.org/10.1149/1.1596165

Gray, J. E., & Luan, B. (2002). Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, *336*(1-2), 88-113. http://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01899-0

Guglielmi, M. (1997). Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *8*(1-3), 443-449. http://doi.org/10.1007/BF02436880

Guido, E., Colleoni, C., De Clerck, K., Plutino, M. R., & Rosace, G. (2014). Influence of catalyst in the synthesis of a cellulose-based sensor: Kinetic study of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane epoxy ring opening by Lewis acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *203*, 213-222. http://doi.org/10.1016/J.SNB.2014.06.126

Guo, L. F., Yue, T. M., & Man, H. C. (2005). Excimer laser surface treatment of magnesium

alloy WE43 for corrosion resistance improvement. *Journal of Materials Science*, *40*(13), 3531-3533. http://doi.org/10.1007/s10853-005-2888-5

Guo, L., Zhang, F., Song, L., Zeng, R.-C., Li, S.-Q., & Han, E.-H. (2017). Corrosion resistance of ceria/polymethyltrimethoxysilane modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, *328*, 121-133. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.08.039

Haferkamp, H., Niemeyer, M., Boehm, R., Holzkamp, U., Jaschik, C., & Kaese, V. (2000). Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys. *Materials Science Forum*, *350-351*, 31-42. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.31

Han, Y.-H., Taylor, A., & Knowles, K. M. (2008). Characterisation of organic–inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates. *Surface and Coatings Technology*, *202*(9), 1859-1868. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.08.006

Han, Y.-H., Taylor, A., Mantle, M. D., & Knowles, K. M. (2007). Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *353*(3), 313-320. http://doi.org/10.1016/J.JNONCRYSOL.2006.05.042

Hassannejad, H., Shahrabi, T., Malekmohammadi, F., Shanaghi, A., Aliofkhazraei, M., & Oskuie, A. (2010). Effect of cerium doping on corrosion resistance of amorphous silica–titanium sol–gel coating. *Current Applied Physics*, *10*(4), 1022-1028. http://doi.org/10.1016/J.CAP.2009.12.033

Hayes, S. A., Yu, P., O'Keefe, T. J., O'Keefe, M. J., & Stoffer, J. O. (2002). The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, *149*(12),

C623. http://doi.org/10.1149/1.1516775

Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, *90*(1), 33-72. http://doi.org/10.1021/cr00099a003

Hernández Barrios, C. A., Remolina Galvis, É. N., Contreras Gonzalez, G. A., Parada Gamboa, N. J., Echeverria Coy, A. E., & Viejo Abrante, F. (2014). Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, *34*(2), 251-261.

Hernández-Barrios, C. A., Cuao, C. A., Jaimes, M. A., Coy, A. E., & Viejo, F. (2017). Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, *325*, 257-269. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.06.047

Hoebbel, D., Nacken, M., & Schmidt, H. (2001). On the influence of metal alkoxides on the epoxide ring-opening and condensation reactions of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *21*(3), 177-187. http://doi.org/10.1023/A:1011274301896

Hongxi, L., Qian, X., Damin, X., Bo, L., & Chunlei, M. (2013). Microstructure and corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy treated by hybrid ion implantation and heat treatment. *Vacuum*, *89*, 233-237. http://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2012.05.022

Hu, J., Li, Q., Zhong, X., & Kang, W. (2008). Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol–gel method for AZ91D magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*,

63(1), 13-17. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.03.003

Hu, J., Li, Q., Zhong, X., Li, L., & Zhang, L. (2010). Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy. *Thin Solid Films*, *519*(4), 1361-1366. http://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.09.014

Hu, J., Li, Q., Zhong, X., Zhang, L., & Chen, B. (2009). Composite anticorrosion coatings for AZ91D magnesium alloy with molybdate conversion coating and silicon sol–gel coatings. *Progress in Organic Coatings*, *66*(3), 199-205. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2009.07.003

J., B., & M.G., S. (2017). Chitosan-doped-hybrid/TiO2 nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, *104*, 1730-1739. http://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.03.115

Jones, R. H. (2001). *Environmental effects on engineered materials*. Marcel Dekker.

Joshua Du, Y., Damron, M., Tang, G., Zheng, H., Chu, C.-J., & Osborne, J. H. (2001). Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings*, *41*(4), 226-232. http://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00133-3

Juan-Díaz, M. J., Martínez-Ibáñez, M., Hernández-Escolano, M., Cabedo, L., Izquierdo, R., Suay, J., … Goñi, I. (2014). Study of the degradation of hybrid sol–gel coatings in aqueous medium. *Progress in Organic Coatings*, *77*(11), 1799-1806. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.06.004

Kasten, L. S., Grant, J. T., Grebasch, N., Voevodin, N., Arnold, F. E., & Donley, M. S. (2001). An XPS study of cerium dopants in sol–gel coatings for aluminum 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, *140*(1), 11-15. http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01004-0

Kazazi, M., Haghighi, M., Yarali, D., & Zaynolabedini, M. H. (2018). Improving Corrosion Resistance of 316L Austenitic Stainless Steel Using ZrO2 Sol-Gel Coating in Nitric Acid Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *27*(3), 1093-1102. http://doi.org/10.1007/s11665-018-3202-4

Khalfaoui, W., Valerio, E., Masse, J. E., & Autric, M. (2010). Excimer laser treatment of ZE41 magnesium alloy for corrosion resistance and microhardness improvement. *Optics and Lasers in Engineering*, *48*(9), 926-931. http://doi.org/10.1016/J.OPTLASENG.2010.03.009

Kim, J. J., & Han, D. S. (2008). Recent development and applications of magnesium alloys in the Hyundai and Kia Motors Corporation. *MATERIALS TRANSACTIONS*, *49*(5), 894-897. http://doi.org/10.2320/matertrans.MC200731

Kirtay, S. (2014). Preparation of hybrid silica sol–gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, *77*(11), 1861-1866. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.06.016

Korb, L. J., & ASM International. Handbook Committee. (1987). *Corrosion*. ASM International.

Kubisa, P., & Penczek, S. (1999). Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, *24*(10), 1409-1437. http://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00028-3

Kulekci, M. K. (2008). Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *39*(9-10), 851-865. http://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2

Kulp, E. A., Limmer, S. J., Bohannan, E. W., & Switzer, J. A. (2007). Electrodeposition of nanometer-thick ceria films by oxidation of cerium(III)–acetate. *Solid State Ionics*, *178*(11-12), 749-757. http://doi.org/10.1016/J.SSI.2007.03.012

Lakshmi, R. V., Yoganandan, G., Kavya, K. T., & Basu, B. J. (2013). Effective corrosion inhibition performance of Ce3+ doped sol–gel nanocomposite coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*, *76*(2-3), 367-374. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2012.10.004

Lamaka, S. V., Montemor, M. F., Galio, A. F., Zheludkevich, M. L., Trindade, C., Dick, L. F., & Ferreira, M. G. S. (2008). Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, *53*(14), 4773-4783. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.02.015

Lamaka, S. V., Xue, H. B., Meis, N. N. A. H., Esteves, A. C. C., & Ferreira, M. G. S. (2015). Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Progress in Organic Coatings*, *80*, 98-105. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.11.024

Lee, B. I., & Pope, E. J. A. (1994). *Chemical processing of ceramics*. M. Dekker.

Li, L., Pi, P., Wen, X., Cheng, J., & Yang, Z. (2008). Optimization of sol–gel coatings on the surface of aluminum pigments for corrosion protection. *Corrosion Science*, *50*(3), 795-803.

http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2007.11.002

Limpo, J., Rubio, J., Oteo Mazo, J. L. (1993). Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, 31-35.

Liu, F., Shan, D., Han, E., & Liu, C. (2008). Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *18*, s344-s348. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60229-4

Liu, H., Xu, Q., Jiang, Y., Wang, C., & Zhang, X. (2013). Corrosion resistance and mechanical property of AZ31 magnesium alloy by N/Ti duplex ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, *228*, S538-S543. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.038

Liu, J.-G., Xu, L., & Fang, Y.-Q. (2014). Hybrid organic–inorganic sol–gel coatings with interpenetrating network for corrosion protection of tinplate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *71*(2), 246-253. http://doi.org/10.1007/s10971-014-3361-1

Liu, Y., Yang, F., Wei, Z., & Zhang, Z. (2012). Anodizing of AZ91D magnesium alloy using environmental friendly alkaline borate-biphthalate electrolyte. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *22*(7), 1778-1785. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61387-3

López, A. J., Otero, E., & Rams, J. (2010). Sol–gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, *205*(7), 2375-2385. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.027

López, A. J., Rams, J., & Ureña, A. (2011). Sol–gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, *205*(17-

18), 4183-4191. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.03.011

Luo, F., Li, Q., Zhong, X. K., Gao, H., Dai, Y., & Chen, F. N. (2012). Corrosion electrochemical behaviors of silane coating coated magnesium alloy in NaCl solution containing cerium nitrate. *Materials and Corrosion*, *63*(2), 148-154. http://doi.org/10.1002/maco.201005706

Maia, F., Yasakau, K. A., Carneiro, J., Kallip, S., Tedim, J., Henriques, T., … Ferreira, M. G. S. (2016). Corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. *Chemical Engineering Journal*, *283*, 1108-1117. http://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.07.087

Makar, G. L., & Kruger, J. (1990). Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, *137*(2), 414-421. http://doi.org/10.1149/1.2086455

Makar, G. L., & Kruger, J. (1993). Corrosion of magnesium. *International Materials Reviews*, *38*(3), 138-153. http://doi.org/10.1179/imr.1993.38.3.138

Malfatti, C. F., Menezes, T. L., Radtke, C., Esteban, J., Ansart, F., & Bonino, J. P. (2011). The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. *Materials and Corrosion*, *63*(9), 1-9. http://doi.org/10.1002/maco.201106070

Matos, M. C., Ilharco, L. M., & Almeida, R. M. (1992). The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *147-148*, 232-237. http://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80622-2

McPherson, P. A. C. (s. f.). *Practical volumetric analysis*.

Medraj, M. and Parvez, A. (2007). Analyse the importance of magnesium-aluminium-strontium alloys for more fuel-efficient automobiles. *Automotive*, 45-47.

Melia, G., Moghal, J., Hicks, C., Oubaha, M., McCormack, D., & Duffy, B. (2016). Investigation of the mechanical and thermal fatigue properties of hybrid sol–gel coatings applied to AA2024 substrates. *Journal of Coatings Technology and Research, 13*(6), 1083-1094. http://doi.org/10.1007/s11998-016-9821-5

Milošev, I., Kapun, B., Rodič, P., & Iskra, J. (2015). Hybrid sol–gel coating agents based on zirconium(IV) propoxide and epoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74*(2), 447-459. http://doi.org/10.1007/s10971-015-3620-9

Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. S. (2007a). Analytical and microscopic characterisation of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide silane films on magnesium AZ31 substrates. *Progress in Organic Coatings, 60*(3), 228-237. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2007.07.019

Montemor, M. F., & Ferreira, M. G. S. (2007b). Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. *Electrochimica Acta, 52*(27), 7486-7495. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2006.12.086

Morris, V., Fleming, P. G., Holmes, J. D., & Morris, M. A. (2013). Comparison of the preparation of cerium oxide nanocrystallites by forward (base to acid) and reverse (acid to base) precipitation. *Chemical Engineering Science, 91*, 102-110. http://doi.org/10.1016/J.CES.2013.01.016

Moutarlier, V., Neveu, B., & Gigandet, M. P. (2008). Evolution of corrosion protection for sol–gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Surface and Coatings Technology*, *202*(10), 2052-2058. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.08.040

Murillo-Gutiérrez, N. V., Ansart, F., Bonino, J.-P., Kunst, S. R., & Malfatti, C. F. (2014). Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol–gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron21 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, *309*, 62-73. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.04.169

Murillo-Gutiérrez, N. V., Ansart, F., Bonino, J.-P., Menu, M.-J., & Gressier, M. (2013). Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol–gel coating. *Surface and Coatings Technology*, *232*, 606-615. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.06.036

Nasr-Esfahani, M., Pourriahi, M., Ashrafi, A., & Motalebi, A. (2014). Corrosion performance of rosemary-extract-doped TEOS:TMSM sol-gel coatings on 304L stainless steel. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, *50*(4), 337-345. http://doi.org/10.3103/S1068375514040097

Nezamdoust, S., & Seifzadeh, D. (2017). Application of CeH–V/ sol–gel composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, *27*, 352-362. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60039-6

Nezamdoust, S., Seifzadeh, D., & Rajabalizadeh, Z. (2018). PTMS/OH-MWCNT sol-gel nanocomposite for corrosion protection of magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, *335*, 228-240. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.044

Nguyen, V. P., Manoj, G., & Moon, S. (2017). Enhanced corrosion performance of magnesium phosphate conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *27*(5), 1087-1095. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60127-4

Nikrooz, B., & Zandrahimi, M. (2011). Optimization of process variables and corrosion properties of a multi layer silica sol gel coating on AZ91D using the Box–Behnken design. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *59*(3), 640-649. http://doi.org/10.1007/s10971-011-2539-z

Norma ASTM D7334-08, standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement: active standard. (2013). *American Society for Testing and Materials*, *05.06*.

Nwaogu, U. C., Blawert, C., Scharnagl, N., Dietzel, W., & Kainer, K. U. (2010). Effects of organic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet. *Corrosion Science*, *52*(6), 2143-2154. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.03.002

Nyquist, R. A. (2001). *Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra*. Academic Press.

Palanivel, V., Huang, Y., & van Ooij, W. J. (2005). Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, *53*(2), 153-168. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2003.07.008

Pan, X., Wu, J., Ge, Y., Xiao, K., Luo, H., Gao, S., & Li, X. (2014). Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol–gel coatings for aluminum alloy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *72*(1), 8-20. http://doi.org/10.1007/s10971-014-3414-5

Pappenhagens, J. M. (1962). A basic course in the theory and practice of quantitative chemical analysis (Fischer, Robert B.). *Journal of Chemical Education*, *39*(2), 108. http://doi.org/10.1021/ed039p108.2

Pardo, A., Casajús, P., Mohedano, M., Coy, A. E., Viejo, F., Torres, B., & Matykina, E. (2009). Corrosion protection of Mg/Al alloys by thermal sprayed aluminium coatings. *Applied Surface Science*, *255*(15), 6968-6977. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.03.022

Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Arrabal, R., Viejo, F., & Matykina, E. (2008). Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*, *50*(3), 823-834. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2007.11.005

Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Arrabal, R., & Feliú, S. (2008). Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta*, *53*(27), 7890-7902. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.06.001

Paussa, L., Rosero Navarro, N. C., Bravin, D., Andreatta, F., Lanzutti, A., Aparicio, M., … Fedrizzi, L. (2012). ZrO2 sol–gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*, *74*(2), 311-319. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2011.08.017

Paussa, L., Rosero-Navarro, N. C., Andreatta, F., Castro, Y., Duran, A., Aparicio, M., & Fedrizzi, L. (2010). Inhibition effect of cerium in hybrid sol-gel films on aluminium alloy AA2024. *Surface and Interface Analysis*, *42*(4), 299-305. http://doi.org/10.1002/sia.3198

Penczek, S., Cypryk, M., Duda, A., Kubisa, P., & Słomkowski, S. (2007). Living ring-opening

polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, *32*(2), 247-282. http://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.01.002

Peng, S., Zhao, W., Zeng, Z., Li, H., Xue, Q., & Wu, X. (2013). Preparation of anticorrosion hybrid silica sol–gel coating using Ce(NO3)3 as catalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *66*(1), 133-138. http://doi.org/10.1007/s10971-013-2976-y

Peña-Alonso, R., Rubio Alonso, J., Rubio Alonso, F., & Oteo Mazo, J. L. (2005). Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de obtención de geles de borosilicato con diferentes relaciones Si/B. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *44*(6), 387-392.

Pepe, A., Aparicio, M., Ceré, S., & Durán, A. (2004). Preparation and characterization of cerium doped silica sol–gel coatings on glass and aluminum substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *348*, 162-171. http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.141

Perdomo, F., & Aegerter, M. A. (1998). Oxygen-free deposition of ZrO2 sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium. *Journal of Materials Science Letters*, *17*, 295-298.

Peres, R. N., Cardoso, E. S. F., Montemor, M. F., de Melo, H. G., Benedetti, A. V., & Suegama, P. H. (2016). Influence of the addition of SiO2 nanoparticles to a hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, *303*, 372-384. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.12.049

Pham, M. P. (2011). *Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems*. The University of Utah.

Philipp, G., & Schmidt, H. (1986). The reactivity of TiO2 and ZrO2 in organically modified silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids, 82*(1-3), 31-36. http://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90107-9

Pietrzyk, D. J., & Frank, C. W. (1979). *Analytical chemistry*. Academic Press.

Piro, N. A., Robinson, J. R., Walsh, P. J., & Schelter, E. J. (2014). The electrochemical behavior of cerium(III/IV) complexes: Thermodynamics, kinetics and applications in synthesis. *Coordination Chemistry Reviews, 260,* 21-36. http://doi.org/10.1016/J.CCR.2013.08.034

Polmear, I. J. (2005). Magnesium alloys. En *Light Alloys* (pp. 237-297). Elsevier. http://doi.org/10.1016/B978-075066371-7/50009-8

R.V., L., S.T., A., & S., S. (2017). Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating. *Applied Surface Science, 393,* 397-404. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.10.035

Ramya, S., Arunchandran, C., George, R. P., Thinaharan, C., & Kamachi Mudali, U. (2017). Impact of hybrid self-assembled nanophase particle-based sol–gel coatings on the localized corrosion behavior of modified 9Cr–1Mo steel in chloride medium. *Journal of Coatings Technology and Research, 14*(1), 129-140. http://doi.org/10.1007/s11998-016-9836-y

Remolina Galvis, E. N., Hernández Barrios, C. A., Coy Echeverría, A. E., Viejo Abrante, F., & Alba de Sanchez, N. C. (2017). Efecto de la adición de nitrato de cerio y el tiempo de envejecimiento en la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS sobre la aleación de aluminio AA2050-T8. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 37*(2), 147-159.

Remolina, E. N. (2014). *Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con sales de cerio para la protección contra la corrosión de aleación Al-Cu-Li AA2050-T8. Tesis de Maestría*. Universidad Industrial de Santander.

Rodič, P., Iskra, J., & Milošev, I. (2014). A hybrid organic–inorganic sol–gel coating for protecting aluminium alloy 7075-T6 against corrosion in Harrison's solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *70*(1), 90-103. http://doi.org/10.1007/s10971-014-3278-8

Rodič, P., Mertelj, A., Borovšak, M., Benčan, A., Mihailović, D., Malič, B., & Milošev, I. (2016). Composition, structure and morphology of hybrid acrylate-based sol–gel coatings containing Si and Zr composed for protective applications. *Surface and Coatings Technology*, *286*, 388-396. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.12.036

Rojas Cervantes, M. L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales «a medida» mediante el método de sol-gel*. Madrid, España: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Rojas Florez, L. A., Briceno Urbina, H. A., Hernandez Barrios, C. A., Nieves Barrera, C., Peña Ballesteros, D. Y., Viejo Abrante, F., & Coy Echeverria, A. E. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos base fluoruro empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. *Revista Ion, Investigación, Optimización y Nuevos procesos en Ingeniería*, *28*(2), 7-21. http://doi.org/10.18273/revion.v28n2-2015001

Romero-Gavilán, F., Barros-Silva, S., García-Cañadas, J., Palla, B., Izquierdo, R., Gurruchaga, M., … Suay, J. (2016). Control of the degradation of silica sol-gel hybrid coatings for metal implants prepared by the triple combination of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline*

Solids, *453*, 66-73. http://doi.org/10.1016/J.JNONCRYSOL.2016.09.026

Rosero-Navarro, N. C., & Carolina, N. (2011). *Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid.

Rosero-Navarro, N. C., Curioni, M., Castro, Y., Aparicio, M., Thompson, G. E., & Durán, A. (2011). Glass-like CexOy sol–gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, *206*(2-3), 257-264. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.07.006

Rosero-Navarro, N. C., Figiel, P., Jedrzejewski, R., Biedunkiewicz, A., Castro, Y., Aparicio, M., … Durán, A. (2010). Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol–gel coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *54*(3), 301-311. http://doi.org/10.1007/s10971-010-2194-9

Rosero-Navarro, N. C., Paussa, L., Andreatta, F., Castro, Y., Durán, A., Aparicio, M., & Fedrizzi, L. (2010). Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Progress in Organic Coatings*, *69*(2), 167-174. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2010.04.013

Rosero-Navarro, N. C., Pellice, S. A., Durán, A., Ceré, S., & Aparicio, M. (2009). Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *52*(1), 31-40. http://doi.org/10.1007/s10971-009-2010-6

Rubio Alonso, F., Peña-Alonso, R., Rubio Alonso, J., & Téllez-Jurado, L. (2004). Seguimiento

por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43*, 883-840.

Rueda, L. M. (2016). *Diseño de recubrimientos sol-gel híbridos multicapa base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio ZE41 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos. Tesis de Maestría*. Universidad Industrial de Santander.

Santamaria, M., Asaro, L., Bocchetta, P., Megna, B., & Di Quarto, F. (2013). Anodic Electro Deposition of CeO2 and Co-Doped CeO2 Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society*, *160*(6), D212-D217. http://doi.org/10.1149/2.065306jes

Santana, I., Pepe, A., Schreiner, W., Pellice, S., & Ceré, S. (2016). Hybrid sol-gel coatings containing clay nanoparticles for corrosion protection of mild steel. *Electrochimica Acta*, *203*, 396-403. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.01.214

Šapić, I. M., Bistričić, L., Volovšek, V., Dananić, V., & Furić, K. (2009). DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *72*(4), 833-840. http://doi.org/10.1016/J.SAA.2008.11.032

Schem, M., Schmidt, T., Gerwann, J., Wittmar, M., Veith, M., Thompson, G. E., … Zheludkevich, M. L. (2009). CeO2-filled sol–gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science*, *51*(10), 2304-2315. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.06.007

Schumann, S. (2005). The paths and strategies for increased magnesium applications in vehicles.

Materials Science Forum, *488-489*, 1-8. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.488-489.1

Shi, H., Liu, F., & Han, E. (2010). Corrosion behaviour of sol–gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. *Materials Chemistry and Physics*, *124*(1), 291-297. http://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.06.035

Smith, A. L. (1960). Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta*, *16*(1-2), 87-105. http://doi.org/10.1016/0371-1951(60)80074-4

Song, G. (2005). Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, *7*(7), 563-586. http://doi.org/10.1002/adem.200500013

Song, G., & Atrens, A. (2003). Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*, *5*(12), 837-858. http://doi.org/10.1002/adem.200310405

Song, G., Atrens, A., & Dargusch, M. (1998). Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science*, *41*(2), 249-273. http://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00121-8

Song, G. L., & Atrens, A. (1999). Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, *1*(1), 11-33. http://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N

Sroor, F. M. A., & Edelmann, F. T. (2013). Tetravalent Chemistry: Organometallic. En D. A. Atwood (Ed.), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. Wiley.

Stoudt, M. R. (2008). Magnesium: Applications and advanced processing in the automotive industry. *Journal of the Minerals*, *60*(11), 56-56. http://doi.org/10.1007/s11837-008-0149-1

Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. http://doi.org/10.1002/0470011149

Su, H.-Y., Chen, P.-L., & Lin, C.-S. (2016). Sol–gel coatings doped with organosilane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, *102*, 63-71. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.09.019

Suegama, P. H., de Melo, H. G., Benedetti, A. V., & Aoki, I. V. (2009). Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. *Electrochimica Acta*, *54*(9), 2655-2662. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.11.007

Suegama, P. H., Sarmento, V. H. V., Montemor, M. F., Benedetti, A. V., de Melo, H. G., Aoki, I. V., & Santilli, C. V. (2010). Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. *Electrochimica Acta*, *55*(18), 5100-5109. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.04.002

Tamar, Y., & Mandler, D. (2008). Corrosion inhibition of magnesium by combined zirconia silica sol–gel films. *Electrochimica Acta*, *53*(16), 5118-5127. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.02.029

Tan, A. L. K., Soutar, A. M., Annergren, I. F., & Liu, Y. N. (2005). Multilayer sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface and Coatings Technology*, *198*(1-3), 478-482. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.10.066

Tang, B., Wang, X.-S., Li, S.-S., Zeng, D.-B., & Wu, R. (2005). Effects of Ca combined with Sr additions on microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy. *Materials Science and Technology*, *21*(5), 574-578. http://doi.org/10.1179/174328405X43180

Tiringer, U., Milošev, I., Durán, A., & Castro, Y. (2018). Hybrid sol–gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO2 and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *85*(3), 546-557. http://doi.org/10.1007/s10971-017-4577-7

Totten, G. E., Funatani, K., & Xie, L. (2004). *Handbook of metallurgical process design*. Marcel Dekker.

Tsaryuk, V., Zolin, V., Puntus, L., Savchenko, V., Legendziewicz, J., Sokolnicki, J., & Szostak, R. (2000). Vibronic spectra and details of the structure of europium nitrates with derivatives of 1,10-phenanthroline. *Journal of Alloys and Compounds*, *300-301*, 184-192. http://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00720-3

Turhan, M. C., Lynch, R., Killian, M. S., & Virtanen, S. (2009). Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn). *Electrochimica Acta*, *55*(1), 250-257. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.08.046

Twite, R. L., & Bierwagen, G. P. (1998). Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings*, *33*(2), 91-100. http://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0

Vasconcelos, D. C. ., Carvalho, J. A. ., Mantel, M., & Vasconcelos, W. . (2000). Corrosion

resistance of stainless steel coated with sol–gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *273*(1-3), 135-139. http://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00155-1

Vignesh, R. B., Edison, T. N. J. I., & Sethuraman, M. G. (2014). Sol–Gel Coating with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as Precursor for Corrosion Protection of Aluminium Metal. *Journal of Materials Science & Technology*, *30*(8), 814-820. http://doi.org/10.1016/J.JMST.2013.11.001

Vivar Mora, L., Naik, S., Paul, S., Dawson, R., Neville, A., & Barker, R. (2017). Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, *324*, 368-375. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.05.063

Voevodin, N. N., Grebasch, N. T., Soto, W. S., Arnold, F. E., & Donley, M. S. (2001). Potentiodynamic evaluation of sol–gel coatings with inorganic inhibitors. *Surface and Coatings Technology*, *140*(1), 24-28. http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)00999-9

Wang, A. Q., & Golden, T. D. (2013). Electrodeposition of Oriented Cerium Oxide Films. *International Journal of Electrochemistry*, *2013*, 1-10. http://doi.org/10.1155/2013/482187

Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, *64*(4), 327-338. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.08.010

Wang, H., Akid, R., & Gobara, M. (2010). Scratch-resistant anticorrosion sol–gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol–gel route. *Corrosion Science*, *52*(8), 2565-2570. http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.04.002

Wang, L., Shinohara, T., & Zhang, B.-P. (2010). Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry, 14*(10), 1897-1907. http://doi.org/10.1007/s10008-010-1020-1

Wang, X., Zhu, L., He, X., & Sun, F. (2013). Effect of cerium additive on aluminum-based chemical conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science, 280*, 467-473. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.05.012

Wang, Z., & Zeng, R. (2010). Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20*, s665-s669. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60558-4

Watarai, H. (2006). Trend of research and development for magnesium alloys — reducing the weight of structural materials in motor vehicles. *Science and Technology Trends*, *18*, 84-97.

Wu, K. H., Chao, C. M., Yeh, T. F., & Chang, T. C. (2007). Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, *201*(12), 5782-5788. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.10.024

Wu, L., Zhao, J., Xie, Y., & Yang, Z. (2010). Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20*, s630-s637. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60552-3

Xue, G. (1987). Chemical reactions of an epoxy-functional silane in aqueous solution. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, *151*(1), 85-93. http://doi.org/10.1002/apmc.1987.051510106

Yan, T., Tan, L., Xiong, D., Liu, X., Zhang, B., & Yang, K. (2010). Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*, *30*(5), 740-748. http://doi.org/10.1016/J.MSEC.2010.03.007

Yan, T., Tan, L., Zhang, B., & Yang, K. (2014). Fluoride Conversion Coating on Biodegradable AZ31B Magnesium Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, *30*(7), 666-674. http://doi.org/10.1016/J.JMST.2013.12.015

Yáñez Zamora, C. (2009). *Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema ZrO2:8%Y2O3 mediante la técnica sol-gel. Tesis de Maestría*. Instituto Politécnico Nacional.

Yasakau, K. A., Carneiro, J., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. S. (2014). Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol–gel coatings applied on AA2024. *Surface and Coatings Technology*, *246*, 6-16. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.02.038

Yasakau, K. A., Kallip, S., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. S. (2013). Active corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings with cerium molybdate nanowires. *Electrochimica Acta*, *112*, 236-246. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.126

Yi, G., & Sayer, M. (1996). An acetic acid/water based sol-gel PZT process I: Modification of Zr and Ti alkoxides with acetic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *6*(1), 65-74. http://doi.org/10.1007/BF00402590

Yu, F., & Akid, R. (2017). Corrosion protection of AA2024-T3 alloy by modified hybrid titania-containing sol-gel coatings. *Progress in Organic Coatings*, *102*, 120-129.

http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.09.022

Yu, M., Liang, M., Liu, J., Li, S., Xue, B., & Zhao, H. (2016). Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol–gel coatings. *Applied Surface Science, 363*, 229-239. http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.12.013

Yu, M., Liu, Y., Liu, J., Li, S., Xue, B., Zhang, Y., & Yin, X. (2015). Effects of cerium salts on corrosion behaviors of Si–Zr hybrid sol–gel coatings. *Chinese Journal of Aeronautics, 28*(2), 600-608. http://doi.org/10.1016/J.CJA.2015.01.011

Yue, X., Yingjie, L., & Sha, L. (2007). Preparation and characterization of sol-gel coatings doping with cerium ingredients on aluminum alloy surface. *Journal of Rare Earths, 25*, 193-196. http://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60467-0

Zandi Zand, R., Verbeken, K., & Adriaens, A. (2012). Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol–gel coatings on 304L stainless steel. *Progress in Organic Coatings, 75*(4), 463-473. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2012.06.008

Zeng, R., Zhang, J., Huang, W., Dietzel, W., Kainer, K. U., Blawert, C., & Ke, W. (2006). Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16*, s763-s771. http://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60297-5

Zhang, Y., Yan, C., Wang, F., Lou, H., & Cao, C. (2002). Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology, 161*(1), 36-43. http://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00342-0

Zheludkevich, M. L., Serra, R., Montemor, M. F., Yasakau, K. A., Salvado, I. M. M., & Ferreira,

M. G. S. (2005). Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochimica Acta*, *51*(2), 208-217. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2005.04.021

Zheng, S., & Li, J. (2010). Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *54*(2), 174-187. http://doi.org/10.1007/s10971-010-2173-1

Zhong, X., Li, Q., Hu, J., Yang, X., Luo, F., & Dai, Y. (2010). Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium–silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Progress in Organic Coatings*, *69*(1), 52-56. http://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2010.05.004

Zhong, X., Li, Q., Hu, J., Zhang, S., Chen, B., Xu, S., & Luo, F. (2010). A novel approach to heal the sol–gel coating system on magnesium alloy for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, *55*(7), 2424-2429. http://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.11.063

Zhou, W., Liu, M., Chen, N., & Sun, X. (2015). Corrosion properties of sol–gel silica coatings on phosphated carbon steel in sodium chloride solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *76*(2), 358-371. http://doi.org/10.1007/s10971-015-3784-3

Zomorodian, A., Brusciotti, F., Fernandes, A., Carmezim, M. J., Moura e Silva, T., Fernandes, J. C. S., & Montemor, M. F. (2012). Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surface and Coatings Technology*, *206*(21), 4368-4375. http://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.061