

**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**

FABIO LEONARDO ALFÉREZ VEGA

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

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**

FABIO LEONARDO ALFÉREZ VEGA

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

Director

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Co-Director

Ing. CARLOS ANDRÉS HERNÁNDEZ BARRIOS

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

2012

AGRADECIMIENTOS

Dr. Fernando Viejo Abrante.

Por su gran colaboración, apoyo, buenos consejos y por compartir su valioso conocimiento para mi formación profesional.

Dra. Ana Emilse Coy.

Por su colaboración y apoyo en el desarrollo de mi investigación.

A la Escuela de Ingeniería Química y todo su talento humano que de forma directa o indirecta hicieron agradable mis estudios de pregrado.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme una formación integral y de excelente calidad como Ingeniero Químico.

DEDICATORIA

A Dios, por brindarme salud, sabiduría, apoyo y paciencia en buenos y difíciles momentos.

A mis padres por creer en mí, apoyándome incondicionalmente durante mi formación académica y esfuerzo que hicieron posible alcanzar un logro de los muchos que me esperan.

A mis hermanos que de una u otra manera estuvieron presentes y me apoyaron durante toda mi carrera.

A mi novia apoyo fundamental e incondicional a lo largo de mi carrera.

CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	14
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
2.1 MATERIAL BASE	19
2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	19
2.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACION DE SOLES HÍBRIDOS	19
2.3.1 Preparación de los soles híbridos base	19
2.3.2 Preparación de los soles híbridos dopados con nitrato de cerio	21
2.3.3 Caracterización de los soles	21
2.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL	21
2.4.1 Proceso dip-coating	21
2.4.2 Caracterización de los recubrimientos	23
2.5 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	23
3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL BASE	26
3.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA	26
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	30

3.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	34
4. CONCLUSIONES	40
5. RECOMENDACIONES	41
6. BIBLIOGRAFÍA	42

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentados en la figura 12.	36
Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentados en la figura 13.	38

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental	18
Figura 2. Estructura química de los precursores utilizados para la obtención de recubrimientos sol-gel.	20
Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.	22
Figura 4. Curva representativa del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.	25
Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de la aleación AZ31	26
Figura 6. Evolución de la viscosidad del sol para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APS:GPTMS y contenidos en cerio.	27
Figura 7. Diagrama de Pourbaix.	29
Figura 8. Micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos para diferentes relaciones molares de APS:GPTMS 0,10:1, contenido en cerio y tiempos de envejecimiento.	31
Figura 9. (a) Micrografía de contraste del recubrimiento y (b) análisis EDX.	31
Figura 10. Micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos para diferentes relaciones molares de APS:GPTMS 0,20:1, contenido en cerio y tiempos de envejecimiento.	32
Figura 11. Imagen topográfica y sección transversal del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS 0,20:1 con contenido en nitrato de cerio de 2,5% molar y 60 min de envejecimiento.	33

- Figura 12.** Curvas de polarización del material base y recubierto con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento después de inmersión en solución 0,1 M de NaCl por 30 min. 35
- Figura 13.** Curvas de polarización del material base y recubierto con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y contenidos en nitrato de cerio para tiempos de envejecimiento. 37

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE SÍLICE DOPADOS CON NITRATO DE CERIO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31.*

AUTOR: FABIO LEONARDO ALFÉREZ VEGA**

PALABRAS CLAVES: SOL-GEL, RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS, MAGNESIO, CORROSIÓN.

Esta investigación tiene como objetivo la síntesis de recubrimientos sol-gel híbridos para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31. Los soles se prepararon a partir de una mezcla del precursor inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) y precursores orgánicos, 3-aminopropiltrietoxisilano (APS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS). Para la preparación se fijaron como variables de estudio diferentes relaciones molares de APS:GPTMS (0,05:1-0,20:1) y tiempos de envejecimiento entre 10 y 60 min. Para la caracterización de los soles se realizaron estudios de reología y de pH. Seguidamente se sintetizaron los recubrimientos mediante la técnica dip-coating y luego se les aplicó un tratamiento térmico gradual para evitar el agrietamiento durante el proceso de secado. Para evaluar su resistencia a la corrosión se realizaron pruebas de polarización anódica potenciodinámica después de 30 min en inmersión en una solución 0,1M de NaCl. Los recubrimientos con mejores propiedades de resistencia a la corrosión fueron dopados con nitrato de cerio hidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como inhibidores de corrosión en proporción molar de 0,5% y 2,5% con respecto a los precursores. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados confirman que la presencia de APS en el sol incrementa el pH del sol, acelerando el proceso de gelificación y dando lugar a recubrimientos discontinuos y con alto grado de porosidad. Por el contrario, debido al proceso de hidrólisis del catión Ce(III), la adición de nitrato cerio disminuye sustancialmente el pH del sol, resultando en cinéticas más lentas y controladas de gelificación, soles más estables. Este hecho conduce a la formación de recubrimientos continuos, uniforme y con alto grado de protección independientemente de la proporción de APS y tiempo de envejecimiento estudiado.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Fernando Viejo Abrante. Co-Director: Ing. Carlos Andrés Hernández Barrios

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND EVALUATION OF HYBRID SOL-GEL COATINGS DOPED WITH CERIUM NITRATE FOR CORROSION PROTECTION OF THE AZ31 MAGNESIUM ALLOY.*

AUTHOR: FABIO LEONARDO ALFÉREZ VEGA. **

KEYWORDS: SOL-GEL, HYBRIDS COATINGS, MAGNESIUM, CORROSION.

This research aims the synthesis of hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. The sols were prepared from a mixture of inorganic precursor tetraethoxysilane (TEOS) and organic precursors, 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and glycidyltrimethoxysilane (GPTMS). For the sols preparation different APS:GPTMS ratios were selected ranged between 0.05:1 and 0.20:1, for aging times between 10 and 60 min. Sols with the best corrosion performance were doped with cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as corrosion inhibitor in molar proportion of 0.5% and 2.5%. Afterwards, the coatings were obtained by dip-coating and dried by a gradual thermal treatment to avoid cracking of the coatings. Sols evolution was monitored by rheology and pH studies, while the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Corrosion resistance analysis was performed by anodic potentiodynamic polarization by immersion in 0.1 M NaCl solution for 30 min. The results confirmed that the addition of APS increased the pH of the sols, accelerating the gelification process and getting coatings non-uniform with high grade of porosity. In contrast, the addition de cerium nitrate dramatically diminished the pH of the sols, getting gelification process more controllable. The later resulted in coatings highly uniform and continuous, with a thickness of about 5 microns, which presented good corrosion behavior regardless the APS content and the aging time selected.

* Work degree

** Faculty of Engineering and Physical Chemistry. School of Chemical Engineering. Supervisor: Dr. Fernando Viejo Abrante. Co-Supervisor: Ing. Carlos Andrés Hernández Barrios

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria del transporte ha empezado a implementar de manera acelerada diferentes materiales que permitan satisfacer la urgente necesidad de reducción de peso y de consumo de combustible con objeto de disminuir la emisión de gases de efecto de invernadero. Uno de estos materiales es el magnesio, que aleado adecuadamente con otros elementos permite obtener aleaciones con buenas propiedades mecánicas y, en especial, excelente relación resistencia/peso, lo que se ve reflejado en la construcción de estructuras más livianas [1, 2]. Este es el caso de la aleación AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn) % en peso [3-6], que presenta baja densidad ($1,74 \text{ g/cm}^3$), buena maquinabilidad, excelente capacidad de amortiguación, alta resistencia específica y otras buenas propiedades mecánicas y térmicas [6,7].

Debido a sus innumerables propiedades físicas y mecánicas las aleaciones de magnesio son usadas en la industria automotriz para la fabricación, de marcos de asientos, cajas de cambios, volantes, colectores de admisión, cigüeñales etc; así mismo en la industria aeroespacial se emplean para la manufactura de cajas de cambios de helicópteros, hélices, alas, colas y motores; además, se registran usos en algunas piezas de equipamiento militar, dispositivos portátiles, equipamiento ortopédico y artículos deportivos [2].

Los elementos aleantes, mejoraran las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio; sin embargo, éstos pueden disminuir su resistencia a la corrosión sobre todo en ambientes marinos donde presenta corrosión localizada por picadura [8]. La alta susceptibilidad al fenómeno de corrosión de estas aleaciones genera limitaciones en su uso o incluso las excluye totalmente de muchas de las posibles aplicaciones industriales. Las tres principales razones para la pobre resistencia a la corrosión son: i) la elevada actividad del magnesio, cuyo potencial

estándar de electrodo a una temperatura de 25°C es de -2,37 V, que lo convierte en el metal estructural más activo. ii) la formación y presencia de las fases secundarias del tipo AlMn, Al₅Mn₈, o impurezas, la mayoría de ellas catódicas con respecto al magnesio y que generan problemas de corrosión galvánica; iii) las películas de óxido/hidróxido generadas, que presentan baja protección contra la corrosión en la mayoría de los medios [6,7,10, 11].

Es por ello que para aprovechar sus propiedades mecánicas se han desarrollado técnicas que contribuyen a la disminución del ataque por corrosión, como por ejemplo el anodizado [12], la modificación superficial láser [13,5], la conversión química [14] y el método sol-gel [15]. Dentro de todas estas alternativas, la síntesis de recubrimientos mediante vía sol-gel se presenta como una alternativa prometedora [15]. El método sol-gel es utilizado comercialmente en muchas aplicaciones para la síntesis de componentes cerámicos, tales como membranas de separación, catalizadores y recubrimientos, con una flexibilidad en el proceso que no es posible mediante el uso de otros métodos.

La síntesis de recubrimientos sol-gel es un procedimiento económico con uso de equipos relativamente sencillos, materiales con baja toxicidad y con posibilidad de aplicación en piezas con formas complejas [10,8]. Además, permite depositar recubrimientos con distintas composiciones y propiedades, admitiendo la inclusión de diferentes aditivos que mejoran la interacción de la película con el entorno en función de la aplicación deseada [16].

Los recubrimientos sol-gel dependen del tipo de precursor que se utiliza: inorgánico u orgánico. Normalmente, se utilizan precursores de películas inorgánicas del tipo metal alcóxido, M(OR)_n, donde M es usualmente un metal como Si, Zr, Ti, Al, Fe ó B; y R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo etc). Dentro de los grupos de los alcóxidos, los alcoxisilanos tipo tetraetoxisilano (Si(OEt)₄, TEOS son los precursores metal-orgánicos más utilizados para la elaboración de recubrimientos inorgánicos vía sol-gel debido a su reactividad

moderada que permite el proceso de síntesis [17,15]. La principal ventaja de los recubrimientos preparados a partir de precursores inorgánicos es el excelente grado de adhesión con el sustrato metálico. Sin embargo, estos presentan una elevada fragilidad y tendencia al agrietamiento durante el secado y el tratamiento térmico que impide obtener recubrimientos con espesores mayores de $1\mu\text{m}$ [4].

Este problema puede ser solventado por el uso de precursores de películas orgánicas que suelen ser de la forma $R'M(OR)_{n-1}$, donde uno de los grupos alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico (R') del tipo vinilo, epoxi, amino, metacrilato, etc. Estos grupos funcionales reaccionan fácilmente con sí mismos y otros grupos funcionales permitiendo aumentar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel [18]. Se obtienen así películas más flexibles y con menos tendencia al agrietamiento. Así mismo, se reducen la temperatura y el tiempo de curado, y se modifica la morfología y porosidad de la película y su carácter hidrofóbico [10,19].

Estudios recientes señalan investigaciones sobre recubrimientos sol-gel “híbridos” basados en mezclas de precursores inorgánicos y orgánicos como un camino más propicio para la protección de materiales contra la corrosión [20,21]. Esto, debido a que el componente inorgánico contribuye a incrementar la adhesión para formar enlaces químicos entre el recubrimiento y el sustrato metálico, mientras que el componente orgánico incrementa la densidad en las películas, reduce la temperatura y el tiempo de curado, y hace que la red del gel sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado [22].

Los recubrimientos híbridos sol-gel son integrales, y forman una barrera física uniforme y relativamente densa sobre sustratos metálicos. No obstante, los iones corrosivos aún difunden a través de la porosidad inherente del recubrimiento, disolviendo los elementos metálicos en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato [23]. En la actualidad, se ha observado que, mediante un adecuado control del proceso de polimerización se puede permitir la preparación de

recubrimientos con una estructura abierta y de carácter hidrofílico, que facilita la incorporación y movilidad de inhibidores de corrosión promoviendo un mecanismo de auto-sanación del recubrimiento [10].

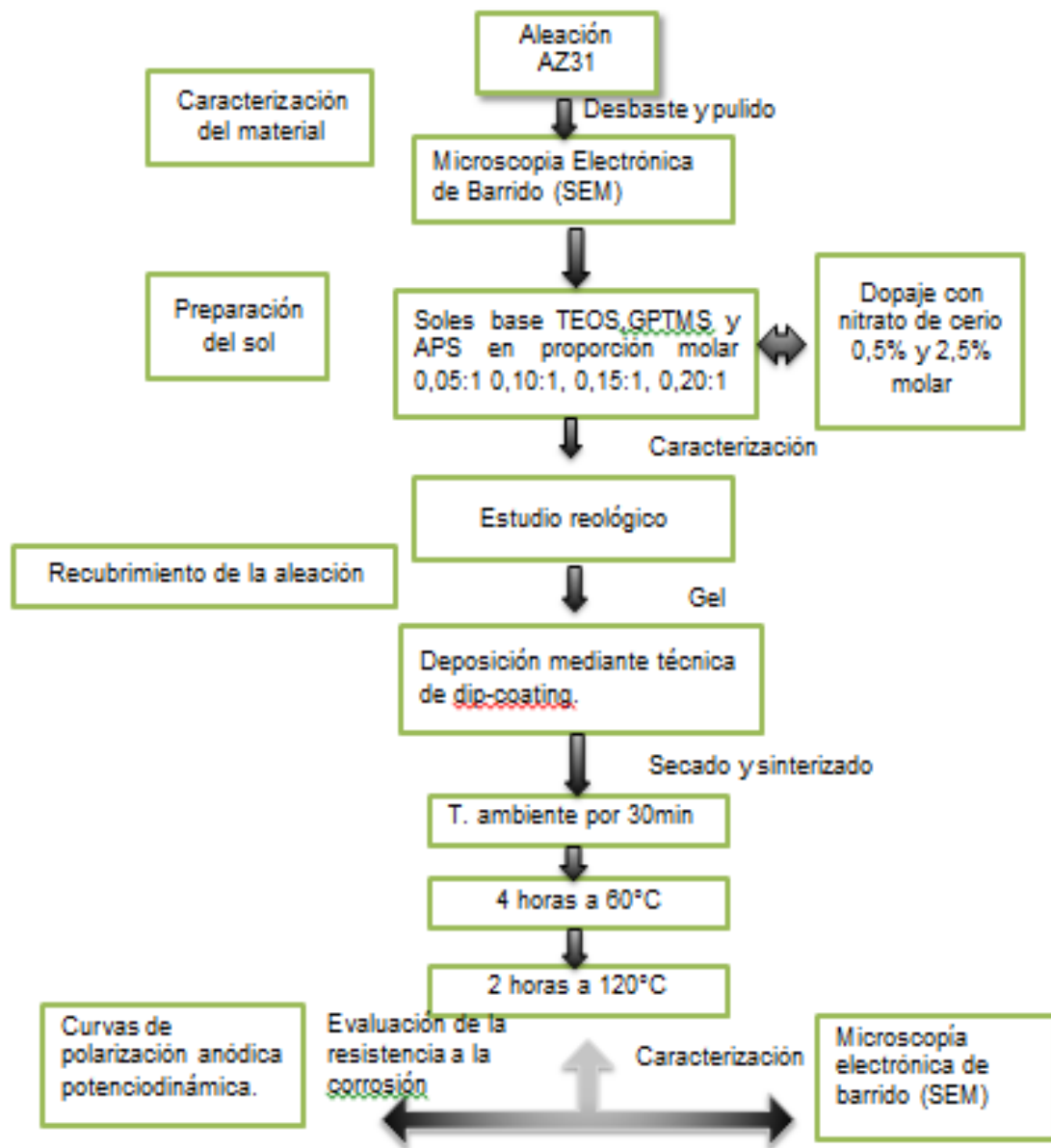
Los inhibidores de corrosión son sales/iones que, añadidas en pequeñas cantidades al medio agresivo, permiten reducir la velocidad de las reacciones que constituyen el proceso de deterioro de los metales. Dentro de los inhibidores más estudiados se encuentran las sales de elementos lantánidos, fundamentalmente las sales de cerio. Las sales de cerio poseen propiedades químicas adecuadas para ser considerados inhibidores de corrosión catódicos. Esto es debido a que son capaces de depositarse en forma de óxido / hidróxido sobre las fases secundarias cuando existe un aumento local del pH debido a su actividad catódica, bloqueando el proceso de corrosión. Gracias a la morfología porosa y abierta de los recubrimientos sol-gel, los iones de cerio pueden migrar a su través hacia los sitios de ataque y permiten para bloquear la actividad corrosiva [16, 15, 24,25].

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el presente proyecto tiene como objetivo evaluar el comportamiento de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con diferentes cantidades en sales de cerio atendiendo a sus características fisicoquímicas y anticorrosivas. Dichos recubrimientos fueron preparados sobre la aleación de magnesio AZ31, empleada principalmente en la fabricación de piezas automotrices y aeroespaciales.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental

En la Figura 1. Se muestra el diagrama del procedimiento experimental donde se resume la metodología utilizada que se describe a continuación.



Fuente: Autor

2.1 MATERIAL BASE

El material utilizado como objeto de estudio fue la aleación AZ31 proporcionada por la compañía Magnesium Elecktron de Reino Unido, en forma de láminas de 5 x 4 x 2 mm de espesor.

2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

Para la caracterización del material base se preparó superficialmente una muestra mediante un proceso de desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio, SiC, desde una granulometría P120 hasta P2000 seguido de un pulido con pasta de diamante de tamaño 3 μm y 1 μm con objeto de obtener una superficie tipo especular. La caracterización microestructural se realizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) FEG Quanta 650 FEG de la Universidad Industrial de Santander (UIS) ubicado en el Parque Tecnológico de Guatigará. Este equipo dispone de un detector de energías dispersivas de Rayos X (EDX) y de electrones retrodispersados (BSE) que permite el análisis químico cuantitativo y cualitativo de la mayoría de las muestras y materiales.

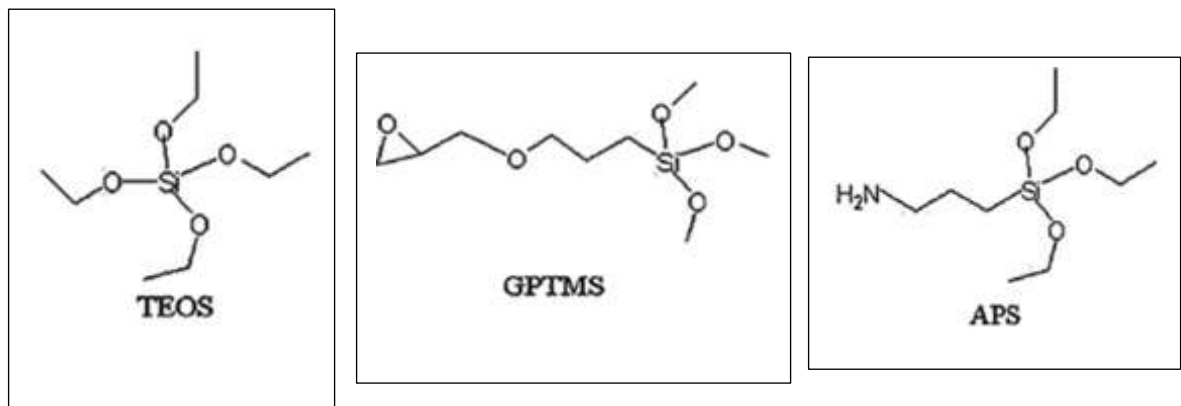
2.3 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS

2.3.1 Preparación de los soles híbridos base. Los recubrimientos sol-gel híbridos fueron preparados a partir de 3 precursores: uno inorgánico “tetraetoxisilano” (TEOS) y dos orgánicos: el “glicidiltrimetoxisilano” (GPTMS) y “3-aminopropiltriethoxisilano” (APS) (Figura 2). En la síntesis de los recubrimientos, los precursores TEOS y GPTMS tienen la función de suministrar una estructura polimérica tridimensional base sílice mediante procesos de hidrólisis y condensación de ambos precursores; mientras que el APS cumple el objetivo de aumentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por medio de la

reacción entre los grupos epoxi (GPTMS) y amino (APS), permitiendo acelerar el proceso de gelificación del sol [17,26].

Apoyado en investigaciones realizadas anteriormente [17,8], inicialmente los precursores TEOS y GPTMS fueron mezclados en una proporción molar constante 3:1 utilizando etanol como solvente. Posteriormente, se adicionó ácido acético diluido (0,5% vol.) como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación. Se establecieron como parámetros fijos de estudio una relación en volumen de 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla de TEOS y GPTMS.

Figura 2. Estructura química de los precursores utilizados para obtener recubrimientos sol-gel [15]



Fuente: Rosero Nataly C. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras

Finalmente, se agregó el agente de entrecruzamiento APS, que por su elevada reactividad, se añadió gota a gota en la solución. Con base a estudios previos se establecieron proporciones molares de 0,05:1 0,10:1, 0,15:1 y 0,20:1 del precursor APS con respecto al precursor GPTMS, con tiempos de envejecimiento de los soles desde 10 hasta 60 minutos [8,17].

2.3.2 Preparación de los soles híbridos dopados con nitrato de cerio. Con objeto de estudiar la influencia de la adición de inhibidores de corrosión en la estructura y propiedades de los recubrimientos, se seleccionaron los soles con las mejores condiciones en términos de estructura y resistencia a la corrosión del recubrimiento, y se doparon con nitrato de cerio hidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en proporciones molares de 0,5% y 2,5% molar con respecto a los precursores. Estas proporciones molares se seleccionaron con base a estudios realizados anteriormente [8,17].

2.3.3 Caracterización de los soles. Con objeto de estudiar el proceso de hidrólisis y condensación se llevó a cabo la caracterización reológica de los soles en función de las proporciones molares de APS:GPTMS y porcentaje molar de nitrato de cerio por tiempos de 2 horas, a temperatura ambiente. Para ello se empleó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Complementariamente se hicieron mediciones de pH para estudiar su efecto en el proceso de hidrólisis y condensación.

2.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL

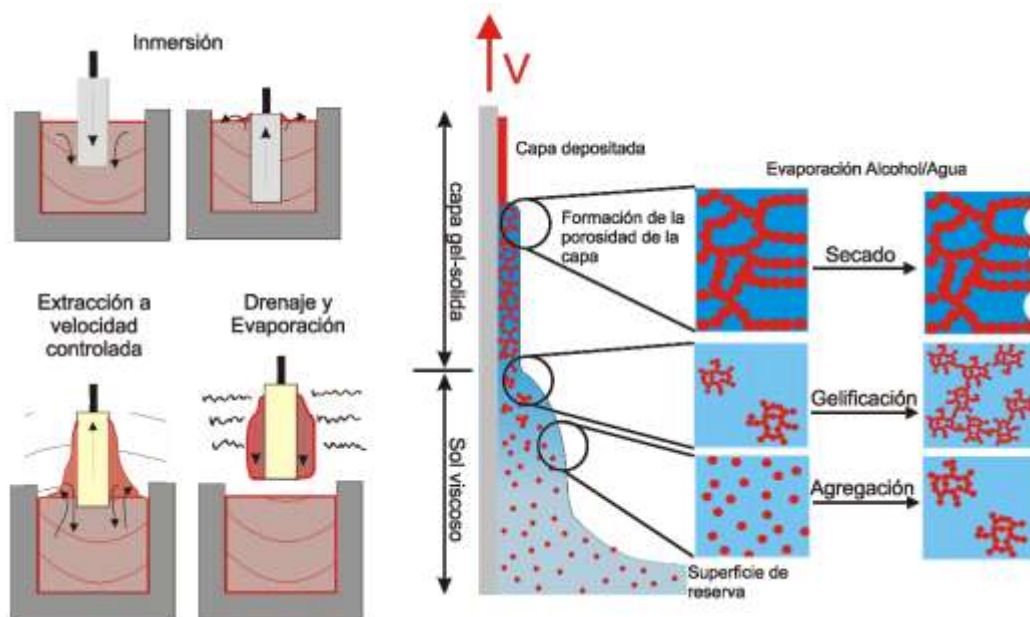
2.4.1 Procesos dip-coating

Previamente a la deposición del sol fue necesaria la preparación superficial de muestras de la aleación base, mediante desbaste hasta granulometría P1200. Posteriormente, las muestras fueron limpiadas con etanol e inmediatamente secadas con aire caliente. Para la obtención de los recubrimientos se utilizó la técnica “dip-coating” [28]. Este proceso consiste en la inmersión del sustrato a recubrir en el sol, y su posterior extracción del mismo a una velocidad controlada,

en donde la rápida evaporación durante la extracción del sustrato da lugar a la formación del recubrimiento (Figura 3).

El equipo utilizado para realizar el proceso de deposición del sol sobre la superficie de los sustratos fue un dip-coater facilitado por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS. Con base en la literatura las muestras metálicas fueron sumergidas verticalmente en los diferentes soles durante 2 minutos a una velocidad constante de inmersión de 6 cm/min. Una vez cumplido el tiempo de inmersión, se retiraron a una velocidad de extracción equivalente a la utilizada en el proceso de inmersión [29].

Figura 3. Etapas del proceso dip-coating. [30]



Fuente: Rosero Nataly C. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras

Después de la obtención del recubrimiento, las muestras fueron secadas al aire libre durante 30 min. Seguidamente, se realizó un tratamiento térmico de curado-sinterizado que consistió en secar las muestras en una estufa a 60 °C por 4 horas,

y posteriormente a 120 °C por 2 horas. El tratamiento térmico de las muestras fue necesario para garantizar la evaporación completa del solvente y el agua contenida en la película del sol-gel sobre el sustrato. Por otro lado, el aumento de la temperatura fue gradual con el objeto de evitar la formación de grietas en el recubrimiento [31].

2.4.2 Caracterización de los recubrimientos

Las principales características de los recubrimientos obtenidos como continuidad, espesor, uniformidad, composición, fueron examinadas mediante el microscopio electrónico de barrido ambiental, descrito en el numeral 2,2 y para el estudio de rugosidad superficial se realizó un análisis topográfico con la ayuda del microscopio óptico HIROX 7700 HK, dicho microscopio fue facilitado por grupo de investigación GIMAT.

2.5 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Con el objetivo de evaluar resistencia a la corrosión localizada que ofrecen los recubrimientos con y sin dopaje de nitrato de cerio, se llevaron a cabo diferentes ensayos de corrosión en solución aireada 0,1M de NaCl. Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica mediante el uso del potencióstato ACM Instruments, facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. Para los ensayos se utilizó una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia (calomelanos cloruro de mercurio (I)), un electrodo auxiliar (platino) y un electrodo de trabajo, que en este caso fue la muestra a evaluar. Las muestras con un área aproximada de 1 cm², se sumergieron en la solución salina por 30 minutos con el fin de estabilizar el sistema. Una vez completado el tiempo de estabilización, se procedió a realizar el ensayo de polarización, en el cual se llevó un barrido de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), con una

velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm² [31,32,17]. Mediante el análisis de las curvas obtenidas por polarización anódica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada, se explican a continuación (Figura 4).

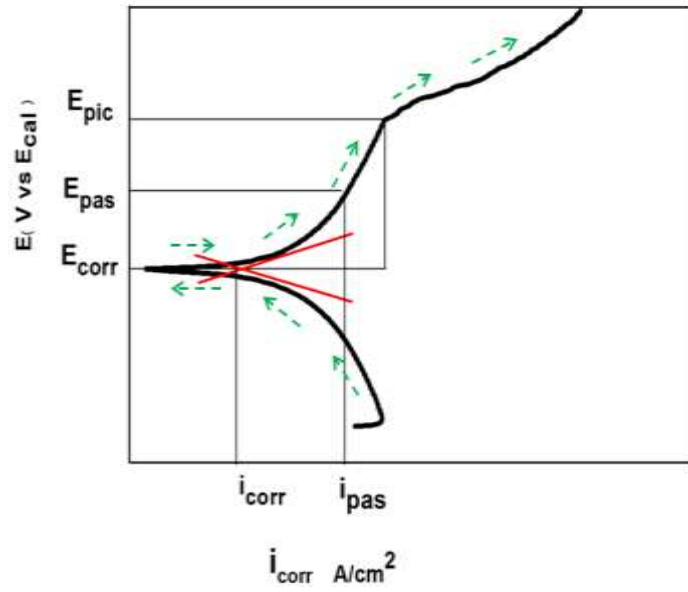
- **Potencial de corrosión (E_{corr}):** Potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.

- **Potencial de picadura o ruptura (E_{pic}):** Potencial de ruptura de la película superficial protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada. Se caracteriza por un incremento acusado de la densidad de corriente asociada a la disolución anódica masiva del sustrato metálico, en este caso, el magnesio.

- **Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}):** Densidad de corriente establecida en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo, y que es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión. Su valor se determina a partir de las pendientes de Tafel entorno a +/- 50 mV con respecto a E_{corr} . [33].

- **Intervalo de pasivación:** Establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva y se encuentra definido por la diferencia $E_{pic} - E_{corr}$.

Figura 4 Curva representativa del ensayo de polarización anódica potenciodinámica [25].



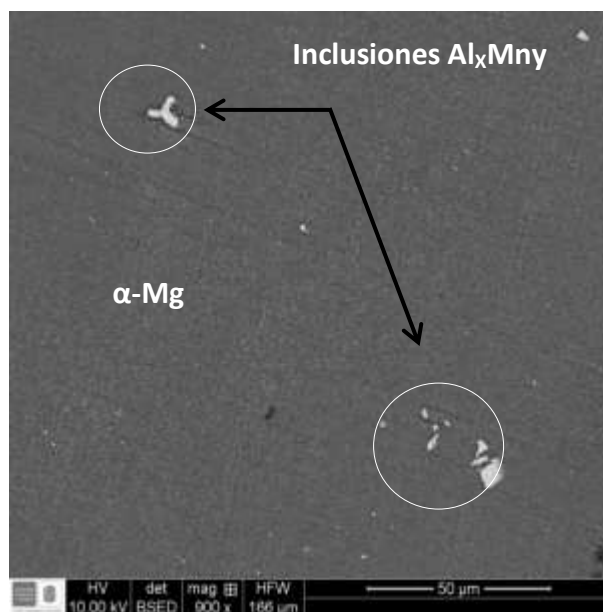
Fuente: Autor

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

En la Figura 5 se muestra la micrografía electrónica de barrido de la aleación de magnesio AZ31, donde se observa que la microestructura está constituida por la fase α -Mg e inclusiones del tipo Al_xMn_y que se presentan como resultado de la adición de manganeso a la aleación con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión [7].

Figura 5. Micrografía electrónica de barrido de la aleación AZ31.



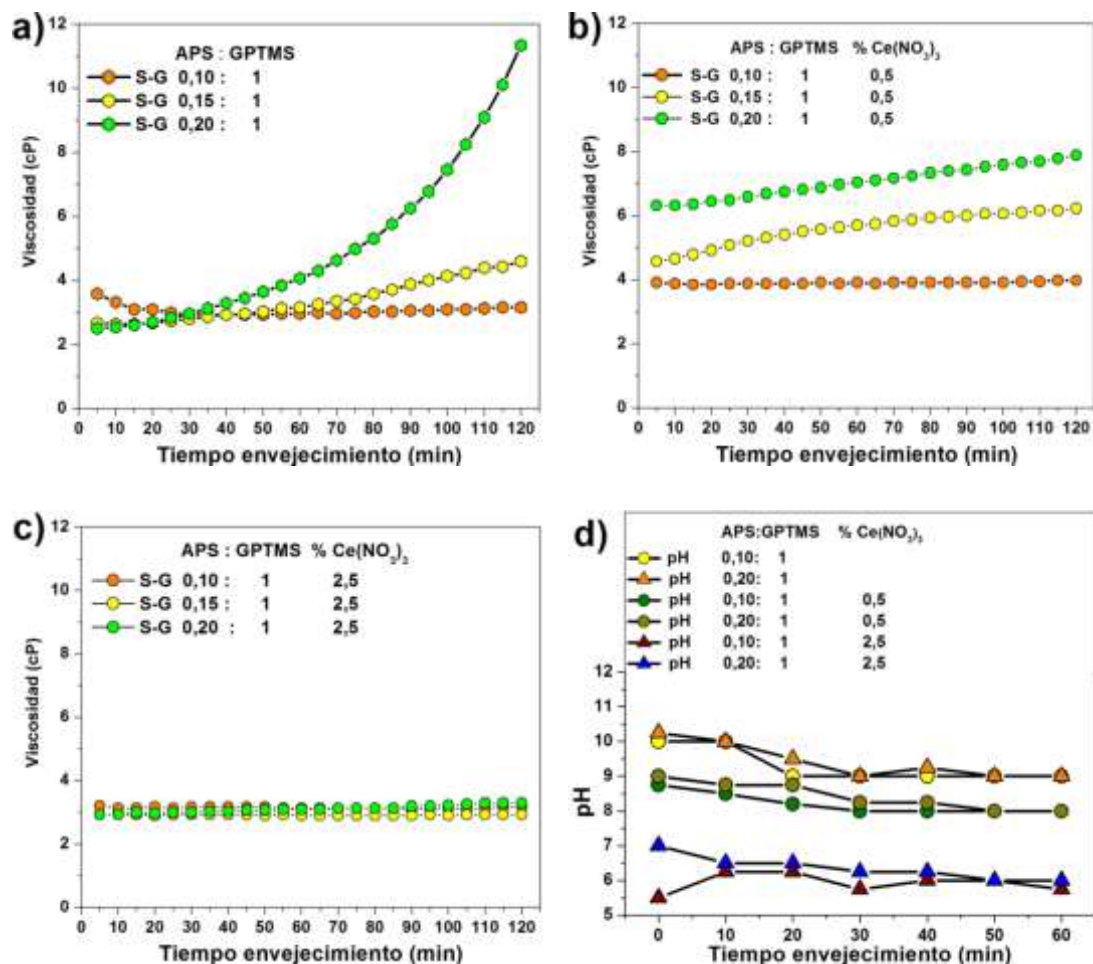
Fuente: Autor

3.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

La Figura 6 presenta la evolución de la viscosidad y el pH del sol en función del tiempo de envejecimiento, la proporción APS:GPTMS y el porcentaje molar de nitrato de cerio, evaluadas en la presente investigación. Como se observa en la Figura 6(a) (sin nitrato de cerio), al aumentar la relación molar de APS:GPTMS la viscosidad aumenta de manera exponencial con el tiempo de tal forma que, para

la relación molar de 0,20:1, en el transcurso de las dos horas de la medición, la viscosidad varía desde 2,5 hasta 11,3 cP.

Figura 6. Evolución de la viscosidad y pH de los soles en función del tiempo de envejecimiento para diferentes proporciones de APS:GPTMS y % $Ce(NO_3)_3$.



Fuente: Autor

Por otro lado, los soles con contenidos en nitrato de cerio de 0,5% molar muestran una viscosidad inicialmente mayor (entre 4 y 7 cP) comparada con los soles sin nitrato de cerio. Sin embargo, a las dos horas de la medición, la viscosidad sólo aumenta ligeramente indicando que el sol se mantiene más estabilizado (Figura 6(b)). Al aumentar el contenido en nitrato de cerio a 2,5% molar se observa una cinética mucho más lineal donde el sol se mantiene en valores de viscosidad entre

2,8 y 3,2 cP para todas las condiciones estudiadas, lo que indica que el sol presenta una gran estabilidad. Así mismo, se puede apreciar que el precursor APS no tiene una influencia significativa sobre la viscosidad para contenidos de 2,5% molar de cerio (Figura 6(c)).

Con objeto de comprender cuál era el papel tanto del precursor APS como del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se monitoreó la evolución del pH de los diferentes soles estudiados. Es bien conocido que cualquier modificación del valor de pH puede afectar significativamente al proceso de hidrólisis y condensación; de tal forma que, cuanto más ácido es el sol, más se favorece la reacción de hidrólisis frente a la de condensación, lo que resulta en polimerizaciones más controladas y lentas. 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 más rápidas y violentas [34,24].

En la Figura 6(d) se puede observar que a medida que aumenta la proporción de APS, el pH del sol tiende a aumentar ligeramente. Esto es debido a que el grupo NH_2 del precursor, además de actuar como agente de entrecruzamiento, actúa como base de Lewis, gracias al par de electrones libres disponibles en el átomo de nitrógeno. Dicho aumento de pH se traduce en cinéticas de gelificación más rápidas lo que conlleva a un aumento de la viscosidad de tipo exponencial. Por otro lado, también se puede apreciar que a medida que aumenta el porcentaje de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ disminuye el pH de forma mucho más acusada pasando desde 9-10 para el sol sin cerio, a 8-9 (0,5% Ce) y 6-7 (2,5% Ce), lo cual hace que la velocidad de gelificación sea más lenta y los soles sean más estables.

La respuesta al por qué el nitrato de cerio disminuye el pH podría encontrar explicación en el Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Ce}-\text{H}_2\text{O}$ [35] (Figura 7): una vez se disocia el nitrato de cerio, se libera el catión Ce^{3+} que en función del valor de pH puede ser estable o dar lugar a la formación de hidróxidos. Cuando, después de la disociación, se adiciona el precursor APS, se origina un incremento

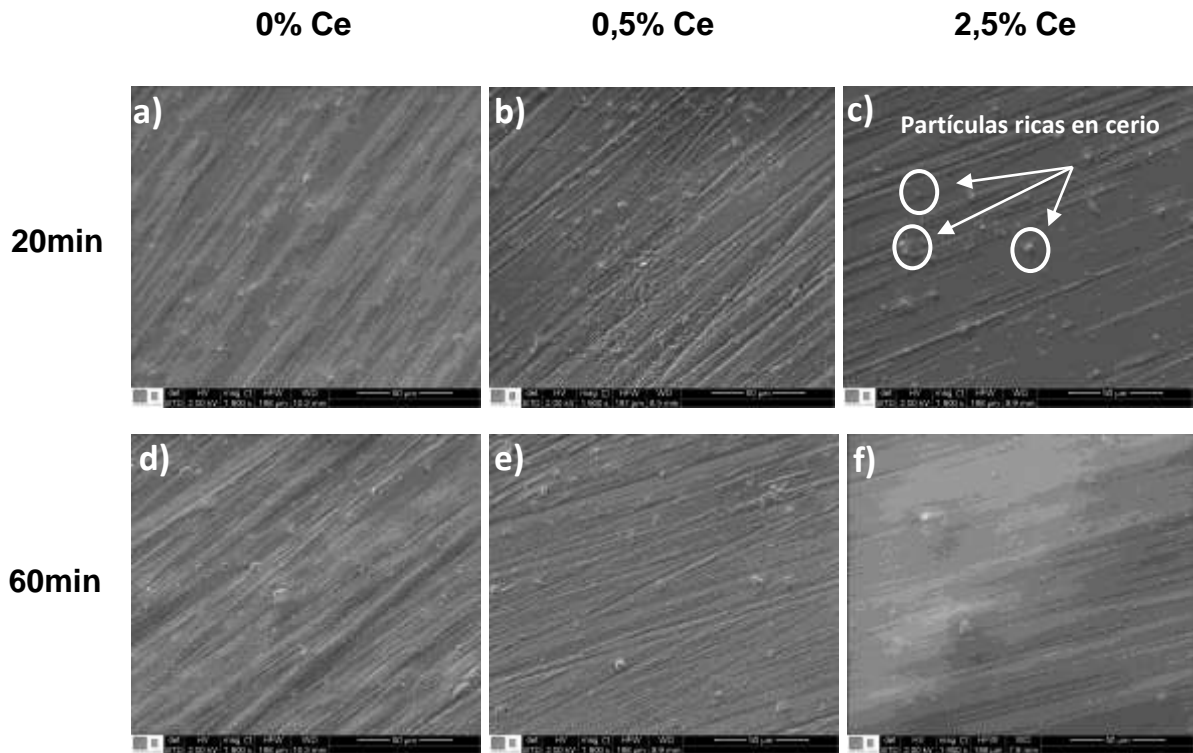
Por otro lado, para el caso de los soles con 2,5% Ce, la formación inicial de hidróxido de cerio es más acusada, y la reducción de pH (a valores de 6-7) origina un cambio de especie estable, que en este caso será el catión Ce^{3+} , frente a la formación de hidróxido (Ver diagrama de Pourbaix). Este hecho invertiría el sentido de la reacción 1 y volvería entonces a liberarse aniones OH^- que, en principio, debería incrementar el pH del sol. Sin embargo, sería lógico pensar que los grupos OH^- , una vez liberados, puedan ser consumidos parcialmente en la reacciones de hidrólisis de los precursores, que aunque estén menos favorecidas deben existir (Reacción 2). Finalmente, entonces, se estaría hablando de la presencia de un equilibrio entre dos reacciones donde la liberación gradual de grupos OH^- consumidos inicialmente en una primera reacción (formación de hidróxido) ayuda a que progrese la segunda reacción (hidrólisis y condensación). Esto explicaría por qué los soles con 2,5% Ce presentan menor viscosidad y son mucho más estables en comparación con los soles de 0,5% Ce (Figura 6(c)).

Cabe mencionar que experimentalmente se observó que los soles con 0,5% Ce presentaban una notable turbidez blanca relacionada con la presencia de sólidos en suspensión posiblemente (hidróxido de cerio), mientras que los soles con 2,5% Ce, inicialmente presentaban una mayor turbidez, pero con el transcurso del tiempo cambiaban a un aspecto prácticamente cristalino.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

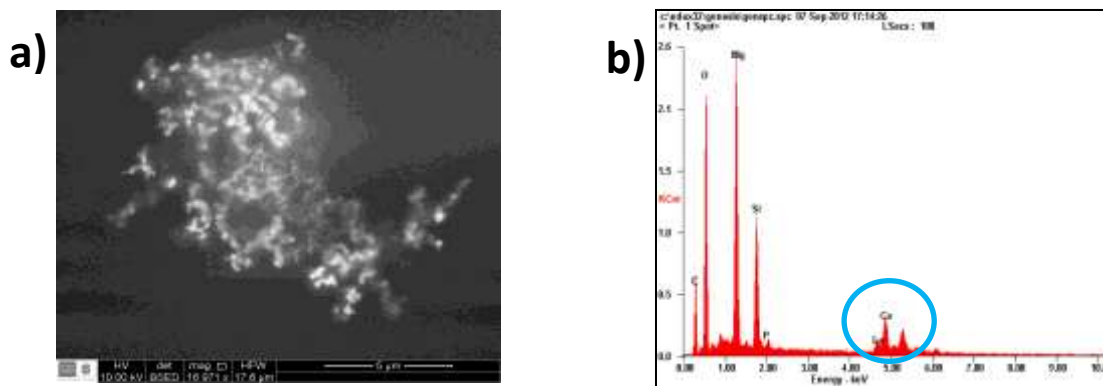
En la figura 8 se muestran las micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos para la relación molar de APS:GPTMS 0,10:1 con diferentes contenidos en nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento. Para esta relación molar se observan recubrimientos homogéneos y sin porosidad, donde los cambios con respecto al tiempo de envejecimiento y contenido en cerio no marcan una gran diferencia. Esto puede estar atribuido al hecho de que los soles obtenidos bajo dicha relación APS:GPTMS se encuentran en un rango de viscosidad parecido entre 3 y 4 cP.

Figura 8. Micrografías de los recubrimientos para la relación molar de APS:GPTMS 0,10:1, con diferentes contenidos en $Ce(NO_3)_3$ y tiempos de envejecimiento.



Fuente: Autor

Figura 9. Micrografía de contraste del recubrimiento con nitrato de cerio y análisis EDX.

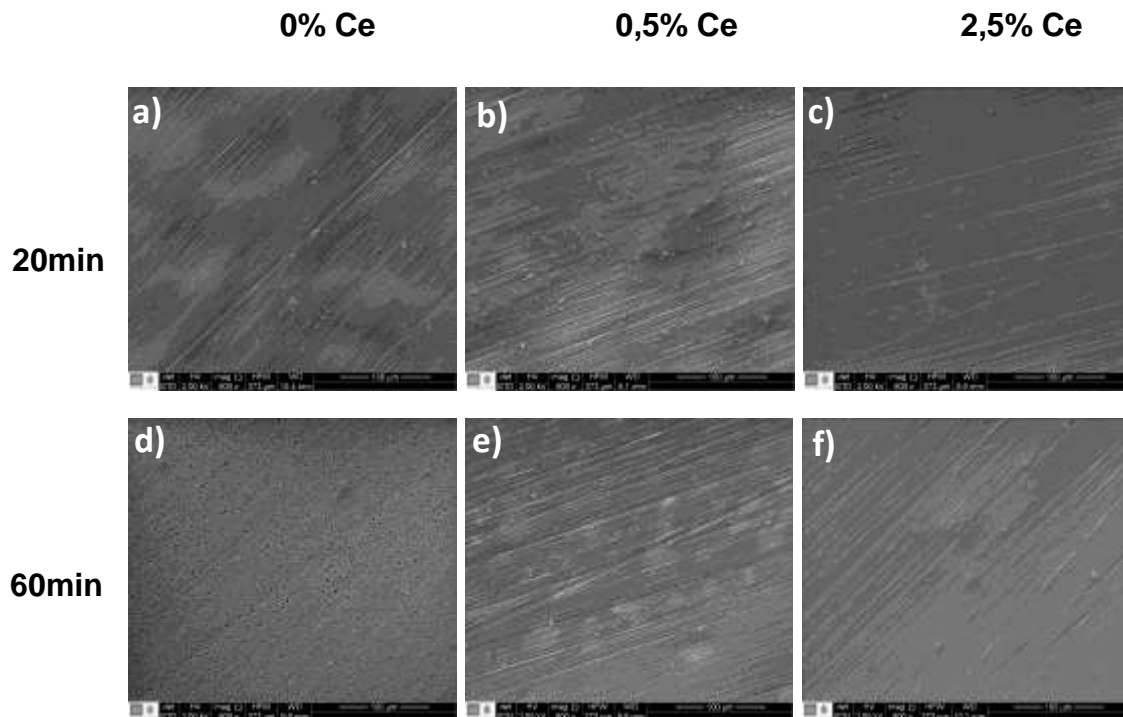


Fuente: Autor

Para las muestras con contenidos en cerio se observó cúmulos de partículas ricos en este elemento, de tamaño aproximado entre 100 y 200 nm, embebidos en el

recubrimiento, los cuales fueron analizados mediante análisis EDX (Figura 9). No obstante, se apreció que la presencia de estos cúmulos eran sustancialmente más abundante en los recubrimientos con 0,5% Ce con relación a aquellos con 2,5% Ce. Ese mismo efecto se apreció en los recubrimientos con proporciones molares APS:GPTMS 0,20:1 y tiempos de envejecimiento de 20 min. Además, el notable aumento de la viscosidad de los soles con 0,5% Ce induce a la formación de recubrimientos con baja homogeneidad (Figuras 10 (a)-(c)).

Figura 10. Micrografías de los recubrimientos para la relación molar de APS:GPTMS 0,20:1, con diferentes contenidos en $Ce(NO_3)_3$ y tiempos de envejecimiento.



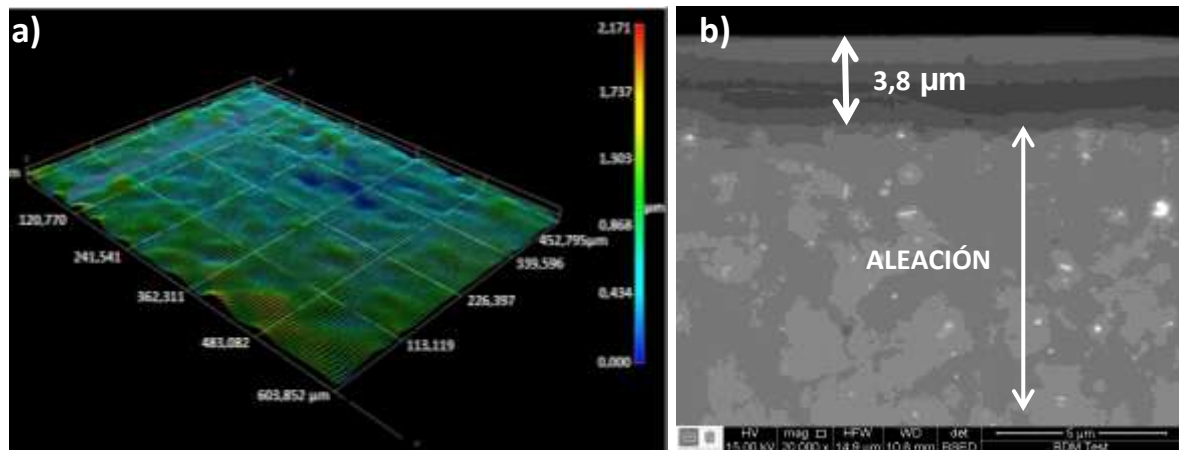
Fuente: Autor

Las mayores variaciones se observaron para los mayores tiempos de envejecimiento (60 min); en este sentido, el recubrimiento sin contenido en nitrato de cerio presentó una acusada porosidad relacionada con las elevadas velocidades de condensación en pH básico (Figura 10(d)). Por otro lado, el

recubrimiento con contenidos de 0,5% en nitrato de cerio presenta una apariencia similar comparada con las mismas condiciones a los 20 min con falta de uniformidad y presencia de partículas en la superficie (Figura 10(e)). Finalmente, los recubrimientos con 2,5% Ce presentan el mejor aspecto gracias a la gran estabilidad de estos soles (Figura 10(f)).

En la Figura 11a se muestra la imagen topográfica del recubrimiento obtenido bajo condiciones de APS:GPTMS 0,20:1 con contenido en nitrato de cerio de 2,5% y tiempo de envejecimiento de 60 min, donde se puede observar que, para estas condiciones, el recubrimiento presenta un aspecto homogéneo y uniforme. Así mismo, observando la micrografía electrónica de la sección transversal (Figura 11(b)) se aprecia que este presenta una excelente continuidad y apariencia, sin defectos y con espesor que oscila entre 3 y 4 micrómetros.

Figura 11. Imagen topográfica y sección transversal del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS 0,20:1 con contenido en nitrato de cerio de 2,5% molar y 60 minutos de envejecimiento.



Fuente: Autor

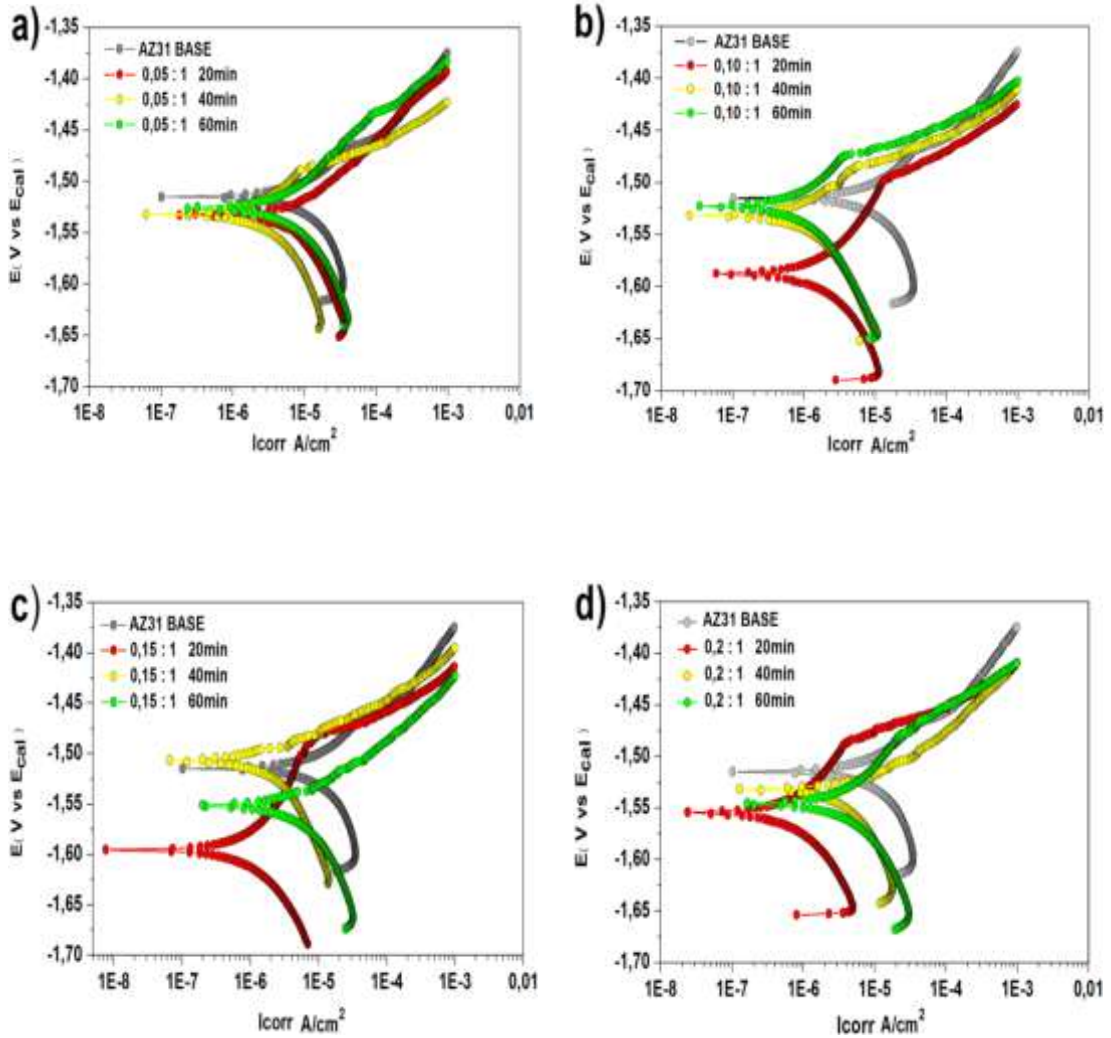
3.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

En la Figura 12 se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización anódica potenciodinámica tanto de la aleación base como recubierta con película sol-gel (sin cerio), en función de la proporción APS :GPTMS y el tiempo de envejecimiento.

Con respecto a la aleación base, las muestras recubiertas con una relación molar de APS:GPTMS 0,05:1 no produce una mejora significativa de la resistencia a la corrosión, de tal forma que la densidad de corriente de corrosión se encuentra en el rango de 10^{-6} A/cm², y no se aprecia región de pasivación como tal, indicando que las películas no tienen carácter protector (Figura 12(a)). Es por ello que esta condición de sol se descartó para estudios posteriores. Por otro lado, las mejores propiedades se observan para soles con proporción APS:GPTMS 0,10:1 donde, se observa una reducción de la densidad de corriente de corrosión de alrededor de un orden de magnitud y una región de pasividad de entre 50 y 100 mV, asociado al carácter protector del recubrimiento (Figura 12(b)).

Por otro lado, para proporciones de APS:GPTMS mayores se observa que a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento por encima de 20 min, el recubrimiento va perdiendo sus características protectoras de tal forma que comienza a desaparecer la región de pasividad y el valor de densidad de corriente de corrosión se va haciendo cada vez más parecida a la de la aleación base. En la Tabla 1 se pueden observar los parámetros electroquímicos más significativos del estudio para las relaciones molares de APS:GPTMS.

Figura 12. Curvas de polarización anódica de material base y recubierto con diferentes relaciones molares APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento después de inmersión en solución 0,1M de NaCl por 30 min.



Fuente: Autor

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 12.

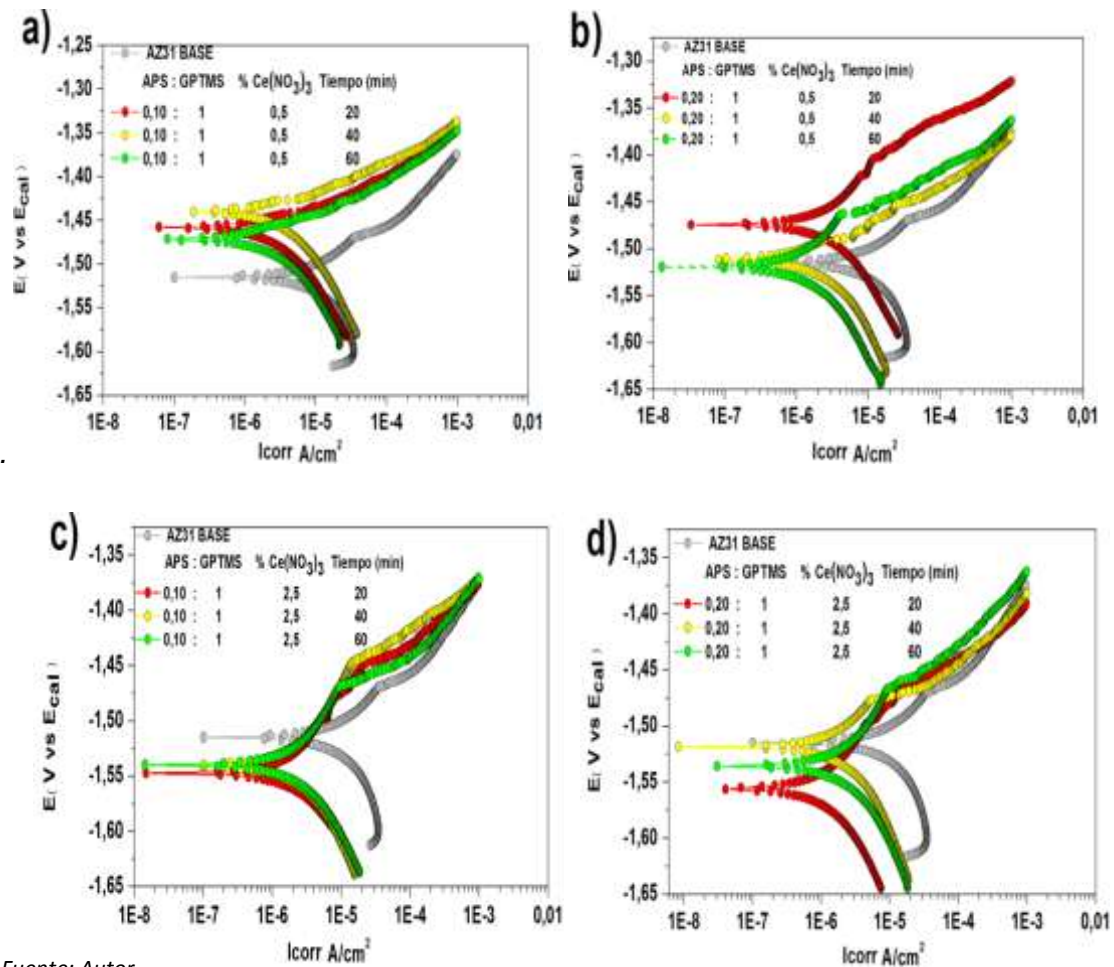
Material base		$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	NP		
		i_{corr} (A/cm^2)	9,14E-06		
SOL-GEL EN BASE (TEOS:GPTMS:APS)	Propiedades Electroquímicas	APS:GPTMS	Tiempo Envejecimiento (min)		
			20	40	60
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,05 : 1	NP	43	51
	i_{corr} (A/cm^2)		5,1E-06	2,5E-06	3,0E-06
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,10 : 1	88	27	47
	i_{corr} (A/cm^2)		9,0E-07	6,0E-07	5,0E-07
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,15 : 1	93	10	10
	i_{corr} (A/cm^2)		5,0E-07	1,5E-06	3,0E-06
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,20 : 1	66	NP	65
	i_{corr} (A/cm^2)		5,0E-07	2,0E-06	3,0E-06

Fuente: Autor

Al analizar los resultados obtenidos por medio de los ensayos de polarización anódica potenciodinámica presentados anteriormente, se observa una estrecha relación entre los mismos, el comportamiento reológico de los soles y la caracterización de los recubrimientos, de manera que el intervalo de viscosidad de 2,6 cP a 3,3 cP, es la región en el que se encuentran los soles que proporcionan películas más continuas y uniformes y recubrimientos más resistentes a las corrosión.

Con base en ello se estableció que los recubrimientos a estudiar con sales de cerio estarían dentro de los parámetros de relación molar de APS:GPTMS entre 0,10:1 y 0,20:1 y los mismos tiempos de envejecimiento. Bajo estas condiciones se decidió evaluar la influencia de la incorporación del nitrato de cerio en proporciones de 0,5 y 2,5% molar en la estructura del recubrimiento.

Figura 13. Curvas de polarización para los recubrimientos dopados con diferentes porcentajes de nitrato de cerio y precursor APS después de 30min de inmersión 0,1M.



Fuente: Autor

En la Figura 13 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica obtenidas para las relaciones molares de 0,5 y 2,5 % nitrato de cerio cuyos parámetros electroquímicos se encuentran en la Tabla 2. En primer lugar, para contenidos de 0,5% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, se observa una reducción notable de las propiedades protectoras del recubrimiento en comparación con las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los recubrimientos base (Figuras 12(a) y (b)). Este hecho probablemente este asociado al incremento sustancial de la viscosidad que presentan este tipo de soles y el elevado pH, que dan como

resultado recubrimientos poco uniformes y heterogéneos (Figuras 10(b) y (e)). Por el contrario, los recubrimientos preparados con 2,5% Ce, aunque existe un ligero aumento en el valor de i_{corr} con respecto a los recubrimientos sin cerio, estos mantienen sus excelentes características protectoras para todos los tiempos de envejecimiento estudiados, asociado a la gran estabilidad de los soles que dan como resultado recubrimientos uniformes y continuos.

Cabe destacar que el rango de viscosidad de estos soles (2,8-3,2 cP) es similar al encontrado como adecuado para los soles base, de lo que se concluye que la adición de cerio en proporciones molares de 2,5%, no sólo permite obtener recubrimientos protectores, sino que además, permite estabilizar los soles, incrementando de manera sustancial su rango de operación.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización presentadas en la figura 13.

Material base	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	NP
	i_{corr} (A/cm ²)	9,14E-06

		0,5 % Ce(NO ₃) ₃			
Propiedades Electroquímicas		APS:GPTMS	Tiempo Envejecimiento (min)		
			20	40	60
SOL-GEL DOPADO	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,10 : 1	NP	NP	NP
	i_{corr} (A/cm ²)		2,0E-06	2,0E-06	1,5E-06
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,20 : 1	52	21	55
	i_{corr} (A/cm ²)		2,0E-06	1,5E-06	1,0E-06

		2,5 % Ce(NO ₃) ₃			
Propiedades Electroquímicas		APS:GPTMS	Tiempo Envejecimiento (min)		
			20	40	60
SOL-GEL DOPADO	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,10 : 1	48	92	70
	i_{corr} (A/cm ²)		1,5E-06	1,5E-06	1,5E-06
	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	0,20 : 1	58	41	68
	i_{corr} (A/cm ²)		6,0E-07	9,0E-07	1,0E-06

Como comentario final, se debe mencionar que el efecto del cerio como inhibidor de corrosión está relacionado con su capacidad de bloquear la actividad corrosiva mediante su precipitación en forma de hidróxidos de cerio. Entonces, para que pueda conseguirse dicho efecto se debe trabajar por debajo del pH de estabilidad del hidróxido, es decir, que se debe trabajar en el campo de estabilidad de la especie Ce^{3+} ($\text{pH} < 8$). Por otro lado, experimentalmente el magnesio sufre corrosión ácida severa para $\text{pH} < 5$. Se establece para posteriores investigaciones un rango óptimo de pH de operación entre estos dos valores.

4. CONCLUSIONES

- ❖ Bajo condiciones adecuadas, los recubrimientos sol-gel base (sin cerio) mejora las propiedades electroquímicas de la aleación AZ31 disminuyendo hasta en un orden de magnitud la densidad de corriente de corrosión y obteniendo cierto grado de protección. Sin embargo, un aumento de la proporción de APS o del tiempo de envejecimiento incrementa la viscosidad del sol de forma exponencial, resultando en recubrimientos más porosos y discontinuos.
- ❖ La incorporación de 0,5% molar de nitrato de cerio, disminuye el pH a valores de 8-9 lo que estabiliza ligeramente los soles estudiados. Sin embargo, para ese rango de pH se favorece la formación de hidróxidos de cerio, desactivando su función como inhibidor de corrosión. Como resultado se obtienen recubrimientos heterogéneos y porosos, lo que afecta a las características protectoras del recubrimiento frente a la corrosión.
- ❖ La incorporación de 2,5% molar de nitrato de cerio al recubrimiento disminuye significativamente el pH del sol (6-7) lo que confiere a los soles una alta estabilidad reológica. Este hecho resulta finalmente en morfologías de recubrimiento uniformes y continuas, con excelentes características de protección contra la corrosión, independientemente de la proporción de APS y el tiempo de envejecimiento. Así mismo, para estos valores de pH se estabiliza la especie Ce^{3+} libre, necesaria para que el inhibidor pueda actuar adecuadamente y proporcionar el efecto de doble protección al recubrimiento.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos para tiempos más prolongados mediante pruebas electroquímicas como espectroscopía de impedancia electroquímica para poder analizar el efecto del cerio en las propiedades de autocurado de los recubrimientos obtenidos.
- ❖ Estudiar el comportamiento de soles y recubrimientos con diferentes proporciones molares de nitrato de cerio con objeto de establecer el mecanismo de actuación del inhibidor de corrosión sobre las variables pH y viscosidad para periodos de tiempo prolongados.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] POLMEAR I., Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals, Fourth Edition, Eds. Butterworth-Heinemann, Reino Unido 2005 .
- [2] ZHEN-LIN W., Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy: En: Transactions of nonferrous metals society of china. 2010. Vol. 20, p. 665-669.
- [3] WANG H., Scratch-resistant anticorrosion sol-gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol-gel route. En: Corrosion Science. 2010. Vol. 52, p. 2565-2570.
- [4] LAMAKA S.V., Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. En: Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, p. 4773-4783.
- [5] YUE T.M., Excimer laser surface treatment at aluminium alloy AA7075 to improve corrosion resistance. En: Surface & Coatings Technology. 2004. Vol. 179, p.158-164.
- [6] ZHANG B., Preparation and characterization of as-rolled AZ31 magnesium alloy sheets. En: Journal of Materials Processing Technology. 2007. Vol.184, p. 102-107.
- [7] KISHORE BABU N., Characterization of microstructure and deformation behaviour of resistance spot welded AZ31 magnesium alloy. En: Materials Science & Engineering. 2012. Vol. 549, p. 149-156.
- [8] HERNÁNDEZ C., Desarrollo de recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección de aleaciones de magnesio. Trabajo de grado para optar título de Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. Colombia Santander. 2011
- [9] GANG-HU R., Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. En: Organic Coatings. 2012. Vol. 73, p. 129-141.

- [10] CARTER B., Ceramic materials science and engineering. En: Springer Science. Minneapolis, 2007. p. 400-407.
- [11] LING S., Corrosion mechanisms of magnesium alloys. En: Advanced Engineering Materials. 1999. Vol. 1, p.11-33.
- [12] VIEJO F., Performance of Al alloys following excimer LSM – anodising approaches. En: Surface and Interface Analysis. 2010. Vol. 42, p. 252-257.
- [13] VIEJO F., Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. En: Corrosion Science.2010. Vol.52, p. 2179-2187.
- [14] CHENG Y.L., Corrosion properties of AZ31 magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodized coatings. En: Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2007. Vol.3 p. 502-508.
- [15] WANG D., Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. En: Organic Coatings. 2009. Vol.64, p. 327-338.
- [16] VOEVODIN N., Potentiodynamic evaluation of solgel coatings with inorganic inhibitors. En: Surface and Coatings Technology. 2001. Vol.140. p. 24-28.
- [17] CONTRERAS G., Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, Venezuela, Caracas. 2011
- [18] JOSHUA DUA Y., Inorganic organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. En: Progress in Organic Coatings. 2001. Vol.41. p. 226–232.
- [19] HENCH L.L, The sol–gel process. En: Chemical Reviews. 1990. Vol. 90, p. 33-68.

- [20] MILLER J., Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. En: Catalysis Today. 1997. Vol. 35, p. 269-292.
- [21] WEN J., Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. En: Department of Chemical Engineering, Polymer Materials and Interfaces Laboratory, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg. 1996. Vol.. 8, p. 1667-1681.
- [22] ZHENG S., Inorganic – Organic sol – gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. En: Springer Science. 2010. p .174-187.
- [23] YUE X., Preparation and characterization of sol- gel coatings doping with cerium ingredients on aluminum alloy surface. En: Journal of Rare Earths. 2007. Vol. 25, p.193-196.
- [24] ROSERO NC., Tesis Doctoral, Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. En: Departamento de Vidrios del Instituto de Cerámicas y Vidrio (CSIC), Madrid España. 2011. p. 19-20.
- [25] GALIO A.F., Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. En: Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204, p. 1479-1486.
- [26] ROSERO NC., Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. En: Springer Science. 2009. p. 32-40.
- [27] ROSERO NC., Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. En: Springer Science. 2010.
- [28] GALLIANO P., Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones. Jornadas SAM 2000 – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Agosto de 2000. p. 871-877.

- [29] ZHELUDKEVICH L., Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. En: Electrochimica Acta. 2005. Vol. 51, p. 208-217.
- [30] ROSERO NC., Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. En: departamento de vidrios del instituto de cerámicas y vidrio (CSIC), Madrid España. 2011. p. 39-40
- [31] ANDREATTA F, Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. En: Electrochimica Acta. 2004 Vol. 49, p. 2851-2862.
- [32] LIU Y, Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coating on 2024 aluminium alloy. En: Applied Surface Science. 2004. Vol. 246,. p. 82-89.
- [33] American Society of Testing and Materials (ASTM). Norma ASTM G3-89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 1999.
- [34] BRINKER C., The physics and chemistry of sol-gel processing, First Edition, Academic Press Inc., New York, 1990. p.116-119.
- [35] O'KEEFE T., Fundamental evaluation of the deposition of cerium oxide for conversion applications. En: Materials Research Center University of Missouri-Rolla. 2012. Vol. 65409.