Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

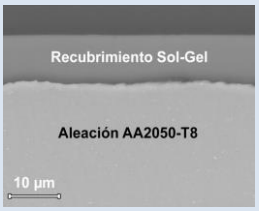
www.rlmm.org

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

Erika N. Remolina Galvis[1], *Carlos A. Hernández-Barrios*[1], *Ana E. Coy*[1], *Fernando Viejo*[2*], *Nelly C. Alba*[3]

1: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 2: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 3: Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia.

**e-mail: fviejo@uis.edu.co*



RESUMEN

En el presente trabajo se analizó el efecto de la adición del inhibidor de corrosión nitrato de cerio (III) ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y el tiempo de envejecimiento, en la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li). Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla de los precursores tetraetoxisilano (TEOS) y glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) en una relación molar TEOS:GPTMS de 3:1, empleando como catalizador ácido acético y como solvente etanol. El análisis de los procesos de hidrólisis y condensación de los soles sintetizados se llevó a cabo mediante espectroscopia FTIR y ensayos reológicos, mientras que la caracterización de los recubrimientos se realizó a través espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación de ángulo de contacto y ensayos de adherencia. Los resultados experimentales demostraron que las características fisicoquímicas de los recubrimientos estuvieron influenciadas por ambas variables analizadas. En este sentido, el aumento del tiempo de envejecimiento permitió la obtención de soles con adecuada mojabilidad, adhesión y mayor carácter hidrofóbico; mientras que, por otro lado, el efecto de la adición de nitrato de cerio en el proceso de hidrólisis y condensación fue aún más significativo, lográndose depositar recubrimientos de calidad notablemente superior incluso para tiempos iniciales de envejecimiento del sol.

Palabras Claves: Corrosión, Aluminio, Recubrimiento, Sol-gel, Híbrido.

EFFECT OF THE ADDITION OF CERIUM NITRATE AND THE AGING TIME DURING THE SYNTHESIS OF HYBRID TEOS-GPTMS SOL-GEL COATINGS ON THE AA2050-T8 ALUMINIUM ALLOY

ABSTRACT

In the present work, the effect of the addition of the corrosion inhibitor cerium nitrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) and the aging time were evaluated during the synthesis of hybrid sol-gel coatings applied on the AA2050-T8 aluminium alloy. Sols were prepared from a mixture of the precursors tetraethylorthosilicate (TEOS) and glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) in a molar ratio TEOS:GPTMS of 3:1, using acetic acid and ethanol as catalyst and solvent respectively. The hydrolysis and condensation process of the hybrid sols was monitored by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests, whereas sol-gel coatings were characterized using attenuated total reflectance infrared spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurements, and scratch tests. The experimental results showed that the physicochemical characteristics of the hybrid sol-gel coatings obtained were influenced by both the aging time and the addition of the corrosion inhibitor. In this regard, an increase of the aging time resulted in uniform coatings with an adequate adhesion and greater hydrophobic features. On the other hand, the effect of the addition of cerium nitrate in the gelation process was more significant, producing coatings with superior physicochemical features, even for short aging times.

Keywords: Corrosion, Aluminium, Coating, Sol-gel, Hybrid.

Recibido: 21-07-2016 ; **Revisado:** 02-09-2016

Aceptado: 17-11-2016 ; **Publicado:** 02-18-2017

DOI: *10.5281/zenodo.8217683*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; **37** (2): 147-159

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las condiciones de operación y regulaciones ambientales cada vez más exigentes con relación al consumo de combustible, la industria aeronáutica ha tenido la necesidad de implementar nuevos materiales en busca de reducir el peso de sus componentes sin perder prestaciones mecánicas. En este sentido, las aleaciones de aluminio son empleadas con gran frecuencia para numerosas aplicaciones debido a su excelente relación resistencia/peso y su buena tolerancia al daño [1]. Especial atención se ha centrado sobre las aleaciones Al-Cu-Li, debido a su excelente resistencia mecánica, elevada tolerancia al daño y baja densidad [1-3]. Tal es el caso de la aleación AA2050-T8 que ha encontrado aplicación en la industria militar para la fabricación de pequeñas piezas como tornillos, remaches y soportes de culata de algunos fusiles [3].

Sin embargo, al alear el aluminio con otros elementos para aumentar las propiedades mecánicas se origina una reducción en la resistencia a la corrosión. En particular, para las aleaciones Al-Cu-Li, la presencia de cobre promueve la precipitación de fases de naturaleza catódica que induce la aparición de fenómenos de corrosión localizada tanto por picadura como intergranular, especialmente en ambientes clorurados; mientras que, la precipitación de fases ricas en litio, de naturaleza anódica, favorece la aparición adicional de un severo problema de corrosión por exfoliación en ese mismo tipo de ambientes [2,3]. De este modo, para poder aprovechar las excelentes prestaciones mecánicas que ofrecen las aleaciones Al-Cu-Li, es necesario diseñar recubrimientos que brinden una adecuada protección contra la corrosión.

Dentro de las alternativas presentes, la ruta sol gel se ha convertido en una interesante alternativa para la producción de recubrimientos de naturaleza cerámica o vítrea, ideales para la protección contra la corrosión de diferentes materiales metálicos como acero inoxidable, aluminio y magnesio [4-7]. Estos recubrimientos se caracterizan por su fácil aplicación sobre estructuras grandes y complejas, el uso de equipos relativamente económicos para su obtención, las bajas temperaturas de tratamiento, sus excelentes características morfológicas, y la significativa resistencia a la corrosión [8-10].

Comercialmente, la síntesis de recubrimientos sol-gel es realizada mediante la ruta del gel polimérico, donde el sol se obtiene mediante reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación de precursores, que dan lugar a la formación de redes poliméricas que se extienden por todo el medio líquido [11,12]. Los precursores empleados para la síntesis de recubrimientos vía sol-gel son clasificados en dos grupos: los precursores de películas inorgánicas y los de películas orgánicas. Los precursores de películas inorgánicas son usualmente alcóxidos metálicos del tipo $M(OR)_n$ donde R es un grupo alquilo, O es un átomo de oxígeno, y M es un ión metálico. En este sentido, los alcóxidos más empleados en el diseño y síntesis de recubrimientos sol-gel son los alcoxisilanos ($Si(OR)_4$), debido a su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis. Entre los alcoxisilanos más ampliamente usados se destaca el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS), convencionalmente empleado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) para catalizadores, membranas y fármacos [9,10]. Los recubrimientos obtenidos mediante el uso de este tipo de precursores, se caracterizan por su elevado grado de adhesión al sustrato metálico y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, presentan gran tendencia al agrietamiento durante la etapa de secado, por lo que es difícil obtener recubrimientos de adecuada calidad con espesores superiores a un micrómetro.

Por otro lado, se encuentran los precursores de películas orgánicas, de estructura $R'M(OR)_{n-1}$, (normalmente también base silano ($R'Si(OR)_3$ organoalcoxisilano), donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R', del tipo amino (APS), vinilo (VTMS), metacrilato (MPS), etc [13-16]. Este tipo de precursores suelen actuar como agentes de acoplamiento debido a que, al reaccionar entre sí y con otros precursores, aumentan el grado de entrecruzamiento y la flexibilidad de la estructura de sílice. En este sentido, uno de los precursores de películas orgánicas más usados en la síntesis de recubrimientos sol-gel es el glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), debido a que la presencia del grupo epoxi origina estructuras aislantes y de elevada densidad [17]. En general, los recubrimientos orgánicos se caracterizan por su gran flexibilidad, baja tendencia al agrietamiento, espesores considerables y excelentes características morfológicas e

©2017 Universidad Simón Bolívar

hidrofóbicas. Además, estos recubrimientos también se destacan por poseer bajas temperaturas y tiempos de curado, por lo que son idóneos para la protección de materiales con bajo punto de fusión y elevada susceptibilidad a los tratamientos térmicos, como es el caso de diferentes aleaciones de aluminio, específicamente la aleación AA2050-T8. A pesar de lo anterior, la principal desventaja de estos recubrimientos es su baja adhesión al sustrato metálico.

En la actualidad, se ha propuesto emplear una combinación de ambos tipos de precursores para dar lugar a los denominados "recubrimientos híbridos". Con ello se busca alcanzar las mejores propiedades de adhesión y estabilidad térmica de las películas inorgánicas, junto con la flexibilidad y baja tendencia al agrietamiento de las películas orgánicas [18-21]. Los recubrimientos híbridos se caracterizan además por su estructura porosa, que permite la incorporación de diferentes especies dopantes que, al ser agregadas en pequeñas cantidades durante el proceso de síntesis, pueden modificar las propiedades químicas, morfológicas y protectoras de los recubrimientos [21-24]. Tal es el caso del cerio (en forma de sal de nitrato, acetato o cloruro), que se emplea comúnmente como inhibidor de corrosión debido a que, al ser incorporado dentro del recubrimiento, actúa difundiéndose a través de la porosidad hacia las zonas donde la película ha experimentado algún daño, precipitando en forma de hidróxido insoluble sobre los sitios catódicos [23]. Este fenómeno proporciona al recubrimiento un efecto de autocurado, haciéndolo aún más atractivo con objeto de obtener sistemas de protección contra la corrosión más duraderos.

Sin embargo, los estudios realizados hasta la fecha muestran que la incorporación de especies activas como dopantes, durante la síntesis del sol, puede afectar de manera significativa las reacciones sol-gel, alterando drásticamente los tiempos de envejecimiento y propiedades finales de los recubrimientos [24].

Basado en estas premisas, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la influencia de la adición de nitrato de cerio y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de recubrimientos sol-gel base TEOS-GPTMS, depositados sobre la aleación de aluminio AA2050-T8 (Al-Cu-Li) de aplicación en la industria aeronáutica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material objeto de estudio

El material objeto de estudio fue la aleación AA2050-T8 proporcionada por la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido) y cuya composición nominal (% peso) es: 3,2-3,9 Cu; 0,7-1,3 Li; 0,2-0,6 Mg; 0,2-0,5 Mn; 0,2-0,7 Ag; 0,10 Fe; 0,1 Ti; 0,08 Si; 0,06-0,14 Zr.

2.2 Síntesis y caracterización de soles híbridos base y dopados con nitrato de cerio

Los soles híbridos fueron preparados utilizando una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de películas inorgánicas y 3-glicidilpropiltrimethoxisilano (GPTMS) como precursor de películas orgánicas. Inicialmente, ambos precursores fueron mezclados con una relación molar de 3:1, empleando etanol como solvente, y ácido acético (0,5% vol.) como catalizador en una relación en volumen con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS de 1:1 y 0,5:1, respetivamente. Después, se añadió nitrato de cerio (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) en concentraciones molares de 0,5; 1,5; y 2,5 % respecto a los precursores. Durante la síntesis de los soles se mantuvo agitación continua de 250 rpm, posteriormente se suspendió la agitación y los soles fueron almacenados para ser estudiados a diferentes tiempos de envejecimiento. Toda la experimentación fue llevada a cabo a temperatura ambiente (25 °C).

Con objeto de estudiar el efecto de la adición de cerio en las reacciones de hidrólisis y condensación durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja de los precursores y de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005. Así mismo, dichos soles fueron también caracterizados mediante ensayos reológicos en función del tiempo de envejecimiento, empleando el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 utilizando la aguja ULA 0.0. Estas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) y las medidas de viscosidad se registraron hasta el punto de gelificación. Finalmente, de forma complementaria el pH de los soles fue monitoreado constantemente para estudiar su efecto en el proceso de gelificación.

©2017 Universidad Simón Bolívar

2.3 Deposición y caracterización de los recubrimientos híbridos

Previo a la síntesis de los recubrimientos, la aleación AA2050-T8 fue desbastada con papel abrasivo hasta una granulometría 600. La deposición de los soles sobre las muestras se realizó mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 6 cm/min, y un tiempo de inmersión de 2 min para garantizar la adhesión del recubrimiento al sustrato metálico. A continuación, las muestras fueron secadas al aire libre por 30 min y, posteriormente, sometidas a un tratamiento térmico de secado-curado donde permanecieron 4 horas a 60 °C seguido de otro a 120 °C, durante 2 horas. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de minimizar la formación de grietas.

La caracterización química de los recubrimientos se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) utilizando el equipo NICOLET iS50 FTIR de Thermo Scientific, mientras que la caracterización microestructural de las películas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio Quanta 650 FEG Ambiental, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y electrones retrodispersados (BSE). Así mismo, se realizaron medidas de ángulo de contacto con base en la norma D7334-08 [25], empleando el equipo DATAPHYSICS-OCS 15EC, con el fin de determinar el carácter hidrofóbico-hidrofílico de los recubrimientos. Cada medida fue tomada 3 veces para garantizar la reproducibilidad y obtener valores promedio. Finalmente, la adherencia de los recubrimientos se evaluó mediante la prueba de rayado empleando el equipo Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 30 N y una velocidad de indentación de 0,5 N/s a lo largo de un recorrido total de 5 mm [26].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los soles híbridos

3.1.1 Ensayos reológicos y evolución de pH

En la Figura 1 se presenta la evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento para el sol base y los soles dopados con diferentes concentraciones de $Ce(NO_3)_3$. Todos los soles muestran un aumento progresivo y moderado de la viscosidad con el tiempo de envejecimiento desde 0,002 Pa·s hasta llegar a un punto crítico (0,023 Pa·s para el sol base y entre 0,006 - 0,009 Pa·s para los soles dopados con cerio) en donde la viscosidad experimenta un cambio brusco de pendiente asociado al inicio de la formación del gel. También se observa que el cerio influye notoriamente en la viscosidad, disminuyendo el tiempo de gelificación hasta aproximadamente 168 horas para los soles con mayor porcentaje de cerio.

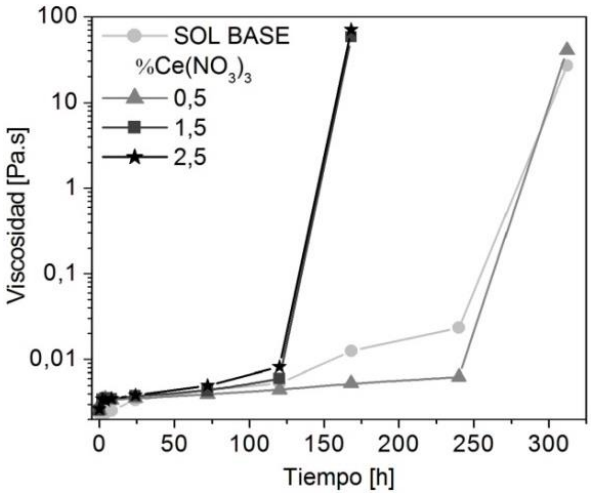


Figura 1. Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento en función del $\%Ce(NO_3)_3$.

Con el fin de comprender en detalle el papel que desempeña el $Ce(NO_3)_3$ en el proceso de gelificación, complementariamente se estudió la evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para todos los soles, Figura 2. Inicialmente, el sol base presenta un aumento de pH desde 4 hasta valores entre 4,5-5,0, debido al consumo de iones H^+ (que actúa de catalizador en el proceso) durante la activación inicial de los grupos alcóxidos en la etapa de hidrólisis, Figura 2(a). Posteriormente, después de 24 horas de envejecimiento, se presenta un periodo de estabilización asociado a la presencia de un equilibrio entre las reacciones de hidrólisis y condensación debido al consumo y la liberación, tanto de moléculas de agua como de iones H^+. Finalmente, cuando el proceso de hidrólisis está prácticamente completo, se ve favorecida la liberación de iones H^+ disminuyendo el pH hasta su valor inicial Figura 2(b). Con relación al efecto de la adición de $Ce(NO_3)_3$ se observa que, para tiempos iniciales, su presencia disminuye el pH del sol hasta alcanzar valores de 2,5 para el sol de mayor

concentración de cerio. Este hecho está asociado con la hidrólisis de $Ce(NO_3)_3$ en solución acuosa, que libera iones H^+ haciendo la solución cada vez más ácida [27]. Dicha disminución de pH acelera las reacciones de hidrólisis del sol, provocando que la etapa de estabilización del pH se alcance a tan sólo 8 horas de envejecimiento y los tiempos de gelificación se reduzcan significativamente (Figura 1).

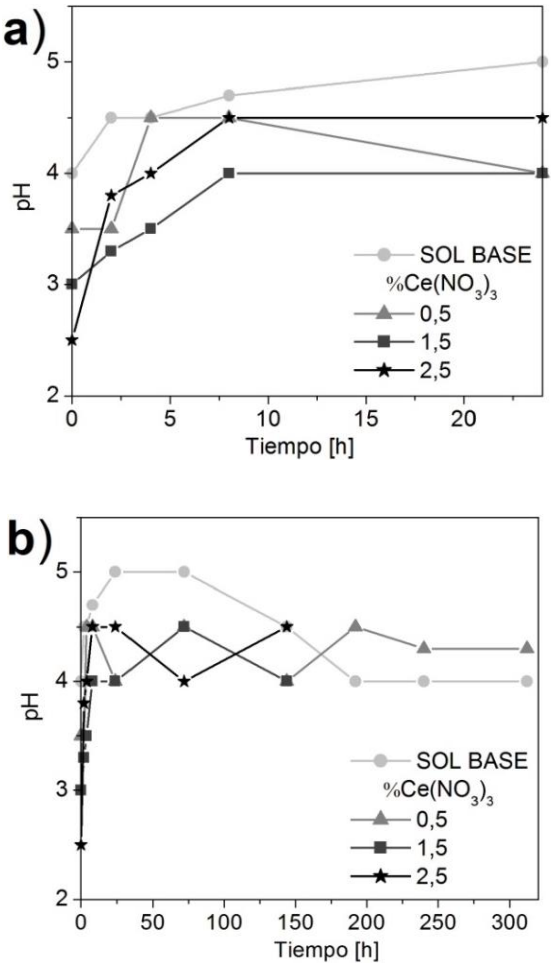


Figura 2. Evolución del pH de los diferentes soles estudiados hasta: a) 24 horas y b) gelificación.

3.1.2 Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de los precursores TEOS y GPTMS empleados para la síntesis de los diferentes recubrimientos, son presentados en la Figura 3.

Con relación al precursor TEOS, Figuras 3(a) y (b), el espectro IR muestra las bandas ubicadas entre 3000-2800 cm^{-1} y 1500-1300 cm^{-1} asociadas a la vibración de tensión y flexión, del enlace C-H de los grupos metileno ($-CH_2-$) y metilo (CH_3) [18,28-30]. Además, se observan bandas a 1110 y 1080 cm^{-1}, así como a 790 y 475 cm^{-1}, pertenecientes a la tensión de los enlaces Si-O-C y Si-O (genérica), respectivamente [10,31-33]. Específicamente, en este precursor, las bandas ubicadas en 1170 y 960 cm^{-1} se encuentran relacionadas con la vibración de balanceo de los enlaces presentes en los grupos etoxilo [29,34,35]. Por otro lado, con respecto al precursor orgánico GPTMS, Figuras 3(c) y (d), además de las bandas en común con el precursor TEOS, se evidencian las bandas relacionadas con el anillo epoxídico a 3050, 1250, 910 y 860 cm^{-1} [29,36,37] y las correspondientes a la vibración de los enlaces Si-C y el balanceo de los grupos metileno ($-CH_2-$) de la cadena orgánica a 1190 y 820 cm^{-1}, respectivamente [36,38]. Así mismo, se observa que, para este precursor, la banda relacionada con la tensión Si-O (genérica) aparece a 450 cm^{-1} [31].

De manera comparativa, en la Figura 4 son mostrados los espectros IR del sol base a diferentes tiempos de envejecimiento.

Se observa, además de la presencia de las bandas caracterizadas con anterioridad, dos bandas centradas a 3400 y 1640 cm^{-1}, originadas por la vibración de tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces O-H del agua y alcohol presentes en el proceso de síntesis [33,39], Figura 4(a). Asimismo, se evidencia la presencia de la banda ubicada a 960 cm^{-1}, superpuesta sobre la del grupo etoxilo del precursor TEOS y relacionada con la tensión de los enlaces Si-OH originados en las reacciones de hidrólisis [18,28,35]. Por otro lado, se observan las bandas asociadas a la vibración de tensión de los enlaces Si-O (genérica) a 790 cm^{-1} y 450 cm^{-1}, ésta última solapando la banda a 475 cm^{-1}. El análisis por deconvolución permite hacer un seguimiento detallado de las reacciones de hidrólisis y condensación, Figuras 4(b) y (c). En este sentido, se evidencia el avance del proceso de hidrólisis con la disminución de la intensidad de las bandas asociadas a la presencia de enlaces Si-O-C (1110-1100 y 1080-1070 cm^{-1}), y el aumento de la intensidad de dos bandas ubicadas a 1205-1200 y 1170 cm^{-1}, superpuestas sobre las bandas de los precursores y relacionadas con la presencia de grupos Si-OH en el GPTMS y el TEOS, respectivamente. Además, el análisis de la banda situada en 1025 cm^{-1}, asociada a la vibración de los enlaces Si-O-Si, indica que la

©2017 Universidad Simón Bolívar

condensación de las especies hidrolizadas también se está llevando a cabo [31,35,38,39]. Finalmente, las bandas centradas a 1130 y 1050-1045 cm^{-1} son originadas por la vibración de tensión de los enlaces Si-O (genérica) y C-O (principalmente del alcohol), respectivamente [33,35].

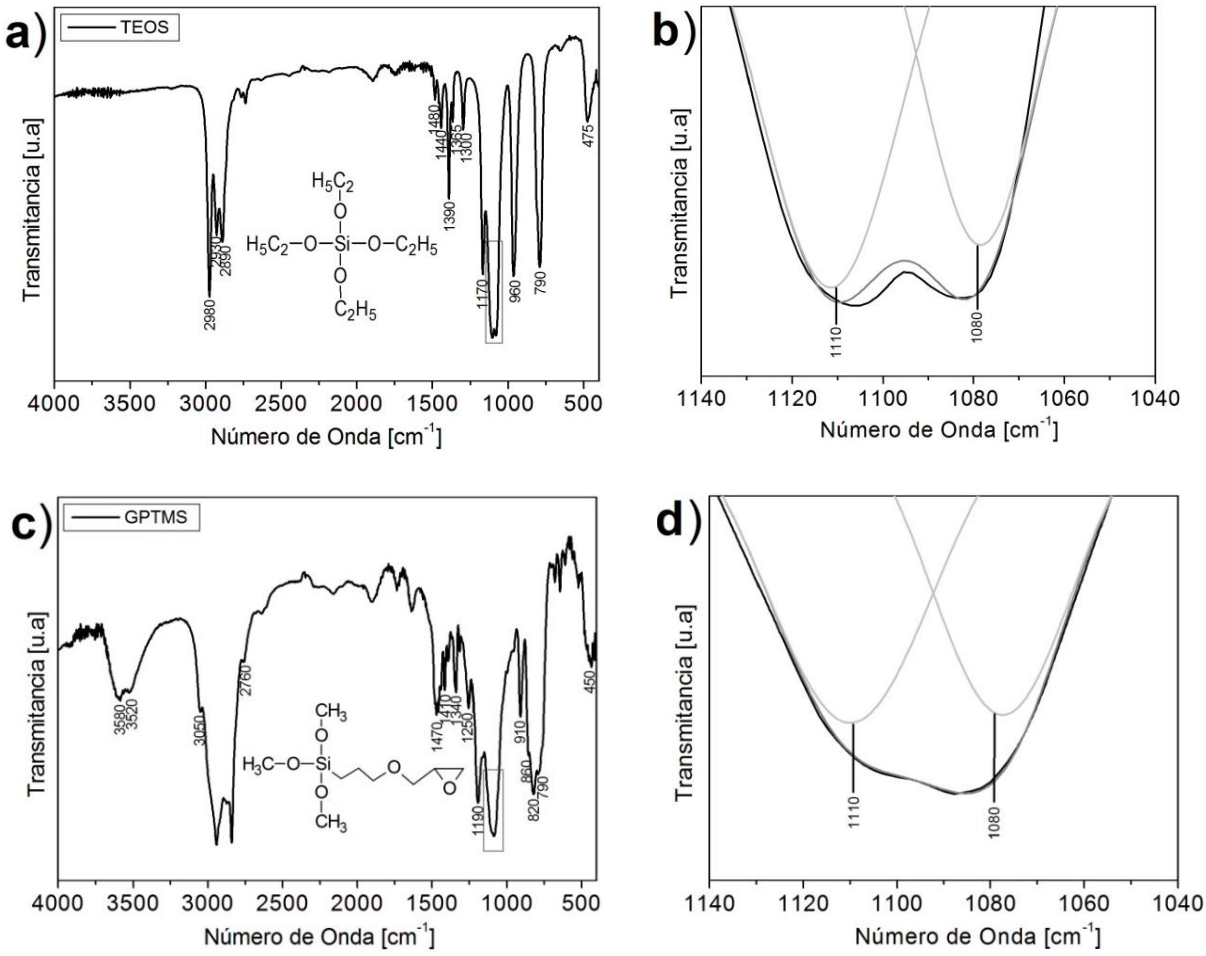


Figura 3. Espectros FTIR de los precursores empleados en la síntesis sol-gel y sus correspondientes deconvoluciones en la región 1150-1040 cm^{-1}: a) y b) TEOS; c) y d) GPTMS.

Con respecto a la influencia del $Ce(NO_3)_3$ en los procesos de hidrólisis y condensación, en la Figura 5 se muestran los espectros IR del sol dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$ a diferentes tiempos de envejecimiento. La diferencia más notoria radica en la presencia de la banda a 1380 cm^{-1} asociada con la vibración del enlace N-O [40], y relacionada con la presencia del ion nitrato procedente de la disociación de la sal del inhibidor, Figura 5(a). Así mismo, en la Figura 5(c) se observa que las bandas asociadas con los procesos de hidrólisis (1205-1200, 1170 y 960 cm^{-1}) y condensación (1025 cm^{-1}) presentan una intensidad mayor que en el sol base para la mitad del tiempo de envejecimiento (168 horas), indicando que la presencia de cerio en el sol acelera las reacciones sol-gel, lo cual está en concordancia con los resultados observados en los ensayos reológicos.

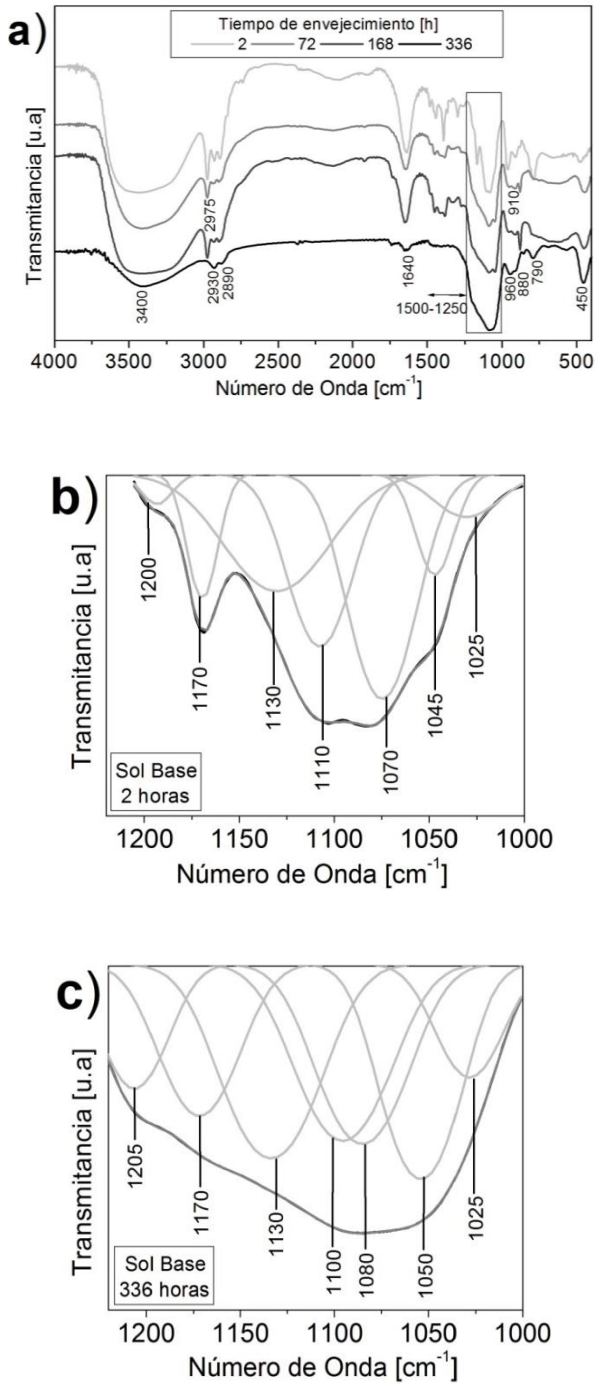


Figura 4. a) Análisis FTIR del proceso de hidrólisis y condensación del sol base hasta gelificación; deconvolución de los espectros obtenidos para: b) 2 horas y c) 336 horas.

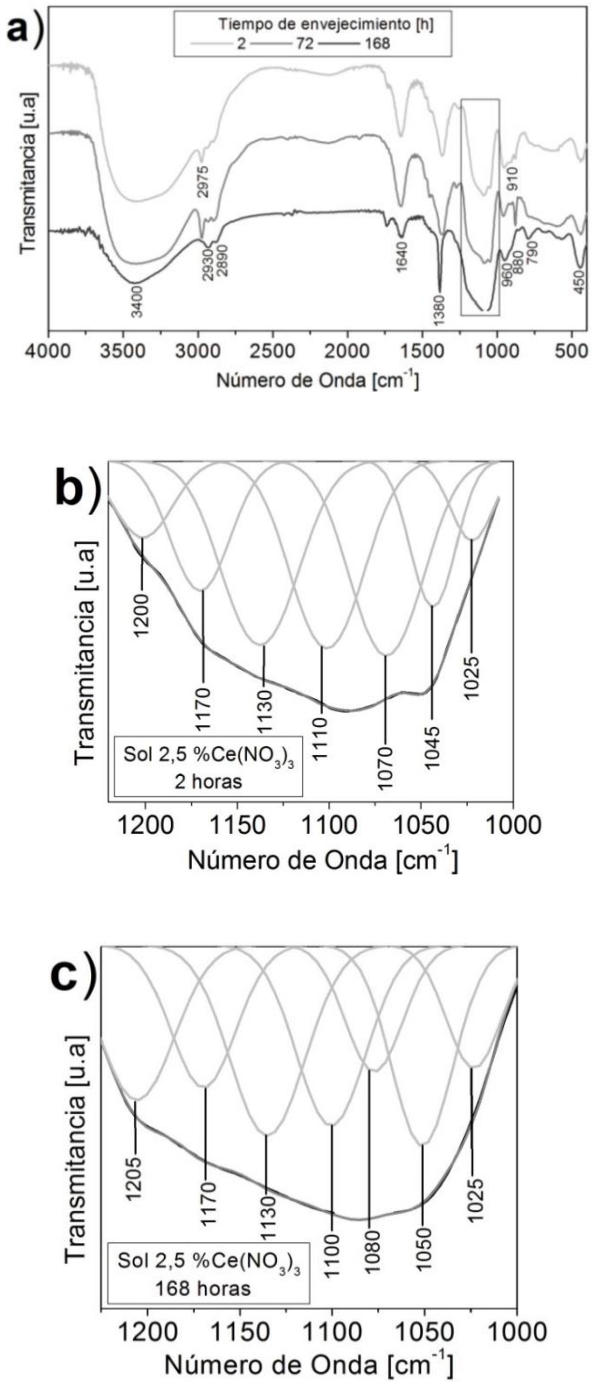


Figura 5. a) Análisis FTIR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$ hasta su gelificación; deconvolución de los espectros obtenidos para: b) 2 horas y c) 168 horas.

3.2 Caracterización de los recubrimientos híbridos

3.2.1 Análisis ATR-FTIR

En la Figura 6 son presentados los espectros IR de los recubrimientos obtenidos a partir del sol base y dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, depositados sobre la aleación AA2050-T8 a diferentes tiempos de envejecimiento.

En primer lugar, se observa la presencia de bandas en torno a 3400, 1640 y 960 cm^{-1}, lo que indica que aún existe grupos silanol (Si-OH) remanentes [18, 28, 31, 35, 41], y que la condensación no es completa (Figura 6(a)).

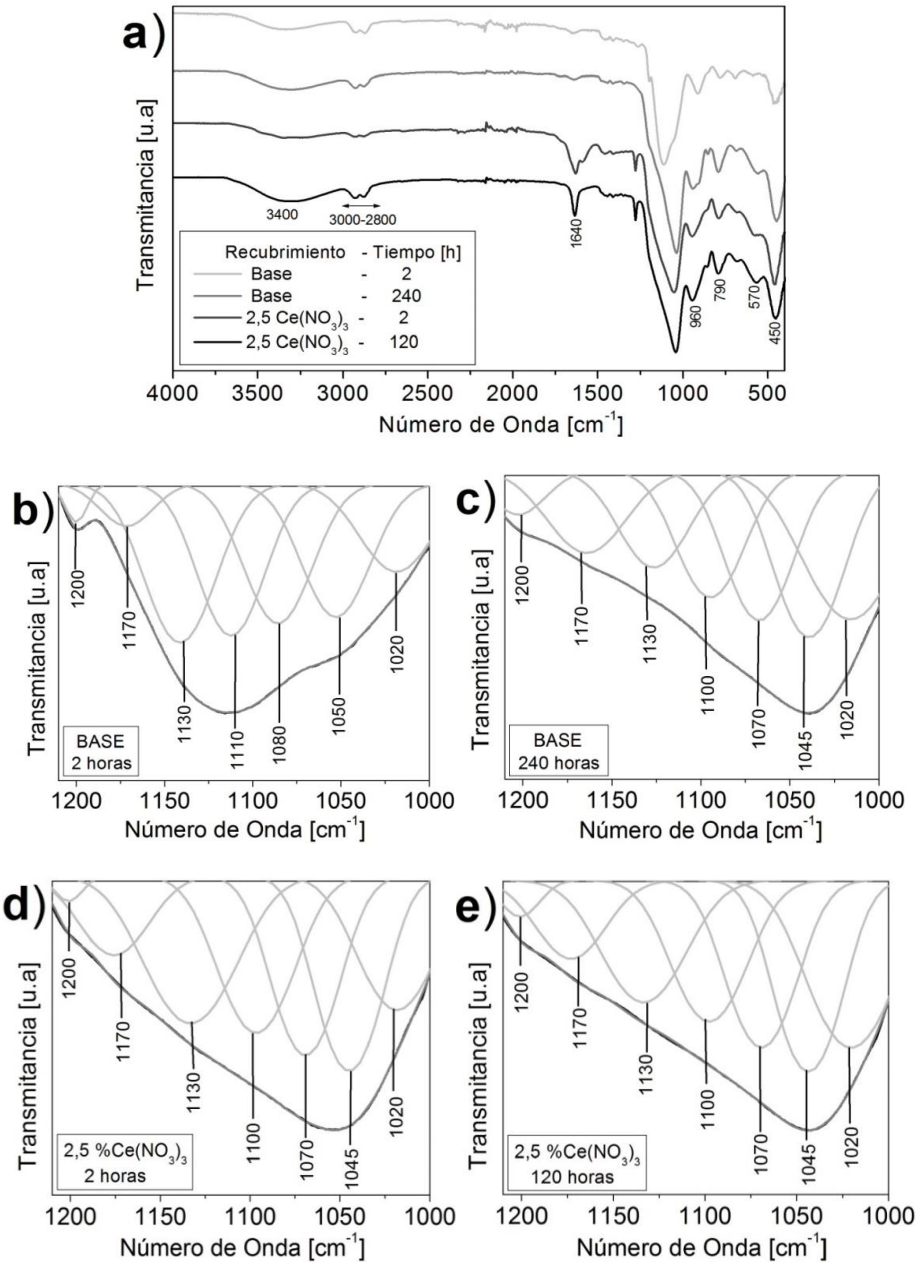


Figura 6. a) Análisis ATR-FTIR de los recubrimientos realizados con el sol base y dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$. Deconvoluciones para el sol base: b) 2 horas y c) 240 horas; y dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$: d) 2 horas y e) 120 horas.

©2017 Universidad Simón Bolívar

Con relación al recubrimiento obtenido a partir del sol-base, se evidencia que para tiempos de envejecimiento de 2 horas predominan las bandas relacionadas con el grupo Si-O-C a 1110-1100 y 1080-1070 cm^{-1} [34,35], Figura 6(b), señalando que el recubrimiento está constituido principalmente de los precursores sin reaccionar; mientras que, después de 240 horas aumenta considerablemente la intensidad de la banda asociada con el enlace Si-O-Si a 1020 cm^{-1} [31,35,38,39], Figura 6(c), así como también la intensidad de las bandas originadas por la vibración Si-O (genérica) a 790 y 450 cm^{-1} [10,31,32], posiblemente debido a la formación de estructuras poliméricas de SiO_4, lo que indica una densificación de la red de sílice como consecuencia del avance de las reacciones de hidrólisis y condensación.

En cuanto al recubrimiento dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, se confirma que a sólo 2 horas el proceso de hidrólisis y condensación ha avanzado considerablemente, de tal forma que la intensidad de la banda relacionada con los enlaces Si-O-Si (1020 cm^{-1}) es más intensa que en el recubrimiento base al mismo tiempo de envejecimiento, Figura 6(b) y(d). El anterior efecto se intensifica a las 120 horas, Figura 6(e), donde a la mitad del tiempo de envejecimiento las intensidades de las bandas se igualan con las del espectro del recubrimiento base, Figura 6(c), confirmando nuevamente la aceleración de las reacciones sol-gel causado por la presencia del cerio.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 7 muestra las micrografías electrónicas de los recubrimientos base y dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, depositados sobre la aleación AA2050-T8 a diferentes tiempos de envejecimiento.

Se observa que para tiempos cortos de envejecimiento, los recubrimientos base presentan baja uniformidad y continuidad, asociado al bajo grado de avance de las reacciones hidrólisis y condensación del sol, con presencia de mayoritaria de precursor sin hidrolizar (Figura 7(a)). Sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, el avance de las reacciones sol-gel permite incrementar la mojabilidad del sol sobre el sustrato metálico y obtener recubrimientos de mayor homogeneidad (Figura 7(b)). Es de aclarar que, para tiempos superiores a 240 horas, el sol presentó una viscosidad tan elevada que no permitió la deposición del recubrimiento. Por otro lado, los recubrimientos con $Ce(NO_3)_3$ presentan, para todos los tiempos de envejecimiento, características morfológicas notablemente superiores a las de los recubrimientos base, lo que está asociado al mayor grado de hidrólisis y condensación de los soles dopados, Figuras 7(c) y (d). Todos los resultados anteriores concuerdan con el análisis FTIR realizado previamente (ver Figura 6(a)).

De forma complementaria, en la Figura 8 se muestran las micrografías de sección transversal de los recubrimientos. Se observa que el espesor incrementa con el tiempo de envejecimiento y con la adición de $Ce(NO_3)_3$, alcanzando valores máximos en torno a 10 μm. Este resultado está relacionado, por un lado, con el incremento del grado de hidrólisis y condensación del sol (reflejado en el aumento de la viscosidad) y, por otro, con la incorporación del cerio dentro de la estructura a través de la formación de enlaces adicionales [42], que permite la densificación de la red. Así mismo, no se evidenciaron signos de agrietamiento aparente para cualquiera de los recubrimientos depositados bajo las condiciones estudiadas.

3.2.3 Ángulo de contacto

En la Tabla 1 se muestran las medidas de ángulos de contacto para los recubrimientos sol-gel con diferentes tiempos de envejecimiento y concentraciones de $Ce(NO_3)_3$, depositados sobre la aleación AA2050-T8.

Tabla 1. Ángulo de contacto (º) para los diferentes recubrimientos híbridos sol-gel en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de $Ce(NO_3)_3$.

	Tiempo (horas)		
%$Ce(NO_3)_3$	**2**	**120**	**240**
0	72 ± 2	-	75 ± 2
0,5	67,0 ± 0,5	-	86 ± 2
1,5	67,7 ± 0,5	70 ± 1	-
2,5	80 ± 1	88 ± 1	-

©2017 Universidad Simón Bolívar

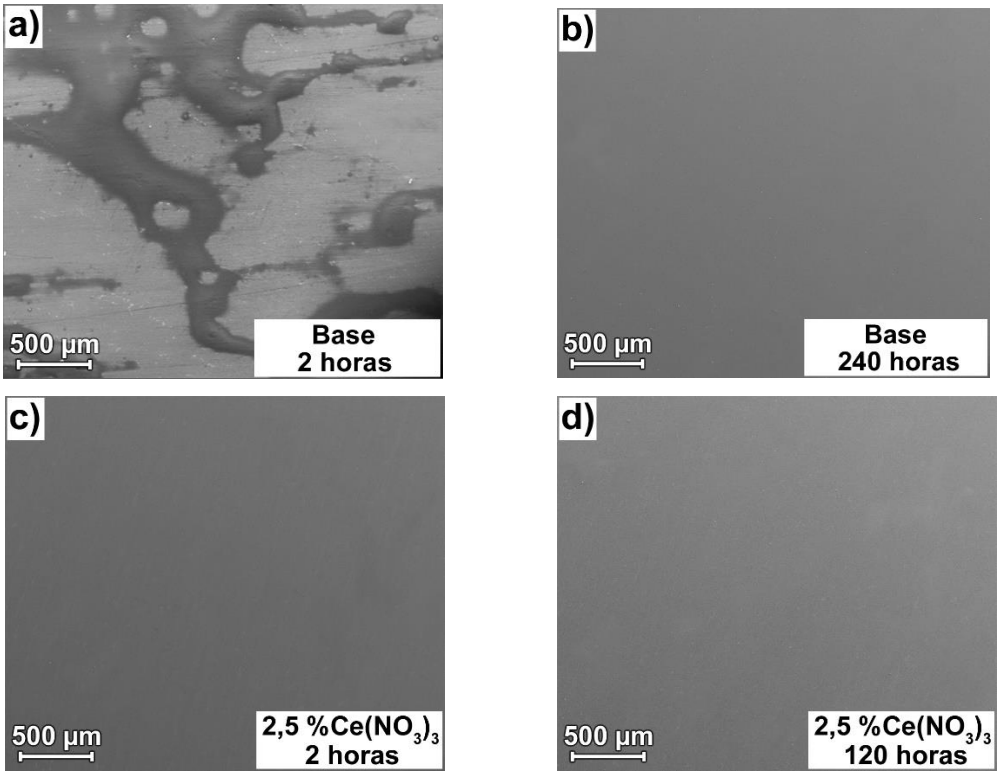


Figura 7. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

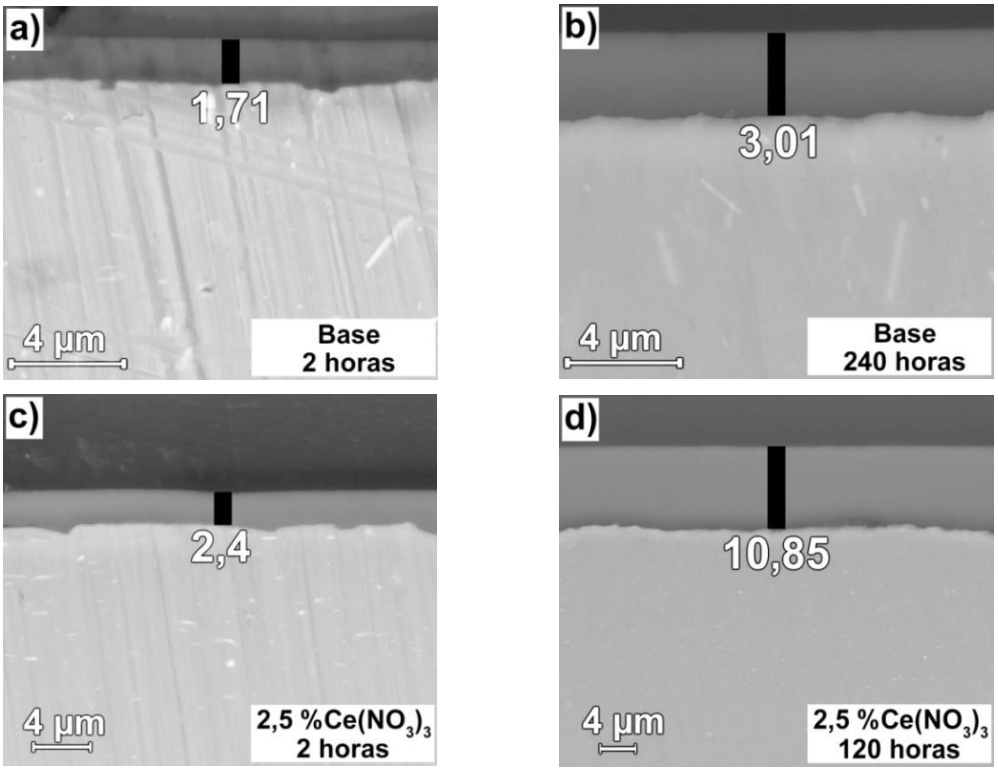


Figura 8. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

©2017 Universidad Simón Bolívar

El ángulo de contacto de todos los recubrimientos se encuentra en el rango de 67 - 88º (inferior a 90º) por lo que presentan una hidrofobicidad moderada [25]. Así mismo, se observa que el aumento del tiempo de envejecimiento y de la concentración de $Ce(NO_3)_3$ mejoran progresivamente el carácter hidrofóbico de los recubrimientos, lo que se encuentra asociado al grado de hidrólisis y condensación del sol. En este sentido, para tiempos iniciales de envejecimiento se encuentra más favorecida la reacción de hidrólisis, predominando la formación de grupos Si-OH libres, de carácter hidrofílico, cuya presencia conduce a una reducción del ángulo de contacto; sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento se aceleran, no sólo las reacciones de hidrólisis, sino también las de condensación, lo que genera una mayor densificación de la red de SiO_2, dificultando la penetración del agua e incrementando el valor del ángulo de contacto. Este efecto es más evidente en los recubrimientos depositados a partir de los soles dopados con $Ce(NO_3)_3$.

3.2.4 Ensayo de adherencia

En la Figura 9 se presentan los resultados del ensayo de adherencia realizado a los recubrimientos obtenidos a partir del sol base y del sol dopado con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

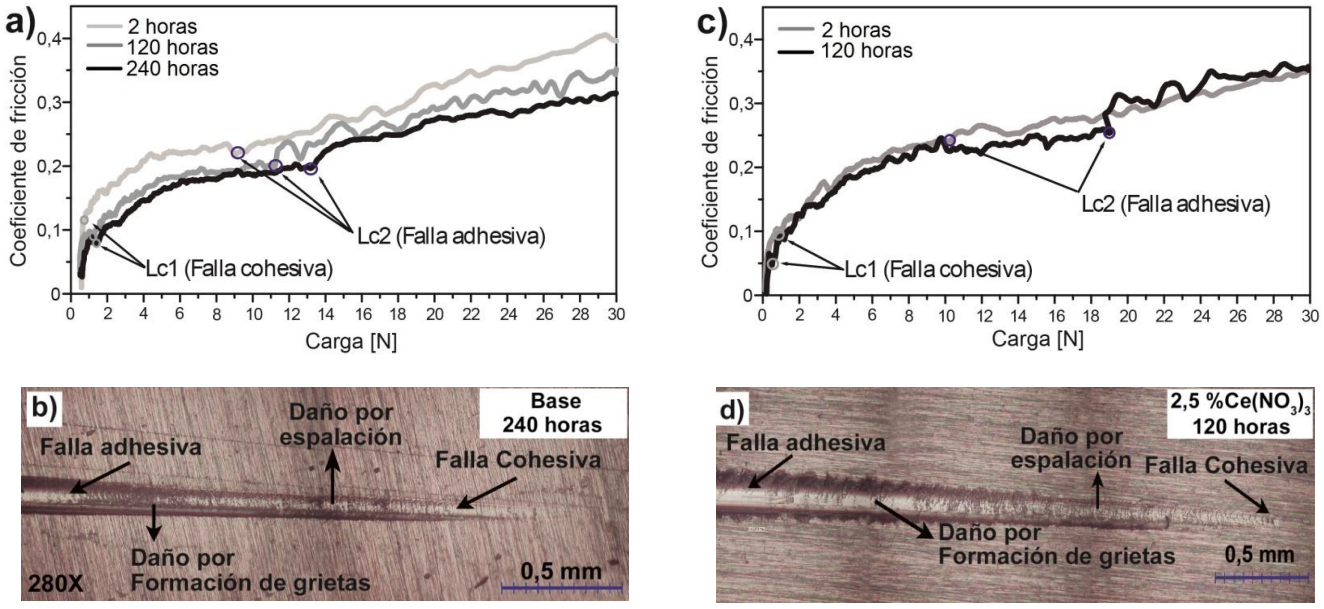


Figura 9. Análisis del ensayo de adherencia de los recubrimientos sol-gel: a) y b) base, c) y d) dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, a diferentes tiempos de envejecimiento.

De las gráficas obtenidas en el ensayo se puede determinar el primer tipo de falla cohesiva, que se presenta en todos los recubrimientos realizados con el sol base para cargas de aproximadamente 1 N (Lc1), Figura 9(a), indicando que la película presenta buena adherencia con el sustrato y que su degradación ocurre por fallas parciales en su estructura. Por otro lado, también es posible distinguir la carga crítica de falla adhesiva (Lc2), donde el recubrimiento pierde sus características de adherencia y se desprende del sustrato metálico. Dicha carga experimenta un incremento de 9 a 13 N a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento del sol, hecho que estaría atribuido al mayor grado de hidrólisis que permite la aparición de gran número de grupos silanol disponibles para de la formación de enlaces Si-O-Al y, por ende, incrementa la adhesión entre recubrimiento y sustrato metálico.

Con relación a los recubrimientos sol-gel dopados con 2,5 %$Ce(NO_3)_3$, se observa que todos presentaron las mismas características cohesivas que el recubrimiento base, con una falla (Lc1) producida a cargas de 1 N, Figura 9(c). Sin embargo, se evidencia que los recubrimientos mejoran sus

©2017 Universidad Simón Bolívar

propiedades adhesivas con la adición del $Ce(NO_3)_3$, alcanzando a soportar hasta una carga de 19 N, resultado asociado de nuevo al mayor grado de hidrólisis del sol dopado al momento de depositar el recubrimiento.

Finalmente, las macrografías ópticas de las huellas resultantes del ensayo de adherencia, confirman el tipo de falla que presenta cada uno de los recubrimientos, Figuras 9(b) y (d). De esta forma, a medida que se incrementa la carga sobre la superficie, se evidencian dos tipos de daños progresivos: uno por espalación y otro por formación de grieta, ambos de tipo cohesivo, asociados directamente con el comportamiento mixto orgánico-cerámico característico de los recubrimientos de naturaleza híbrida [26].

4. CONCLUSIONES

Las características fisicoquímicas de los recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS depositados sobre la aleación de aluminio AA2050-T8, estuvieron influenciadas por el grado de hidrólisis y condensación del sol, que a su vez se encontró afectado tanto por el tiempo de envejecimiento como por la adición de $Ce(NO_3)_3$.

El aumento del tiempo de envejecimiento permitió obtener soles con mayor grado de hidrólisis y condensación, hecho que favorece, por un lado, la presencia de grupos silanol necesarios para conseguir una adecuada mojabilidad y, por ende, recubrimientos con buena adhesión y homogeneidad; y por el otro, la obtención de películas con mayor grado de condensación, lo que conlleva a una red de SiO_2 más densa con mayor efecto barrera.

La adición de $Ce(NO_3)_3$ como agente dopante inhibidor mejoró sustancialmente las características fisicoquímicas del recubrimiento. Su presencia aceleró, desde tiempos iniciales de envejecimiento, aún más el grado de hidrólisis y condensación con respecto al sol base sin dopaje, permitiendo obtener recubrimientos más homogéneos, con mayor grado de adhesión e hidrofobicidad. Lo anterior, fue atribuido a la significativa reducción inicial del pH del sol causada por la hidrólisis de la sal de cerio durante los primeros estadios del proceso sol-gel.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) por la financiación de este proyecto (Apoyo de Infraestructura para Formación Doctoral, Código 1749) y a la Escuela de Ingeniería Química de dicha universidad por su inestimable apoyo en la realización del presente trabajo. Así mismo, agradecen al Prof. George E. Thompson de la Universidad de Manchester y a Alcan Aerospace Ltd. por el suministro de la aleación empleada en el presente estudio.

6. REFERENCIAS

[1]. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann., 2005, Cap. 3: Wrought aluminium alloys.

[2]. Viejo F, Aburas Z, Coy AE. Surf. Interface Anal. 2010; 42: 252-257.

[3]. C. Lequeu PH, Smith KP, Daniélou A. J. Mater. Eng. Perform. 2010; 19: 841-847.

[4]. Vasconcelos DCL, Carvalho JAN. J. Non-Cryst Solids. 2000; 273: 135-139.

[5]. Fedrizzi L, Rodriguez FJ. Electrochim. Acta. 2001; 46: 3715-3724.

[6]. Masalski J, Gluszek J. Thin Solid Films. 1999; 349: 186-190.

[7]. Andreatta F, Aldighieri P. Electrochim. Acta. 2007; 52: 7545-7555.

[8]. Massimo G. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997; 8: 443-449.

[9]. Aparicio M, Villegas MA, Durán A. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1997; 36: 2-3.

[10]. Rubio F, Rubio J, Oteo JL. SpecL. 1998; 31 (1): 199-219.

[11]. Riegel B, Kiefer W. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002; 24: 139-145.

[12]. Zheng S, Li J. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.

[13]. Hana Y, Taylorb A, Mantlec M. J. Non-Cryst Solids. 2007; 353(3): 313-320.

[14]. Lazgha M, Saleh K, Guigon P. Chem. Eng. Res. Des. 2010; 88: 686-692.

[15]. Kim EK, Won J, Do J, Dug S, Kang YS. J. Cul. Her. 2009; 10: 214-221.

[16]. Caselis JV, Rodríguez L, Rosas ER. SMCSYV. 2010; 23: 114-118.

[17]. Hernández CA, Hernández LM, Duarte NZ, Peña DY, Coy AE, Viejo F. Iteckne. 2013; 10: 249-258.

[18]. Contreras GA, Nieves C, Remolina EN, Hernández CA, Liu Z, Coy AE, Viejo F. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35(2): 222-236.

©2017 Universidad Simón Bolívar

[19]. González J, Pérez JF. SMCSYV. 2000; 11: 1-16.

[20]. Castro Y, Ferrari B, Moreno R, Duran A. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2010; 39 (6): 705-710.

[21]. Costa R, Vasconcelos W. J. Non-Cryst Solids. 2002; 304: 84-91.

[22]. Posthumus W, Nagusin PC. J. Colloid Interface Sci. 2004; 269: 109-116.

[23]. Phanasgaonkar A, Raja VS. Surf. Coat. Technol. 2009; 203 (16): 2260-2271.

[24]. Rosero NC, Pawel F, Roman J. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54 (3): 301-311.

[25]. Norma ASTM D7334-08, Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard, Vol. 05.06: American Society for Testing and Materials, 2013.

[26]. Norma ASTM C1624, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Active Standard, American Society for Testing and Materials, 2002.

[27]. Morris V, Fleming PG, Holmes JD, Morris MA. Chem. Eng. Sci. 2013; 91: 102-110.

[28]. Limpo J, Rubio J, Oteo JL. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1993; 32: 31-35.

[29]. Hernández CA, Remolina EN, Contreras GA, Parada NJ, Coy AE, Viejo F. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; 34(2): 251-261.

[30]. Andrade GI, Figueiredo E, Piscitelli AA, Vasconcelos WL, Mansur HS. J. of Mat. Sci. 2008; 43: 450-463.

[31]. Chattopadhyay DK, Zakula D, Webster C. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 128-137.

[32]. Nocun M, Siwulski S, Leja E, Jedliński J. Opt. Mater. 2005; 27: 1523-1528.

[33]. Matos MC, Ilharco LM, Almeida RM. J. Non-Cryst Solids. 1992; (147-148): 232-237.

[34]. Peña R, Rubio AF, Rubio J. J. Mater. Sci. 2007; 42: 595-603.

[35]. Smith AL, et al. Spectrochimica Acta. 1960; 16 (1-2): 87-105.

[36]. Sapic IM, Bistricic L, Volovsek V, Dananic V, Furic K. Spectrochim. Acta A. 2009; 72: 833-840.

[37]. Guido E, Colleoni C , Clerck K , Plutino MR, Rosace G. Sensor. Actuat. B-Chem. 2014; 203: 213-222.

[38]. Nyquist, R. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. 1 ed. U.S.A: Academic Press., 2001.

[39]. Vejayakumaran P, Rahman IA, Sipaut CS, Ismail J, Chee CK. J. Colloid Interface Sci. 2003; 328: 81-91.

[40]. Tsaryuk V, et al. J Alloy Compd. 2000; 300-301: 184-192.

[41]. Bellamy, LJ. The Infrared Spectra of Complex Molecules. 2 ed. U.S.A: Chapmann and Hall., 1980.

[42]. Druart ME, Recloux I, Thai TT, Ershova S, Snyders R, Olivier MG. Surf. Coat. Tech. 2016; 304: 40-50.

©2017 Universidad Simón Bolívar