

**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**

**ÉRIKA NATALIA REMOLINA GALVIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**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**

**ÉRIKA NATALIA REMOLINA GALVIS**

**Trabajo de grado para optar al título de  
MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Director  
FERNANDO VIEJO ABRANTE  
Químico, Dr.**

**Co-Director  
ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA  
Ingeniera Metalúrgica, Dra.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
Y CIENCIA DE MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2014**

## DEDICATORIAS

*A Dios, fuente de vida y sabiduría.*

*A mis padres por brindarme un apoyo constante en mi crecimiento profesional.*

*A todas aquéllas personas que me brindaron alegría y sabiduría durante mi transcurso por la universidad.*

## AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) y al grupo de investigación en desarrollo y tecnología de nuevos materiales (GIMAT) por brindarnos su tiempo y colaboración.

Al **Dr. Fernando Abrante** y la **Dra. Ana Emilse Coy** por su apoyo y paciencia.

A mis compañeros de laboratorio por su cooperación.

A todas las personas que de alguna u otra manera me apoyaron a lo largo de mi postgrado y a quienes colaboraron en la realización de este proyecto.

Finalmente a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por brindarme una formación integral como Magister en Ingeniera de Materiales.

# CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	18
1. ESTADO DEL ARTE	21
1.1 ALEACIONES DE ALUMINIO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA	21
1.2 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	25
1.2.1 SÍNTESIS SOL-GEL	25
1.2.2 TIPOS DE PRECURSORES Y RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	28
1.3 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN	33
1.3.1 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS SOL-GEL	33
1.3.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS E HÍBRIDOS SOL-GEL	34
2. HIPÓTESIS	29
3. OBJETIVOS	38
3.1 OBJETIVO GENERAL	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4. METODOLOGÍA	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
5.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOL	45
5.1.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y DEL pH	45
5.1.2. ANÁLISIS INFRARROJO	40

5.2	CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	54
5.2.1	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	54
5.2.2	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	56
5.2.3.	ÁNGULO DE CONTACTO	60
5.2.4	ENSAYO PARA LA MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE	62
5.2.5.	ENSAYO DE ADHERENCIA (SCRATCH TEST)	64
5.3	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	67
5.3.1	ENSAYO DE NIEBLA SALINA	67
5.3.2	ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA	75
5.3.3	ENSAYO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	78
5.4	MECANISMO DE CORROSIÓN PROTECCIÓN	87
6.	CONCLUSIONES	91
7.	RECOMENDACIONES	92
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	BIBLIOGRAFÍA	113
	ANEXOS	117

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Gráfica comparativa de las aleaciones de tercera generación con respecto a su contenido en cobre y litio [27].	<b>23</b>
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de hidrólisis: a) catálisis ácida y b) catálisis básica [55].	<b>26</b>
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de condensación de: a) un alcóxido con una molécula ya hidrolizada y b) dos moléculas ya hidrolizadas [15].	<b>27</b>
<b>Figura 4.</b> Esquema de la polimerización de soluciones sol-gel: a) catálisis ácida y b) catálisis básica [55].	<b>28</b>
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de formación de enlace covalente entre el precursor hidrolizado y la capa de óxido/hidróxido formado sobre una superficie metálica [18].	<b>29</b>
<b>Figura 6.</b> Estructura química de algunos de los precursores alcoxilanos más comúnmente empleados en la realización de recubrimientos vía sol-gel [79].	<b>30</b>
<b>Figura 7.</b> a) Encogimiento resultante de la condensación entre grupos vecinos de la superficie; b) Movimiento de las cadenas flexibles que permite que se creen nuevos enlaces que evitan que las cadenas retornen a su posición original [57].	<b>32</b>
<b>Figura 8.</b> Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación	<b>39</b>
<b>Figura 9.</b> Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento y en función de diferentes proporciones de cerio.	<b>45</b>
<b>Figura 10.</b> Evolución del pH para los diferentes soles estudiados: a) hasta 24 horas y b) hasta gelificación.	<b>46</b>

- Figura 11.** Reacciones de a) hidrólisis y b) condensación durante el proceso de envejecimiento de soles base alcoxisilano [55]. **47**
- Figura 12.** Reacción del nitrato de cerio (III) hexahidratado en solución acuosa [111]. **47**
- Figura 13.** Espectros IR de los precursores y sus deconvoluciones: a) y b) TEOS, y c) y d) GPTMS. **48**
- Figura 14.** Espectro IR y deconvolución del sol base a 1 hora de envejecimiento. **49**
- Figura 15.** Análisis por IR del proceso de hidrólisis y condensación del sol base. **50**
- Figura 16.** Espectros IR de la hidrólisis y condensación de los soles a diferentes concentraciones de cerio a 1 hora de envejecimiento. **51**
- Figura 17.** Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 0,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. **52**
- Figura 18.** Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 1,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. **53**
- Figura 19.** Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. **54**
- Figura 20.** Espectros IR del recubrimiento base y dopado con 2,5%Ce a diferentes horas de envejecimiento. **55**
- Figura 21.** Micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos a partir del sol base para diferentes tiempos de envejecimiento. **57**
- Figura 22.** Micrográficas electrónicas de los recubrimientos obtenidos con soles dopados con nitrato de cerio bajo diferentes tiempos de envejecimiento. **58**

- Figura 23.** Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos obtenidos para: (a y b) sol base y (c y d) dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. **59**
- Figura 24.** Macrografías de ángulo de contacto para el recubrimiento del sol base y dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para diferentes tiempos de envejecimiento. **60**
- Figura 25.** Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de la aleación de aluminio AA2050-T8 recubierta con sol gel con y sin cerio. **63**
- Figura 26.** Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada de los recubrimientos obtenidos a partir del sol gel base. **64**
- Figura 27.** Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles dopados con cerio . **65**
- Figura 28.** Macrografías de algunos de los recubrimientos después del ensayo de adherencia (scratch test). **67**
- Figura 29.** Macrografías de los recubrimientos después de su exposición en niebla salina durante 96 horas. **69**
- Figura 30.** Micrografía electrónica y análisis EDX para la aleación AA2050-T8 después de su exposición en cámara de niebla salina por 24 horas. **70**
- Figura 31.** Micrografía de la aleación recubierta con el sol base después de su exposición en cámara de niebla salina. **71**
- Figura 32.** Micrografías electrónicas de los recubrimientos dopados con 1,5 y 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> después de su exposición a cámara de niebla salina. **72**
- Figura 33.** Micrografías electrónicas del recubrimiento dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. (a) 2 horas de envejecimiento rayada, (b) Detalle de la zona de rayado. (c) Análisis EDX en un daño a 5 días de envejecimiento. **74**

**Figura 34.** Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos realizados a partir del sol base después de su inmersión en 0,1M NaCl durante 1 hora. **75**

**Figura 35.** Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos realizados a partir de soles dopados con  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  después de su inmersión en 0,1M NaCl por 1 h. **76**

**Figura 36.** Diagramas de Bode de la aleación AA2050-T8 después de inmersión en solución de 0,1M de NaCl por 24 horas. **78**

**Figura 37.** Diagramas de Bode de los recubrimientos sol gel base para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl. **80**

**Figura 38.** Diagramas de Bode de los recubrimientos sol gel dopados con diferentes concentraciones de cerio para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl. **81**

**Figura 39.** Diagramas de ángulo de fase para la aleación AA2050-T8 después de inmersión en solución de 0,1M de NaCl por 24 horas. **82**

**Figura 40.** Diagramas de ángulo de fase de los recubrimientos sol base para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl. **83**

**Figura 41.** Diagramas de ángulo de fase de los recubrimientos sol dopado con diferentes concentraciones de nitrato de cerio para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl. **84**

**Figura 42.** Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia durante las diferentes etapas del proceso de corrosión del sistema aluminio-recubrimiento dopado con cerio: a) estado inicial, b) permeación del electrolito a través del recubrimiento (reacción de los grupos OH<sup>-</sup>), c) formación de película de óxido y d) difusión de cerio. **86**

**Figura 43.** Mecanismo de corrosión para la aleación AA2050-T8. **87**

**Figura 44.** Ecuaciones que describen las reacciones que dan lugar en la superficie de la aleación AA2050-T8 en ambientes corrosivos. **88**

**Figura 45.** Mecanismo de corrosión-protección del recubrimiento sol gel base. **90**

**Figura 47.** Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol base a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión. **118**

**Figura 48.** Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión. **119**

**Figura 49.** Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión. **120**

**Figura 50.** Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión **120**

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Medición de ángulos de contacto ( $^{\circ}$ ) para recubrimientos sol-gel a diferentes concentraciones de nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento.	<b>61</b>
<b>Tabla 2.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y los recubrimientos sol-gel.	<b>77</b>
<b>Tabla 3.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica	<b>117</b>
<b>Tabla 4.</b> Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol base a diferentes tiempos de inmersión.	<b>121</b>
<b>Tabla 5.</b> Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 0,5%Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.	<b>122</b>
<b>Tabla 6.</b> Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 1,5%Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.	<b>123</b>
<b>Tabla 7.</b> Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 0,5%Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.	<b>124</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y los recubrimientos sol-gel.	<b>117</b>
<b>Anexo B.</b> Diagramas de Nyquist obtenidos para todas las condiciones estudiadas mediante EIE de la aleación de aluminio AA2050-T8 recubierta inmersa durante 24 horas en solución de 0,1M de NaCl.	<b>118</b>
<b>Anexo C.</b> Tablas de los ajustes para los espectros de impedancia obtenidos de la aleación AA2050-T8 recubierta	<b>120</b>

## RESUMEN

**TITULO:** 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.<sup>1</sup>

**AUTORES:** REMOLINA GALVIS ÉRIKA NATALIA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Aleaciones de aluminio, corrosión, recubrimientos, sol-gel.

### CONTENIDO:

Se analizó el efecto de la adición de nitrato de cerio (III) hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ ) durante la síntesis y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación de aluminio AA2050-T8. Para ello se prepararon soles a partir de una mezcla del precursor inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) y el precursor orgánico glicidiltrimetoxisilano (GPTMS), estableciendo como variables experimentales la adición del inhibidor de corrosión y el tiempo de envejecimiento. Posteriormente, los recubrimientos fueron obtenidos por deposición de dichos soles mediante la técnica dip-coating. Para la caracterización de los soles se empleó espectroscopía IR, medidas de viscosidad y pH, mientras que la caracterización de los recubrimientos se realizó mediante espectroscopía de reflectancia total atenuada (FTIR - ATR), microscopía electrónica de barrido (SEM), ángulo de contacto, pin o disk y scratch test. . Por otro lado, la resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de niebla salina, polarización anódica potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en medio 0,1M de NaCl. Finalmente se propusieron los diferentes mecanismos de corrosión para los recubrimientos estudiados. Los resultados demostraron que la adición de nitrato de cerio disminuía de forma significativa el pH de los soles, acelerando el proceso de gelificación del sol. Así mismo se observó que la adición de nitrato de cerio aumentaba notoriamente la resistencia a la corrosión del sustrato base en ambientes altamente agresivos y tiempos prolongados de exposición, bloqueando los sitios catódicos y desacelerar la formación de productos de corrosión causante del progresivo deterioro del sustrato metálico.

---

<sup>1</sup>Trabajo de Grado. Modalidad investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Fernando V. Abrante. Codirectora: Ph.D. Ana E. Coy.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF HYBRID SOL-GEL COATINGS DOPED WITH CERIUM SALTS FOR CORROSION PROTECTION OF AA2050-T8 ALUMINUM ALLOY.<sup>2</sup>

**AUTHORS:** REMOLINA GALVIS ÉRIKA NATALIA\*\*

**KEYWORDS:** Aluminum alloy, corrosion, coatings, sol-gel.

### CONTENTS:

The effect of the addition of cerium (III) chloride hexahydrate ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) during synthesis and assessment of corrosion resistance of hybrid sol-gel coatings on aluminum alloy AA2050 -T8 was analyzed. For this sols were prepared from a mixture of tetraethoxysilane inorganic precursor (TEOS) and glycidyltrimethoxysilane organic precursor (GPTMS), establishing the experimental parameters the addition of the corrosion inhibitor and the aging time. Subsequently, the coatings were obtained by deposition through technical dip-coating. The sol's characterization by IR spectroscopy, viscosity and pH measurements, whereas the structural characterization by coatings was done using attenuated total reflectance spectroscopy (ATR), Scanning Electron Microscopy (SEM) , contact angle , pin on disk and scratch test. On the other hands, Corrosion resistance was evaluated by salt spray tests, anodic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 0.1 M NaCl medium. Finally, was proposed different mechanism of corrosion for studies coatings. These results shown that the addition of cerium nitrate decreased significantly the pH of the soles, accelerating the process of gelation of the sol. Additionally shown that addition of cerium nitrate grown significantly the corrosion resistance of the base substrate in highly aggressive environment and prolonged exposure time, blocking cathodic site and slow down the formation of corrosion products causing of progressive damage of metal substrate.

---

<sup>2</sup>*Degree project. Researching modality.*

*\*\* Physicochemical Engineering Faculty.School of Metallurgical and Materials Science Engineering. Director: Ph.D. Fernando V. Abrante. Codirector: Ph.D. Ana E. Coy.*

## 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 diseñar nuevos materiales en busca de reducir el peso de sus componentes a la vez que se obtienen mejores prestaciones mecánicas. Tal es el caso de las aleaciones de aluminio, que son empleadas con gran frecuencia para numerosas aplicaciones debido a su excelente relación resistencia/peso y su buena tolerancia al daño<sup>3</sup> [1-3].

Dentro de la industria aeronáutica, las aleaciones de aluminio más comúnmente empleadas son las aleaciones Al-Zn-Mg (AA7xxx) que poseen la mayor resistencia mecánica de todas las aleaciones de aluminio, pero presentan baja tolerancia al daño, y las aleaciones Al-Cu-Mg pertenecientes a la serie AA2xxx, que presentan gran tolerancia al daño pero moderada resistencia mecánica [4-9]. Dentro de esta última serie, se ha centrado especial atención sobre las aleaciones Al-Cu-Li, que fueron desarrolladas inicialmente para aplicaciones militares y que, recientemente, se están abriendo camino en la aviación comercial, debido a su excelente combinación de resistencia mecánica y de tolerancia al daño, a la vez que se reduce la densidad en aproximadamente un 4% en comparación con las demás aleaciones de aluminio [6,10-13]. 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 y, en la actualidad, está evaluándose también para componentes más estructurales tales como motores o tanques de almacenamiento de combustible [11].

---

<sup>3</sup> La tolerancia al daño se define como la capacidad de una estructura aeronáutica para mantener su transmisión de carga en presencia de daños producidos por fatiga, condiciones ambientales (corrosión por ejemplo), causas accidentales o debidos a las cargas estáticas y/o cíclicas derivadas de su vida en servicio [14].

Sin embargo, al alear el aluminio con otros elementos para aumentar las propiedades mecánicas se origina una reducción en la resistencia a la corrosión, que viene determinada por la concentración y distribución de dichos elementos. Es por ello que el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de aluminio es normalmente inferior al determinado para el aluminio puro [6]. 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 [10-13]. 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, se destaca la síntesis de recubrimientos vía sol-gel. Estos recubrimientos, al ser de naturaleza cerámica, ofrecen elevadas resistencia a la corrosión y al desgaste [15]. En la actualidad, hay dos líneas predominantes relacionadas con la síntesis de recubrimientos obtenidos a partir del método del sol-gel, que son:

- i) La síntesis de recubrimientos híbridos empleando precursores de naturaleza inorgánica y orgánica, donde el componente inorgánico contribuye a incrementar la adhesión entre el metal y el recubrimiento; mientras que el componente orgánico 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 [16].
- ii) La adición de inhibidores de corrosión que, al ser añadidos en pequeñas cantidades en el recubrimiento, permite reducir la velocidad de corrosión y proporcionar al recubrimiento un efecto de auto-curado, en el caso de que sufra algún tipo de daño durante su vida en servicio [17].

De acuerdo con estas premisas, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión para la protección contra la corrosión de la aleación AA2050-T8 de aplicación en la industria aeronáutica [18].

# 1. ESTADO DEL ARTE

## 1.1 ALEACIONES DE ALUMINIO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

A lo largo de la historia de la aeronáutica se han venido empleando diferentes materiales con objeto de obtener propiedades adecuadas que aseguren un buen comportamiento durante la vida en servicio de la aeronave. La fabricación de este tipo de estructuras requiere de materiales con baja densidad y con elevada resistencia mecánica y a la corrosión, ya que están sometidos a grandes esfuerzos y a distribuciones de cargas complejas en ambientes agresivos. Así mismo, otro parámetro a tener en cuenta es la tolerancia al daño, relacionada directamente con la seguridad de la aeronave bajo condiciones críticas de operación [2,19-21].

Las aleaciones de aluminio han sido comercialmente empleadas en la fabricación de diferentes componentes dentro la industria aeronáutica, ya que poseen una excelente resistencia específica, lo que permite reducir el peso de la aeronave. Esto se traduce en una disminución del consumo de carburantes y de emisión de CO<sub>2</sub>, junto con otros gases de efecto invernadero, menores costos e intervalos de mantenimiento, un recorrido de vuelo más largo y mayor seguridad de los pasajeros [19-22].

Las principales aleaciones de aluminio empleadas como componentes estructurales en aeronáutica son aquellas que pueden ser tratadas térmicamente, ya que son las que presentan mejores prestaciones mecánicas. Dentro de éstas se encuentran las aleaciones de “segunda generación” de las series AA7xxx (Al-Zn-Mg) y AA2xxx (Al-Cu) [6,10-13,23].

Las aleaciones de la serie AA7xxx se caracterizan por su alta resistencia mecánica, ya que por tratamiento térmico generan una precipitación fina y

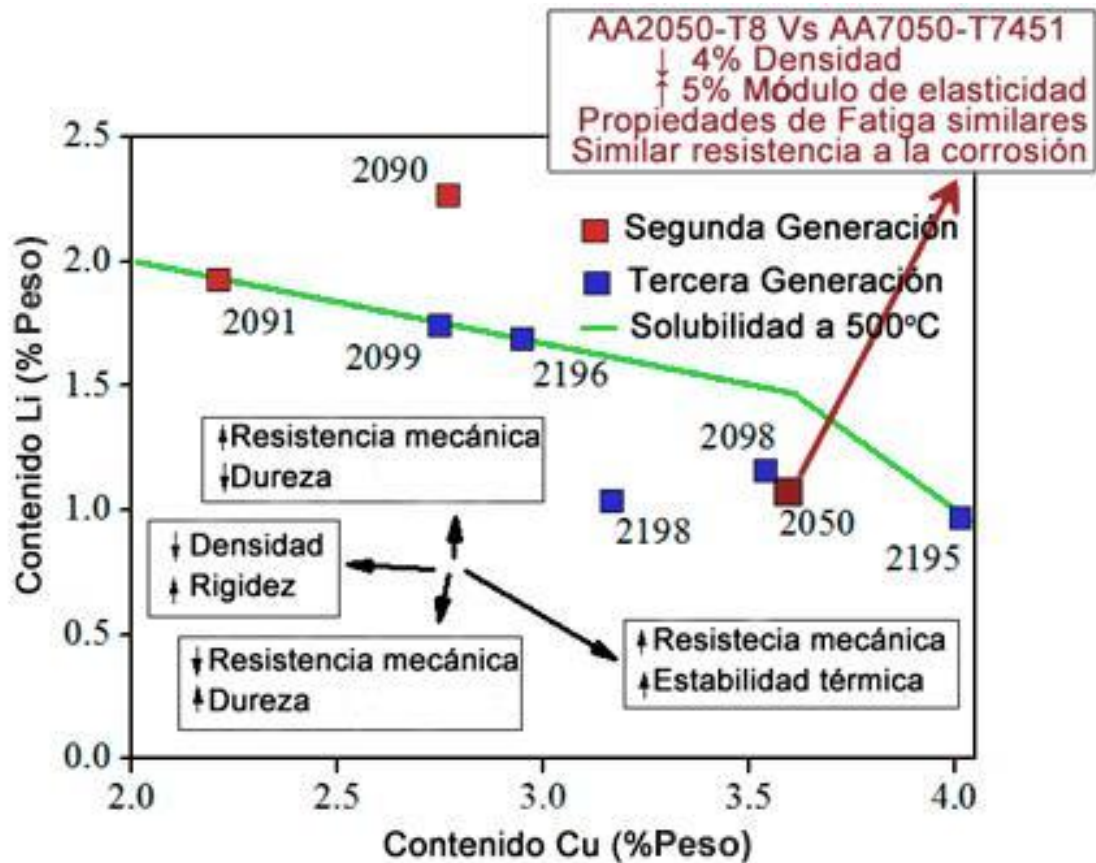
homogénea de la fase  $Zn_2Mg$ . Estas aleaciones suelen incluir, además, diferentes concentraciones en cobre con objeto de acelerar el proceso de precipitación. Dentro de esta serie la aleación más conocida es la AA7075 (1,2-2,0% peso Cu), que es utilizada para la fabricación de estructuras primarias sometidas a esfuerzos elevados. Más recientemente, se ha venido estudiando la aleación AA7050, una modificación de la aleación AA7075, con un contenido en cobre de 2,0-2,6% peso, con el fin de incrementar aún más la resistencia mecánica relacionada con el tratamiento térmico [6].

Por otro lado, las aleaciones de la serie AA2xxx son conocidas por su buena resistencia mecánica, y elevadas tenacidad y tolerancia al daño. Estas aleaciones permiten también el endurecimiento por precipitación por formación de las fases S ( $Al_2CuMg$ ) y  $\Theta$  ( $Al_2Cu$ ). De esta serie, la aleación más empleada en el sector aeronáutico, especialmente en la fabricación de las alas y fuselaje, es la aleación AA2024 con diferentes tratamientos térmicos [2,6,24]. A partir de esta aleación, y con objetivo de mejorar la tolerancia al daño, se han diseñado otras aleaciones tales como la AA2124, con reducido contenido de impurezas de hierro y silicio, formadoras de fases intermetálicas que inducen la fragilidad en el material [6,24].

Con el fin de obtener un mejor desempeño de la aeronave, se han empezado a estudiar las aleaciones Al-Cu-Li, denominadas aleaciones de *“tercera generación”*, que combinan la excelente resistencia mecánica de las aleaciones de la serie AA7xxx y la elevada tolerancia al daño de las aleaciones AA2xxx. En estas aleaciones, la adición de litio en proporciones entre 0,5-1,5% en peso disminuye la densidad y promueve, junto con el cobre, la precipitación de la fase  $T_1(Al_2CuLi)$  cuyo efecto de endurecimiento es muy superior al obtenido por las aleaciones de aluminio predecesoras. Dicha precipitación, además, se ve favorecida por la deformación en frío previa al envejecimiento artificial (tratamiento térmico T8) [6,10-13]. Así mismo, la presencia de manganeso, zirconio y plata ayudan a estabilizar la aleación y aumentan sus propiedades mecánicas a elevadas temperaturas [6,25,26].

En este sentido, el objetivo de las aleaciones Al-Cu-Li es reemplazar de forma directa piezas de aleaciones de aluminio empleadas convencionalmente en la industria aeronáutica, como la AA7075 y la AA2024. Se espera conseguir con ello una reducción de densidad de alrededor del 10%, incrementar el módulo elástico entre un 10 y 15% y aumentar su tolerancia al daño, todo ello encaminado a obtener un mayor rendimiento en términos de vida en servicio de la aleación [6].

**Figura 1. Gráfica comparativa de las aleaciones de tercera generación con respecto a su contenido en cobre y litio [27].**



Fuente: F. VIEJO, Z. LIU. Influence of microstructure on the corrosion performance of an Al-Cu-Li alloy treated by excimer surface melting. Aachen.: ICAA 11. 2008.

Una de las aleaciones más prometedoras es la aleación AA2050-T8 (Al-(3,2-3,9)%Cu-(0,7-1,3)%Li) que ha sido empleada hasta la fecha en la industria militar

para la fabricación de diferentes componentes estructurales como motores o tanques de combustible [11]. En la actualidad, está siendo objeto de estudio para su inclusión en la aviación comercial gracias a su excelente resistencia mecánica, comparable a la obtenida con la aleación AA7050, destacándose por su elevada tolerancia al daño, la reducción de densidad de hasta un 4% y un incremento del módulo elástico del 5%, con respecto a otras aleaciones de aluminio de referencia, Figura 1 [27].

Sin embargo, el uso masivo de esta aleación depende de dos factores importantes: su elevado costo y su reactividad. El costo de cualquier aleación Al-Cu-Li es mayor que el de las aleaciones convencionales de las serie AA2xxx o AA7xxx; costo que, en su mayoría, proviene de dos de los elementos constitutivos de la aleación (Li y Ag). Por otro lado, hay que tener en cuenta las precauciones especiales que deben ser tomadas durante su vida de servicio, ya que en las aleaciones de aluminio, el grado de corrosión es dependiente de la presencia, naturaleza y distribución de partículas intermetálicas cuya composición depende de los elementos aleantes y las condiciones de la fabricación de la aleación [11,28-30]. En el caso de las aleaciones Al-Cu-Li, la presencia de cobre, junto con hierro y manganeso favorecen las precipitaciones de fases  $Al(Cu,Fe,Mn)$  de composición variable, que son consideradas muy a menudo sitios de iniciación para una corrosión galvánica y por picadura ya que, debido a su naturaleza catódica, promueven la disolución local de la matriz de aluminio circundante [6,31,32]. Por otro lado, la presencia de litio da lugar a la fase  $Al_2CuLi$ , principal responsable del endurecimiento. Actualmente, se conoce que esta fase es de naturaleza anódica y de elevada reactividad, lo que favorece la disolución masiva de grandes áreas de la aleación que contienen dichos precipitados, como granos y subgranos, incrementando así la susceptibilidad a la corrosión tanto localizada como por exfoliación [5,9,31,32].

## 1.2 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

Para poder aprovechar las ventajas que ofrecen las aleaciones Al-Cu-Li, es necesaria una adecuada protección, con objeto de conseguir su óptimo desarrollo. Los métodos de protección de las aleaciones de aluminio suelen basarse en la modificación superficial de la aleación o la síntesis de un recubrimiento protector [6,23,30,33-51]. Dentro de estos últimos, la síntesis de recubrimientos vía sol-gel se ha convertido en una alternativa muy prometedora y en la que se ha centrado especial interés, ya que permite obtener películas de naturaleza cerámica o vítrea, de elevada resistencia a la corrosión y desgaste. Además, son recubrimientos en donde su unión con el sustrato metálico se lleva a cabo químicamente, por lo que presenta elevado grado de adhesión [15,18,23]. Así mismo, pueden ser aplicados fácilmente sobre piezas con formas complejas y de gran tamaño por simple inmersión (dip-coating) en la solución precursora del recubrimiento [18,52-54].

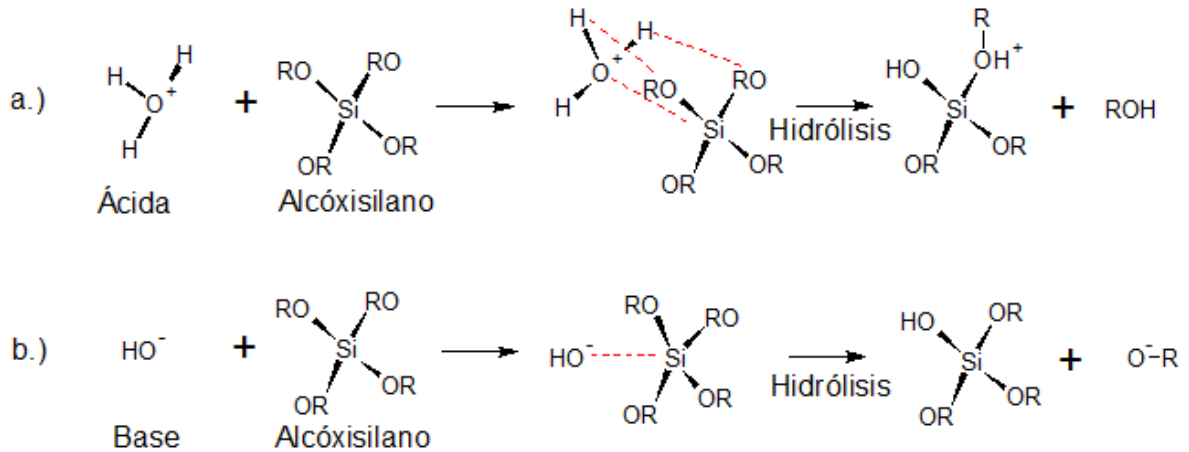
### 1.2.1 SÍNTESIS SOL-GEL

Comercialmente, la síntesis de recubrimientos por sol-gel se lleva a cabo mediante la ruta del gel polimérico, donde el sol se obtiene mediante reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación de monómeros que dan lugar a la formación de cadenas que crecen en las tres direcciones del espacio y crean redes poliméricas que se extienden por todo el medio líquido [15,23,55].

Los monómeros empleados por la síntesis de recubrimientos sol-gel suelen ser precursores 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, normalmente silicio. Los alcoxilanos ( $Si(OR)_4$ ) son los más disponibles comercialmente y se destacan por su excelente estabilidad térmica y porque se comportan como líquidos en un amplio intervalo de temperaturas. Así mismo, presentan una mayor

electronegatividad comparada con otros metales alcóxidos, lo que facilita el control del proceso de gelificación [18,23,56].

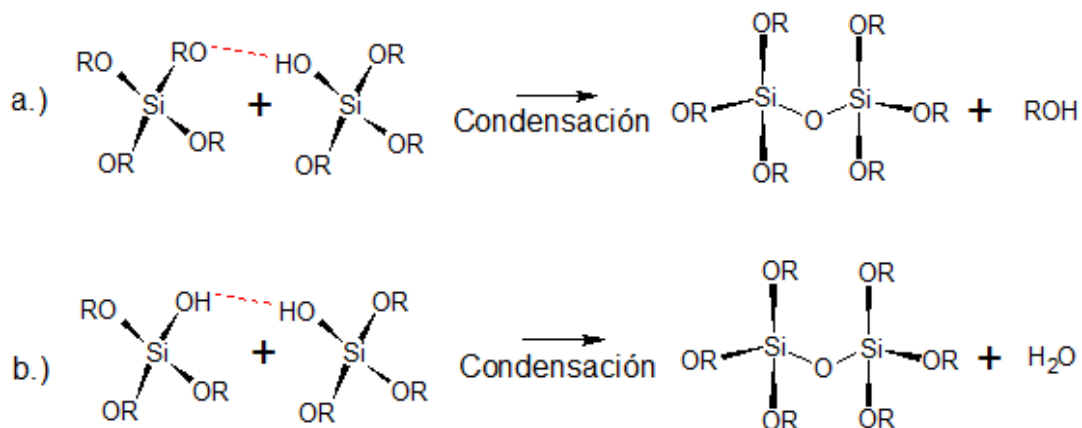
**Figura 2. Mecanismo de hidrólisis: a) catálisis ácida y b) catálisis básica [55].**



Fuente: C. BARRY, M. GRANT. "Ceramic materials" science and engineering. Washington : Springer, 2007.

En función del pH de la solución existen dos mecanismos catalíticos por los cuales se puede llevar a cabo el proceso de hidrólisis de los precursores: catálisis ácida y catálisis básica. En el contexto de los procesos sol-gel, las condiciones de pH se definen en función del punto de carga cero (PZC), en donde la superficie es eléctricamente neutra. Para el caso del proceso sol-gel, la catálisis ácida sucede a  $\text{pH} < 2,5$  (Figura 2a), mientras que la catálisis básica ocurre a  $\text{pH} > 2,5$  (Figura 2b). En ambos casos el objetivo final es reemplazar los grupos  $\text{OR}^-$  del precursor por grupos hidroxilo,  $\text{OH}^-$  [15,18,23,55,57]. Cabe mencionar que en los procesos sol-gel, dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador presente en el medio, puede llegar a darse la hidrólisis parcial o completa de los diferentes alcóxidos, es decir, que los grupos  $\text{OR}^-$  sean o no reemplazados completamente por grupos  $\text{OH}^-$  [15,18,23,55,57].

**Figura 3. Mecanismo de condensación de: a) un alcóxido con una molécula ya hidrolizada y b) dos moléculas ya hidrolizadas [15].**

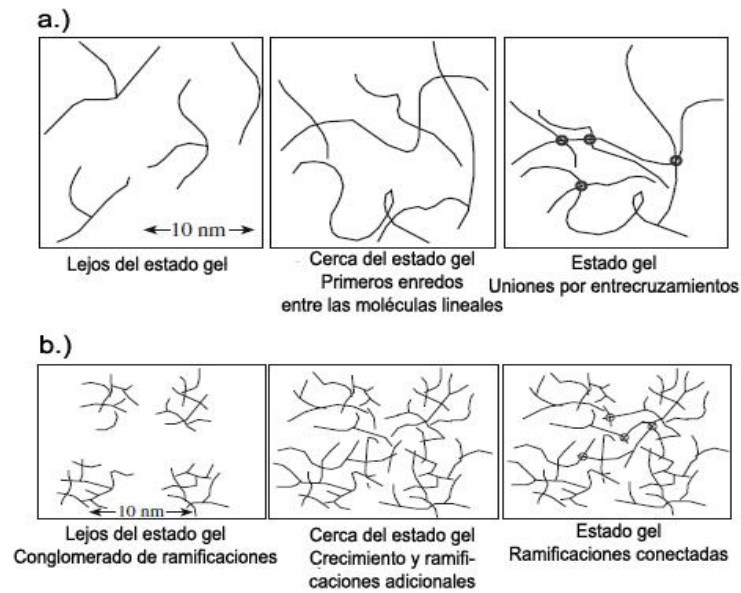


Fuente: C. JEFFREY, W. SCHERER. "Sol-gel science" The physics and chemistry of sol-gel processing.: Academic press, U.S.A. 1990.

Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, debido a la baja estabilidad de los grupos Si-OH, se presentan simultáneamente las reacciones de condensación, donde puede ocurrir la condensación de un alcóxido con una molécula ya hidrolizada (figura 3a), o de dos moléculas ya hidrolizadas (figura 3b). En ambos casos se da lugar a la formación del enlace Si-O-Si (siloxano) entre los dos precursores con liberación de una molécula pequeña normalmente alcohol o agua [15,18,23,55,58].

En este sentido, un hecho particular que se debe tener en cuenta con relación al pH del sol es que, cuando se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación en medio ácido, dichas reacciones se ven más favorecidas las reacciones de hidrólisis, dando como resultado especies con bajo grado de entrecruzamiento y velocidades de gelificación lentas; mientras que, cuando se realiza el proceso en medio básico, se favorecen las reacciones de condensación dando lugar a estructuras más ramificadas y particuladas con velocidades de gelificación más elevadas, figura 4 [15,18,23,55,57].

**Figura 4. Esquema de la polimerización de soluciones sol-gel: a) catálisis ácida y b) catálisis básica [55].**



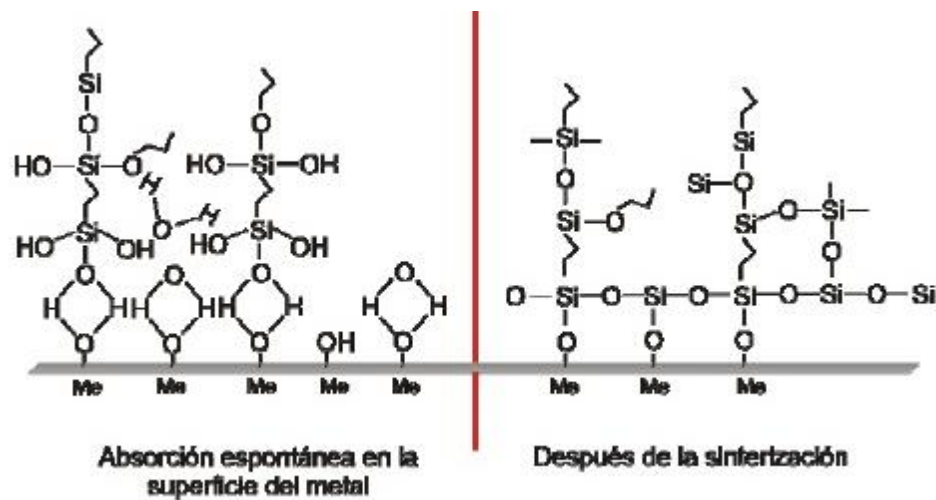
Fuente: C. BARRY, M. GRANT. "Ceramic materials" science and engineering. Washington : Springer, 2007.

## 1.2.2 TIPOS DE PRECURSORES Y RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

Los precursores alcoxisilanos pueden ser separados en dos grupos: precursores de películas inorgánicas y precursores de películas orgánicas. Los precursores de películas inorgánicas han sido los precursores metal-orgánicos más demandados para la preparación de materiales cerámicos por vía sol-gel y dan lugar a la formación de compuestos inorgánicos. Tal es el caso del tetraetoxisilano (TEOS  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) que da lugar a la formación del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), y que aporta una magnífica protección antioxidante como barrera frente al oxígeno, ya que el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido de silicio es el menor de entre todos los óxidos refractarios [59-62]. Así mismo, otras de sus ventajas son la elevada resistencia al desgaste y su buena estabilidad química y térmica [18,56].

Los recubrimientos preparados a partir de precursores de películas inorgánicas presentan una excelente adhesión al sustrato metálico [57,63-66]. Esto es debido a que la unión entre las moléculas del precursor y la superficie metálica tiene lugar por condensación de los grupos silanol (Si-OH) del precursor hidrolizado y la película de hidróxido que se forma de manera natural sobre la superficie de la mayoría de las aleaciones metálicas, figura 5 [18,57,63,67-69].

**Figura 5. Mecanismo de formación de enlace covalente entre el precursor hidrolizado y la capa de óxido/hidróxido formado sobre una superficie metálica [18].**

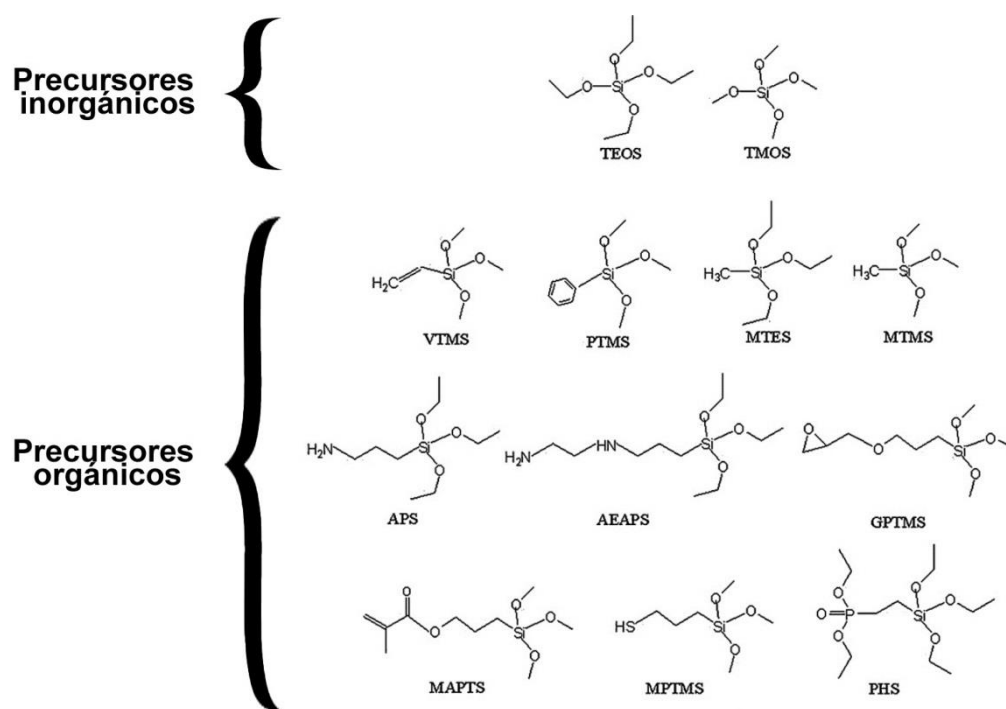


Fuente: . N.C. ROSERO, et al. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Tesis de doctorado, Madrid. Instituto de cerámica y vidrio. 2011.

Cuando son usados precursores de películas inorgánicas, se pueden formar recubrimientos con varios cientos de nanómetros que ofrecen buenas propiedades de adherencia. Sin embargo, la obtención de películas de mayor espesor está limitada por la generación de tensiones internas durante el proceso de secado y sinterización, que normalmente se realiza por encima de 700°C, por eliminación del solvente residual, mayoritariamente alcohol y agua, y que puede dar como resultado la contracción no uniforme del recubrimiento y el agrietamiento del mismo [18,57,63,70,71]. Es por ello que esta última etapa del proceso de

preparación es una fase crítica del proceso de obtención del recubrimiento, y es necesario emplear velocidades de secado muy bajas por periodos muy prolongados, en atmósferas controladas durante la evaporación del solvente, o condiciones hipercríticas [15,18,57,72,73].

**Figura 6. Estructura química de algunos de los precursores alcoxisilanos más comúnmente empleados en la realización de recubrimientos vía sol-gel [79].**



Fuente: D. WANG, P. BIERWAGEN. Sol-gel coating on metals for corrosion protection. Progress in organic coating, 327-338, North Dakota. Vol. 64, p. 327-338. 2009.

Por otro lado, se habla de precursores de películas orgánicas cuando uno de los grupos alquilo (OR) es reemplazado por una ramificación orgánica R', obteniendo así precursores con estructura R'Si(OR)<sub>3</sub> (Figura 6), en donde R' puede ser una estructura activa con un grupo funcional amino (APS), vinilo (VTMS), metacrilato

(MPS) o epoxi (GPTMS). Estos grupos funcionales, mediante reacciones químicas, incrementan el grado de entrecruzamiento, la densidad de las películas, reducen sustancialmente la temperatura (llegando incluso hasta temperatura ambiente) y tiempo de curado y, en general, hacen que la red sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado [74-78].

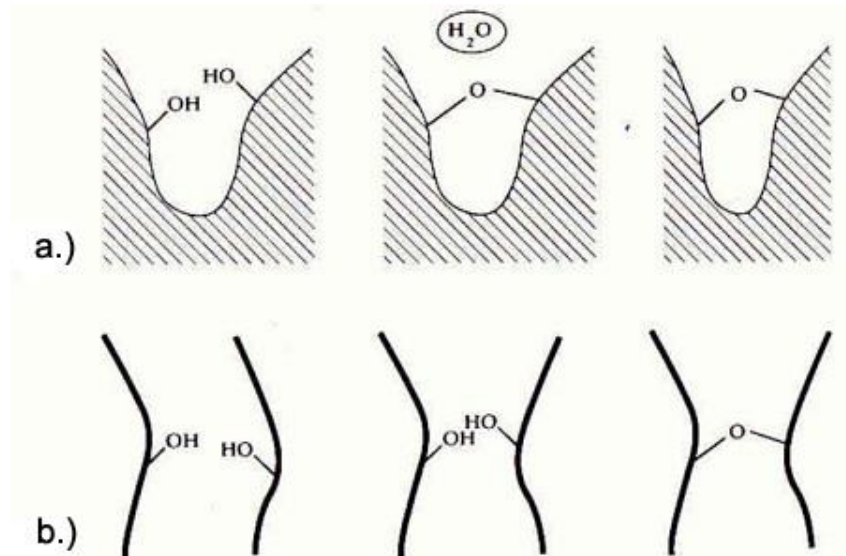
Así mismo, se pueden realizar recubrimientos a partir de la combinación de ambos tipos de precursores, para dar lugar a los denominados “recubrimientos híbridos”. Con ello se busca alcanzar propiedades como adhesión de los precursores de películas inorgánicas, junto con la flexibilidad y baja tendencia al agrietamiento de los precursores de películas orgánicas [58,65,80].

Estudios realizados sobre recubrimientos base TEOS con 5% en volumen del precursor orgánico MPS, mostraron que la adición de este precursor orgánico permitía obtener recubrimientos muy estables, con propiedades tensoactivas y baja formación de grietas [81-87]. Por otra parte, se ha comprobado que la adición de precursores como GPTMS y VTMS mejora la estabilidad de la película formada. No obstante, los recubrimientos híbridos realizados con la mezcla de precursores TEOS/GPTMS presentan espesores más elevados y mejores propiedades de protección frente a la corrosión que los producidos con la mezcla TEOS/VTMS [64,65,69,88]. Finalmente, estudios realizados con el precursor APS han demostrado que, en pequeñas concentraciones, actúa como acelerador para el entrecruzamiento entre las cadenas [89,90].

Una interesante característica de los recubrimientos sol-gel, fundamentalmente en presencia de precursores orgánicos, es su porosidad inherente. Estudios basados en las técnicas de resonancia magnética nuclear y espectroscopía Raman han demostrado que la condensación en los geles de sílice continúa después de la gelificación, debido a la alta concentración de grupos hidroxilos lábiles. Es por ello que durante el proceso de secado se produce un fenómeno conocido como “sinéresis”, que es el encogimiento del esqueleto del gel producido por la

expulsión del líquido (solvente) en los lugares de la película donde aún se estén presentando reacciones de condensación, dando lugar a una estructura porosa. En la figura 7 se muestra el mecanismo de sinéresis debido a la formación de nuevos enlaces. Así, un enlace puente entre dos átomos metálicos, M-O-M, conlleva menos espacio que los dos grupos MOH a partir de los cuales se forma, de modo que la fase sólida se contrae como resultado de la condensación (figura 7a). La sinéresis es aún mayor debido a que también se pueden formar enlaces por condensación resultado de la difusión o flexibilidad que hay entre las distintas cadenas (figura 7b) [15,18,57,91].

**Figura 7. a) Encogimiento resultante de la condensación entre grupos vecinos de la superficie; b) Movimiento de las cadenas flexibles que permite que se creen nuevos enlaces que evitan que las cadenas retornen a su posición original [57].**



Fuente: M. CERVANTES. Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel. Madrid : Universidad Nacional de Educación a Distancia. DOI. 2115112MR01L01. 2012.

En los últimos años, el control de la porosidad ha abierto diferentes líneas hacia la preparación de nanomateriales con aplicaciones médicas, biomédicas y de ingeniería avanzada. Por ejemplo, la síntesis de películas via sol-gel permite

encapsular sustancias o fármacos que pueden ser liberados posteriormente en un medio determinado. Otra aplicación importante es la fabricación de membranas con nanopartículas en las que pueden ser atrapados iones metálicos pesados para el control de contaminantes [92,93]. Recientemente, se ha estado estudiando la incorporación de sales de cerio sobre los recubrimientos híbridos, los cuales actúan como inhibidores de corrosión creando un efecto de doble protección contra la corrosión en el caso de que el recubrimiento sufra algún tipo de daño durante su vida en servicio [15,18,23,55-57,94-100].

### **1.3 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN**

En los últimos años, los recubrimientos sol-gel han sido ampliamente estudiados como alternativa de protección contra la corrosión de diferentes materiales metálicos, fundamentalmente acero y aluminio. Como se había hablado anteriormente, estos recubrimientos se pueden clasificar en tres grandes grupos, donde los precursores conllevan a una película inorgánica, orgánica o híbrida. Es de aclarar que el empleo de precursores de película orgánica está ligado al diseño de recubrimientos híbridos, ya que convencionalmente se ha evaluado la influencia de la adición de diferentes proporciones del precursor orgánico sobre recubrimientos de naturaleza inorgánica.

#### **1.3.1 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS SOL-GEL**

Se han realizado numerosos estudios sobre diferentes recubrimientos inorgánicos vía sol-gel para la protección frente a la corrosión de materiales metálicos en donde estos se hacen más resistentes a sus agentes oxidantes. En el caso de aleaciones de aluminio, los recubrimientos inorgánicos no han sido tan estudiados

debido a las altas temperaturas de secado que se manejan para lograr un grado de densificación adecuado, que puede afectar directamente a la aleación base, sobre todo si ésta presenta algún tipo de tratamiento térmico para mejorar sus propiedades mecánicas, como son las aleaciones AA2xxx.

Aun así, se han realizado estudios sobre algunas aleaciones de aluminio de forja. En el año 2007, F. Andreatta y colaboradores [101], diseñaron recubrimientos multicapa de  $ZrO_2$  sobre la aleación AA6060, a partir de butanol y partículas de zirconio, con un posterior tratamiento térmico a  $250^\circ C$  por 4 minutos. Los espesores de las películas inorgánicas obtenidas estuvieron entre 70 y 180 nm para la primera capa y menor a  $20 \mu m$  para la segunda (dependiendo de los parámetros del proceso). De las pruebas electroquímicas realizadas en solución Harrison (0,05% peso de NaCl+0,35% en peso de  $(NH_4)_2SO_4$ ) se pudo concluir que el comportamiento frente a la corrosión fue parecido a los recubrimientos obtenidos por conversión por cromatos y mezclas de flúor y zirconio. Así mismo, las barreras protectoras generadas presentaron una buena adhesión al sustrato.

Posteriormente, A. Altube y colaboradores [102] analizaron la resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio AA5754 recubierta con  $SiO_2$ , en donde se mostró una disminución de la densidad de corriente de corrosión de 2 órdenes de magnitud y un aumento en el potencial de corrosión de 200 mV con respecto a la aleación base.

### **1.3.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS E HÍBRIDOS SOL-GEL**

Gracias a las bajas temperaturas empleadas para el proceso de curado (menores a  $180^\circ C$ ), los recubrimientos orgánicos e híbridos han tenido mayor acogida en las aleaciones de aluminio. Dentro de los primeros estudios realizados se encuentran los de A. Conde y colaboradores [103], que analizaron la síntesis de diferentes recubrimientos orgánicos sobre las aleaciones AA3005 y AA5555. Para ello se

emplearon los precursores orgánicos GPTMS y MTES, en donde se pudo observar una mejor protección contra la corrosión y características hidrofóbicas para los recubrimientos realizados a partir del precursor GPTMS. Así mismo, Z. Feng, y colaboradores [104,105] diseñaron recubrimientos sol-gel para la protección de la aleación de aluminio 1050. Estos recubrimientos fueron preparados a partir de los precursores TPOZ y GPTMS a una temperatura de curado de 110°C. El mejor recubrimiento se obtuvo con una relación de GPTMS/TPOZ=2,7, para la cual se encontró una buena adhesión con el sustrato mientras que el intervalo de pasivación se incrementó significativamente.

Con relación a los recubrimientos híbridos, los estudios más detallados se han realizado sobre la aleación AA2024, debido a su alta demanda en el sector aeronáutico y de automoción. S. Zheng y colaboradores [74] realizaron 3 tipos de recubrimientos híbridos con VMS (vinilo), MPMS (metilo) y GPTMS (epoxi) como precursores orgánicos y TEOS como precursor inorgánico. Se confirmó que los recubrimientos que presentaban mejores propiedades anticorrosivas fueron los obtenidos a partir de la combinación GPTMS/TEOS. No obstante, los recubrimientos realizados con VMS/TEOS y MPMS/TEOS presentaron buenas características hidrofóbicas, con una excelente resistencia mecánica y buena adhesión a los sustratos metálicos. También, N. Voevodin y colaboradores [7] analizaron la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos a partir de precursores epoxi-silanos y vinil-silanos, observando una buena protección contra la corrosión por picadura.

De igual manera, N.C. Rosero y colaboradores [9] estudiaron la protección contra la corrosión empleando MPS como precursor orgánico y TEOS como precursor inorgánico. De los resultados electroquímicos se pudo concluir que los recubrimientos presentaban una buena resistencia a la corrosión con una disminución en la densidad de corriente de corrosión de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud en comparación con el sustrato base.

Recientemente, se ha comenzado a investigar la adición de inhibidores de corrosión al recubrimiento híbrido sol-gel con objeto de favorecer la aparición de un fenómeno de doble mecanismo de protección, de tal forma que, en el caso de que el recubrimiento sufra algún tipo de daño, el inhibidor de corrosión actúe difundiendo hacia la zona dañada bloqueando su actividad electroquímica. Unos de los inhibidores más estudiados son las sales de cerio, muy conocidos por su capacidad de precipitar en forma de hidróxido insoluble sobre los sitios catódicos, reduciendo la densidad de corrosión del proceso y brindando al sustrato una mejor protección contra la corrosión. Hasta la fecha, son escasos los trabajos relacionados con la influencia de la adición de inhibidores de corrosión a recubrimientos sol-gel. No obstante, en todos ellos los resultados reportados son prometedores. Por ejemplo, N.C Rosero y A. Pepe [18,94] estudiaron el efecto de la adición de nitrato de cerio como inhibidor sobre los recubrimientos híbridos realizados empleando MPS y GPTMS como precursores orgánicos, y TEOS como precursor inorgánico sobre la aleación AA2024. Los recubrimientos obtenidos mostraron una gran protección contra la corrosión aislando al sustrato de los ambientes agresivos [17,106]. Así mismo, debido a la humectabilidad y la capacidad de activación de los elementos de tierras raras, los recubrimientos con estos aditivos alcanzaron espesores mayores sin agrietamiento sobre la superficie.

A pesar de todos los estudios realizados con relación a la síntesis de recubrimientos sol-gel sobre aleaciones de aluminio, hasta la fecha hay pocos registros para aleaciones Al-Cu-Li [107]. Es por ello que el presente trabajo tiene como objetivo la evaluación de recubrimientos sol-gel híbridos dopados con diferentes concentraciones de cerio atendiendo a diferentes variables del proceso (pH, tipo y proporción de precursor, tiempo de envejecimiento y dopaje con sales lantánidas) sobre la aleación AA2050-T8. El desarrollo de recubrimientos híbridos sol-gel podría potenciar y ampliar el rango de aplicación de estas aleaciones a nivel industrial dentro del sector aeronáutico.

## **2. HIPÓTESIS**

Mediante un control adecuado de las variables de proceso de síntesis sol-gel y la adición de inhibidores de corrosión, es posible obtener recubrimientos que ofrezcan una adecuada protección contra la corrosión de la aleación AA2050-T8.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

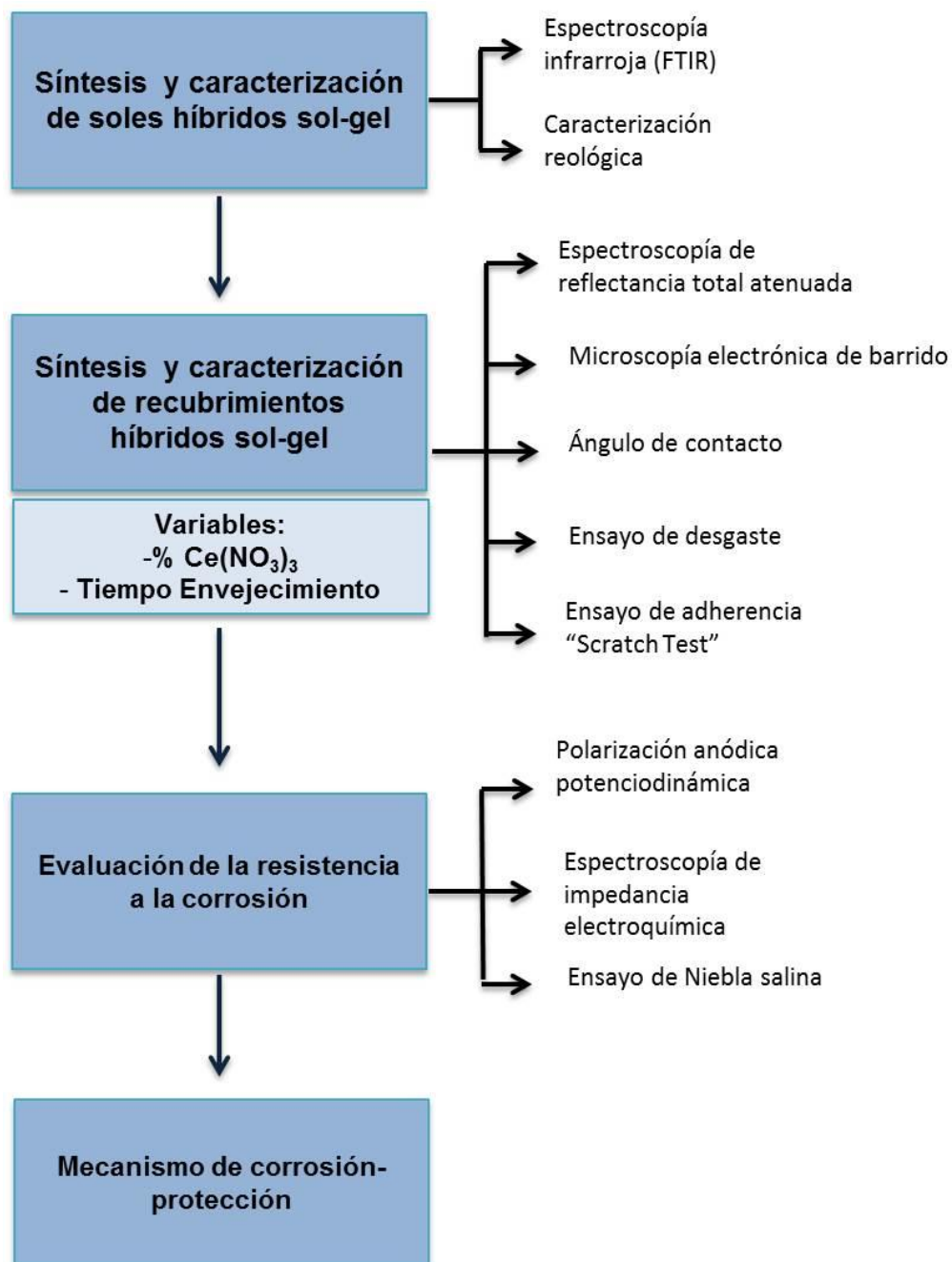
Evaluar la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos sol-gel dopados con diferentes sales de cerio sintetizados sobre la aleación AA2050-T8 de aplicación en la industria aeronáutica y aeroespacial.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar el mecanismo de reacción involucrado dentro de las diferentes etapas de la síntesis sol-gel.
- Sintetizar recubrimientos sol-gel híbridos sobre la aleación objeto de estudio, bajo diferentes condiciones experimentales y determinar la influencia de dichas variables en las características de los recubrimientos obtenidos.
- Determinar la influencia de la adición de diferentes proporciones de sales de cerio en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.
- Proponer un mecanismo de corrosión/protección de los recubrimientos sol-gel con y sin dopaje de sales de cerio.

## 4. METODOLOGÍA

Figura 8. Esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación



En la figura 8 se muestra el esquema de las actividades llevadas a cabo durante la investigación.

#### **4.1 MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO**

El material objeto de estudio fue la aleación AA2050-T8, cuya composición nominal proporcionada por la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido) es (% peso): 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, 0,06-0,145 Zr.

#### **4.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL**

##### **4.2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS**

Los soles híbridos fueron preparados empleando una mezcla de TEOS como precursor de películas inorgánicas y 3-glicidilpropiltrimetoxisilano (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 proporción de 0,5:1 en volumen con respecto a la mezcla de TEOS y GPTMS. Posteriormente, se adicionó nitrato de cerio (III) hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en diferentes proporciones molares entre 0 y 2,5 % respecto a los precursores. Toda la experimentación fue llevada a cabo con agitación continua a temperatura ambiente (25°C).

##### **4.2.2. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Previo a la deposición de los soles, la aleación base fue desbastada con papel abrasivo hasta una granulometría de P1200. La deposición de los soles se realizó

mediante la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión-extracción de 6cm/min, dejando el sustrato metálico sumergido en el sol por 2 minutos para garantizar la adhesión del recubrimiento. Posteriormente, las muestras fueron secadas a 120°C por 2 horas con objeto de eliminar los posibles restos de solvente (etanol y agua).

### **4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES HÍBRIDOS**

Con objeto de estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja de los precursores y de los soles sintetizados bajo diferentes tiempos de envejecimiento hasta su gelificación. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

Por otro lado, se llevó a cabo una caracterización reológica de los soles en función del tiempo de envejecimiento. En este caso se empleó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Dichas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando una aguja ULA 0.0. Las medidas de viscosidad se registraron hasta el punto de gelificación. Así mismo, durante dicho ensayo el valor de pH de los soles fue monitoreado para estudiar su efecto en el proceso de gelificación.

### **4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Los recubrimientos sintetizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio electrónico Quanta 650 FEG ambiental, equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE). Así mismo, con el fin de determinar su composición química y el grado de

condensación de la red, se analizaron mediante espectroscopia de reflectancia total atenuada con el equipo NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Scientific. Por otro lado, para determinar el carácter hidrofóbico de la superficie del recubrimiento, se realizaron medidas del ángulo de contacto con el equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC. Los parámetros para realizar la prueba se basaron en la norma D7334-08 [108], en donde la punta de la aguja hipodérmica se ubicó a una distancia de 3 mm de la superficie de la muestra y se depositó una gota de líquido de ensayo (agua) de 5  $\mu$ L sobre dicha superficie. Cada medida de ángulo de contacto fue tomada 3 veces, con el fin de obtener valores promedio. Todos los equipos anteriores fueron facilitados por el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG) de la Universidad Industrial de Santander.

Con el fin de determinar la adherencia de los recubrimientos, se realizó la prueba de rayado (scratch Test) empleando el equipo Scratch Test Microtest MTR2 con carga variable de 0 a 30N y una velocidad de indentación de 0,5 N/s a lo largo de un recorrido total de 5mm [109]. Finalmente, se realizó la caracterización tribológica de los recubrimientos que se efectuó mediante el equipo Microtest, MT 4001 – 98, usando como patrón deslizante una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de diámetro, con carga aplicada de 0,6 N, radio promedio de huella de 4 mm, velocidad angular de 300 rpm, y una distancia total de recorrido de 600m.

#### **4.5 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN**

Inicialmente, con objeto de poder evaluar el efecto de autocurado del inhibidor de corrosión, se llevaron a cabo ensayos de cámara de niebla salina. Para ello se prepararon muestras por duplicado de los diferentes recubrimientos sol-gel, donde a una de las muestras de cada condición se le practicó un rayado superficial de 5,0 mm de longitud. El ensayo se realizó bajo la norma ASTM B117 por un periodo de 96 horas, donde la temperatura de ensayo fue de 35°C, siendo la

concentración de NaCl en la niebla de 5% en peso y la presión de aspersión de 12 psi [110]. El equipo empleado en el ensayo fue una cámara de niebla salina modelo CSF850 facilitada por la Corporación de Investigación en Corrosión, CIC.

Así mismo, para la evaluación de la resistencia de los recubrimientos a la corrosión se realizaron ensayos de polarización anódica potenciodinámica empleando el potencióstato GAMRY facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión, GIC, de la UIS. Se diseñó una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia utilizados, fueron platino y calomel saturado, respectivamente, mientras que el electrodo de trabajo fue la muestra objeto de estudio. La solución usada como medio electrolítico fue una solución aireada de 0,1M de NaCl. Para cada ensayo, el área de exposición de las muestras fue de aproximadamente  $1\text{cm}^2$ . Realizado el montaje, cada muestra se dejó sumergida por 1 hora para estabilizar el sistema. Acto seguido, se realizó el ensayo de polarización anódica potenciodinámica, para el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde  $-100\text{ mV}$  hasta  $2000\text{ mV}$  (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de  $0,3\text{ mV/s}$  y una densidad de corriente límite de  $1\text{ mA/cm}^2$ .

Del mismo modo, con objeto de poder estudiar la evolución del comportamiento frente a la corrosión del sustrato y el recubrimiento a lo largo del proceso de inmersión y así establecer un mecanismo de corrosión y/o protección para cada uno de ellos, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para diferentes tiempos de inmersión. Para el ensayo se utilizó el mismo potencióstato, tipo de celda, solución de ensayo y área expuesta de muestra empleados para el ensayo de polarización anódica potenciodinámica. El intervalo de frecuencias barrido fue establecido entre  $30000$  y  $0,01\text{ Hz}$  con  $10$  puntos/década. La amplitud de potencial se fijó en  $10\text{ mV}$  con respecto al OCP.

## **4.6 MECANISMO DE CORROSIÓN PROTECCIÓN**

Finalmente, con el fin de explicar los procesos que suceden durante la exposición en ambientes corrosivos, y con base en los resultados obtenidos de los estudios anteriores, se propusieron distintos mecanismos de corrosión-protección para los recubrimientos con y sin dopaje de cerio.

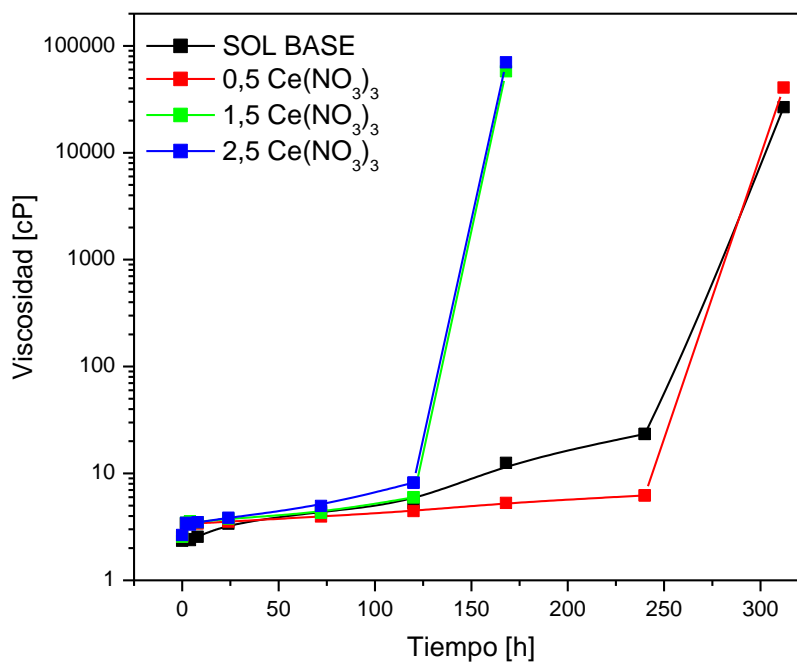
## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOL

#### 5.1.1 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y DEL pH

En la figura 9 se representa la variación de viscosidad del sol con respecto al tiempo para diferentes concentraciones molares de cerio hasta su gelificación.

**Figura 9. Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento y en función de diferentes proporciones de cerio.**

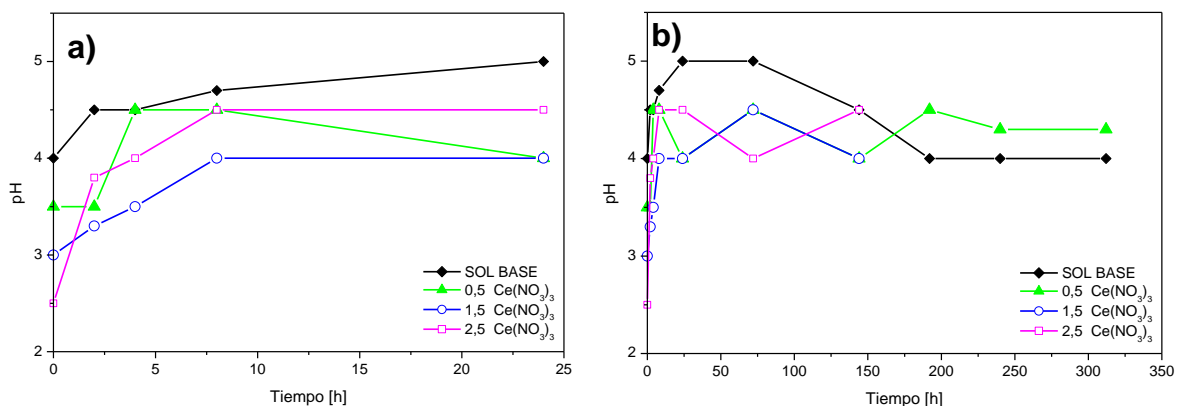


Se puede observar que todos los soles presentan un aumento moderado de la viscosidad hasta llegar a un punto crítico (23,4cP para el sol base y entre 6 y 8 cP para los soles dopados con cerio) en donde la viscosidad sufre un cambio brusco

de pendiente asociado al inicio de la formación del gel. También se observa que el cerio influye notoriamente en la viscosidad del sol, disminuyendo el tiempo de gelificación en aproximadamente 1 semana para los soles con mayor porcentaje de cerio.

Por otro lado, en la figura 10 se muestra la evolución del pH para los mismos soles hasta su gelificación. Se observa que el sol base experimenta inicialmente un aumento en el pH, hasta valores entre 4,5-5,0, debido al consumo de  $H^+$  durante la activación inicial de los grupos alcóidos en la etapa de hidrólisis, figura 10(a). Sin embargo, después de 24 horas se presenta un periodo de estabilización, con posterior disminución del pH, asociado a la presencia de un equilibrio entre el consumo y la liberación, tanto de moléculas de agua como de iones  $H^+$ , ambos con un efecto contrapuesto, figura 10(b). En la figura 11 se muestra el mecanismo de hidrólisis y condensación que explica la evolución de pH observada.

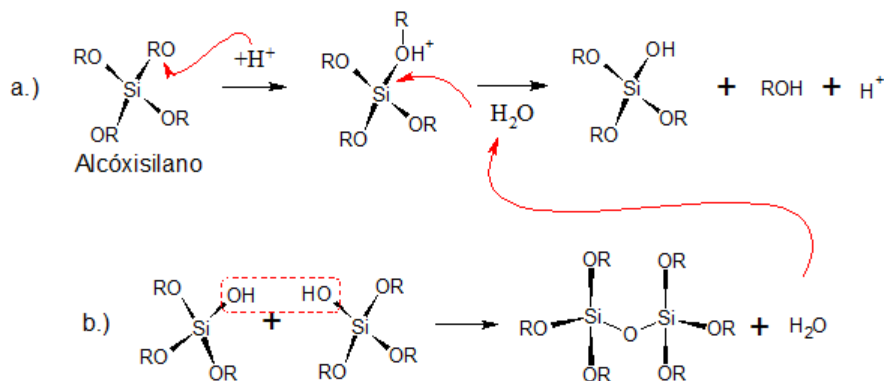
**Figura 10. Evolución del pH para los diferentes soles estudiados: a) hasta 24 horas y b) hasta gelificación.**



Por otra parte, se puede observar que el cerio influye notoriamente en la relación de pH de la solución, que disminuye hasta en aproximadamente 2 unidades para concentraciones de 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y tiempos iniciales. Este hecho es atribuido a

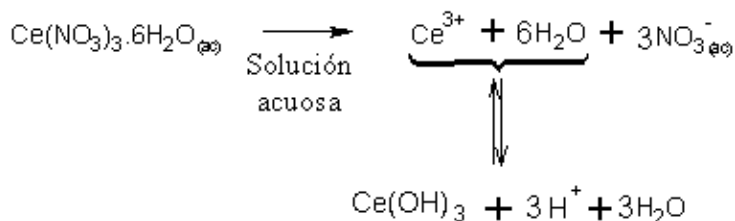
que el nitrato de cerio en solución acuosa se disocia formando iones  $\text{Ce}^{+3}$ , y permite la formación de enlaces de coordinación con las moléculas de agua a través del átomo de oxígeno (efecto de solvatación).

**Figura 11. Reacciones de a) hidrólisis y b) condensación durante el proceso de envejecimiento de soles base alcóxisilano [55].**



Fuente: C. BARRY, M. GRANT. "Ceramic materials" science and engineering. Washington : Springer, 2007.

**Figura 12. Reacción del nitrato de cerio (III) hexahidratado en solución acuosa [111].**



Fuente: . V. MORRIS, P.G.FLEMING, J.D.HOLMES, M.A.MORRIS. Comparison of the preparation of cerium oxide nanocrystallites by forward (basetoacid) andr everse (acidtobase) precipitation. Chemical Engineering Science, Ireland. Vols. 91, p. 102–110. 2013.

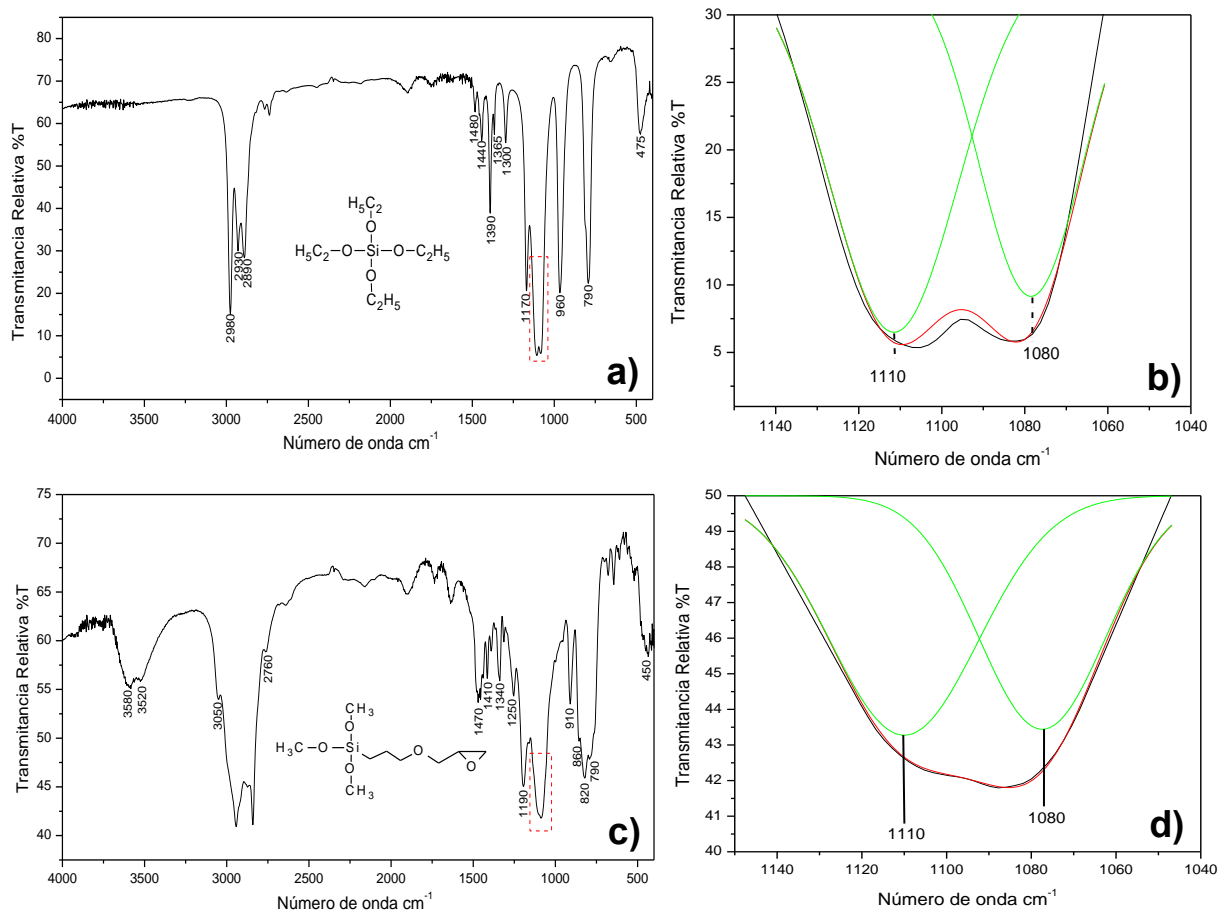
Durante este proceso, se originan iones hidronio, haciendo la solución cada vez más ácida, figura 12. Esta disminución de pH favorece aún más las reacciones de hidrólisis y provocan que la primera etapa del proceso se lleve a cabo de manera

más rápida y, por ende, se presente un cambio más brusco en el aumento del pH, hasta alcanzar su estabilización que sucede a tiempos aproximados de 8 horas.

## 5.1.2. ANÁLISIS INFRARROJO

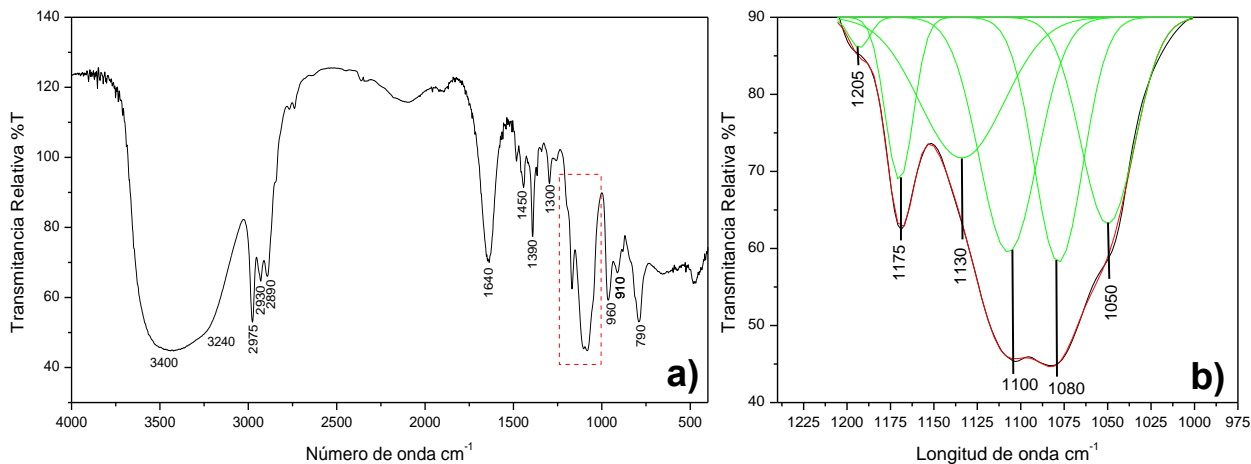
Los espectros de los precursores TEOS y GPTMS empleados para la síntesis de los diferentes recubrimientos se muestran a continuación en la figura 13. Con relación al precursor TEOS, el espectro IR muestra las bandas ubicadas entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1500 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con la vibración de tensión y flexión, de los enlaces C-H del grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metilo ( $\text{CH}_3$ ), figura 13(a) [112-121].

**Figura 13. Espectros IR de los precursores y sus deconvoluciones: a) y b) TEOS, y c) y d) GPTMS.**



Por otra parte, también se aprecian las vibraciones de los enlaces que contienen el átomo de silicio a  $1170$  y  $1110\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración simétrica y asimétrica del enlace Si-O-C [112,117,118,122-127]; y las bandas ubicadas a  $960\text{ cm}^{-1}$  y,  $475$  y  $790\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la vibración por tensión del enlace Si-O<sup>-</sup> [113,114,124,126,128-132] y la vibración de la estructura SiO<sub>4</sub>, respectivamente [113-117,132-134]. Así mismo, también aparece la banda relacionada con la vibración de tensión del grupo O-C-C en aproximadamente  $1080\text{ cm}^{-1}$  [113,118,123,135], figuras 13(b y d).

**Figura 14. Espectro IR y deconvolución del sol base a 1 hora de envejecimiento.**

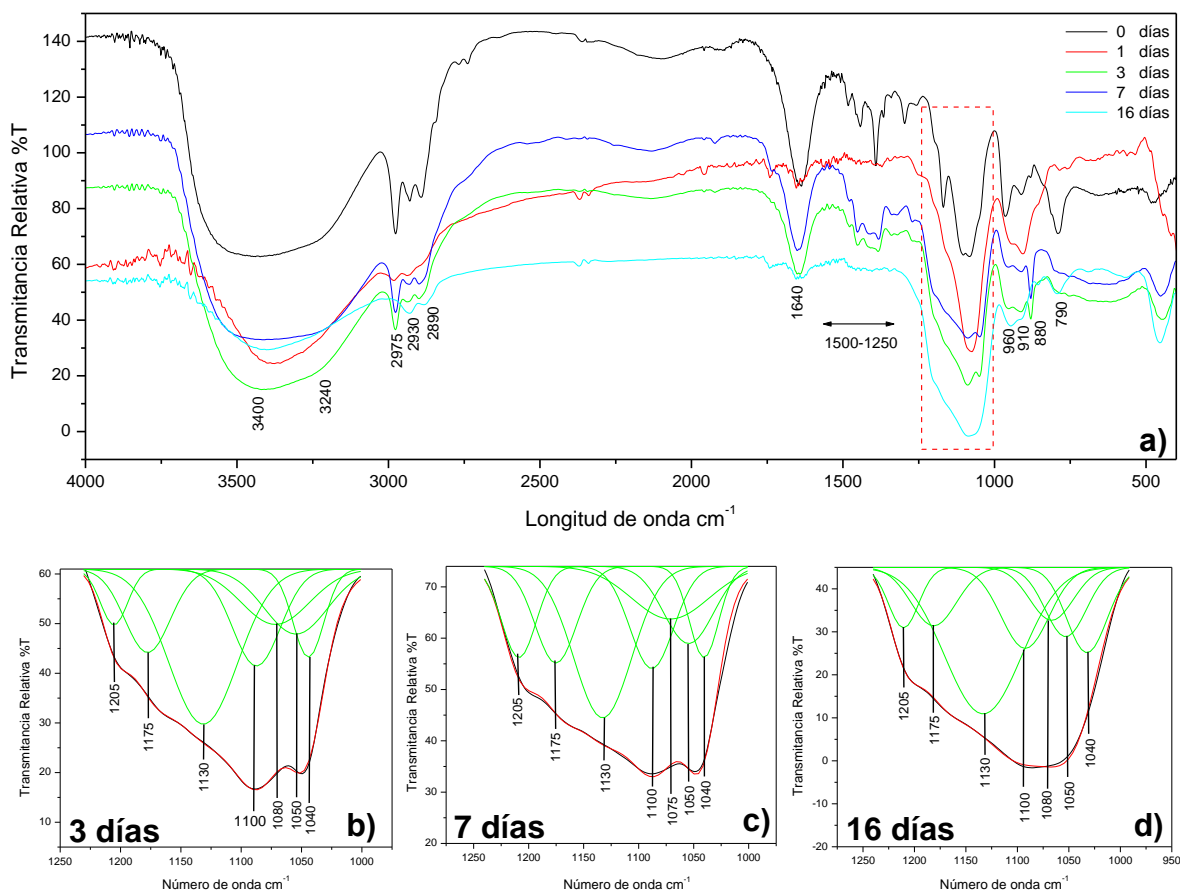


Con relación al precursor orgánico GPTMS, figura 13(c), además de las bandas en común con el TEOS, se pueden observar bandas relacionadas con el anillo epoxídico a  $3050$ ,  $1250$ ,  $910$  y  $860\text{ cm}^{-1}$  [136-138]. Así mismo, se observa la vibración por tensión del enlace Si-C a  $820\text{ cm}^{-1}$  característica de los precursores orgánicos [115,136-141].

A continuación se muestra el análisis IR de la evolución de los soles durante el proceso de hidrólisis y condensación. En este sentido, en la figura 14 se muestra el espectro IR del sol base después de una hora de envejecimiento. Se puede observar, además de la presencia de las bandas ya caracterizadas anteriormente,

una banda ancha centrada en  $3400\text{cm}^{-1}$  aproximadamente y otra a  $1640\text{cm}^{-1}$ , representativas de la presencia de agua y alcohol en la solución, figura 14(a). Así mismo, se observa la aparición de las bandas características de la vibración de los enlaces C-O + C-C en el solvente (etanol) a  $1050\text{cm}^{-1}$ , figura 14(b). El análisis por deconvolución permite identificar la aparición de una banda enmascarada ubicada a  $1130\text{cm}^{-1}$  y otra pequeña banda a  $1205\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si producto del inicio de la condensación en el medio [142-144].

**Figura 15. Análisis por IR del proceso de hidrólisis y condensación del sol base.**

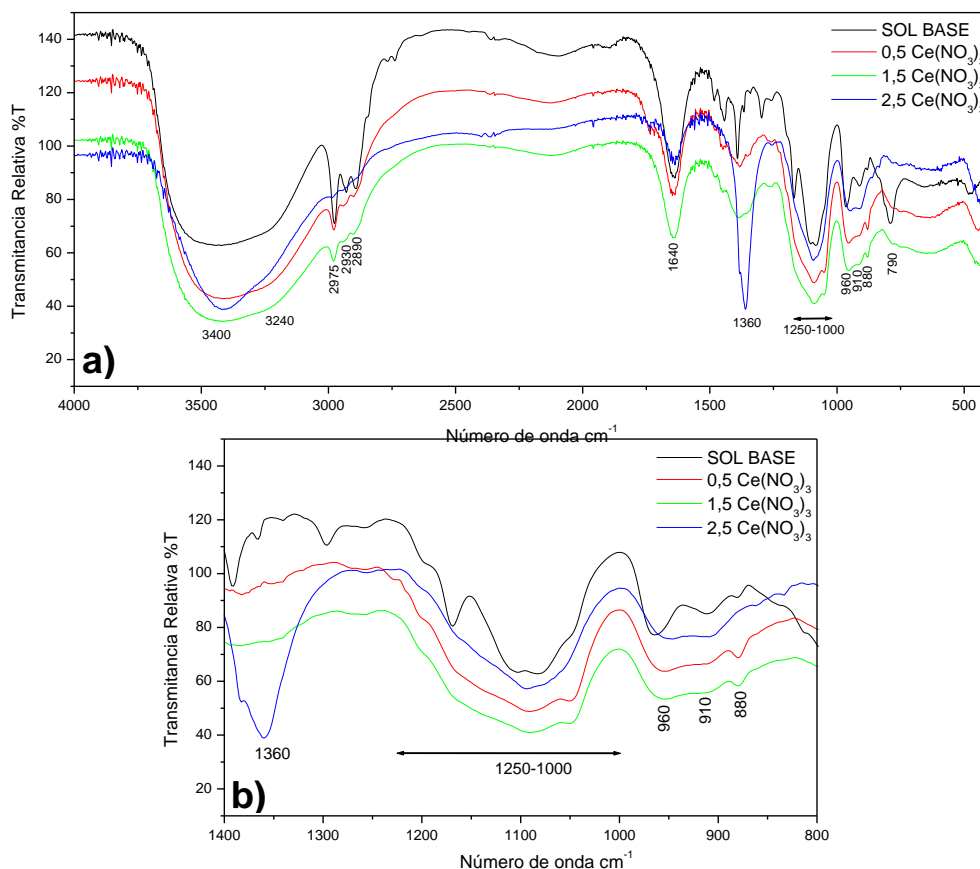


En la figura 15 se presenta la evolución de los espectros IR de los soles hasta 16 días, en donde, además de un aumento significativo en la intensidad de las

bandas a  $1205$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$ , se destaca la aparición de una nueva banda a  $1040\text{ cm}^{-1}$  también característica de la formación de enlaces Si-O-Si producto de las reacciones de condensación [137,139].

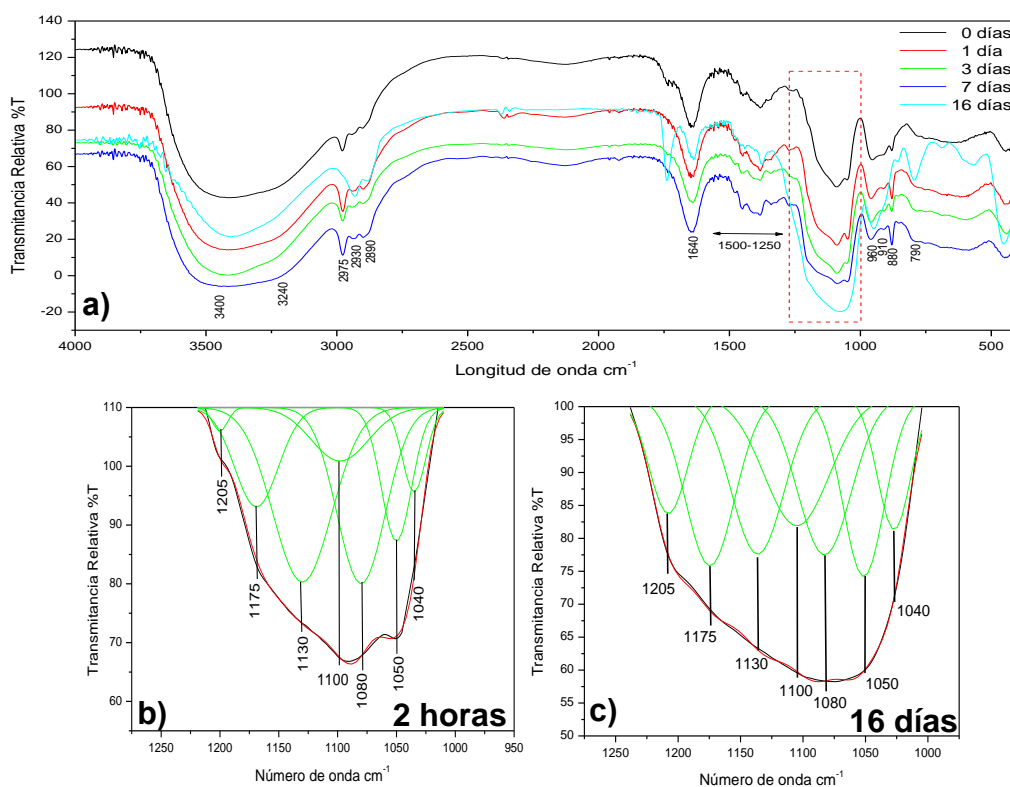
Por otra parte, otro hecho asociado a la evolución del proceso de hidrólisis y condensación es que las bandas características de los enlaces Si-O-C y O-C-C relacionadas con los precursores y ubicadas aproximadamente a  $1100$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$  disminuyen en intensidad a medida que la hidrólisis avanza, figuras 15(b-d). También, se aprecia una fluctuación en la intensidad de varias bandas: la banda ubicada a  $960\text{ cm}^{-1}$  asociada a la constante formación de los enlaces Si-OH en la hidrólisis y su posterior desaparición durante las reacciones de condensación que dan lugar a la formación de enlaces Si-O-Si; y las bandas ubicadas entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  y entre  $1500$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con los enlaces C-H.

**Figura 16. Espectros IR de la hidrólisis y condensación de los soles a diferentes concentraciones de cerio a 1 hora de envejecimiento.**



Con relación a la influencia de la adición de cerio en el proceso de hidrólisis y condensación del sol, en la figura 16 se muestra el espectro IR de los diferentes soles dopados con nitrato de cerio a 1 hora de envejecimiento. La diferencia más notoria radica en la presencia de la banda a  $1360\text{cm}^{-1}$  relacionada con la vibración del enlace N-O que, como era de esperar, aumenta paulatinamente a medida que se incrementa la concentración de nitrato de cerio en la solución [145].

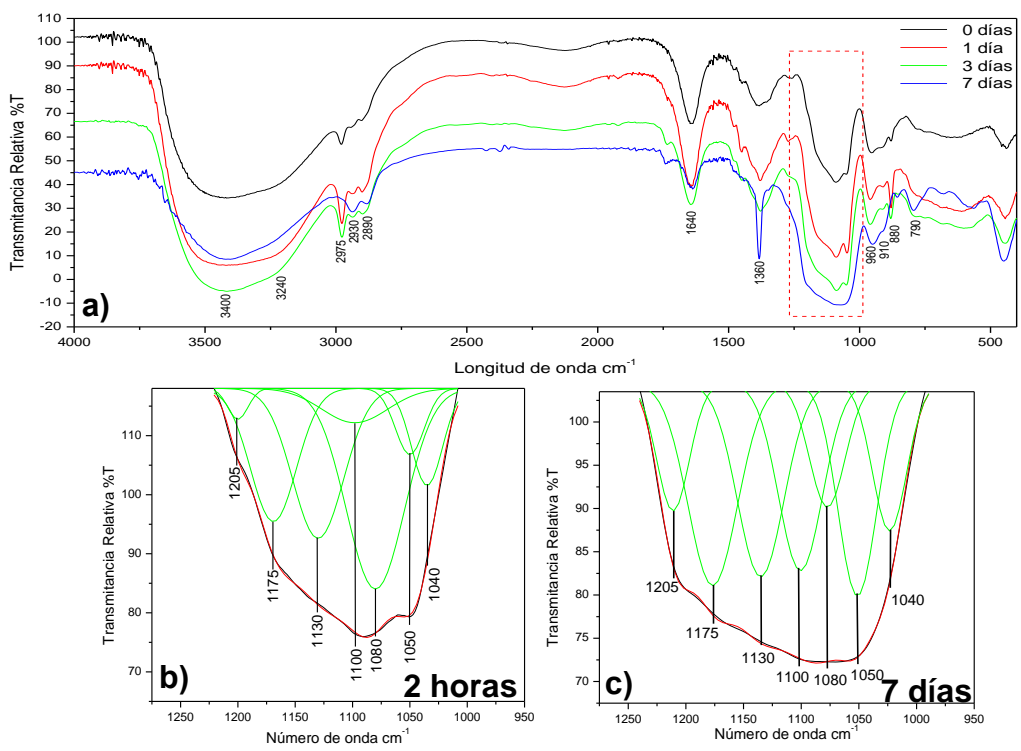
**Figura 17. Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con  $0,5\% \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .**



Así mismo, se observan cambios más acusados en la intensidad de los picos relacionados con los grupos C-H entre el rango de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , la banda relacionada con la vibración de los enlaces Si-OH a  $960\text{cm}^{-1}$ , así como el ensanchamiento de las bandas ubicadas entre  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , indicando que la presencia de cerio en el sol provoca que las reacciones de hidrólisis se aceleren.

En este sentido, en las figuras 17-19 se muestran los espectros IR de la evolución de los soles para las diferentes concentraciones de cerio estudiadas. Se puede apreciar que las bandas relacionadas con la vibración de los enlaces Si-O-Si ( $1040, 1130$  y  $1205\text{ cm}^{-1}$ ) se hacen cada vez más intensas, mostrando un mayor predominio de las reacciones de condensación. Además, se puede observar que los soles atraviesan un periodo de estabilización producto de los cambios bruscos de pH, ya que se observa una mayor fluctuación de las bandas representativas de los enlaces C-H entre  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ .

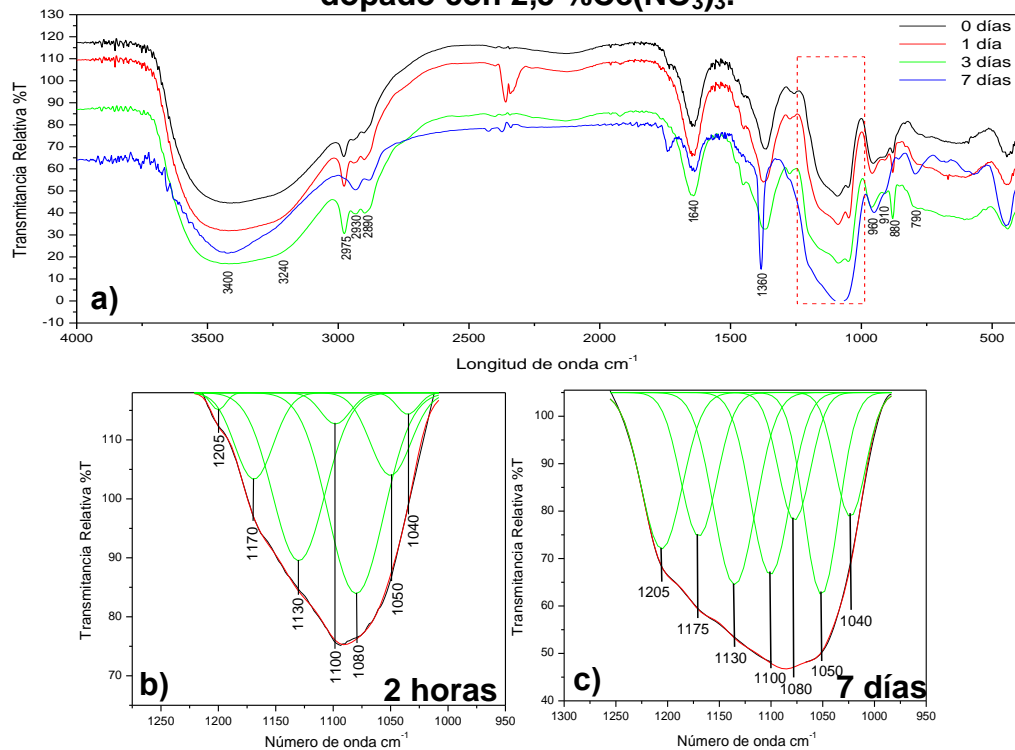
**Figura 18. Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 1,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.**



Finalmente, como conclusión de la caracterización de los soles, se confirma que tanto el pH como la viscosidad son parámetros significativos a la hora de evaluar las reacciones de hidrólisis y condensación en los soles. Así mismo, se evidenció

que el nitrato de cerio juega un papel importante en el proceso de hidrólisis, disminuyendo el pH y haciendo que las reacciones de hidrólisis y condensación se aceleraran, lo que consecuentemente incrementó la viscosidad y llevó a una gelificación más rápida del sol.

**Figura 19. Análisis por IR del proceso de la hidrólisis y condensación del sol dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.**

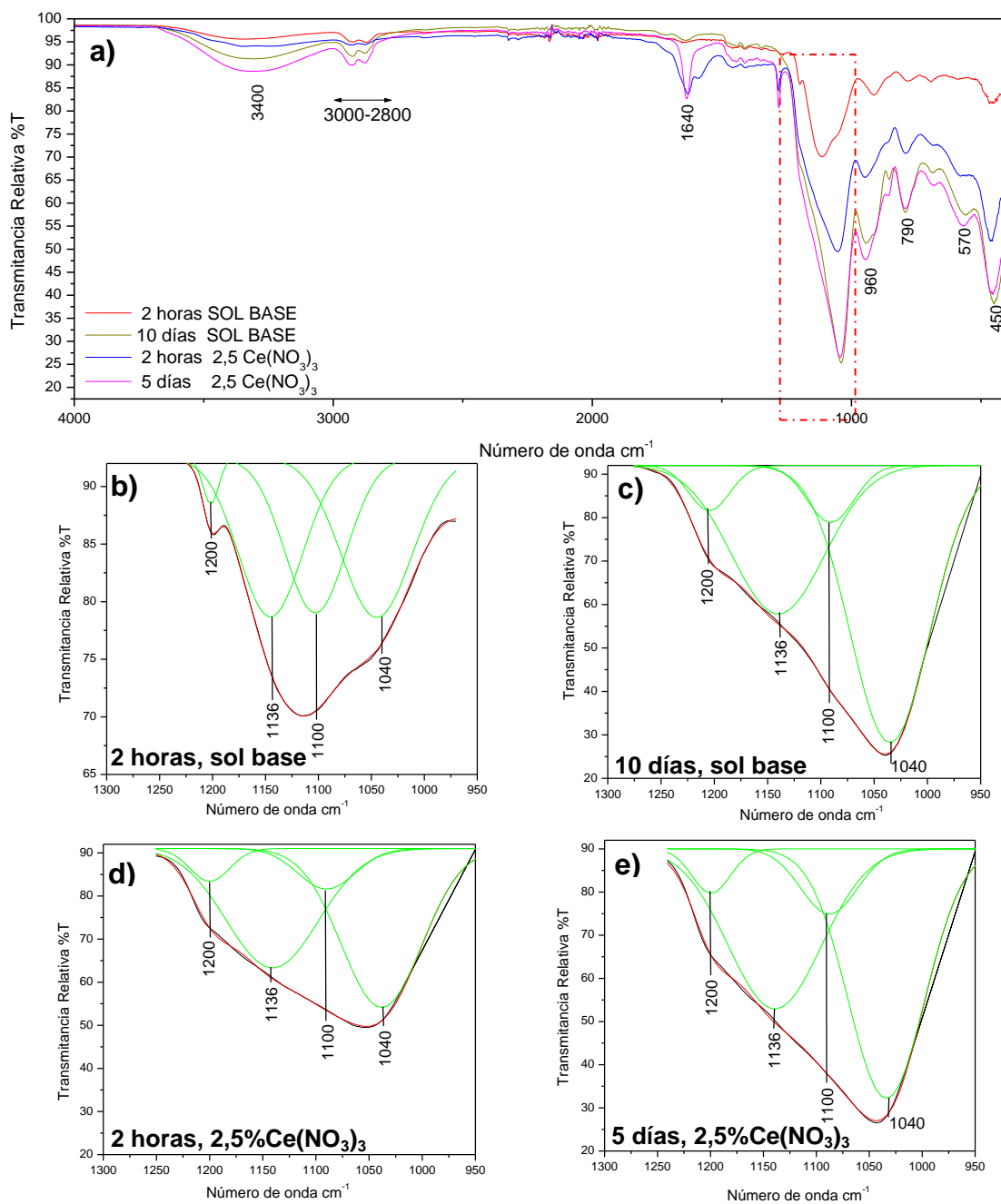


## 5.2 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

### 5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

A continuación se muestran los espectros IR del recubrimiento base y dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes horas de envejecimiento y obtenidos sobre la aleación AA2050-T8, figura 20.

**Figura 20 Espectros IR del recubrimiento base y dopado con 2,5%Ce a diferentes horas de envejecimiento.**



Se puede observar que para tiempos de envejecimiento de 2 horas predomina la banda relacionada con el grupo Si-O-C a  $1100\text{cm}^{-1}$ ; sin embargo, después de 10

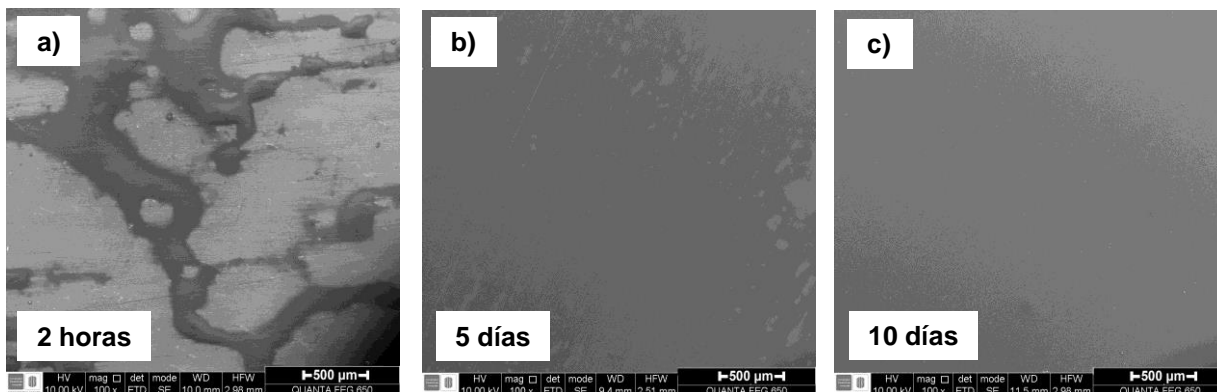
días de envejecimiento predominan las bandas relacionadas con el enlace Si-O-Si a  $1136$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ , así como aquéllas relacionadas con la aparición de la cadena polimérica y la vibración de la estructura  $\text{SiO}_4$  a  $570$  y  $450\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, la banda centrada a  $960\text{ cm}^{-1}$  asociada con la vibración de enlaces Si-OH presenta una mayor intensidad, figura 20(a). Estos resultados son indicativos de que, para tiempos de envejecimiento prolongados, el proceso de hidrólisis es prácticamente completo y permite, por tanto, alcanzar un alto grado de condensación, haciendo más fácil la unión entre cadenas, antes de que se lleve a cabo su deposición. Sin embargo, la condensación no es completa existiendo todavía una significativa proporción de grupos silanol (Si-OH) sin reaccionar.

En cuanto al recubrimiento dopado con  $2,5\% \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , se puede apreciar que, a 2 horas de envejecimiento, el proceso de hidrólisis y condensación ya se encuentra bastante avanzado, ya que la banda que relaciona los enlaces Si-O-Si es más intensa que la relacionada con los enlaces Si-O-C, mientras que después de 5 días se evidencia que el recubrimiento también presenta una hidrólisis prácticamente completa. Finalmente, cabe destacar que los recubrimientos realizados con nitrato de cerio no presentan la banda relacionada con los enlaces N-O ubicada a  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho posiblemente sea debido a la disociación del nitrato de cerio y evaporación del ión nitrato durante el proceso de secado [146].

### **5.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

A continuación se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos del sol base obtenidos sobre la aleación AA2050-T8 después de diferentes tiempos de envejecimiento, figura 21.

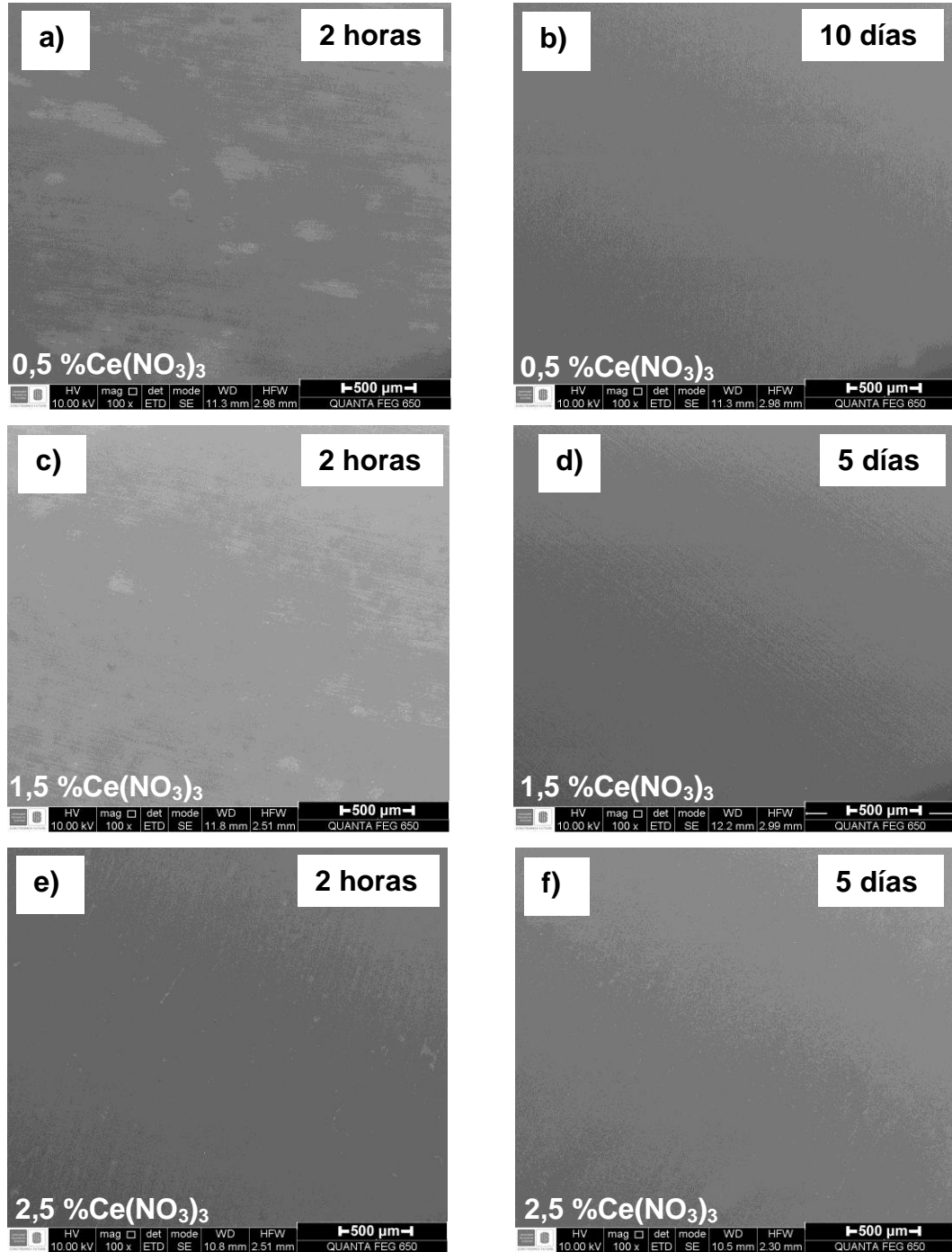
**Figura 21. Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos a partir del sol base para diferentes tiempos de envejecimiento.**



Se puede observar que para tiempos cortos de envejecimiento el recubrimiento presenta una morfología no uniforme, figura 21(a). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento se va obteniendo recubrimientos más uniformes y homogéneos, figura 21(b,c). Este hecho puede estar asociado directamente con el grado más avanzado de hidrólisis del sol a mayores tiempos de envejecimiento, que favorece la formación de un mayor número de enlaces Si-OH presentes a la hora de realizar la deposición, y que permite una mejor adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

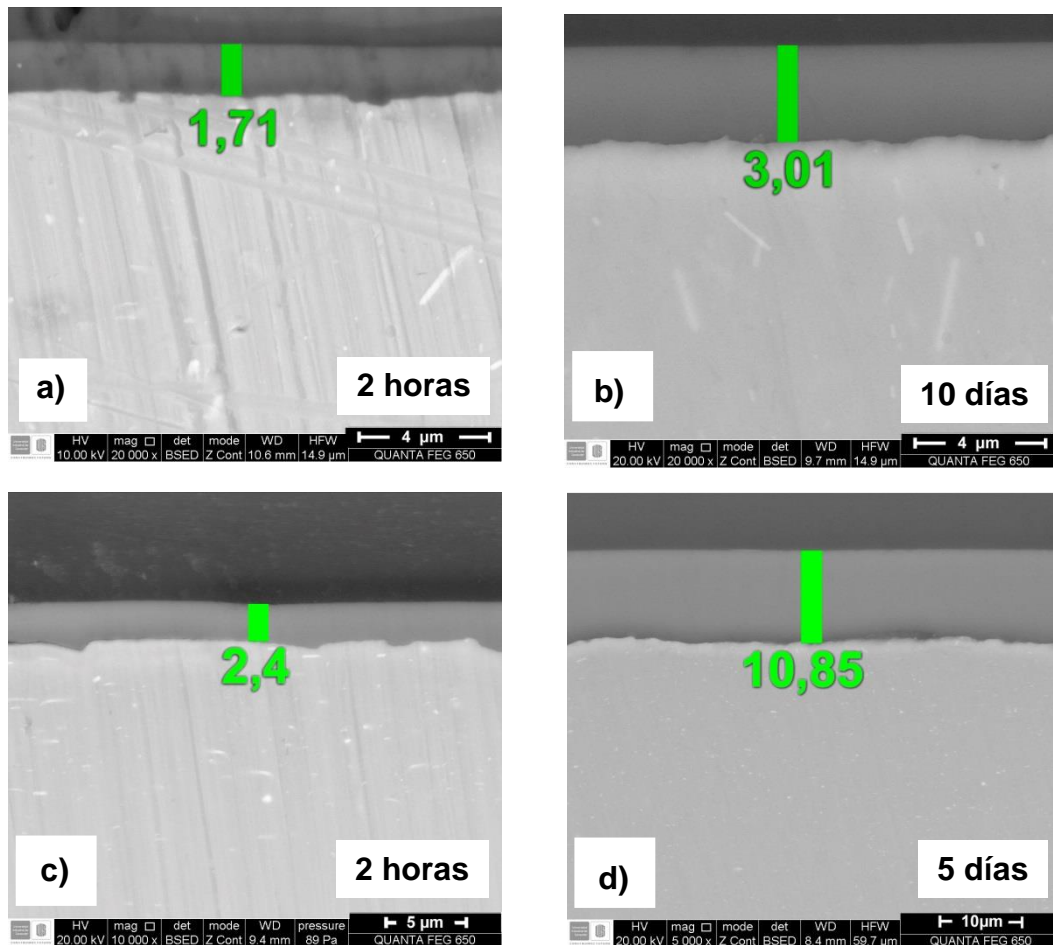
Es de aclarar que, para tiempos superiores a 10 días, el sol presentó una viscosidad tan elevada que no permitió la deposición adecuada del recubrimiento.

Figura 22. Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos con soles dopados con nitrato de cerio bajo diferentes tiempos de envejecimiento.



Al igual que los recubrimientos realizados con el sol base, los recubrimientos con nitrato de cerio mejoran su morfología desde tiempos cortos de envejecimiento y presentan mayor homogeneidad para mayores concentraciones de cerio, figura 22. Esto es debido a que para mayores concentraciones de cerio, el pH inicial es menor y, por ende, se ven favorecidas en mayor medida las reacciones de hidrólisis del precursor y la formación de grupos Si-OH.

**Figura 23. Micrografías electrónicas transversales de los recubrimientos obtenidos para: (a y b) sol base y (c y d) dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.**

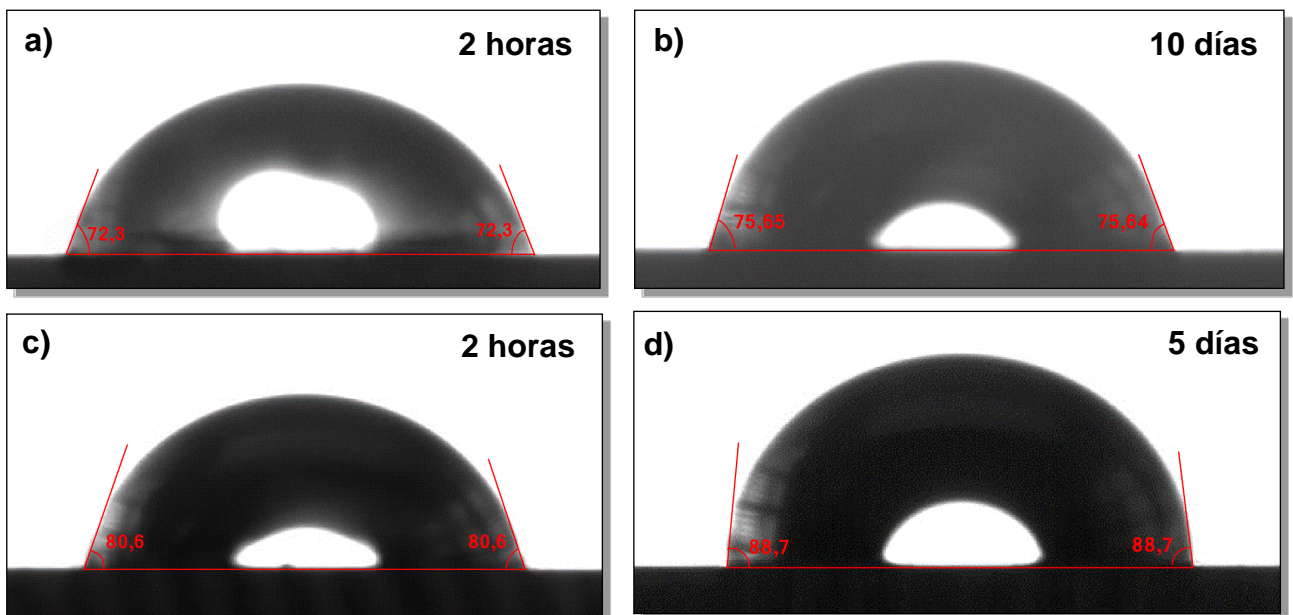


Finalmente, en la figura 23 muestran las secciones transversales de los recubrimientos obtenidos a partir del sol base y el sol dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se puede observar que ambos recubrimientos incrementan su espesor con el tiempo de envejecimiento así como con la presencia de cerio. Este hecho está directamente relacionado con la velocidad de las reacciones de condensación que elevan la viscosidad del sol.

### 5.2.3. ÁNGULO DE CONTACTO

Una forma de determinar el carácter hidrofóbico de un recubrimiento es midiendo el ángulo formado por la interfase líquido (agua) – sólido (recubrimiento). A continuación se muestran macrografías del ángulo de contacto para el recubrimiento sintetizado a partir del sol-base y el sol dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, figura 24.

**Figura 24. Macrografías de ángulo de contacto para el recubrimiento del sol base y dopado con 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para diferentes tiempos de envejecimiento.**



Cuando el ángulo de contacto supera el valor de 90 grados se habla de recubrimientos hidrofóbicos, ya que permite mantener dicho ángulo con respecto al tiempo; mientras que si éste es menor a 90 grados, el líquido tiende a extenderse a lo largo de la superficie del recubrimiento, perdiendo sus características hidrofóbicas [108]. En la tabla 1 se muestran los ángulos de contacto para los recubrimientos sol-gel depositados sobre la aleación AA2050-T8 para diferentes concentraciones de nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento.

**Tabla 1. Medición de ángulos de contacto (°) para recubrimientos sol-gel a diferentes concentraciones de nitrato de cerio y tiempos de envejecimiento.**

	2 horas	5 días	10 días
<b>0 % Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	72 ± 2		75 ± 2
<b>0,5 % Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	67,0 ± 0,5		86 ± 2
<b>1,5 % Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	67,7 ± 0,5	70 ± 1	
<b>2,5 % Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	80 ± 1	88 ± 1	

Se puede observar que el ángulo de contacto de todos los recubrimientos se encuentran en el rango de 67-88 grados, por lo que se puede decir que presentan una hidrofobicidad moderada. No obstante, el tiempo de envejecimiento del sol y la presencia de cerio afectan notoriamente en las características de hidrofobicidad del recubrimiento, hecho asociado al mecanismo de hidrólisis y condensación del sol. Para tiempos iniciales de envejecimiento las reacciones de hidrólisis se ven más favorecidas lo que permite la mayor presencia de grupos Si-OH de carácter hidrofílico, por lo que el ángulo de contacto es menor; sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento se encuentran favorecidas las

reacciones de condensación y, por tanto, la formación de  $\text{SiO}_2$ , que es de naturaleza hidrofóbico [147].

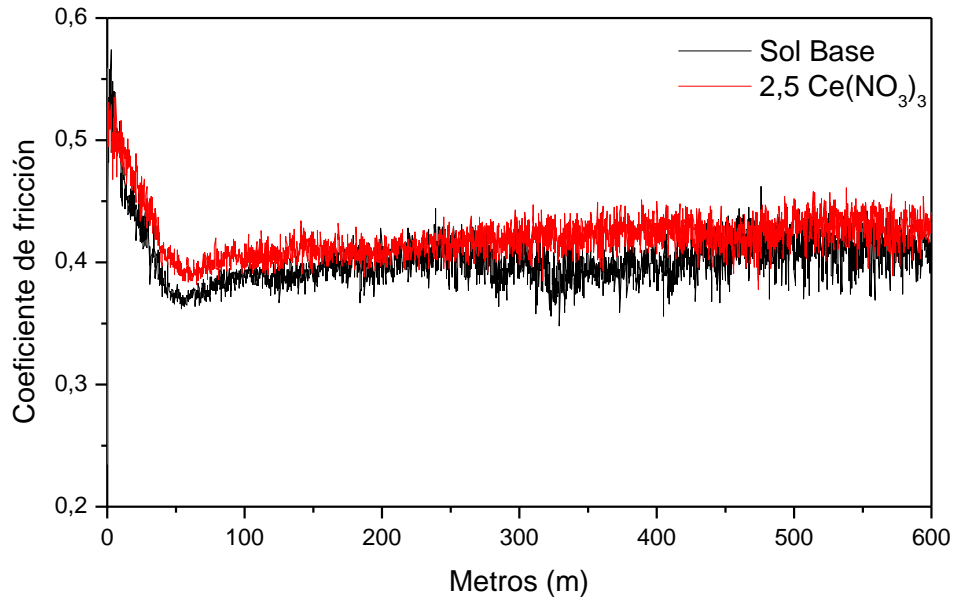
Por su parte, el cerio acelera el proceso de gelificación haciendo que tanto las reacciones de hidrólisis como de condensación se potencien desde tiempos iniciales de envejecimiento. En este sentido, se puede apreciar que los recubrimientos dopados con  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  presentan una hidrofobicidad para tiempos iniciales de envejecimiento menor incluso que aquella del recubrimiento base. Este hecho probablemente sea debido al mayor grado de hidrólisis inicial de estos soles que favorece la mayor formación de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) de carácter hidrofílico. Sin embargo, a medida que se incrementa la presencia de cerio en la solución se aceleran no sólo las reacciones de hidrólisis sino también las de condensación, haciendo que el recubrimiento se torne más hidrofóbico, principalmente el sintetizado bajo la condición 2,5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  [145,148].

#### **5.2.4 ENSAYO PARA LA MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE**

En la figura 25 se muestra la variación del coeficiente de fricción de la aleación AA2050-T8 con recubrimientos sintetizados a partir del sol-gel base y dopado con 2,5 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

En primer lugar, se observa que el desgaste de los recubrimientos se da con una distancia recorrida relativamente baja (50m). Cabe mencionar que, debido a su carácter parcialmente orgánico, los recubrimientos híbridos sol-gel tienen como principal funcionalidad proteger a la aleación base frente a procesos de corrosión y proporcionar una buena adherencia con el sustrato, mientras que su posible resistencia al desgaste se sitúa en un segundo plano de importancia. Sin embargo, el ensayo se realizó de forma complementaria para obtener información de su dureza superficial.

**Figura 25. Coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida de la aleación de aluminio AA2050-T8 recubierta con sol gel con y sin cerio.**

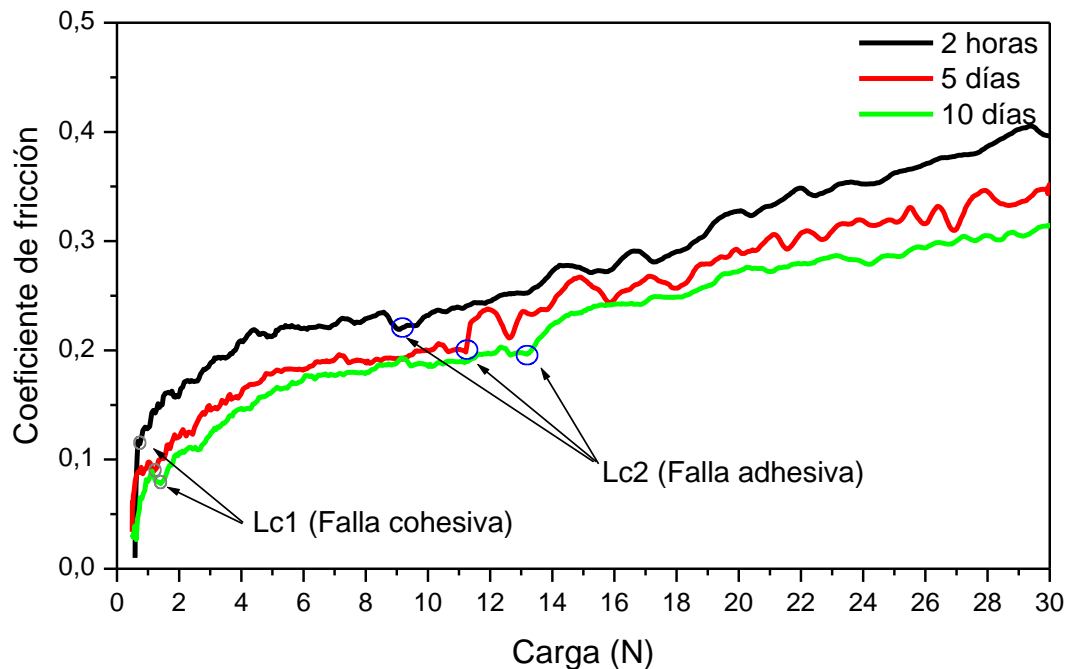


No obstante, se evidencian dos zonas con diferentes valores de coeficiente de fricción. La primera corresponde al coeficiente de fricción entre el pin y el recubrimiento, que es de aproximadamente 0,54. Este valor se presenta con poca distancia recorrida e indica que el recubrimiento permanece adherido. A continuación, se presenta una disminución abrupta en el coeficiente de fricción relacionada con la gradual destrucción del recubrimiento. Luego de eliminar casi por completo los restos de recubrimiento de la superficie de contacto del pin, se observa una zona aproximadamente lineal con un coeficiente de fricción de alrededor de 0,4, que se relaciona con el contacto entre el pin y el sustrato desnudo o con restos mínimos de recubrimiento [149].

### 5.2.5. ENSAYO DE ADHERENCIA (SCRATCH TEST)

En la figura 26 se muestran las curvas de coeficiente de fricción en función de la carga aplicada para los recubrimientos realizados a partir del sol base y diferentes tiempos de envejecimiento. El primer tipo de falla que se presenta en todos los recubrimientos es de tipo cohesivo para cargas de aproximadamente 1N (Lc1),

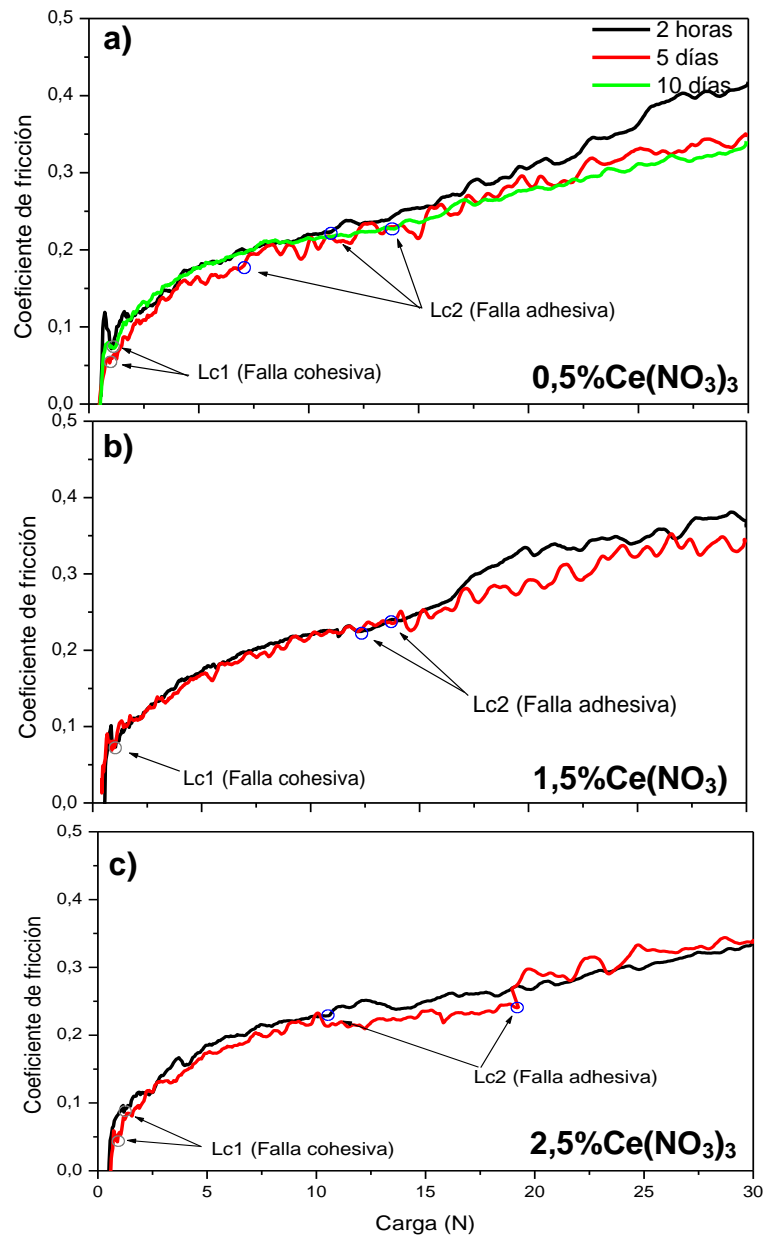
**Figura 26. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada de los recubrimientos obtenidos a partir del sol gel base.**



indicando que el recubrimiento presenta buena adherencia con el sustrato y que su degradación ocurre por fallas parciales en la estructura del recubrimiento. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento se eleva su carácter adhesivo posiblemente debido que a mayores tiempos los recubrimientos aumentan su homogeneidad superficial. La segunda carga crítica, de falla adhesiva (Lc2), también se llega a evidenciar para valores de carga entre 9-13 N,

dependiendo del tipo de recubrimiento. Bajo estas condiciones el recubrimiento pierde sus características de adherencia y se desprende del sustrato metálico.

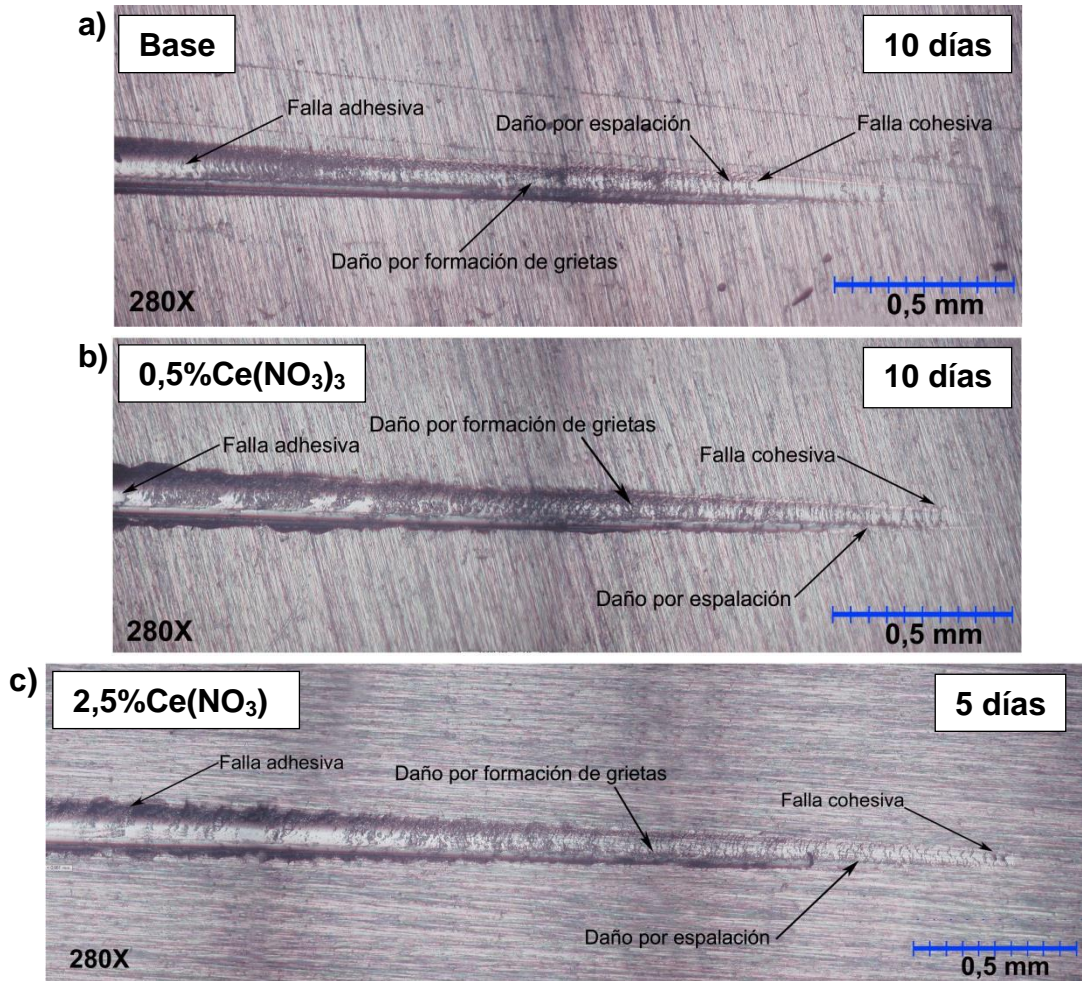
**Figura 27. Coeficiente de fricción en función de la carga aplicada de los recubrimientos obtenidos a partir de los soles dopados con cerio.**



Con relación a los recubrimientos sol-gel dopados con cerio, se puede observar que todos mantuvieron las mismas características cohesivas con una falla (Lc1) producida a cargas de 1N (figura 27). Así mismo, se evidencia que los recubrimientos mejoran sus propiedades adhesivas con la adición del nitrato de cerio, alcanzando a soportar hasta una carga de 19N. Esto posiblemente esté asociado a la mayor uniformidad de las películas formadas, asociada al mayor grado de hidrólisis del sol en presencia de cerio que permite la formación de mayor número de grupos Si-OH necesarios para que exista unión recubrimiento sustrato (Si-O-Al). Del mismo modo, se observa que a mayor concentración de nitrato de cerio el crecimiento del coeficiente de fricción con respecto a la carga aplicada se hace cada vez menor, indicando que el recubrimiento presenta características más homogéneas y presenta mayor resistencia a la deformación y al desgaste superficial.

En la figura 28 se muestran las macrografías obtenidas por microscopía óptica de los recubrimientos obtenidos a partir de algunas de las condiciones estudiadas después del ensayo de adherencia, en donde se observa la huella resultante del ensayo y se confirman el tipo de fallas que se presentan para cada uno de los recubrimientos. Se evidencian dos tipos de daños progresivos, uno por espalación y otro por formación de grieta, ambos de tipo cohesivo, a medida que se incrementa la carga sobre la superficie [109]. Ambos daños están directamente asociados con la presencia del componente orgánico (epoxi) en el recubrimiento que permite dar mayor plasticidad al recubrimiento.

**Figura 28. Macrografías de algunos de los recubrimientos después del ensayo de adherencia (scratch test).**



## 5.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

### 5.3.1 ENSAYO DE NIEBLA SALINA

En la figura 29 se presentan las macrografías de la aleación base después de su exposición en niebla salina por un periodo de 24 horas y de las recubiertas después de 96 horas. En primer lugar, se debe señalar el elevado grado de

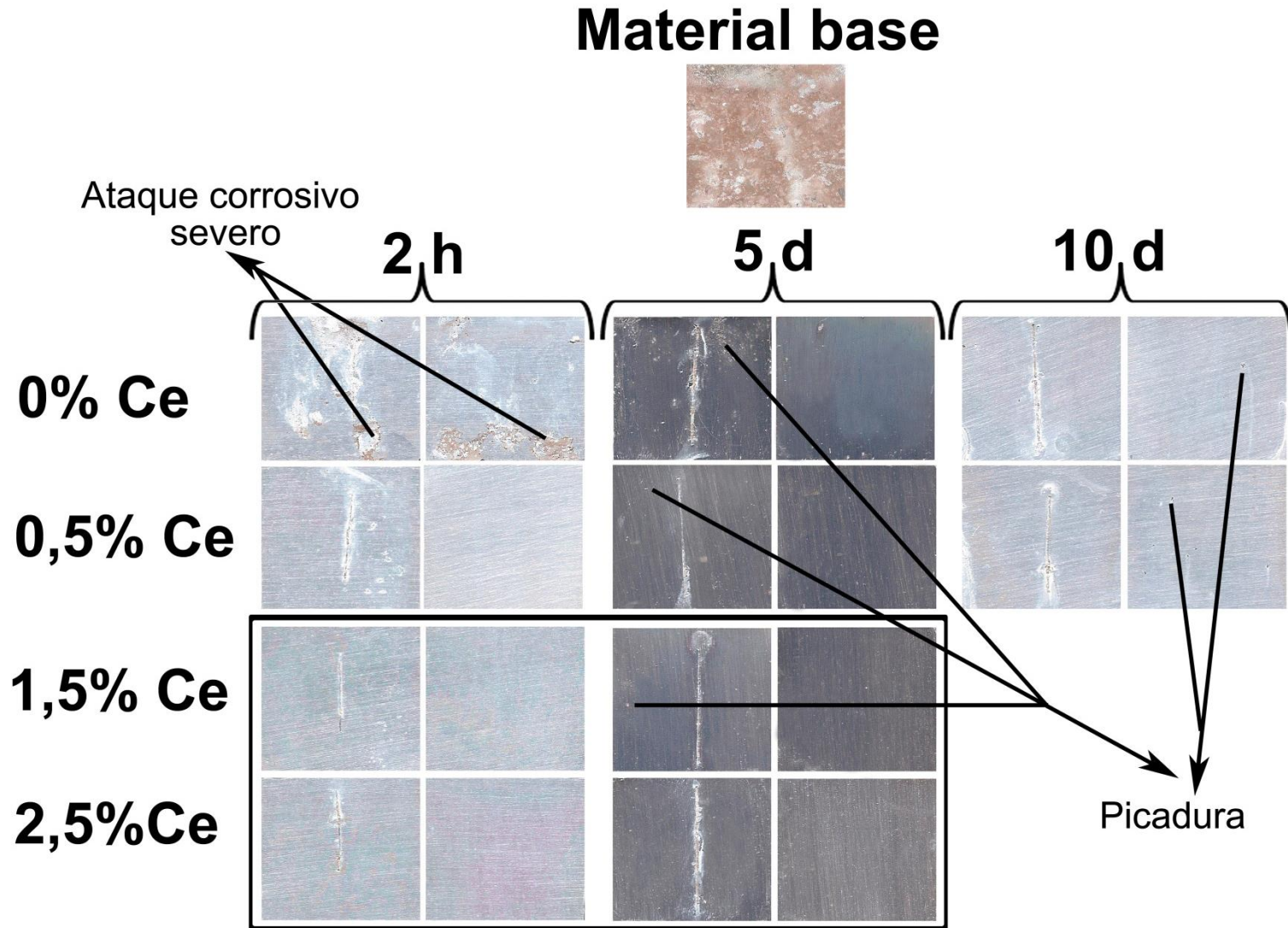
corrosión que presenta la aleación base cuya superficie está compuesta de cúmulos blancos relacionados con la presencia de productos de corrosión (hidróxido de aluminio principalmente) y una tonalidad roja superficial característica de la presencia de cobre en estado elemental.

Con respecto a las muestras recubiertas con el sol base, se observa que la aleación experimenta una mejora significativa en su resistencia a la corrosión y, en general, dicha mejora es mayor a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento, observándose que después de dos horas de envejecimiento del sol, la superficie presenta todavía algunas áreas con ataque corrosivo severo que se reduce a un fenómeno de corrosión localizada por picadura con el aumento del tiempo de envejecimiento.

Por otro lado, el efecto de la adición de nitrato de cerio es sustancial, observándose una mejora con la adición de cerio en los recubrimientos realizados con 2 horas de envejecimiento. Sin embargo, al incrementar el tiempo de envejecimiento, debido a la elevada viscosidad del sol, el recubrimiento empieza a perder sus características protectoras, empezando a aparecer daños localizados por picadura.

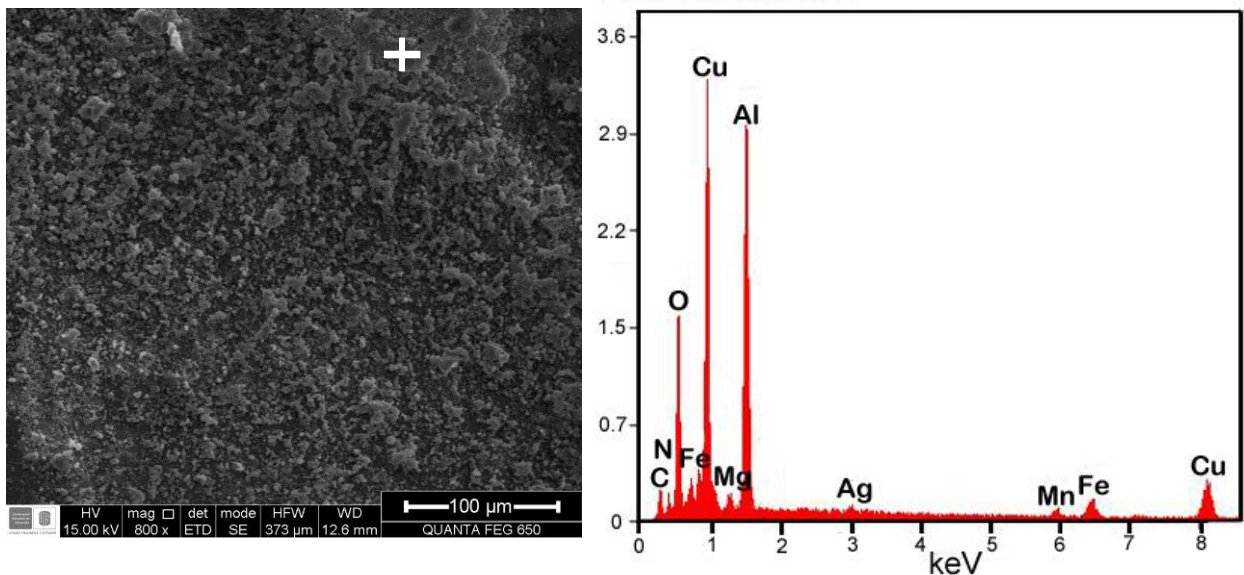
Así mismo, en las muestras que presentaron rayado superficial, también es significativo el efecto de la adición de cerio, principalmente en los recubrimientos con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en donde se evidencia la elevada protección que ejercen los recubrimientos dopados con cerio a bajos tiempos de envejecimiento.

Figura 29. Macrografías de los recubrimientos después de su exposición en niebla salina durante 96 horas.



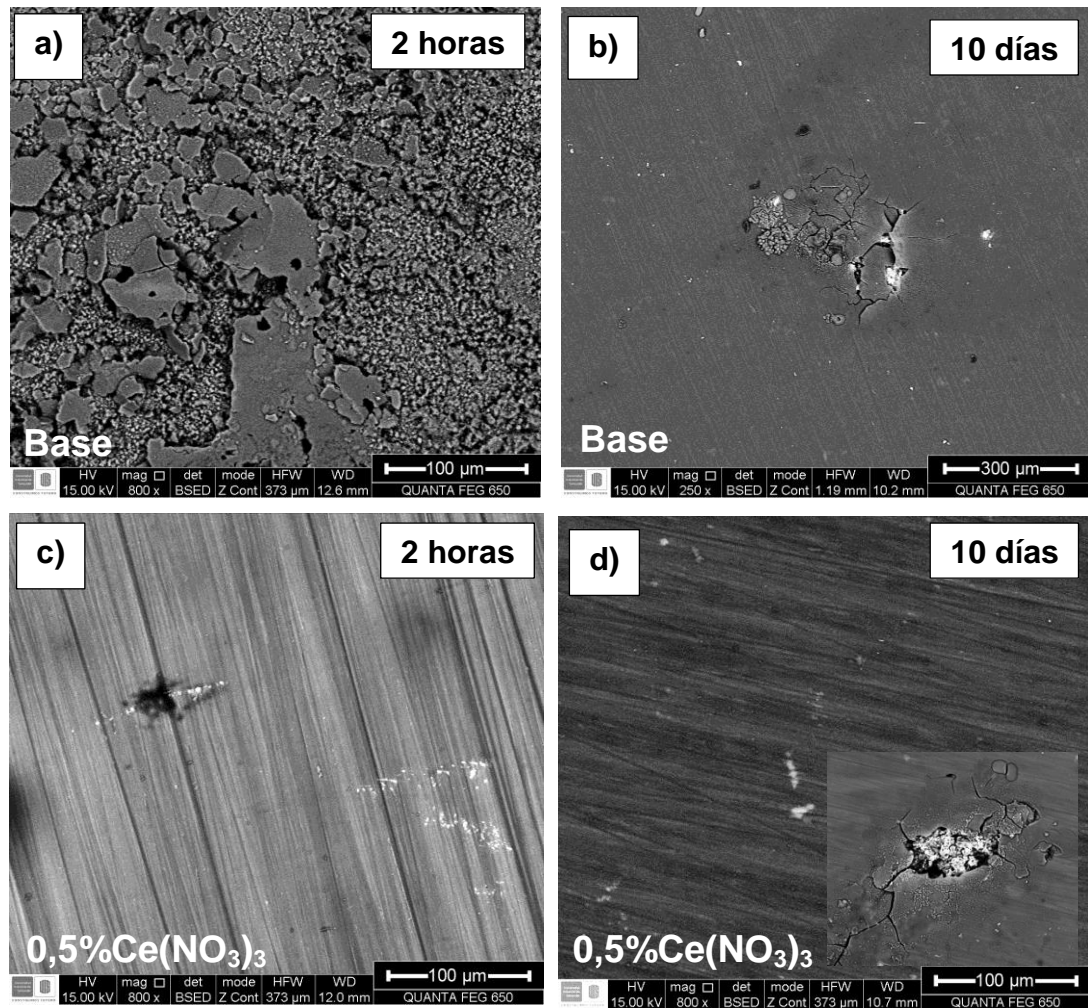
En la figura 30 se observa la micrografía electrónica y análisis por EDX de la aleación AA2050-T8 después de su exposición por 24 horas en cámara de niebla salina, en donde se evidencia la elevada concentración de cobre e hidróxido de aluminio sobre toda la superficie del metal, procedente de la desaleación de las partículas intermetálicas como parte del mecanismo corrosivo que presentan las aleaciones Al-Cu-Li.

**Figura 30. Micrografía electrónica y análisis EDX para la aleación AA2050-T8 después de su exposición en cámara de niebla salina por 24 horas**



Con relación a los recubrimientos realizados a partir del sol base y el dopado con  $0,5\%Ce(NO_3)_3$ , se puede observar que el recubrimiento base no proporciona una protección adecuada al sustrato al tiempo de envejecimiento de dos horas, mostrando una gran concentración de hidróxido de aluminio y cobre sobre su superficie, asociado directamente con el bajo grado de hidrólisis a la hora realizar la deposición del recubrimiento; mientras que a mayores tiempos de envejecimiento el recubrimiento ofrece mejores características morfológicas, sin embargo presenta corrosión localizada por picadura en varios puntos de la superficie figuras 31 (a,b).

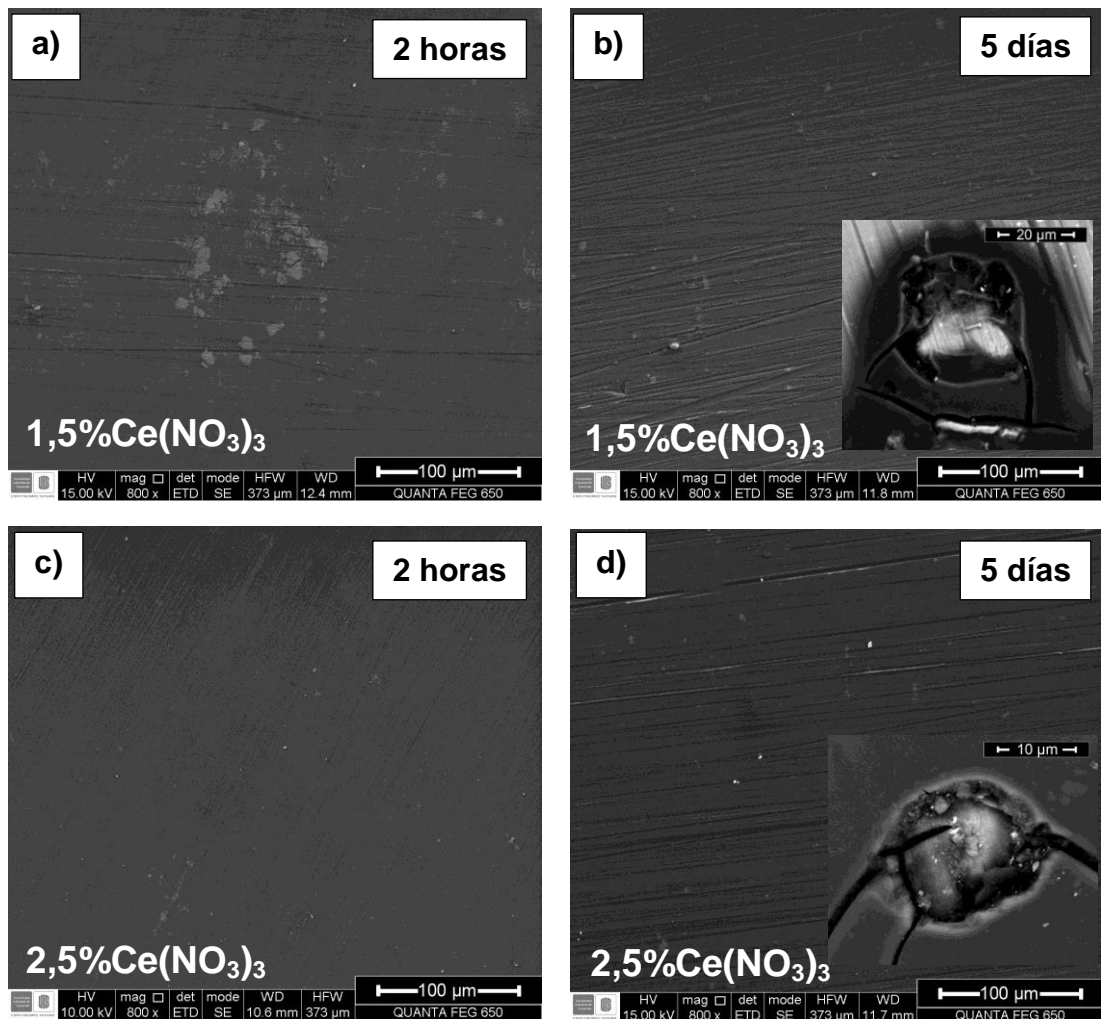
Figura 31. Micrografía de la aleación recubierta con el sol base después de su exposición en cámara de niebla salina.



Por otro lado, se observa que a la adición de 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mejora aún más las características protectoras del recubrimiento sobre todo con 2 horas de envejecimiento. Sin embargo, todavía se presenta corrosión por picado siendo más acusado para mayores tiempos de envejecimiento debido posiblemente al mayor espesor de las películas que puede inducir a la generación de tensiones en el recubrimiento, figuras 31 (c,d).

En la figura 32 se evidencia la buena protección que ofrecen los recubrimientos para las mayores concentraciones de cerio. En este sentido, los recubrimientos sintetizados por tiempos de envejecimiento de 2 horas exhiben un excelente comportamiento a la corrosión ya que después de 96 días en exposición a ambientes agresivos aún mantienen sus características protectoras sin evidencia aparente de corrosión, mientras que los recubrimientos realizados con tiempos de envejecimiento mayores, aunque presentan corrosión localizada, las picaduras son de un tamaño menor.

**Figura 32. Micrografías electrónicas de los recubrimientos dopados con 1,5 y 2,5 %Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> después de su exposición a cámara de niebla salina.**



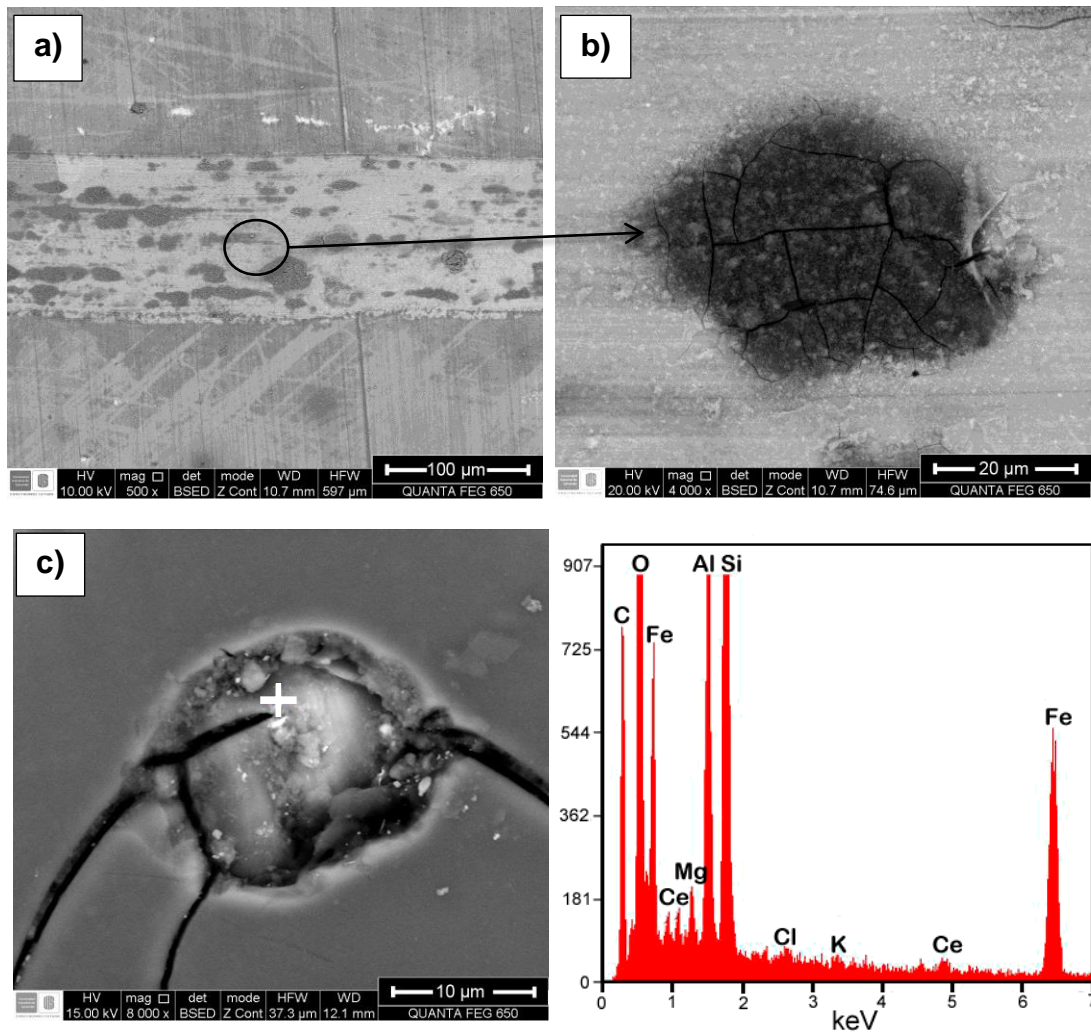
Se debe mencionar que, al igual que otros procesos de corrosión localizada, la disolución de aluminio sucede asociada a la disminución acusada de pH (por debajo de 3) durante el proceso de hidrólisis del catión Al(III). Bajo estas condiciones, la formación de hidróxido de cerio no es favorable y, por tanto, se impide su deposición en el interior de la picadura. Es por ello que la existencia de corrosión por picadura no depende en gran medida de la adición de cerio si no de la calidad del recubrimiento obtenido (que aun así se encuentra afectada por su presencia).

Finalmente, en la figura 33(a) se muestran las micrografías electrónicas del recubrimiento dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con 2 horas de envejecimiento en la rayado superficial después de su exposición en cámara de niebla salina. Aunque la muestra presenta signos de deterioro (zonas oscuras), la degradación no es tan acusada como la observada sobre la aleación sin recubrir. Un detalle a mayores aumentos muestra que dichas zonas presentan signos de agrietamiento superficial pero sin evidencia de corrosión localizada, figura 33(b).

Así mismo, con el fin de demostrar la presencia del cerio en las zonas catódicas, se analizó mediante EDX varios de los daños donde se han generado fisuras en el recubrimiento. En este sentido, en la figura 33(c) se muestra el detalle del recubrimiento dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con 5 horas de envejecimiento donde presentó fallo alrededor de una fase intermetálica. El análisis EDX de la película depositada sobre la superficie de la fase intermetálica, así de las partículas blancas precipitadas mostró presencia de cerio en su composición. Se debe mencionar que el análisis de composición de fases ricas en cerio por EDX es de extremada dificultad debido fundamentalmente al elevado poder de penetración del haz electrónico requerido para su análisis, el pequeño tamaño o bajo espesor de los crecimientos que forma y la baja abundancia relativa en el interior del recubrimiento. Es por ello que normalmente aparece en baja concentración en sus espectros. En este sentido, se sugiere su análisis por otro tipo de técnicas tales como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que además de permitir

realizar análisis más superficiales, permitiría conocer su estado de oxidación y en qué forma se encuentra (óxido o hidróxido).

**Figura 33. Micrografías electrónicas del recubrimiento dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. (a) 2 horas de envejecimiento rayada, (b) Detalle de la zona de rayado. (c) Análisis EDX en un daño a 5 días de envejecimiento.**



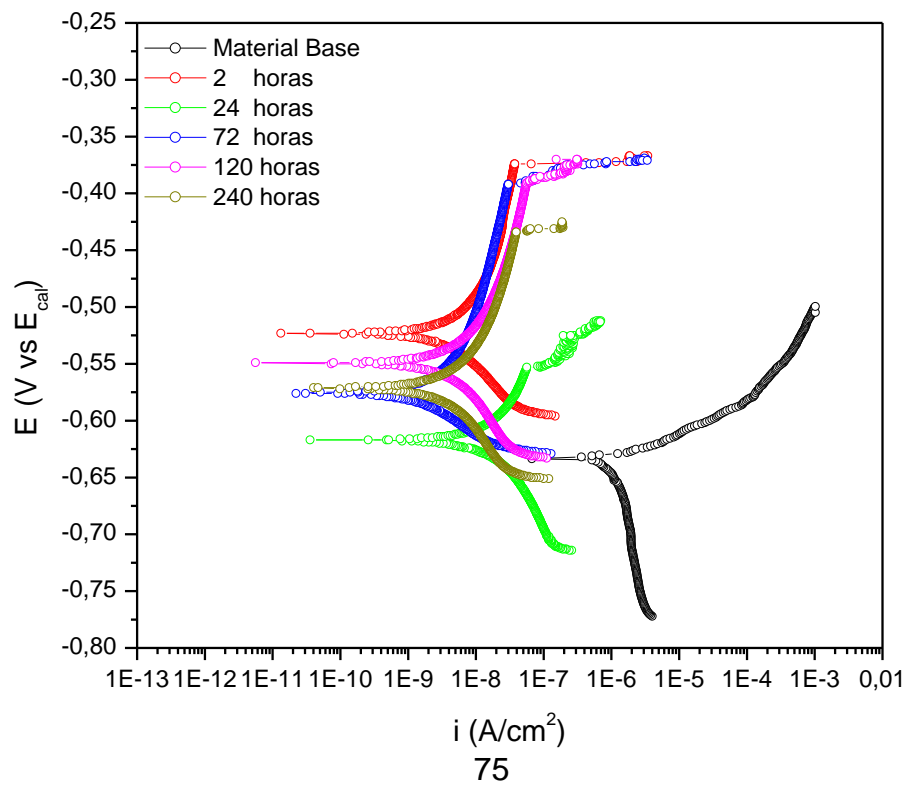
En cualquier caso, desde el punto de vista de protección activa, estos resultados demuestran el importante papel que proporcionan los iones de cerio con relación al bloqueo de la actividad catódica causante de la corrosión del sustrato y

confirman la existencia de un proceso de difusión y precipitación de compuestos de cerio en sitios donde el electrolito entra en contacto con la superficie del metal y activa la corrosión.

### 5.3.2 ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA

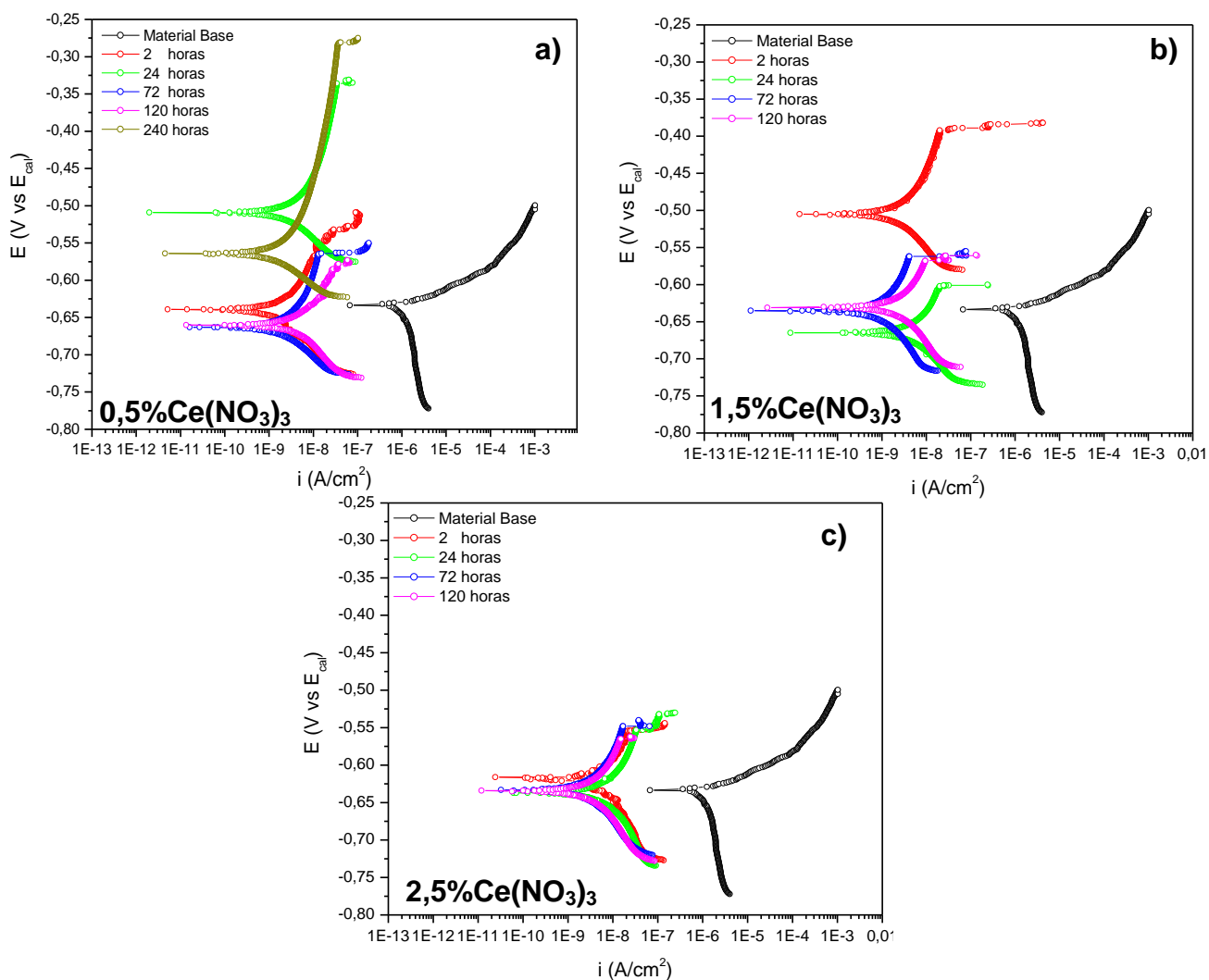
En la figura 34 se presentan las curvas de polarización anódica obtenidas para la aleación base y las muestras recubiertas a partir del sol base después de su inmersión en solución de 0,1M de NaCl durante 1 hora. La densidad de corriente de corrosión de la aleación base,  $i_{corr}$ , es de  $2,1E-6$  A/cm<sup>2</sup>. Así mismo, su potencial de picadura,  $E_{pic}$ , es similar al potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , localizado a -634 mV (SCE), lo que indica que la aleación experimenta corrosión por picadura una vez es sumergida en el medio de ensayo.

**Figura 34. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos realizados a partir del sol base después de su inmersión en 0,1M NaCl durante 1 hora.**



Por otro lado, se observa que todos los recubrimientos presentan una densidad de corriente de corrosión en el rango de  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> (entre dos y tres órdenes de magnitud inferior a la aleación base), mientras que el potencial de picadura se desplaza hacia valores más nobles, permitiendo la aparición de una región de pasivación de hasta 184 mV, característica de las películas de carácter protector.

**Figura 35. Curvas de polarización anódica obtenidas para los recubrimientos realizados a partir de soles dopados con  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  después de su inmersión en 0,1M NaCl por 1 h.**



Con relación a los recubrimientos dopados con nitrato de cerio, figura 35, se puede apreciar que todos conservan sus características protectoras con respecto al recubrimiento base, exhibiendo de nuevo densidades de corriente de corrosión en el rango de  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> y rangos de pasivación que alcanzan valores de hasta 375 mV. Cabe resaltar además para los recubrimientos dopados con 2,5% de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, la gran reproducibilidad de los resultados obtenidos y sus bajas densidades de corriente de corrosión, independientemente del tiempo de envejecimiento, hecho de vital importancia de cara a su posible implementación a escala industrial, y asociado a su gran homogeneidad superficial.

**Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y los recubrimientos sol-gel.**

	Tiempo envejec. (h)	E <sub>corr</sub> [V]	E <sub>pic</sub> [V]	i <sub>corr</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]	Pasivación [mV]
<b>Aleación Base</b>	0	-0,634	-0,634	2,1E-06	0
<b>Sol Base</b>	2	-0,524	-0,373	4,5E-09	151
	24	-0,615	-0,553	4,2E-09	62
	72	-0,576	-0,392	3,3E-09	184
	120	-0,550	-0,391	5,3E-09	159
	240	-0,570	-0,434	4,9E-09	136
<b>Sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	2	-0,662	-0,547	1,2E-09	115
	24	-0,509	-0,337	5,1E-09	172
	72	-0,662	-0,563	3,4E-09	99
	120	-0,659	-0,578	6,4E-09	81
	240	-0,565	-0,283	3,4E-09	282
<b>Sol dopado con 1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	2	-0,505	-0,389	3,4E-09	116
	24	-0,664	-0,602	8,4E-09	62
	72	-0,634	-0,562	1,3E-09	72
	120	-0,629	-0,569	3,5E-09	60

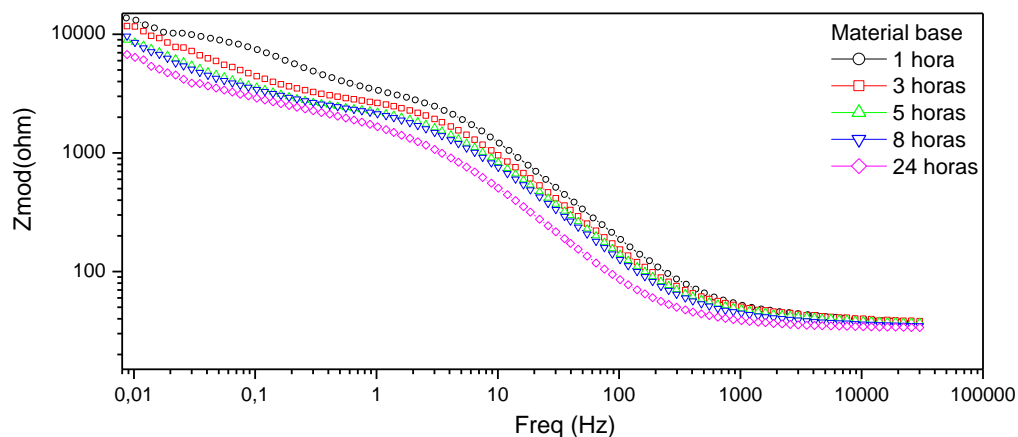
<b>Sol dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	0	-0,619	-0,553	6,2E-09	66
	24	-0,637	-0,551	5,1E-09	86
	72	-0,550	-0,533	4,2E-09	90
	120	-0,635	-0,565	4,2E-09	70

En la tabla 2 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos sol-gel realizados a partir de las diferentes condiciones experimentales de síntesis presentadas en las figuras 34 y 35. En el anexo 1 se encuentran los parámetros electroquímicos obtenidos para todas las condiciones analizadas.

### 5.3.3 ENSAYO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

En la figura 36 se muestran los diagramas de Bode obtenidos mediante EIE de la aleación de aluminio AA2050-T8 sin recubrir inmersa durante 24 horas en solución de 0,1M de NaCl.

**Figura 36. Diagramas de Bode de la aleación AA2050-T8 después de inmersión en solución de 0,1M de NaCl por 24 horas.**



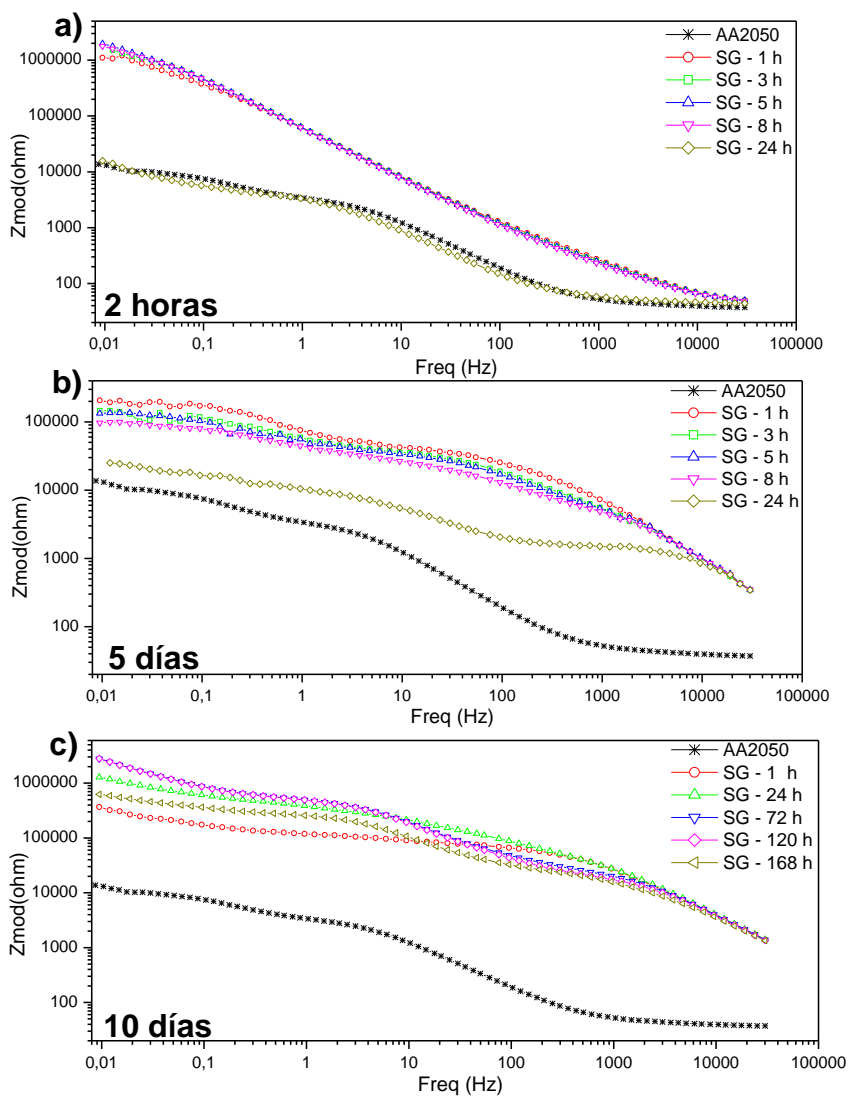
La resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) se sitúa inicialmente en valores cercanos a  $10000\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  [18], característico de aleaciones de aluminio de resistencia media-baja tales como las aleaciones Al-Cu, indicativo de que ésta sufre corrosión espontánea en medios clorurados, hecho que está en concordancia con lo observado en los ensayos de polarización potenciodinámica. Así mismo, se evidencia la aparición de una constante de tiempo a medias frecuencias (10 Hz) relacionada con la aparición de una capa de óxido sobre la superficie del sustrato, producto de la constante formación de productos de formación. En el anexo 2 se encuentran los diagramas de Nyquist para todas las condiciones estudiadas.

Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de inmersión la corrosión de la aleación da lugar a una disminución progresiva de su resistencia, de tal forma que el valor  $R_{tc}$  disminuye hasta alrededor  $6000\text{-}5000\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ .

Con relación a los recubrimientos sol-gel base, en la figura 37 se presentan los diagramas de Bode de los recubrimientos obtenidos después de su inmersión en el medio salino por diferentes tiempos.

En general, todos los recubrimientos mejoran sustancialmente la resistencia a la corrosión de la aleación, alcanzándose valores de  $R_{tc}$  por encima de  $1\text{E}+6\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  (entre dos y tres órdenes de magnitud mayor que la respuesta de la aleación base). Sin embargo, para tiempos cortos de envejecimiento comienzan a presentar daño por corrosión a partir de las 24 horas de inmersión, y finalmente se observa la respuesta de la aleación base. Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento del sol, los recubrimientos se hacen cada vez más resistentes, de tal forma que, para tiempos de envejecimiento de 10 días, conservan sus características protectoras durante todo el tiempo de ensayo (168 horas de inmersión) manteniendo un valor de  $R_{tc}$  cercano a  $8\text{E}+5\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ .

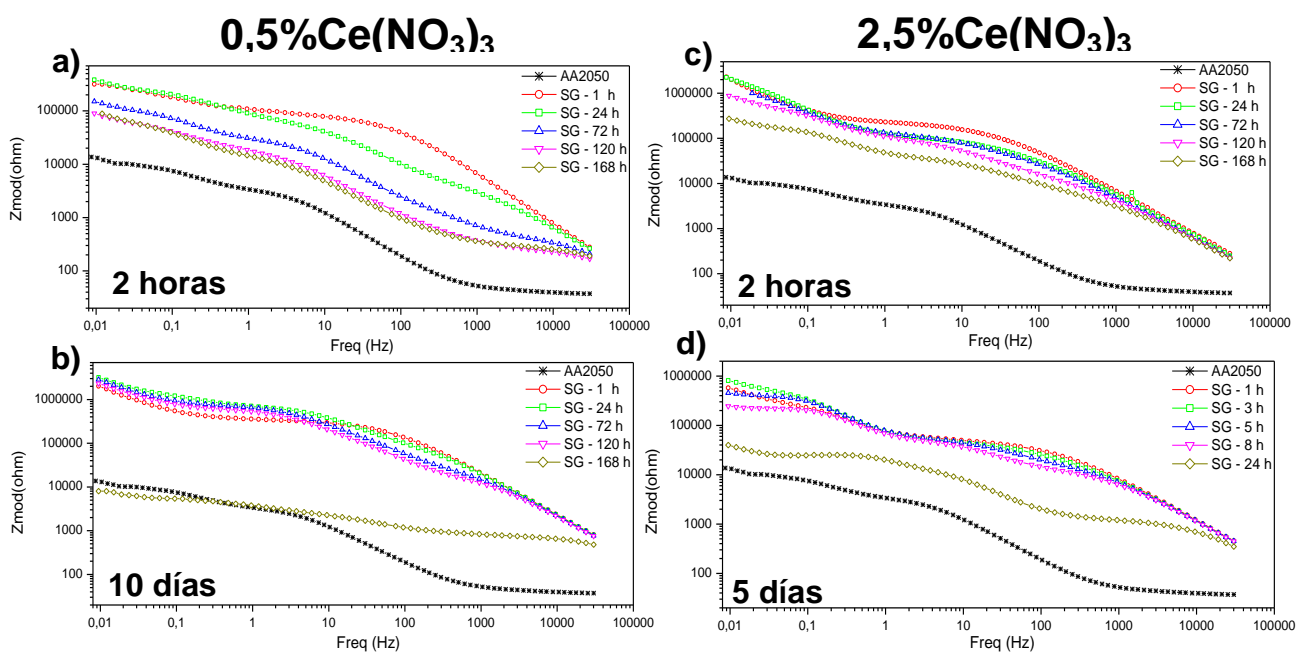
**Figura 37. Diagramas de Bode de los recubrimientos sol gel base para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl.**



Con respecto a la influencia de la presencia de cerio, se destaca que los recubrimientos mantienen, en general, sus valores de  $R_{tc}$  en el mismo rango entorno a  $1\text{E}+06 - 1\text{E}+05 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  por tiempos de inmersión prolongados, figura 38. Sin embargo, el aumento del tiempo de envejecimiento y del contenido de nitrato de cerio en el sol, reducen tanto el valor de  $R_{tc}$  como su efecto duradero, de tal forma que los recubrimientos con concentración de dopante de 0,5% y tiempo

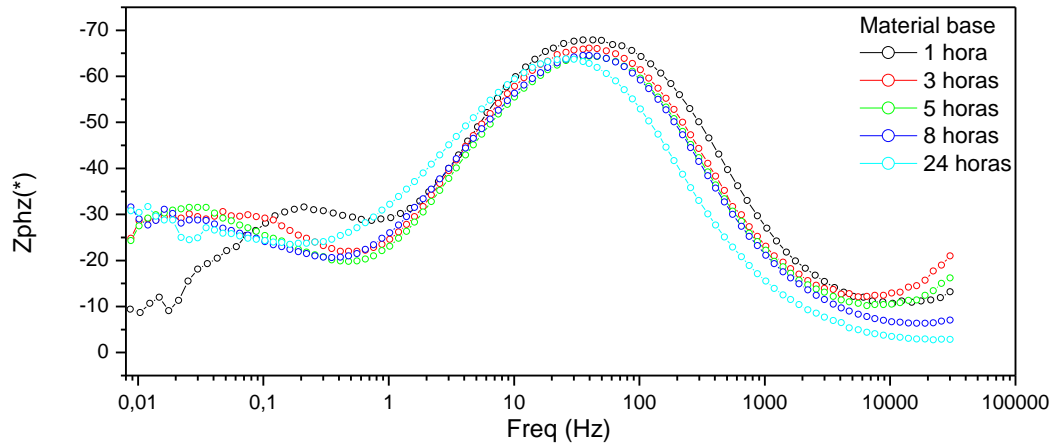
de envejecimiento de 2 horas mantienen un valor de  $R_{tc}$  entorno a  $1E+05 \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  después de 168 horas de inmersión mientras que, por el contrario, para los recubrimientos con concentración de dopante de 2,5% y tiempo de envejecimiento de 5 días, el valor de  $R_{tc}$  cae hasta alrededor  $4E+04 \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  después de sólo 24 horas de inmersión.

**Figura 38. Diagramas de Bode de los recubrimientos sol gel dopados con diferentes concentraciones de cerio para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl.**



Este resultado, está en concordancia también con resultados previos y podría tener justificación en el efecto del cerio y el tiempo de envejecimiento en el grado de hidrólisis y condensación. De acuerdo con anteriores resultados, la presencia de cerio acelera significativamente la velocidad de gelificación del sol, lo que induce la formación de recubrimientos de mayor espesor, pero también la posible formación de grietas que, aunque no fueron detectadas durante su caracterización, se observan después de haber estado expuestas a ambientes altamente agresivos.

**Figura 39. Diagramas de ángulo de fase para la aleación AA2050-T8 después de inmersión en solución de 0,1M de NaCl por 24 horas.**

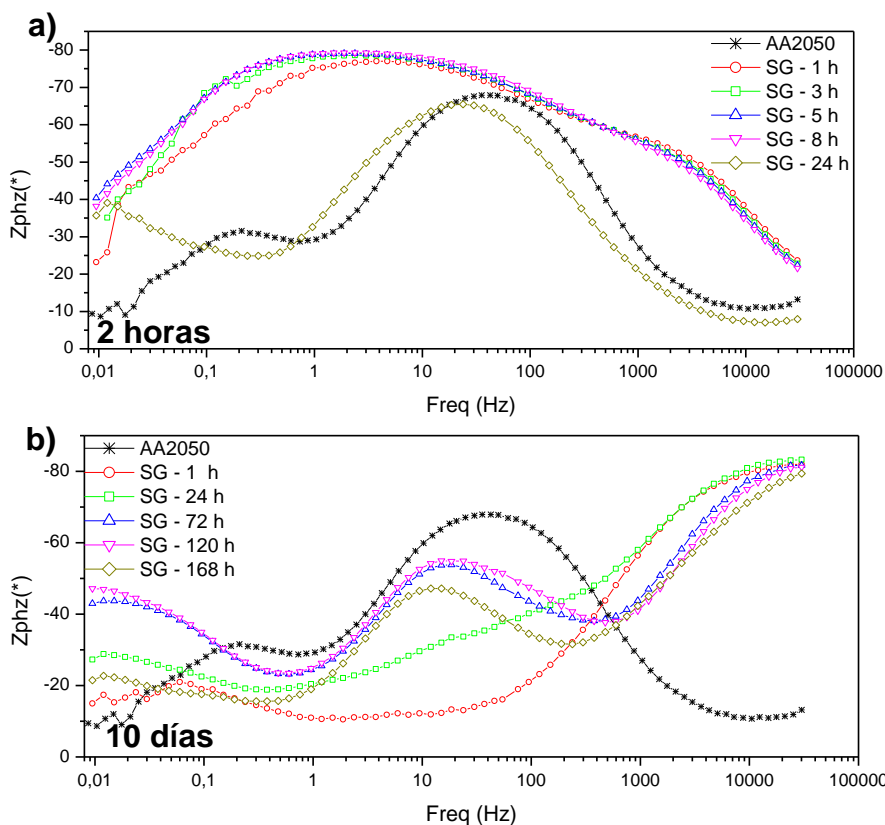


En la figura 39 se muestran los diagramas de ángulo de fase obtenidos mediante EIE de la aleación de aluminio AA2050-T8 sin recubrir inmersa durante 24 horas en solución de 0,1M de NaCl. Se evidencia la presencia de dos constantes de tiempo a bajas y medias frecuencias, asignadas a la transferencia de carga electrónica del proceso de corrosión (0,2Hz) y a la formación de una capa de óxido sobre su superficie (1.3E+01Hz).

Por otro lado, los diagramas de ángulo de fase correspondientes a la aleación recubierta con el sol gel base muestran una nueva constante de tiempo ubicada a elevadas frecuencias (3E+04Hz), asociada a la presencia del recubrimiento, figura 40. Así mismo, para tiempos cortos de envejecimiento se aprecia la formación de la película de óxido desde tiempos iniciales de inmersión, indicio de la existencia de una constante actividad corrosiva dentro de la película y relacionado con el bajo espesor de la película y su deficiente homogeneidad. Sin embargo, aunque el recubrimiento muestra mejores características protectoras para tiempos más prolongados de envejecimiento, se observa que aún se está formando la capa de óxido entre el recubrimiento y el sustrato para tiempos de inmersión de 5 horas. Este hecho está en concordancia también con resultados previos y posiblemente

esté asociado al bajo grado de hidrólisis (y condensación) del sol que favorece la presencia de grupos OH<sup>-</sup> libres y la formación de estructuras porosas por donde va a poder penetrar el electrolito haciendo que la superficie del sustrato reaccione más fácilmente.

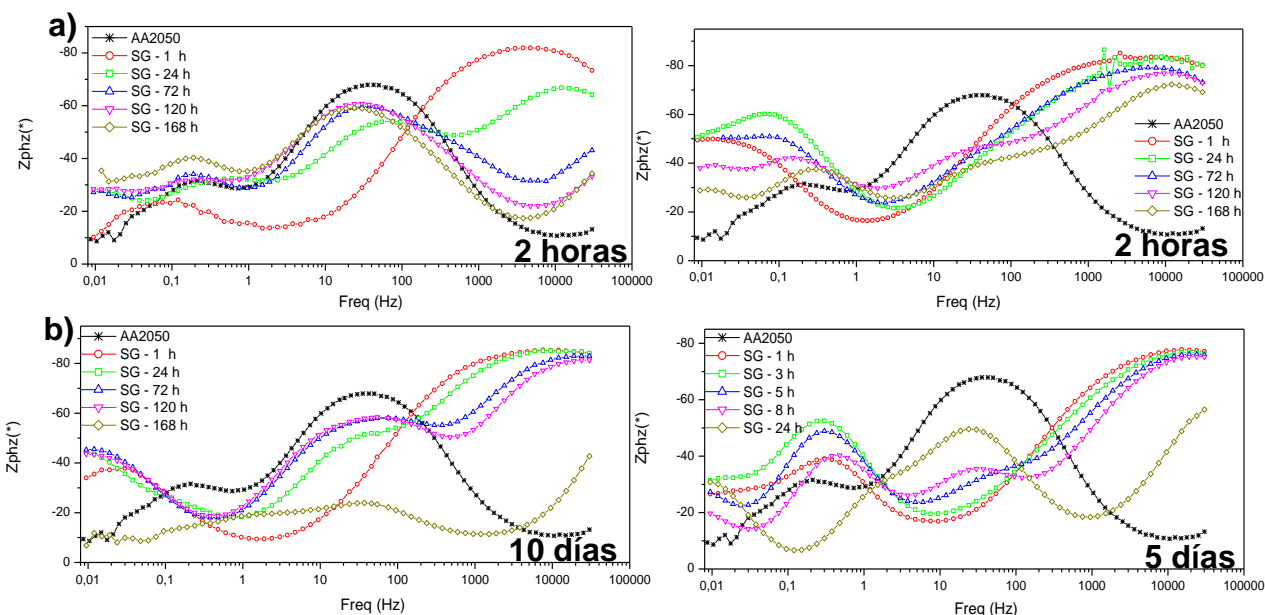
**Figura 40. Diagramas de ángulo de fase de los recubrimientos sol base para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl.**



En la figura 41 se muestran los diagramas de ángulo de fase para los recubrimientos dopados con diferentes concentraciones de cerio y a diferentes tiempos de envejecimiento. Los recubrimientos dopados con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> presentan, en ambos casos, formación de película de óxido desde tiempos iniciales de inmersión.

Por otro lado, las propiedades barrera de los recubrimientos son más duraderas que las determinadas para el recubrimiento realizado a partir del sol-gel base, asociado al mayor grado de hidrólisis y condensación del sol que permite obtener películas de mayor espesor. Sin embargo a mayores tiempos de envejecimiento aunque la alta viscosidad permitió obtener recubrimientos más gruesos y con mayor concentración de enlaces Si-O-Si, los grandes espesores están más propensos al agrietamientos y consecuentemente a un daño más grave y localizado, en donde la baja concentración de nitrato de cerio no pudo actuar, perdiendo así sus características protectoras de forma súbita y dramática después de 168h de inmersión.

**Figura 41. Diagramas de ángulo de fase de los recubrimientos sol dopado con a) 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, b) 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para diferentes tiempos de envejecimiento e inmersión en 0,1M de NaCl.**



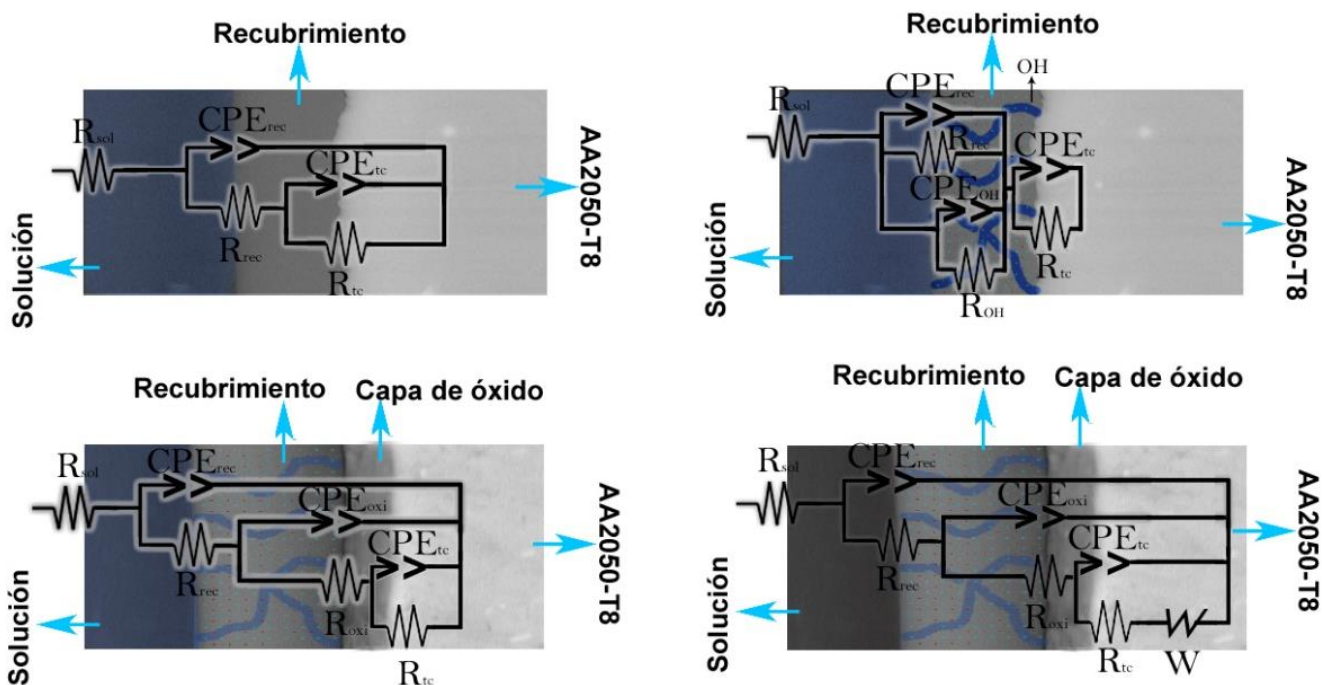
Con relación al efecto del cerio, se puede apreciar que la constante de tiempo relacionada con la formación de una capa de óxido presenta una menor amplitud en los recubrimiento dopados con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, lo que indica que los recubrimientos son mucho más resistentes desde tiempos iniciales de

envejecimiento. Este hecho probablemente esté asociado a la movilidad del cerio a través del recubrimiento para participar en los procesos de inhibición de corrosión y formación de hidróxido, mostrándose como una difusión en Warburg a bajas frecuencias (0,02 Hz). Como se observó para los recubrimientos dopados con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en general, los recubrimientos dopados con mayores concentraciones de cerio presentaron excelentes respuestas frente al ataque corrosivo a bajos tiempos de envejecimiento, mientras que a mayores tiempos de envejecimiento, debido a la formación de películas de mayor espesor, el recubrimiento falló de forma localizada impidiendo que el cerio pudiera actuar.

En la figura 42 se muestran los circuitos equivalentes realizados y que representan la evolución del proceso de corrosión en un sistema sustrato metálico-recubrimiento sol-gel dopado con cerio, que engloba todos los procesos involucrados en cada uno de los sistemas analizados. Para ello se empleó un ajuste numérico mediante el software SAI - Zview 3.3e, para los cuales fueron ajustadas las gráficas de impedancia. En la simulación se utilizó un elemento de fase constante (CPE) en lugar de un capacitor ideal debido a las desviaciones del comportamiento ideal. Con relación a la nomenclatura empleada en la simulación,  $R_{sol}$  es la resistencia a la solución electrolítica,  $R_{rec}$  la resistencia asociada al recubrimiento,  $CPE_{rec}$  es la capacitancia no ideal del recubrimiento,  $R_{OH}$  y  $CPE_{OH}$  son la resistencia y capacitancia que generan las reacciones presentes en la capa del recubrimiento debido a los enlaces OH presentes en la estructura,  $R_{oxi}$  y  $CPE_{oxi}$  corresponden a la resistencia y capacitancia que describen el comportamiento de la película de óxido formada sobre el sustrato metálico, en donde, en el caso del cerio, su composición incluye la del hidróxido de cerio; y  $R_{tc}$  y  $CPE_{tc}$  son la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica formada en la intercara metal/electrolito. Finalmente,  $W$  es un elemento de pseudo – impedancia (Warburg) incluido para simular los procesos de difusión [18]. Los valores obtenidos para cada componente del circuito son mostrados en el Anexo 3.

Cabe señalar la alta confiabilidad de los datos gracias a los bajos valores de  $\chi^2$  obtenidos (hasta  $5,6E-05$ ). Del ajuste de datos, se evidencia la alta hidrofobicidad presente en la superficie del recubrimiento, manteniendo un CPE en el rango de  $9,0E-9$  -  $1,0E-7$ . Por otro lado, se observa que los recubrimientos dopados con  $2,5\%Ce(NO_3)_3$  presentan un proceso de difusión, probablemente relacionado con la formación de hidróxido de cerio sobre los sitios catódicos, proporcionando al sustrato una resistencia que alcanza valores de hasta  $1,6E+06$ . Estos resultados demuestran como el efecto inhibidor de las sales de cerio mejoran notablemente las propiedades, tanto físicas como químicas de los recubrimientos, brindando una mayor protección contra la corrosión y manteniendo su protección hasta después de 96 horas en ambientes altamente agresivos, en el caso de los ensayos de cámara de niebla salina.

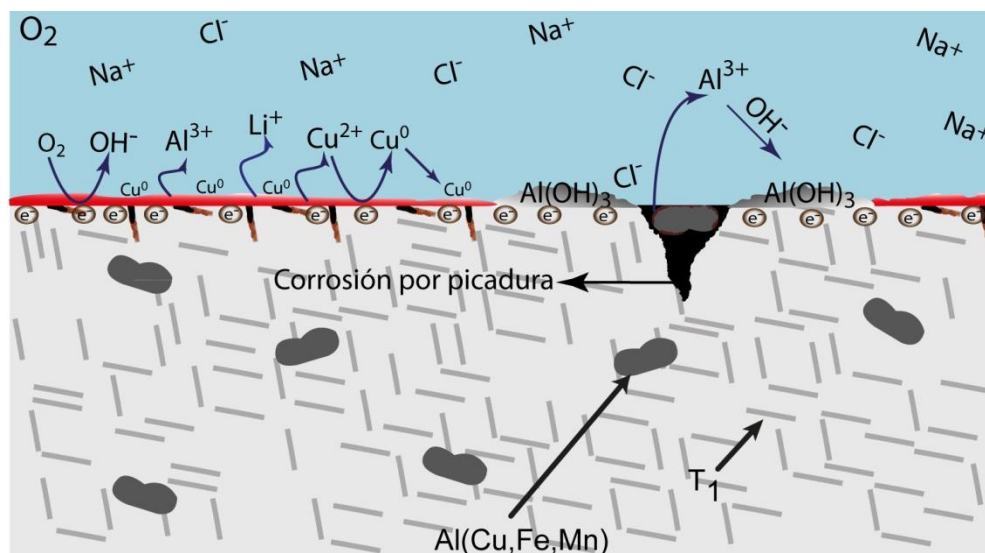
**Figura 42. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los diagramas de impedancia durante las diferentes etapas del proceso de corrosión del sistema aluminio-recubrimiento dopado con cerio: a) estado inicial, b) permeación del electrolito a través del recubrimiento (reacción de los grupos OH<sup>-</sup>), c) formación de película de óxido y d) difusión de cerio.**



## 5.4 MECANISMO DE CORROSIÓN PROTECCIÓN

Es conocido que el aluminio sufre corrosión en medios con un pH cercano a la neutralidad y volviéndose aún más agresivo en ambientes ricos en cloruros. En el caso de la aleación AA2050-T8, el daño causado por corrosión es mayor, debido a las partículas intermetálicas presentes, figura 43.

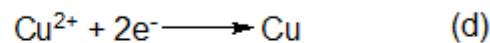
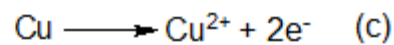
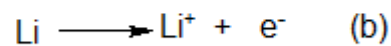
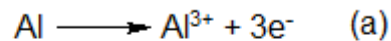
**Figura 43. Mecanismo de corrosión para la aleación AA2050-T8.**



Los iones cloruro atacan la película de óxido natural solubilizándola. Posteriormente, las partículas ricas en litio y cobre ( $T_1$ ), actúan como sitios anódicos, lo que resulta en su disolución anódica y corrosión. Durante este proceso, se liberan todas las especies pertenecientes a dichas fases ( $Al(III)$ ,  $Li(I)$  y  $Cu(II)$ ), figura 44(a-c). Sin embargo, el cobre vuelve a reducirse debido a su mayor potencial de reducción y se deposita en la superficie en estado elemental, lo que hace que acelere aún más la actividad catódica, figura 44(d). Debido a la distribución homogénea de la fase  $T_1$  en la aleación, su proceso de disolución es masivo por lo que la deposición de cobre convierte a la superficie en un gran cátodo que recubre a un extenso ánodo (la aleación base) y provoca que la

corrosión se realice de forma autocatalítica. Así mismo, los sitios catódicos formados por las partículas intermetálicas ricas en cobre, hierro y manganeso, crean celdas galvánicas que provocan la reducción del oxígeno presente en el medio que favorece la oxidación de aluminio en forma de hidróxido de aluminio y

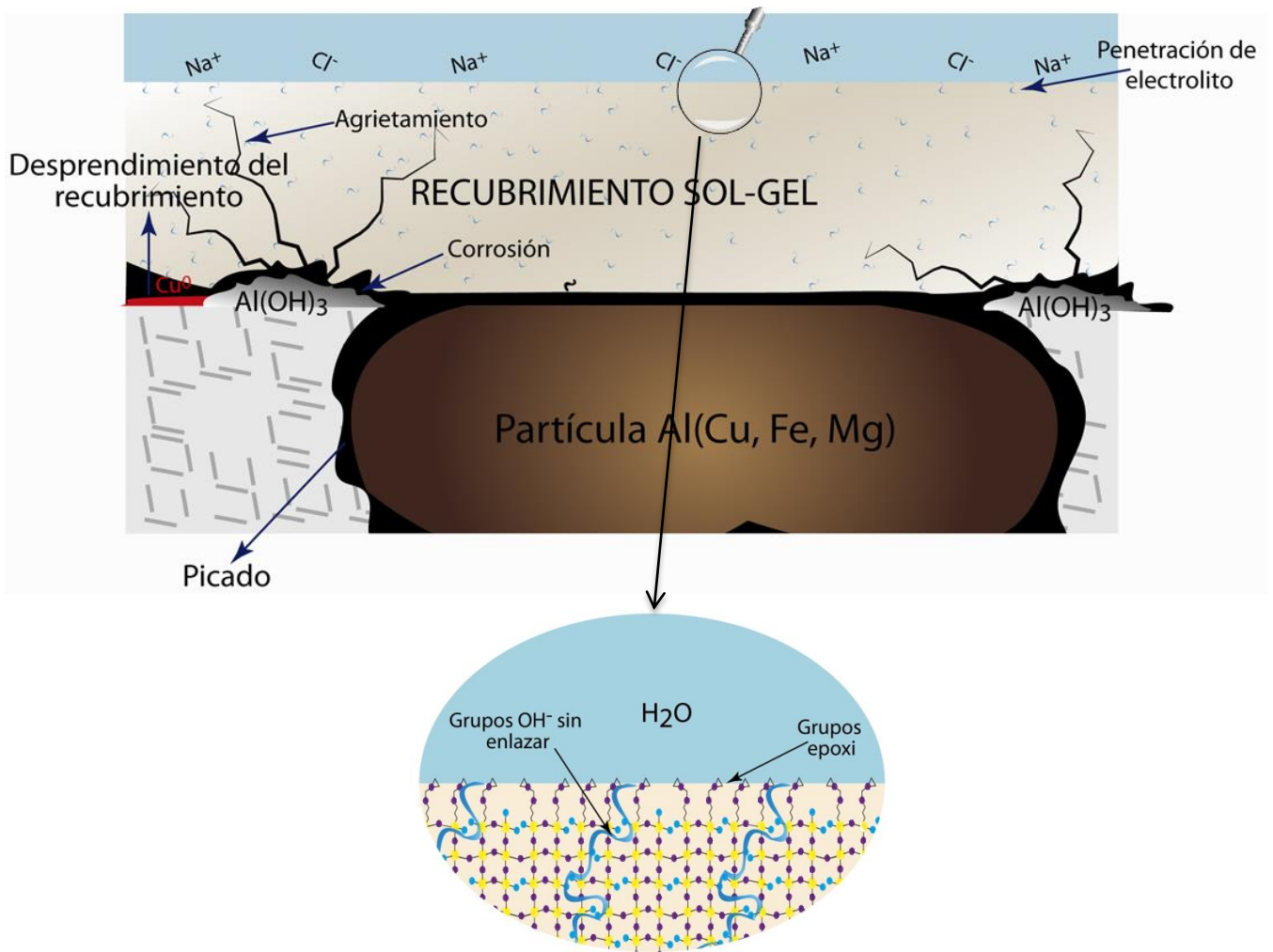
**Figura 44. Ecuaciones que describen las reacciones que dan lugar en la superficie de la aleación AA2050-T8 en ambientes corrosivos.**



conlleva a un daño por picadura, figura 44(e).

Por otro lado, al incorporar el recubrimiento realizado con el sol-base sobre la aleación AA2050-T8, se brinda al sustrato una barrera de protección sobre el ambiente corrosivo debido a sus características de hidrofobicidad, homogeneidad y adherencia, figura 45. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de inmersión, el sustrato empieza a sufrir corrosión, formándose una capa de óxido sobre el mismo. Esto es debido a que, aunque los recubrimientos muestran características hidrofóbicas, la presencia de porosidad asociada a la existencia de grupos  $\text{OH}^-$  libres dentro de la red del recubrimiento, conllevan a la penetración del electrolito permitiendo que el sustrato metálico sea atacado.

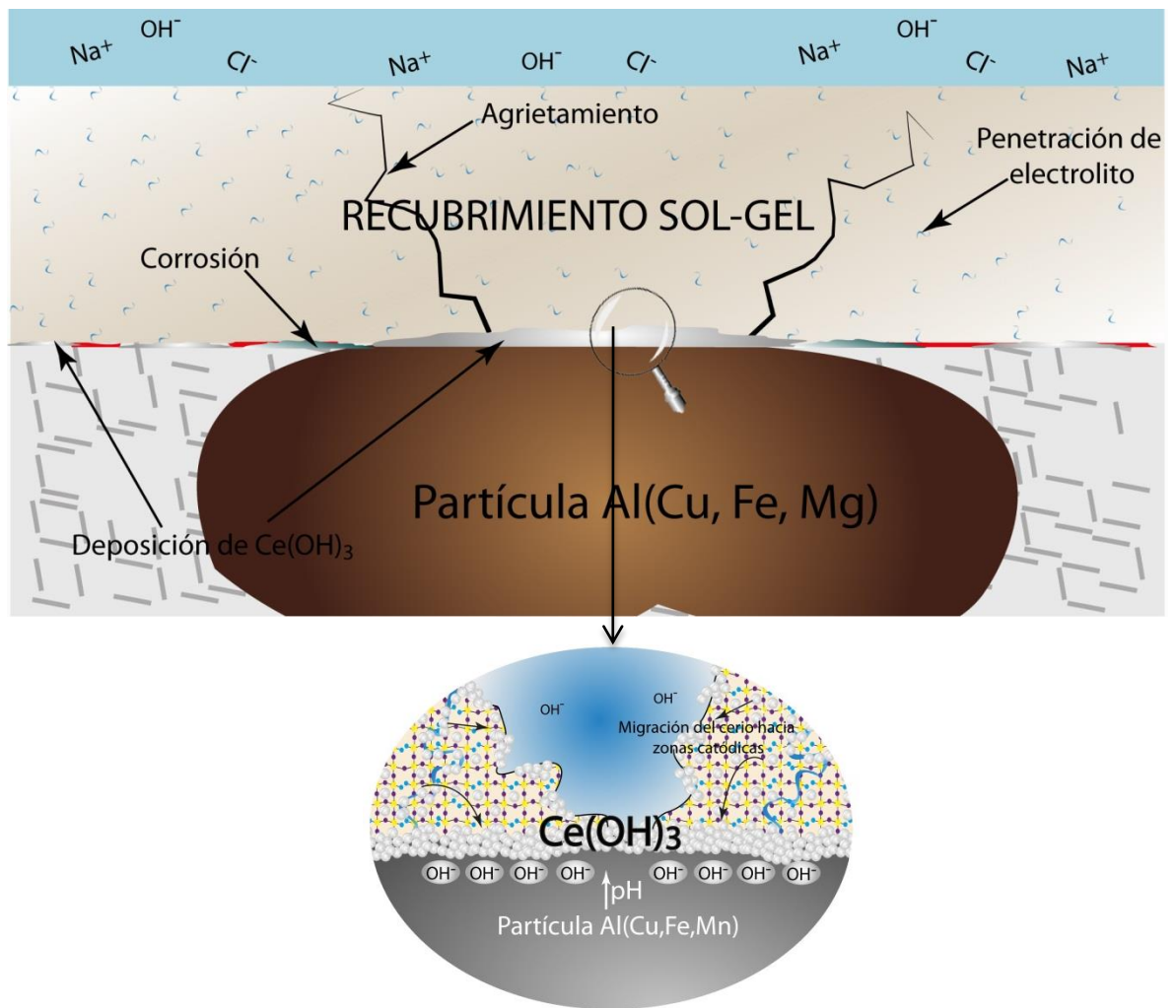
Figura 45. Mecanismo de corrosión-protección del recubrimiento sol gel base.



Finalmente, con el fin de mitigar el daño causado por la penetración de electrolito a través del recubrimiento, dentro de la síntesis sol-gel se incluye nitrato de cerio como inhibidor de corrosión. Éste se aloja dentro de las cadenas del recubrimiento en forma de catión y, se desplaza a través de la estructura, cuando existe algún proceso de

actividad catódica que origine un aumento local del pH, depositándose en forma de hidróxido de cerio, figura 46.

**Figura 46. Mecanismo de corrosión- protección de los recubrimientos dopados con cerio.**



## 6. CONCLUSIONES

- El pH y el tiempo de envejecimiento del sol jugaron un papel importante en la calidad del recubrimiento obtenido ya que afectaron de forma significativa a la mojabilidad del mismo durante su deposición sobre el sustrato metálico. En este sentido, un control adecuado de ambos parámetros permitió obtener recubrimientos homogéneos y uniformes con excelentes características protectoras.
- Los recubrimientos sol-gel base mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación AA2050-T8, reduciendo la densidad de corriente de corrosión entre 2 y 3 órdenes de magnitud, permitiendo la aparición de una zona de pasivación. Los recubrimientos dopados con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> presentaron una excelente homogeneidad que permitió, no sólo mejorar las características protectoras con respecto a los recubrimientos base, sino que además dicho efecto fue prolongado en el tiempo incluso en condiciones de extrema agresividad.
- La protección contra la corrosión de los recubrimientos sol-gel dopados con cerio está asociado a dos efectos que en sí están influenciados por la presencia de cerio:
  - ✓ Un primer efecto relacionado con la calidad del recubrimiento obtenido que afecta a la resistencia a la corrosión localizada del recubrimiento y que depende del grado de hidrólisis y condensación del sol.
  - ✓ Y un segundo efecto, referente al carácter inhibidor del cerio cuya difusión y precipitación en forma de hidróxidos insolubles en las zonas dañadas permite bloquear la actividad catódica y, por tanto, desacelerar la formación

de productos de corrosión causante del progresivo deterioro del sustrato metálico.

## **7. RECOMENDACIONES**

- Estudiar el uso de agentes acomplejantes que permitan mantener tanto la viscosidad como el pH controlados, permitiendo la reproducibilidad de recubrimientos más estables durante tiempos más prolongados.
- Evaluar el efecto de usar concentraciones de cerio mayores a 2,5%, tanto en el sol como en las características físicas y químicas del recubrimiento.
- Estudiar con mayor profundidad el mecanismo de acción del cerio en el recubrimiento sol-gel, utilizando para ello técnicas más adecuadas de caracterización superficial tal como la espectroscopia electrónica de rayos X (XPS).

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. HUFNAGEL. Manual del aluminio. 4 ed. Alemania.: Editorial Reverté S.A., 1992.
2. A. CONDE DEL CAMPO. Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio de interés aeroespacial. Tesis doctoral. Madrid.: Centro Nacional De Investigaciones Metalurgicas (CENIM), 1996. TI 1995/15.
3. J. PÉREZ. Transformaciones estructurales de las aleaciones de aluminio de alta resistencia. Tesis doctoral. Madrid.: "Universidad politécnica de madrid" Escuela técnica superior de ingenieros aeronáuticos, 1981. ID 893.
4. J. TANG, Z. HAN, Y. ZUO. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating. Applied Surface Science, Beijing. Vol. 257, p. 2806-2812. 2011.
5. A. BOAG, A.E HUGHES, A.M. GLENN. Corrosion of AA2024-T3 part I: localised corrosion of isolated IM particles. Corrosion Science, Melbourne. Vol. 53, p. 17-26. 2011.
6. I. POLMER. "Light Alloys" From traditional alloys to nanocrystals. 2 ed. Great Britain.: Elsevier, 2006.
7. N. VOEVODIN, C. JEFFCOATE, L. SIMON. Characterization of pitting corrosion in bare and sol-gel coated aluminium 2024-T3 alloy. Surface and coating technology, OH. Vol. 140, p. 29-34.2001.

8. F. ANDREATTA, L. PAUSSA, P. ALDIGHERI. Corrosion behavior of sol-gel treated and painted AA2024 aluminium alloy. Progress in organic coating, Italy. Vol 69, p. 133-142. 2010.
9. N.C. ROSERO, L. PAUSSA. Optimization of hybrid sol-gel coating by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. Progress in organic coatings. Vol 69, p. 167-174. 2010.
10. F.VIEJO, Z. ABURAS, A.E. COY. Performance of Al Alloy following excimer LSM - anodising approaches. Surface and interface analysis, Manchester. Vol. 42, p. 252-257. 2010.
11. PH. LEQUEU, K.P. SMITH, A. DANIÉLOU. Aluminum- Copper- Lithium Alloy 2050 developed for medium to thick plate. Journal of materials Engineering and performance. Vol. 19(6), p. 841.2010.
12. A. HAFLEY, M. DOMACK. Evaluation of aluminum alloy 2050-T84 microstructure and mechanical properties at ambient and cryogenic temperatures. NASA/TM, USA. 217163. 2011.
13. F. ALESSANDRO, et al. The effect of post weld heat treatment on the corrosion behaviour of a AA2050T34-FSW. M.Res. thesis. School of metallurgy and materials, Birmingham. ID. 917. 2009.
14. M. VALLE, F. JAVIER. Simulación del comportamiento en tolerancia al daño de estructuras aeronáuticas. Anales de mecánica de la fractura, Madrid. Vol.1, p. 224-228. 2008.
15. C. JEFFREY, W. SCHERER. "Sol-gel science" The physics and chemistry of sol-gel processing.: Academic press, U.S.A. 1990.

16. Y. JOSHUA DU, MATT DAMRON, T. GRACE. Inorganic/organic hybrid coating for aircraft aluminum alloy substrates. Progress in organic coating, USA. Vol. 41, p. 226-232. 2001.
17. N.C. ROSERO, F. PAWEL, J. ROMAN. Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. Journal sol-gel science technology, Madrid. DOI 10.1007/S10971-010-2194-9. 2010.
18. N.C. ROSERO, et al. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Tesis de doctorado, Madrid. Instituto de cerámica y vidrio. 2011.
19. HYDRO. Hydro building systems southwest. [En línea] ALUMAFEL. <http://www.alumafel-industrial.es/alumafel.php>. 2012.
20. C. GUIDO, K. JOACHIM. Método para producir una aleación de aluminio de alta tolerancia al daño. C22F1/053, Madrid. 2011.
21. THE ALUMINUM ASSOCIATION. WELDING & CUTTING. [En línea] ESAB. <http://www.esabna.com/us/en/education/knowledge/qa/-Understanding-the-Aluminum-Alloy-Designation-System.cfm>. 2012.
22. J. C. HECKER. Aluminum consultants- Anodizing aluminum. [En línea] [infohouse.p2ric.org/ref/02/01433.pdf](http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01433.pdf). 2011.
23. É. REMOLINA. Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones Al-Cu-Li. Libro de pregrado, Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2012.

24. G. CONTRERAS. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Libro de pregrado, Caracas. Universidad Simón Bolívar. 2011.
25. B. HIDALGO. Efecto de precipitados finos y dispersoides durante la recristalización en aleaciones comerciales de aluminio. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, Cumaná. Vol. S1, p. 707-711. 2009.
26. B. HIDALGO. Caracterización por MET del efecto de precipitados finos y dispersoides durante el proceso termomecánico en aleaciones comerciales de aluminio. IIBCA. Laboratorio de caracterización de materiales. 2011.
27. F. VIEJO, Z. LIU. Influence if microstructure on the corrosion performance of an Al-Cu-Li alloy treated by excimer surface melting. Aachen.: ICAA 11. 2008.
28. L. HONG-YING. Exfoliation corrosion of T6- and T8- aged Al-Cu-Li alloy. Science press, Changsha. Vol. 18, p. 778-783. 2008.
29. J.F.LI, Z.Q. ZHENG. Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys. Corrosion science, Changa. Vol 49, p. 2436-2449. 2007.
30. S. ROBERT. Electrochemistry Encyclopedia. [En línea] Boundary Technologies, Inc.: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>. 2002.
31. A.E HUGHES, A. BOAG. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. Corrosion science, Melbourne. Vol. 53, p. 27-39. 2011.
32. A.M GLENN, T.H. MUSTER. Corrosion of AA2024-T3 part III: Propagation. Corrosion science, Melbourne. Vol. 53, p. 40-50. 2011.

33. T.T WONG, G.Y. LIANG. The surface character and substructure of aluminium alloys by laser-melting treatment. Journal of materials processing technology, Republic of china. Vol. 66, p. 172-178. 1997.
34. J. RAMS, M.C MERINO, F. VIEJO. Efecto del tratamiento superficial con láser en el comportamiento a la corrosión en agua de mar de materiales compuestos de matriz de aluminio. Departamento de ciencia de materiales, Madrid. ID. 28040. 2008.
35. C. LÓPEZ, ET AL. Técnicas de tratamiento superficial por láser y nano-recubrimientos en maquinaria de construcción y obra pública.: Departamento de diseño mecánico, Argentina. 2009.
36. K.T VOISEY, Z. LIU. Inhibition of metal dusting of alloy 800H by laser surface melting. Applied Surface science, Manchester. Vol. 252, p. 3658-3666. 2005.
37. C.H. TANG, F. T. CHENGA. Effect of laser surface melting on the corrosion and cavitation erosion behaviors of a manganese-nickel-aluminium bronze. Materials science and engineering, China. Vol. A373, p. 195-203. 2004.
38. A. CONDE, R. COLACO, R. VILAR. Corrosion behaviour of steels after laser surface melting. Materials and design, Madrid. Vol.21, p. 441-445. 2000.
39. J. DUTTA, R. GALUN, B.L. MORDIKE. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy. Materials science and engineering, Germany :, 2003, Vol. A361. 119-129.
40. M. G. PEREZ, J. FERNÁNDEZ. Revisión sobre recubrimientos laser de aleaciones de aluminio. Revista de metalúrgica, Madrid. Vol. 44, p. 4. 2008.

41. A. WEISHEIT, A. PASSER, C. OVER. Avances recientes en los procesos de fabricación rápida y tratamiento superficial con láser. Revista digital metalmecánica, Alemania. 2007.
42. F. VIEJO, A.E. COY. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. Corrosion Science, Madrid. Vol. 52, p. 2179-2187. 2010.
43. S. ANHALT. Aluminum anodization. [En línea] 23 de March de 2012. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>. 2012.
44. J. F. LI, Z. Q. ZHENG. Study on localized corrosion mechanism of 2195 Al-Li alloy in 4.0% NaCl solution (pH 6.5) using a three-electrode coupling system. Materials and corrosion, Chamnga. Vol. 56. 2005.
45. TRATERIBER. Al (an alberts industries company). [En línea] Grupo trateriber. [www.trateriber.es](http://www.trateriber.es). 2013.
46. ANODIZADO S.A. Aplicaciones del anodizado. [En línea] TDA. <http://www.tdaanodizado.com.ar/anodizado.pdf>.
47. A. OIDE, H. ASOH, S. ONO. Fabrication of ordered nanostructure on silicon substrate using localized anodization and chemical etching.: Department of applied chemistry, Japan. Vol. 163, p. 8677. 2010.
48. Y. SHENG-XUE, C. JING-YU, C. LING. Corrosion resistance, composition and structure of RE chemical conversion coating on magnesium alloy. Transactions of nonferrous metals society, Qinhuangdao. Vol. 18. p. 349-353. 2008.

49. M. OKIDO, R. ICHINO, S. KIM. Surface characteristics of chemical conversion coating for Mg-Al alloy. Transactions of nonferrous metals society, Nagoya. Vol. 19, p. 892-897. 2009.
50. K.H. YANG, M.D. GER, W.H. HWU. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy. Materials chemistry and physics, Taiwan. Vol. 101, p. 480-485. 2007.
51. S. KIYOTA, B. VALDEZ. Caracterización electroquímica de recubrimientos alternos por conversión química base cerio en AA6061 utilizando NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>.: XXV Congreso, sociedad mexicana de electroquímica, Mexico. ID. CTS014. 2010.
52. LIMITED ASUMI GIKEN. Processes of dip-coating. [En línea] Representative Kouji Oka, 07 de 06 de 2009. [http://www.dip-coater.com/english/about\\_dip\\_coating.html](http://www.dip-coater.com/english/about_dip_coating.html). 2009.
53. D. PHYSICS. Silica thin film by dip-coating. [En línea] Carrier. [http://www.phy.davidson.edu/StuHome/shmeidt/talk/thin\\_flims.htm](http://www.phy.davidson.edu/StuHome/shmeidt/talk/thin_flims.htm). 2013.
54. H. SCHIMIDT, M. MENNING. Wet coating technologies for glass. [En línea] The sol-gel gateway, Noviembre de 2000. <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>. 2012.
55. C. BARRY, M. GRANT. "Ceramic materials" science and engineering. Washington : Springer, 2007.
56. ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE INDUSTRIAS DE LA CONSTRUCCIÓN AIDICO-INSTITUTO TECNOLÓGICO DE LA CONSTRUCCIÓN. Recubrimiento híbrido acrílico-siloxano para materiales de construcción y procedimiento de obtención, Valencia. DOI. WO 2011/033147 Valencia, 2011.

57. M. CERVANTES. Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel. Madrid : Universidad Nacional de Educación a Distancia. DOI. 2115112MR01L01. 2012.
58. M. CISNEROS. Recubrimientos de SiO<sub>2</sub> híbrida obtenido por sol-gel como protección frente a la corrosión ácida.: Universidad autónoma de nueva león, Madrid. 2004.
59. F. ALVAREZ. Web de Francisco Blanco Alvarez.: Tema4. Materiales cerámicos. [En línea] Universidad de Oviedo. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>. 2013.
60. M. APARICIO, M.A. VILLEGAS, A. DURÁN. Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel.: Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, Madrid. ID. 28500.
61. P. GONZÁLEZ, ET AL. Síntesis de alcóxidos de titanio con ligandos alquil-lactato y su aplicación en procesos de epoxidación asimétrica. Libro de postgrado. Universidad Rey Juan Carlos. 2008.
62. L. SÁNCHEZ, ET AL. Nuevos derivados haloalcóxidos de niobio (V) con ligandos dicetonato: Síntesis, reactividad y estudios cinéticos. Ed. 1.: DYKINSON, Madrid. ISBN. 978-84-9982-656-1. 2011.
63. M. HUANG, R. POHL. 2. Organofunctional silane for sealants. [aut. libro] A. Pizzi K.L Mittal. Handbook of sealant technology. France : CRC Press. 2009.
64. W. JI, J. HU, L. LIU. Improving the corrosion performance of epoxy coating by chemical modification with silane monomers. Surface and coating technology, Hangzhou. Vol. 201, p. 4789-4797. 2007.

65. B. BAJAT, I. MILOSEV, Z. JOVANOVIC. Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium. Applied surface science, Belgrade. Vol. 256, p. 3508-3517. 2010.
66. N. KOULOUMBI, G.M. TSANGARIS. Evaluation of the behavior of particulate polymeric coating in a corrosive environment. Influence of the concentration of metal particles. Progress in organic coating, Athens. Vol. 28, p. 117-124. 1996.
67. A. AGLAN, A. ALLIE. Formulation and evaluation of nano-structured polymeric coating for corrosion protection. Surface and coating technology, Alabama. Vol. 202, p. 370-378. 2007.
68. M.Y Chen, Z. Bai. Microstructure and friction behavior of polymeric composite coating on alumina / aluminum composite. Surface and coatings technology, OH. Vols. 151-152, p. 478-482. 2002.
69. M. ESFANDEH, S.M MIRABEDINI. Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds effect of silane type and application method. Colloids and surfaces, Tehram. Vo. 302, p. 11-16. 2007.
70. H. JORGE, B. RUIZ. Propiedades mecánicas de películas híbridas (orgánico-inorgánico) sobre acero inoxidable 304. Revista ingenierías Universidad de Medellin, Medellín. Vol. 10. 2011.
71. J. NAVARRETE. Síntesis y caracterización de catalizadores Pd/SiO<sub>2</sub> por el método sol-gel a partir de un complejo cuadrado. Libro de postgrado. Universidad autónoma metropolitana, México. ID. 152534. 1991.
72. J.J. WILLIAMS, A. PELLICE. Desarrollo de recubrimientos híbridos para mejorar la adhesión de prótesis de caderas.: Conferencia dictada con motivo de su incorporación como académico, Mar de palta. 2005.

73. F. BUYL. BELGIUM. Organo-funcional silanos.: Silicones in industrial applications. Cp. 19. 2010.
74. S. ZHENG, ET AL. Inorganic-organic sol-gel hybrid coating for corrosion protection of metals. Journal Sol-Gel Science Technology, China. Vol. 54, p. 174-187. 2010.
75. J. CASELIS, ET AL. Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbon. Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales, México. Vol. 23, p. 114-118. 2010.
76. J. GONZÁLEZ, J. PÉREZ. Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. Sociedad mexicana de ciencias de superficies y de vacío, México. Vol. 11, p. 1-16. 2010.
77. A. PEPE, P.G. GALLIANO. Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones.: SAM 2000 -IV Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga, Argentina. ID. 871-877. 2000.
78. Y. CASTRO, B. FERRARI, R. MORENO, A. DURAN. Recubrimientos sol-gel obtenidos por deposición electroforética (EPD) sobre metales. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, Madrid. Vol. 39 (6), p. 705-710. 2000.
79. D. WANG, P. BIERWAGEN. Sol-gel coating on metals for corrosion protection. Progress in organic coating, 327-338, North Dakota. Vol. 64, p. 327-338. 2009.
80. A. PEPE, P. GALLIANO. Obtención de recubrimientos híbridos multicapa por la técnica sol-gel.: Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001, Argentina. p. 1111-1118. 2001.

81. D. DONESCU, M. TEOCOR. Hybrid materials obtained in microemulsion from methylmethacrylate, methacryloxypropyltrimethoxysilane, tetraethoxysilane. *European Polymer Journal*, Bucharest. Vol. 35, p. 1679-1686. 1999.
82. R. COSTA, W. VASCONCELOS. Structural modification of poly(2-hydroxyethyl-methacrylate)-silica hybrids utilizing 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 304, p. 84-91. 2002.
83. W. POSTHUMUS, P.C MAGUSIN. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of colloid and interface Science*, Netherlands. Vol. 269, p. 109-116. 2004.
84. I. AHMED, E. UKAJI. The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO<sub>2</sub>. *Materials chemistry and physics*, Utsunomiya. Vol. 105, p. 162-168. 2007.
85. T. CHANG, T. YEH. TAIWAN. Chain dynamics and stability of the poly(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane-co-vinylimidazole). *Polymer*, Taiwan. Vol. 42, p. 8565-8570. 2001.
86. Z. JOVANOVIC, J. BAJAT. Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminum: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology. *Progress in organic coating*, Belgrade. Vol. 66, p. 393-399. 2009.
87. M. PANTOJA, B. DÍAZ. Analysis of hydrolysis process of methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. *Applied surface science*, Madrid. Vol. 255. p. 6386-6390. 2009.

88. D. PÉREZ, ET AL. Preparación y caracterización de nanocompuestos basados en matriz polimérica y con refuerzos de nanopartículas.: Libro de pregrado, Madrid. Universidad Carlos III. 2007.
89. J. VEGA, M. SIBAJA. Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropiltriethoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano. Revista iberoamericana de polímeros, Costa rica. Vol. 8. 2007.
90. T. TEZUKA, K. TADANAGA. Inorganic-organic hybrid membranes prepared from 3-aminopropyltriethoxysilane and sulfuric acid as anhydrous proton conductors. Solid state ionics. Vol. 178, p. 7-10. Japan. 2007.
91. M. MADRID. Tecnología de la adhesión.: Departamento técnico de loctite, Madrid. 1999.
92. T. SCHIESTEL, H. SCHIRRA, H. SCHMIDT. Objeto recubierto con un microbicida, procedimiento para su obtención y su empleo. Instituto de nuevos materiales, España. ID. 01954040. 2006.
93. M. RAMÍREZ, R. ACUÑA. Estado del arte del proceso sol-gel.: Instituto de investigaciones en materiales, México. Vol. 17(2), p. 183-188. 2010.
94. A. PEPE, M. APARICIO. Recubrimientos protectores dopados con cerio y partículas de SiO<sub>2</sub>.: Congreso SAM/CONAMET, San Nicolás. 2007.
95. A. DURÁN. Recubrimientos inorgánicos e híbridos producidos por sol gel para la protección anticorrosiva de aleaciones ligeras. Instituto de cerámica y vidrio (CSIC), Madrid. ID. 28049.

96. K. WON, S. YONG. Interlamellar silylation of H-kenyaite with 3-aminopropyltriethoxysilane. Applied clay science, South Korea. Vol. 27, p. 21-27. 2004.
97. R. PAUL, M. OSTWAL, ET AL. 3-Aminopropyltriethoxysilane functionalized inorganic membranes for high temperature CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. Journal of membrane science, United stated. Vol. 369, p. 1-2. 2011.
98. L.G. CEBALLOS, J.G. ARMENTA. Recubrimientos híbridos de óxido de silicio-metacrilato de metilo-arcilla montmorilonita mediante el proceso sol-gel. Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales, Chihuahua. Vol. 23, p. 45-50. 2010.
99. C. REICHARDT. Properties of organic solvent. [En línea] Solvents and solvent effects in organic chemistry. <http://murov.info/orgsolvents.htm>. 2012.
100. M. BENITO. Desarrollo y validación de métodos analíticos basados en nuevos elementos de reconocimiento molecular para la determinación de antibióticos beta-lactámicos en muestras de interés agroalimentario y medioambiental. Tesis de doctorado, Madrid. Universidad complutense de Madr. ID. 30798571. 2006.
101. F. ANDREATTA, P. ALDIGHERI. Electrochemical behavior of ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminum alloy. Electrochimica Acta, Udine. Vol. 52, p. 7545-7555. 2007.
102. A. ALTUBE, E. GARCÍA. Influence of deposition conditions on the protective behaviour of tetraethyl orthosilicate sol-gel films on AA5754 aluminum alloy. Progress in organic coating, España. Vol. 74, p. 281-287. 2012.

103. A. CONDE, A. DURÁN. Polymeric sol-gel coating as protective layers of aluminum alloys. Progress in organic coating, Madrid. Vol. 46, p. 288-296. 2003.
104. Z. FENG, Y. LIU. Sol-gel coating for corrosion protection of 1050 aluminium alloy. Electrochimica acta, Manchester. Vol. 55, p. 3518-3527. 2012.
105. R. ZANDI, A. ERSHAD. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coating for corrosion protection. Progress in organic coating, Branch. Vol. 53, p. 286-291. 2005.
106. X. YUE, LI. YINGJIE. Preparation and characterization of sol-gel coating doping with cerium ingredients on aluminum alloy surface. Journal of rare earths, Beijing. Vol. 25, p. 193-196. 2007.
107. E. REMOLINA, ET AL. Hybrid sol-gel coatings as an alternative approach for corrosion protection of light components.: VI Congreso internacional de materiales, Bogotá. ID. AFP-CD-P-027. 2011.
108. ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard ASTM D7334 , ASTM D7334 - 08(2013). Vol. 06.01.
109. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Active Standard ASTM C1624, 2010, Vol. 15.01.
110. ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. America Society for Testing and Materials B117-73, Vol. 49 CFR 571.209 S5.2(a).

111. V. MORRIS, P.G.FLEMING, J.D.HOLMES, M.A.MORRIS. Comparison of the preparation of cerium oxide nanocrystallites by forward (base to acid) and reverse (acid to base) precipitation. *Chemical Engineering Science, Ireland*. Vols. 91, p. 102–110. 2013.
112. A.F. Scott, J.E. Gray-Munro, J.L. Shepherd. Influence of coating bath chemistry on the deposition of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane films deposited on magnesium alloy. *Journal of Colloid and Interface Science, Ontario*. Vol. 343, p. 474–483. 2010.
113. F. RUBIO, J. RUBIO, J. L. OTEO. A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS). *SPECTROSCOPY LETTERS, Madrid*. Vol. 31(1), p. 199-219. 1998.
114. G.I. ANDRADE, E. FIGUEIREDO. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. *Journal of Materials and Science, Brasilia*. Vol. 43, p. 450–463. 2008.
115. D.K. CHATTOPADHYAY, D. ZAKULA, C.WEBSTER. Organic–inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate. *Progress in Organic Coatings, United States*. Vol. 64, p. 128-137. 2009.
116. A. PHANASGAONKAR, V.S. RAJA. Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface & Coatings Technology, India*. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.020. 2009.

117. M. NOCUN, S. SIWULSKI, E. LEJA, J. JEDLIN. Structural studies of TEOS-tetraethoxytitanate based hybrids. *Optical Materials*, Poland. Vol. 27, p. 1523–1528. 2005.
118. R. PEÑA, A.F. RUBIO, J. RUBIO. Study of the hydrolysis and condensation of Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *Journal of Materials and Science*, Madrid. Vol. 42, p. 595–603. 2007.
119. STUART, B. *Infrared spectroscopy.: Fundamentals and applications.:* Wiley. ISBNs: 0-470-85427-8. 2004.
120. Ş. OTURAKLI, ET AL. Characterization and corrosion performance of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane modified epoxy polymer.: School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology. 2010.
121. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de la Plata. Tabla complementaria de Espectroscopía Infraroja. [En línea] Química orgánica. [http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/-qo1/apuntes/Tabla\\_complementaria\\_de\\_IR.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/-qo1/apuntes/Tabla_complementaria_de_IR.pdf). 2013.
122. N. WANGA, C. WUB, Y. WUA, T. XUA. Hybrid anion exchange hollow fiber membranes through sol–gel process of different organic silanes within BPPO matrix. *Journal of Membrane Science*, China. Vol. 363, p. 128–139. 2010.
123. H. JIANG, Z. ZHENG, X. WANG. Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents. *Vibrational Spectroscopy*, China. Vol. 46, p. 1–7. 2008.
124. R.A. OROZCO, B.P. GORMAN, D.W. MUELLER, M.R. BAKLANOV, R.F. REIDY. Effect of silylation on triethoxyfluorosilane xerogel films by means of

atmospheric pressure drying. *Thin Solid Films*, Belgium. Vol 471, p. 145– 153. 2005.

125. J. LIMPO, J. RUBIO, J. L. OTEO. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 32, p. 31-35. 1993.

126. B. HILLS, ET AL. Review: Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations.: Laboratory for materials, Inc. New York. 1987.

127. J.E. MEJÍA, J.O. BOLAÑOS, J.E. RODRÍGUEZ. Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica. *Rev. EIA. Esc. Ing. Antioq, Antioquia.* Vol. 18. 2012.

128. M.J. VELASCO, J. RUBIO Y J.L. OTEO. Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEOS en presencia de PDMS. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.* Vol. 40 (1), p. 37-42. 2001.

129. P. VEJAYAKUMARAN, I.A. RAHMAN, C.S. SIPAUT, J. ISMAIL, C.K. CHEE. Structural and thermal characterizations of silica nanoparticles grafted with pendant maleimide and epoxide groups. *Journal of Colloid and Interface Science, Malaysia.* Vol. 328, p. 81–91. 2008.

130. Y. CAI, J. XUE, D.A. POLYA. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. *Spectrochimica Acta, China.* Vol. Part A 66, p. 282–288. 2007.

131. L.M MANOCHA, E. YASUDA,S.MANOCHA, D.VASHISTHA. Sol–gel processing of carbidic glasses. *Bull. Mater. Sci., India.* Vol. 23, p.1-4. 2000.

132. E. K. KIM, J. WON, J. DO, S. DUG, Y.S. KANGD. Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, South Korea. Vol. 10, p. 214–221. 2009.
133. J. GONZÁLEZ, J. F. PÉREZ. Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*, México. Vol. 11, p. 1-16. 2000.
134. I.Z. GRODZ, R. PAZIK, K. HERMANOWICZ, ET AL. Preparation and optical properties of hybrid coatings based on epoxy-modified silane and rhodamine B. *Journal of Luminescence*, Poland. Vols. 119–120, p. 148–152. 2006.
135. B. SHOKRI, M. ABBASI, S. I. HOSSEINI. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD. *Laser & Plasma Institute*, Tehran. 2006.
136. L. GUANGQI, S. JIANZHONG, Z. QIYUN. Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Curing Agent Modified by Silane. *Chin. J. Chem. Eng China*. Vol. 15(6), p. 899—905. 2007.
137. J. MACAN, H. IVANKOVI, M. IVANKOVI, H.J. MENCER. Study of cure kinetics of epoxy-silica organic–inorganic hybrid materials. *Thermochimica Acta*, Croatia. Vol. 414, p. 219–225. 2004.
138. M.G. GONZÁLEZ, J.C. CABANELAS, J. BASELGA. Applications of FTIR on Epoxy Resins–Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *University Carlos III of Madrid*, Madrid. Vol 13, 262-272.
139. M. LAZGHA, K. SALEH, P. GUIGON. Functionalisation of porous silica powders in a fluidised-bed reactor with glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Chemical engineering research and design*, Cedex. Vol. 88, p. 686–692. 2010.

140. M.A. LUCA, M. MARTINELLI, C.T. BARBIERI. Hybrid films synthesised from epoxidised castor oil glycidoxypropyltrimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Progress in Organic Coatings, Brazil*. Vol. 65, p. 375–380. 2009.
141. T. OH, C.K. CHOI, ET AL. Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society, Cheongju*. Vol. 56, p. 1150-1155. 2010.
142. L. TÉLLEZ, F. RUBIO, R. PEÑA, J. RUBIO. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS. *Bol. Soc. Esp. Ceram, Madrid*. Vol. 43(5), p. 883-890. 2004.
143. W. VOLLAND, ET AL. Organic Compound Identification Using Infrared Spectroscopy. [En línea]. <http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html>. 1999.
144. A.J. BRIDGEMAN, ET AL. Introduction to high resolution spectroscopy. [En línea] School of Chemistry - The university of Sydney. [http://assign3.chem.usyd.edu.au/spectroscopy/infrared\\_spectrum.php?res=high&molecule=ethanol](http://assign3.chem.usyd.edu.au/spectroscopy/infrared_spectrum.php?res=high&molecule=ethanol). 2011.
145. S. R. KUNST, G. A. LUDWIG, J. F. MATOS, C. F. MALFATTI. Influencia del tiempo de hidrólisis en la obtención de película híbrida con adición de iones cerio para la protección de aceros galvanizados. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, Porto alegre*. Vols. 69, p. 124-135. 2013.

146. E. CLODAGH, A.K. GALWEY. A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate. *Thermochimica Acta*, United Kingdom. Vol. 288, p. 203-219. 1996.
147. M. GRUNDNER, H. JACOB. Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy. *Applied Physics A*, Germany. Vol. 39. p.73-82. 1986.
148. S. KUNST, J. MATOS, L. ANTONINI, G. LUDWIG, L. FUHR, C. MALFATTI. Acero galvanizado pre-tratado con películas híbridas obtenido por recubrimiento por inmersión: influencia de la velocidad de retirada del sustrato del sol. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, Novo Hamburgo. Vols. 4(1), p. 97-107. 2013.
149. J.P. VEGA, A. CASTRO, B. PARADA. Evaluación tribológica de recubrimientos híbridos tipo sol-gel SiTiZr (10/20/70 y 10/70/20). *Revista IÓN*, Tunja. Vols. Edición Especial, p. 59-65. 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

A. CONDE DEL CAMPO. Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio de interés aeroespacial. Tesis doctoral. Madrid.: Centro Nacional De Investigaciones Metalurgicas (CENIM), 1996. TI 1995/15.

A. CONDE, R. COLACO, R. VILAR. Corrosion behaviour of steels after laser surface melting. Materials and design, Madrid. Vol.21, p. 441-445. 2000.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: Active Standard ASTM D7334 , ASTM D7334 - 08(2013). Vol. 06.01.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. America Society for Testing and Materials B117-73, Vol. 49 CFR 571.209 S5.2(a).

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. Active Standard ASTM C1624, 2010, Vol. 15.01.

B. BAJAT, I. MILOSEV, Z. JOVANOVIC. Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium. Applied surface science, Belgrade. Vol. 256, p. 3508-3517. 2010.

C. BARRY, M. GRANT. "Ceramic materials" science and engineering. Washington : Springer, 2007.

C. JEFFREY, W. SCHERER. "Sol-gel science" The physics and chemistry of sol-gel processing.: Academic press, U.S.A. 1990.

É. REMOLINA. Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones Al-Cu-Li. Libro de pregrado, Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2012.

F. ANDREATTA, L. PAUSSA, P. ALDIGHIERI. Corrosion behavior of sol-gel treated and painted AA2024 aluminium alloy. Progress in organic coating, Italy. Vol 69, p. 133-142. 2010.

F. BUYL. BELGIUM. Organo-funcional silanos.: Silicones in industrial applications. Cp. 19. 2010.

F.VIEJO, Z. ABURAS, A.E. COY. Performance of Al Alloy following excimer LSM - anodising approaches. Surface and interface analysis, Manchester. Vol. 42, p. 252-257. 2010.

G. CONTRERAS. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Libro de pregrado, Caracas. Universidad Simón Bolívar. 2011.

J. PÉREZ. Transformaciones estructurales de las aleaciones de aluminio de alta resistencia. Tesis doctoral. Madrid.: "Universidad politécnica de madrid" Escuela técnica superior de ingenieros aeronáuticos, 1981. ID 893.

J. TANG, Z. HAN, Y. ZUO. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating. Applied Surface Science, Beijing. Vol. 257, p. 2806-2812. 2011.

M. CERVANTES. Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel. Madrid : Universidad Nacional de Educación a Distancia. DOI. 2115112MR01L01. 2012.

M. CISNEROS. Recubrimientos de SiO<sub>2</sub> híbrida obtenido por sol-gel como protección frente a la corrosión ácida.: Universidad autónoma de nueva león, Madrid. 2004.

M. GRUNDNER, H. JACOB. Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy. Applied Physics A, Germany. Vol. 39. p.73-82. 1986.

M. PANTOJA, B. DÍAZ. Analysis of hydrolysis process of methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. Applied surface science, Madrid. Vol. 255. p. 6386-6390. 2009.

N.C. ROSERO, F. PAWEL, J. ROMAN. Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. Journal sol-gel science technology, Madrid. DOI 10.1007/S10971-010-2194-9. 2010.

N.C. ROSERO, L. PAUSSA. Optimization of hybrid sol-gel coating by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. Progress in organic coatings. Vol 69, p. 167-174. 2010.

M. VALLE, F. JAVIER. Simulación del comportamiento en tolerancia al daño de estructuras aeronáuticas. Anales de mecánica de la fractura, Madrid. Vol.1, p. 224-228. 2008.

N. VOEVODIN, C. JEFFCOATE, L. SIMON. Characterization of pitting corrosion in bare and sol-gel coated aluminium 2024-T3 alloy. *Surface and coating technology*, OH. Vol. 140, p. 29-34.2001.

S. ZHENG, ET AL. Inorganic-organic sol-gel hybrid coating for corrosion protection of metals. *Journal Sol-Gel Science Technology, China*. Vol. 54, p. 174-187. 2010.

W. HUFNAGEL. *Manual del aluminio*. 4 ed. Alemania.: Editorial Reverté S.A., 1992.

W. JI, J. HU, L. LIU. Improving the corrosion performance of epoxy coating by chemical modification with silane monomers. *Surface and coating technology*, Hangzhou. Vol. 201, p. 4789-4797. 2007.

## ANEXOS ANEXO A

Parámetros electroquímicos de la aleación base y los recubrimientos sol-gel.

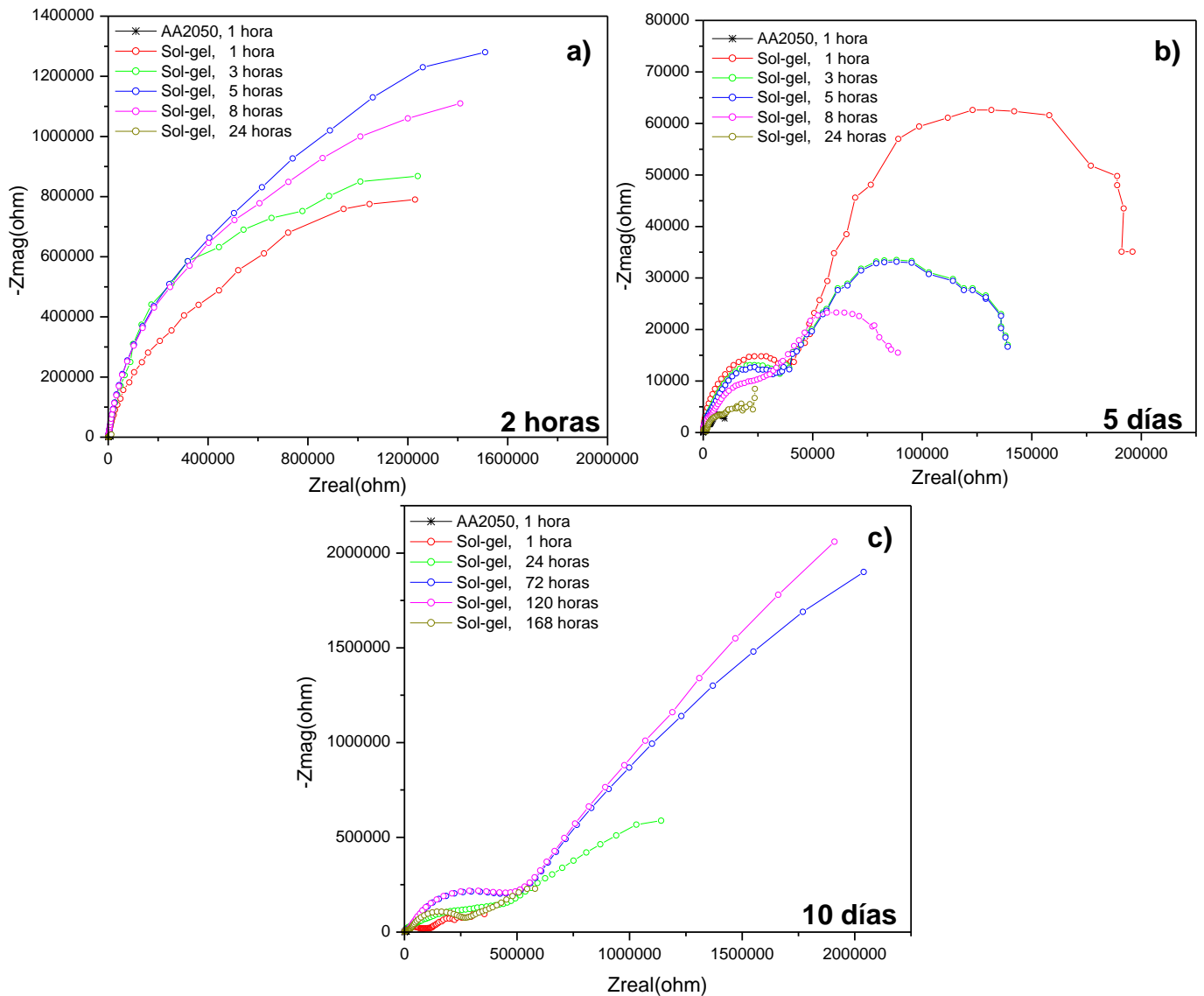
**Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica**

	Tiempo envejec. (h)	$E_{corr}$ [V]	$E_{pic}$ [V]	$i_{corr}$ [ $A/cm^2$ ]	Pasivación [mV]
<b>Aleación Base</b>	0	-0,634	-0,634	2,1E-06	0
<b>Sol Base</b>	0	-0,625	-0,582	6,6E-09	43
	2	-0,524	-0,373	4,5E-09	151
	4	-0,498	-0,395	3,5E-09	104
	8	-0,623	-0,544	4,3E-09	79
	24	-0,615	-0,553	2,0E-08	62
	72	-0,576	-0,392	2,9E-09	184
	120	-0,550	-0,391	3,4E-09	159
	168	-0,598	-0,495	3,7E-09	103
	240	-0,570	-0,434	2,5E-09	136
<b>Sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	0	-0,569	-0,525	2,2E-08	44
	2	-0,662	-0,547	1,2E-09	115
	4	-0,662	-0,163	1,9E-09	499
	8	-0,664	-0,544	2,0E-09	120
	24	-0,509	-0,337	5,1E-09	172
	72	-0,662	-0,563	3,4E-09	100
	120	-0,659	-0,578	6,4E-09	81
	168	-0,556	-0,446	4,1E-09	110
	240	-0,565	-0,283	3,4E-09	282
<b>Sol dopado con 1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	0	-0,572	-0,556	1,0E-09	16
	2	-0,505	-0,389	3,4E-09	116
	4	-0,640	-0,530	1,2E-09	110
	8	-0,595	-0,558	1,3E-08	45
	24	-0,664	-0,602	8,4E-09	62
	72	-0,634	-0,562	1,3E-09	72
	120	-0,629	-0,569	3,5E-09	60
<b>Sol dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)</b>	0	-0,496	-0,438	3,5E-09	57
	2	-0,619	-0,553	6,2E-09	66
	4	-0,495	-0,438	4,7E-09	57
	8	-0,619	-0,524	6,1E-09	95
	24	-0,637	-0,551	5,1E-09	86
	72	-0,550	-0,533	4,2E-09	90
	120	-0,635	-0,565	4,2E-09	70

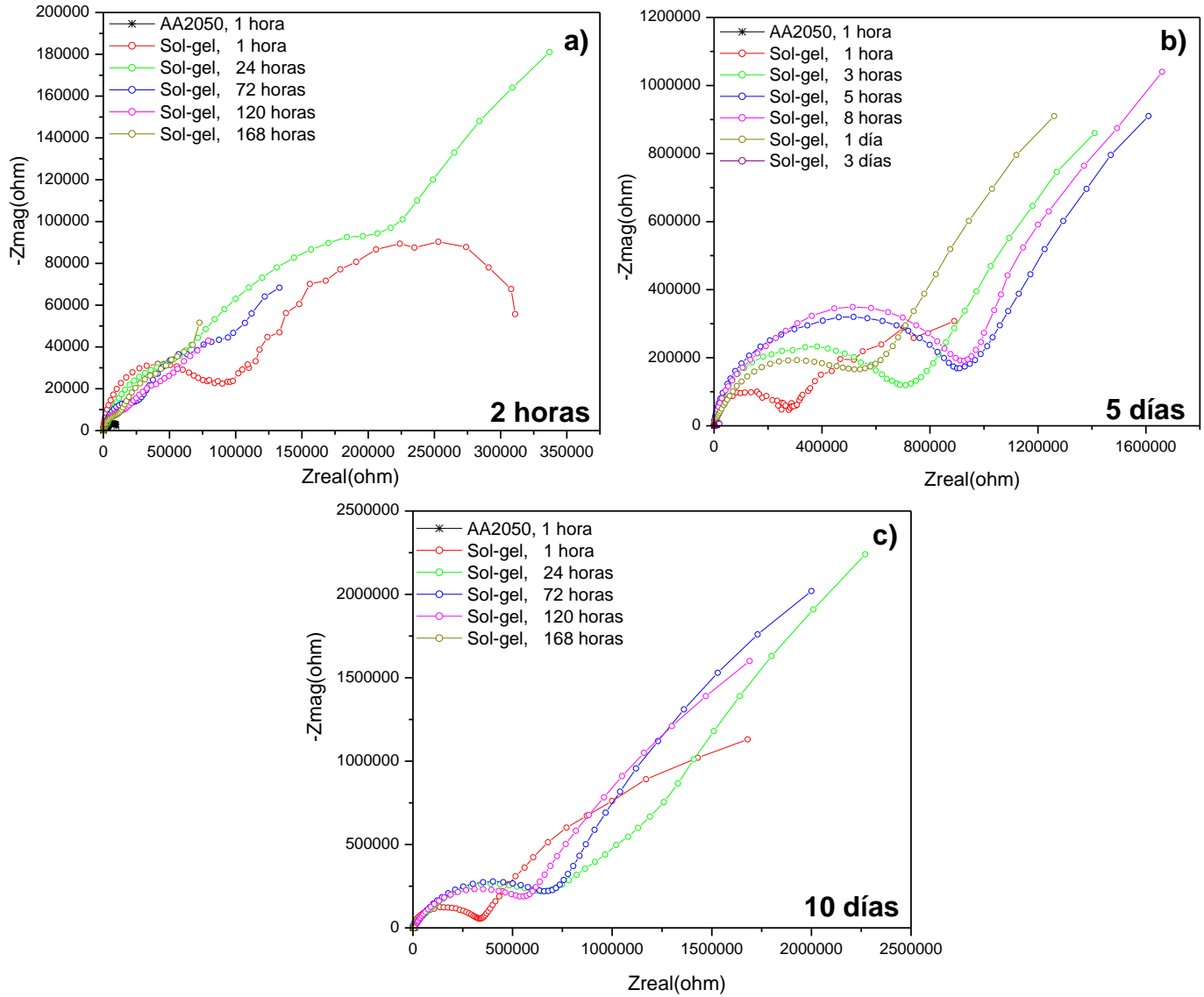
## ANEXO B

En las figuras 47-50 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para todas las condiciones estudiadas mediante EIE de la aleación de aluminio AA2050-T8 recubierta inmersa durante 24 horas en solución de 0,1M de NaCl.

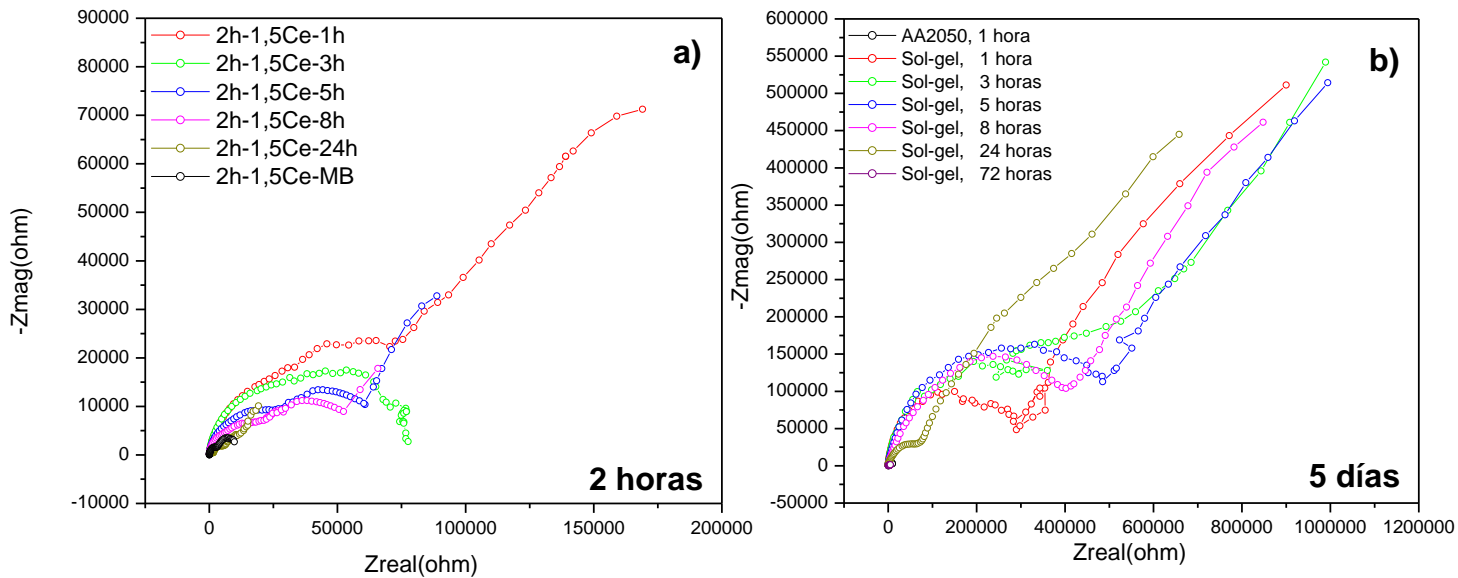
**Figura 47. Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol base a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión.**



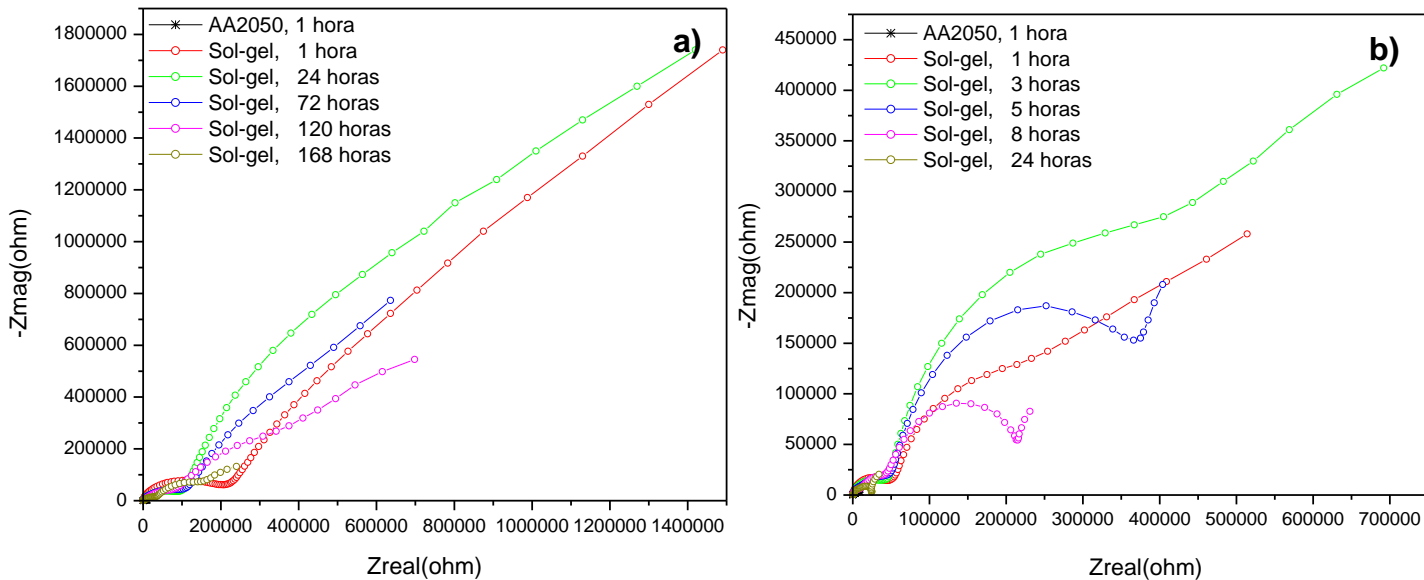
**Figura 48. Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión.**



**Figura 49. Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión.**



**Figura 50. Diagramas de Nyquist para la aleación AA2050-T8 recubierta con el sol dopado con 2,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de envejecimiento y de inmersión.**



## ANEXO C

Tablas de los ajustes para los espectros de impedancia obtenidos de la aleación AA2050-T8 recubierta.

**Tabla 4. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol base a diferentes tiempos de inmersión.**

	$t_{ev}$	$t_{inm}$ h	$R_{sol}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{rec}$ F $cm^2$	$n_{rec}$	$R_{rec}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{OH}$ F $cm^2$	$n_{OH}$	$R_{OH}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{oxi}$ F $cm^2$	$n_{oxi}$	$R_{oxi}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{tc}$ F $cm^2$	$n_{tc}$	$R_{tc}$ $\Omega cm^2$	Chi <sup>2</sup>
<b>MB</b>		1	39,3							2,1E-05	0,8	3,8E+03	2,2E-04	0,8	9,8E+03	1,0E-04
<b>0%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>2h</b>	1	45,6				1,8E-05	0,7	2,2E+02	2,7E-04	0,5	7,E+02	2,3E-04	0,5	1,0E+06	2,1E-03
		3	45,3				7,5E-06	0,7	1,2E+02	3,0E-07	0,8	2,2E+05	1,0E-06	0,7	1,0E+06	2,0E-03
		5	46,1				1,2E-05	0,7	2,2E+02	3,9E-07	0,6	4,1E+05	5,4E-05	0,9	1,5E+06	7,1E-04
		8	45,4				1,4E-05	0,7	2,3E+02	1,2E-05	0,6	2,5E+06	3,6E-06	0,8	1,4E+06	9,1E-04
		24	43,7							3,6E-05	0,8	4,6E+03	5,0E-04	0,8	1,1E+04	9,1E-04
<b>0%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>5d</b>	1	63,0	2,4E-08	1,0	1,0E+04	8,3E-07	0,6	4,1E+04				4,0E-06	0,8	1,7E+05	7,0E-04
		3	67,3	2,4E-08	1,0	6,2E+03	3,7E-07	0,7	3,2E+04				8,2E-06	0,7	1,1E+05	9,2E-04
		5	64,5	1,5E-08	1,0	5,1E+03	4,6E-07	0,7	3,2E+04				1,1E-05	0,6	1,1E+05	4,1E-03
		8	63,1	2,3E-08	1,0	5,2E+03	8,3E-07	0,7	2,5E+04				1,2E-05	0,6	7,9E+04	9,3E-04
		24	63,0	1,5E-08	1,0	1,5E+03				5,1E-06	0,8	6,5E+03	8,9E-05	0,5	2,5E+04	2,5E-03
<b>0%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>10d</b>	1	194,0	7,2E-09	0,9	3,6E+04	3,7E-06	0,4	1,6E+05				1,0E-05	0,9	1,3E+05	8,8E-04
		3	180,0	6,2E-09	1,0	4,7E+04	1,8E-09	0,4	2,1E+05				6,0E-06	0,7	2,0E+05	1,6E-03
		5	179,0	9,6E-09	0,9	8,6E+04	9,1E-07	0,5	2,7E+05				1,8E-05	0,7	4,4E+05	1,6E-03
		8	163,0	7,6E-09	0,9	9,2E+04	5,0E-07	0,6	4,1E+05				7,0E-06	0,7	1,1E+06	1,7E-04
		24	165,0	2,9E-09	1,0	1,9E+04	4,9E-07	0,5	5,6E+05				5,0E-06	0,7	1,0E+06	2,9E-04
		72	202,0	5,6E-09	1,0	2,6E+04				1,7E-07	0,8	5,6E+05	2,8E-06	0,8	2,0E+06	1,3E-04
		120	209,0	5,2E-09	1,0	2,1E+04				1,7E-07	0,8	5,6E+05	2,8E-06	0,8	1,6E+06	1,0E-04
		168	247,0	1,3E-08	0,9	2,3E+04				3,4E-07	0,8	2,8E+05	1,3E-05	0,7	5,2E+05	3,1E-04

**Tabla 5. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.**

	$t_{ev}$ d	$t_{inm}$ h	$R_{sol}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{rec}$ $F cm^2$	$n_{rec}$	$R_{rec}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{OH}$ $F cm^2$	$n_{OH}$	$R_{OH}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{oxi}$ $F cm^2$	$n_{oxi}$	$R_{oxi}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{tc}$ $F cm^2$	$n_{tc}$	$R_{tc}$ $\Omega cm^2$	$\chi^2$
<b>MB</b>		1	39,3							2,1E-05	0,8	3,8E+03	2,2E-04	0,8	9,8E+03	1,0E-04
<b>0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>0</b>	1	79,8	3,9E-08	0,9	5,1E+04	2,3E-06	0,5	7,0E+04				9,0E-06	0,7	2,8E+05	2,0E-03
		3	85,5	5,9E-08	0,9	1,3E+04	5,0E-06	0,5	1,0E+05				5,6E-06	0,6	1,3E+05	1,4E-03
		5	91,5	5,8E-08	0,9	3,4E+04	8,0E-08	0,8	1,2E+05				6,1E-06	0,7	1,3E+05	3,8E-04
		8	96,3	6,7E-08	0,9	2,4E+04	1,0E-07	0,8	1,4E+05				5,6E-06	0,7	1,9E+05	1,0E-04
		24	115,0	1,3E-07	0,8	5,1E+03				4,5E-07	0,8	7,0E+04	4,4E-06	0,8	4,0E+05	1,0E-03
		72	154,0	4,8E-07	0,7	5,0E+02				2,4E-06	0,8	3,7E+04	2,3E-05	0,8	1,2E+05	4,8E-04
		120	141,0	9,0E-07	0,7	2,9E+02				5,4E-06	0,8	2,6E+04	2,6E-05	0,9	1,1E+05	3,7E-04
		168	158,0	7,1E-07	0,7	3,8E+02				6,3E-06	0,8	1,6E+04	3,8E-05	0,7	7,3E+04	4,3E-03
<b>0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>5</b>	1	56,4	2,0E-08	1	2,4E+01	5,3E-07	0,5	3,8E+05				9,6E-06	0,9	7,4E+05	2,5E-03
		3	54,8	8,1E-09	1	6,3E+02	4,9E-08	0,6	7,0E+05				7,0E-06	0,7	1,5E+06	4,7E-03
		5	57,8	1,6E-08	1	7,3E+03	1,1E-07	0,6	1,0E+06				9,2E-06	0,7	1,6E+06	2,6E-03
		8	64,1	3,7E-08	1	3,6E+05	1,1E-07	0,7	9,9E+05				7,5E-06	0,8	1,7E+06	2,0E-03
		24	70,2	2,7E-08	0,9	3,4E+04				2,3E-07	0,6	6,3E+05	5,8E-06	0,7	1,2E+06	7,2E-04
		72	74,1	3,7E-08	0,9	4,4E+03				1,6E-04	0,3	1,1E+04	1,8E-04	0,4	1,6E+04	2,0E-03
<b>0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>10</b>	1	85,2	1,6E-08	0,9	3,1E+05							4,0E-06	0,7	3,7E+06	1,7E-03
		3	79,9	1,4E-08	0,9	5,7E+05							2,5E-06	0,4	1,5E+06	2,5E-03
		5	80,3	1,1E-08	0,9	2,8E+05				1,0E-07	0,8	8,0E+05	5,4E-06	0,9	3,5E+06	2,4E-03
		8	79,5	1,2E-08	0,9	1,7E+05				6,9E-08	0,8	1,1E+06	6,4E-06	0,9	3,9E+06	1,6E-03
		24	81,4	9,0E-09	0,9	7,4E+04				7,1E-08	0,8	7,2E+05	2,0E-06	0,6	2,0E+06	1,6E-03
		72	94,0	9,0E-09	1	2,4E+04				1,2E-07	0,8	7,1E+05	3,1E-06	0,7	1,7E+06	3,0E-04
		120	115,0	9,7E-09	1	1,6E+04				1,5E-07	0,8	5,8E+05	3,6E-06	0,7	1,5E+06	4,3E-04
		168														
MATERIAL BASE																

**Tabla 6. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.**

	$t_{ev}$ d	$t_{inm}$ h	$R_{sol}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{rec}$ $F cm^2$	$n_{rec}$	$R_{rec}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{OH}$ $F cm^2$	$n_{OH}$	$R_{OH}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{oxi}$ $F cm^2$	$n_{oxi}$	$R_{oxi}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{tc}$ $F cm^2$	$n_{tc}$	$R_{tc}$ $\Omega cm^2$	Chi <sup>2</sup>
<b>MB</b>	1		39,3							2,1E-05	0,8	3,8E+03	2,2E-04	0,8	7,8E+03	1,0E-04
<b>1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> <b>0</b>	1		63,1	1,1E-07	0,9	1,9E+04				2,4E-06	0,6	7,9E+04	2,0E-05	0,6	1,6E+05	1,2E-04
	3		56,3	4,0E-08	0,9	1,9E+04				3,1E-06	0,2	7,3E+04	6,8E-06	0,6	7,6E+04	2,3E-04
	5		58,4	3,1E-08	1,0	2,6E+04				8,7E-06	0,3	6,1E+04	6,2E-04	0,9	8,8E+04	2,0E-04
	8		59,1	5,5E-08	0,9	5,2E+03				3,4E-06	0,6	2,2E+04	5,2E-05	0,7	5,2E+04	2,0E-04
	24		61,8	8,5E-08	0,9	1,6E+03				5,0E-06	0,8	4,0E+03	1,1E-04	0,6	1,7E+04	3,1E-04
	72		MATERIAL BASE													
<b>1,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> <b>5</b>	1		98,69	3,4E-08	0,9	2,41E+04							5,1E-06	0,4	7,7E+05	4,5E-03
	3		63,0	3,6E-08	0,9	1,8E+05							3,2E-06	0,4	9,1E+05	2,3E-04
	5		47,0	3,2E-09	1,0	2,9E+04	1,7E-07	0,6	5,0E+05				6,7E-06	0,6	3,5E+06	1,5E-04
	8		34,98	2,26E-08	0,9	1,7E+04	3,0E-07	0,6	4,6E+05				1,1E-05	0,8	1,4E+06	1,2E-04
	24		71,72	5,4E-08	0,9	1,8E+03				2,9E-06	0,6	2,2E+04	5,3E-04	0,4	3,8E+04	3,5E-04
	72		MATERIAL BASE													

**Tabla 7. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2050-T8 desnudo y protegido por el recubrimiento realizado con el sol dopado con 0,5%Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes tiempos de inmersión.**

	$t_{ev}$ d	$t_{inm}$ h	$R_{sol}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{rec}$ $F cm^2$	$n_{rec}$	$R_{rec}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{OH}$ $F cm^2$	$n_{OH}$	$R_{OH}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{oxi}$ $F cm^2$	$n_{oxi}$	$R_{oxi}$ $\Omega cm^2$	$CPE_{tc}$ $F cm^2$	$n_{tc}$	$R_{tc}$ $\Omega cm^2$	W-R $\Omega cm^2$	W-T	W-P	Chi <sup>2</sup>
MB		1	39,3							2,1E-05	0,8	3,8E+03	2,2E-04	0,8	7,8E+03				
	2,5%Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	1	47,4	5,9E-08	0,9	1,9E+05						4,2E-06	0,7	5,7E+05	1,3E+06	46,6	0,6	4,7E-03
		3	42,3	6,3E-08	0,9	2,3E+05							3,0E-06	0,8	9,0E+05	1,6E+06	80,0	0,5	1,1E-03
		5	42,2	6,5E-08	0,9	2,0E+05							3,0E-06	0,8	7,6E+05	1,5E+06	62,9	0,6	1,7E-03
		8	46,2	6,7E-08	0,9	2,0E+05							3,0E-06	0,8	6,8E+05	1,4E+06	69,8	0,6	1,2E-04
		24	43,4	6,3E-08	0,9	8,7E+04							3,6E-06	0,8	7,2E+05	1,3E+06	110,0	0,5	4,1E-04
		72	63,4	6,1E-08	0,9	8,6E+04							4,0E-06	0,6	3,8E+05	6,4E+05	70,6	0,5	3,9E-04
		120	65,5	6,9E-08	0,9	8,0E+04				7,7E-07	0,7	1,0E+05	4,2E-06	0,8	4,1E+05	6,1E+05	110,2	0,5	1,4E-05
		168		7,4E-07	0,8	3,0E-03				7,0E-07	0,7	3,4E+04	6,5E-05	0,6	1,6E+05	2,2E+05	131,0	0,4	2,3E-03
2,5%Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	1	98,69	8,0E-08	0,8	4,5E-04						3,2E-05	0,7	5,3E+05	6,7E+05	35,0	0,5	8,6E-03	
	3	63,0	1,4E-07	0,8	4,4E-04							3,8E-06	0,8	4,4E+05	6,3E+05	30,0	0,6	7,4E-03	
	5	47,0	1,8E-07	0,9	1,2E-04				1,8E-06	0,7	9,4E+04	2,0E-06	0,9	3,7E+05	3,9E+05	64,3	0,5	2,3E-04	
	8	34,98	6,0E-08	0,9	1,2E-04				8,9E-07	0,8	4,9E+04	3,7E-06	1,0	2,6E+05	3,1E+05	52,2	0,8	2,2E-04	
	24	71,72	7,5E-07	0,6	1,2E-03				4,5E-06	0,8	2,4E+04	7,7E-06	0,9	2,4E+04	3,1E+04	40,4	0,6	5,6E-05	