

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES
LANTÁNIDAS PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE
ALEACIONES Al-Cu-Li.**

ÉRIKA NATALIA REMOLINA GALVIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011**

**SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES
LANTÁNIDAS PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE
ALEACIONES Al-Cu-Li.**

ÉRIKA NATALIA REMOLINA GALVIS

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

**Director
Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Co-Director
Dra. Sandra Julieth García Vergara**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011**

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) 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, en especial a mi compañera Geraldine por su compañía y paciencia.

Finalmente a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por brindarme una formación integral como Ingeniera Química.

DEDICATORIA

A Dios, fuente de vida y sabiduría.

A mis padres por brindarme el mejor regalo para mi vida, el estudio.

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

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	13
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 <i>Aleaciones de aluminio en la industria aeronáutica</i>	15
2.2 <i>Resistencia a la corrosión de las aleaciones AA2xxx</i>	16
2.3 <i>Métodos de protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio</i>	16
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
3.1. <i>Material objeto de estudio</i>	20
3.2. <i>Caracterización del material base</i>	20
3.3. <i>Preparación de los soles</i>	21
3.4. <i>Caracterización de los soles</i>	22
3.5. <i>Preparación de soles dopados con cerio</i>	22
3.6. <i>Aplicación del recubrimiento sobre el material</i>	23
3.7. <i>Tratamiento de secado y curado</i>	23
3.8. <i>Caracterización del recubrimiento</i>	23
3.9. <i>Evaluación de la resistencia a la corrosión</i>	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. <i>Caracterización del material objeto de estudio</i>	27
4.2. <i>Análisis de los precursores y de los soles</i>	28
4.3. <i>Caracterización de los recubrimientos sol-gel</i>	31
4.4. <i>Evaluación de la resistencia a la corrosión</i>	34
5. CONCLUSIONES	42
6. RECOMENDACIONES	43
7. BIBLIOGRAFÍA	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Composición nominal de la aleación base [%peso].....	16
Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica para las diferentes condiciones de recubrimiento establecidas.....	31
Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica para tiempos de inmersión de 1 y 24 horas.....	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Estructura química de algunos precursores utilizados para la preparación de recubrimientos híbridos [19].....	15
Figura 3.1. Variables presentes en una curva de polarización anódica.	20
Figura 3.2. Mapa conceptual procedimiento.	22
Figura 4.1. Micrografías ópticas de la microestructura de la aleación AA2050-T8 revelada con solución Keller: a) vista general, b) detalle.....	23
Figura 4.2. Espectros IR de los precursores: a) TEOS, b) GPTMS, c) APS, d) sol antes de agregar APS y, e) soles después de agregar APS hasta 60 minutos.....	24
Figura 4.3. Reacciones químicas presentes en el proceso de gelificación.	25
Figura 4.4. Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento y en función de la proporción APS:GPTMS, con sus respectivas leyes cinéticas.....	26
Figura 4.5. Micrografías ópticas de diferentes recubrimientos sol–gel obtenidos sobre la aleación AA2050-T8.	27
Figura 4.6. Micrografías electrónicas del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento sobre la aleación AA2050-T8: a) vista superficial y b) sección transversal.	28

Figura 4.7. Imagen topográfica del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento sobre la aleación AA2050-T8.29

Figura 4.8. Representación gráfica de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica para las diferentes condiciones de recubrimiento (APS : GPTMS) establecidas para: a) 0,15:1 y b) 0,25:1.30

Figura 4.9. Curvas de polarización anódica del mejor recubrimiento dopado con diferentes concentraciones molares de cerio después de inmersión en solución de NaCl por: a) 30 minutos y b) 24 horas.31

Figura 4.10. Macrográficas de la aleación base y los recubrimientos sol-gel obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales por tiempos de inmersión de 7 días en solución 0,1 M de NaCl.34

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS SOL-GEL DOPADOS CON SALES LANTÁNIDAS PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ALEACIONES Al-Cu-Li.¹

AUTORES: REMOLINA GALVIS ÉRIKA NATALIA**

PALABRAS CLAVES: Aleaciones de aluminio, corrosión galvánica, Recubrimientos híbridos sol-gel.

CONTENIDO:

Las aleaciones de aluminio han sido ampliamente utilizadas como materiales estructurales para aplicaciones aeroespaciales y en la industria automotriz debido a su excelente combinación de resistencia mecánica, densidad y tolerancia al daño (Viejo et al., 2010), por su baja densidad y buena combinación de resistencia y moldeabilidad. Sin embargo, el impacto de estas ventajas es reducido por la corrosión de las aleaciones. El aluminio es un elemento muy activo con un bajo potencial en la serie electroquímica, que sufre un ataque galvánico interno a través del acoplamiento entre la matriz y las regiones de impurezas o de segunda fase (Coy et al., 2010). Por otra parte, la protección de las aleaciones ligeras en ambientes agresivos químicamente se convierte en un tema muy complicado lo que limita las aplicaciones de estas aleaciones en diferentes campos. Una de las alternativas más adecuadas para los tratamientos de protección contra la corrosión lo ofrece la tecnología sol-gel, que es compatible con el medio ambiente y produce un efecto de acabado químicamente estable en la mayoría de los ambientes agresivos. Además, el desarrollo de recubrimientos híbridos inorgánicos-orgánicos sol-gel favorece la formación de capas gruesas y sin agrietamiento (Rosero-Navarro et. al, 2009). El objetivo del presente trabajo fue evaluar el potencial de los recubrimientos híbridos sol-gel de ruta para la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio Al-Cu-Li.

¹*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.*

*** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Fernando V. Abrante. Codirectora: Ph.D. Sandra J. García.*

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF HYBRID SOL–GEL COATINGS DOPED WITH LANTHANIDES SALTS FOR CORROSION PROTECTION OF AA2050-T8 ALUMINUM ALLOY².

AUTHORS: REMOLINA GALVIS ÉRIKA NATALIA**

KEYWORDS: Aluminum alloys, Galvanic corrosión, hybrid sol–gel coatings.

CONTENTS:

Aluminium alloys have been widely used as structural materials for aerospace and automotive applications due to their excellent balance of mechanical resistance, density and damage tolerance (Viejo et al., 2010) in virtue of their lower density and good combination of strength and castability. However, the impact of these advantages is reduced by the corrosion of alloys. Aluminum is very active elements due to their low potential in the electrochemical series, suffering internal galvanic attack through coupling between the matrix and regions of impurities or second phases (Coy et al., 2010). Moreover, the protection of light alloys in chemically aggressive environments is a difficult issue that limits the applications of these alloys in different fields. One of the most suitable alternatives for corrosion protection treatments is offered by the sol-gel technology, which is environmentally compliant and produces glass-like coatings chemically stable in most of the aggressive environments. Further, the development of hybrid inorganic-organic sol-gel coatings promotes the formation of thick and cracksfree coatings (Rosero-Navarro et. al, 2009). The aim of the present work was to evaluate the potential use of hybrid sol-gel route for corrosion protection of aluminum alloys Al-Cu-Li.

² *Working Grade. Research mode.*

*** Physicochemical Engineering Faculty. School Of Chemical Engineering
Director: Ph.D. Fernando V. Abrante. Codirectora: Ph.D. Sandra J. Garcia.*

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda en el uso de nuevos materiales dentro de la industria viene determinada por la necesidad de diseñar materiales con propiedades específicas que permitan su mejor desempeño en procesos cada vez más exigentes. En particular, la industria aeroespacial ha mostrado gran interés por la búsqueda de nuevos materiales que permitan reducir el peso de sus componentes a la vez que se obtienen mejores prestaciones mecánicas. Entre estos materiales se encuentran las aleaciones de aluminio que son usadas con gran frecuencia en la industria aeroespacial para numerosas aplicaciones, debido a su elevada relación resistencia/peso y su buena tolerancia al daño [1].

Las aleaciones de aluminio usadas más comúnmente dentro de la industria aeronáutica comercial son las aleaciones AA2xxx, en las que el principal elemento aleante es el cobre, y las aleaciones AA7xxx, cuyo principal constituyente es el cinc. Hasta la fecha las aleaciones más comúnmente utilizadas son las Al-Cu-Mg y Al-Zn-Mg; sin embargo, últimamente se ha centrado especial atención sobre las aleaciones Al-Cu-Li, desarrolladas inicialmente para aplicaciones militares y que, en la actualidad, se están abriendo camino en la aviación comercial, debido a sus excelentes relaciones resistencia/peso en comparación con otras aleaciones de aluminio.

Sin embargo, a medida que se alea el aluminio para mejorar sus propiedades mecánicas, también origina una reducción en la resistencia a la corrosión que viene determinada por la concentración y distribución de los elementos aleantes. Es por ello que el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de aluminio es inferior a la determinada para el aluminio puro [2]. En particular, al igual que todas las aleaciones Al-Cu, la presencia de cobre en aleaciones Al-Cu-Li promueve la precipitación de fases de naturaleza catódica que induce un fenómeno de corrosión

localizada tanto por picadura como intergranular, especialmente en ambientes clorurados [2]. Además, 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 [3].

De este modo, para poder aprovechar las ventajas que las aleaciones Al-Cu-Li ofrecen, es necesaria una adecuada protección con objeto de conseguir su mejor desarrollo. Dentro de las alternativas que se plantean, en la actualidad se destaca la producción de recubrimientos superficiales vía sol-gel. Estos recubrimientos además de proporcionar buena resistencia a la corrosión, al ser de naturaleza cerámica, ofrecen una elevada dureza y resistencia al desgaste [4].

En la actualidad dos de las aproximaciones que se están investigando realizadas con la síntesis de recubrimientos sol-gel son: i) el desarrollo de recubrimientos híbridos usando precursores de naturaleza inorgánica y orgánica, que permita mejorar las características físico-químicas del recubrimiento y obtener mayores espesores; además, al ser producidos a temperaturas relativamente bajas, no afectan las propiedades intrínsecas del material base, lo que es muy crítico en las aleaciones de aluminio aeroespaciales, que normalmente son tratadas térmicamente para incrementar sus propiedades mecánicas; y ii) la adición de inhibidores de corrosión, que al ser añadidos en pequeñas cantidades en el recubrimiento, permiten reducir la velocidad del proceso de corrosión y proporcionar al recubrimiento un efecto de auto-curado [5].

De acuerdo con estas premisas, el presente proyecto tiene como objetivo sintetizar y caracterizar recubrimientos híbridos sol-gel dopados con inhibidores de corrosión sobre aleaciones Al-Cu-Li de aplicación en la industria aeronáutica. Así mismo, se evaluarán las variables experimentales que puedan afectar el mecanismo de formación y protección contra la corrosión de los recubrimientos

obtenidos, con el fin de proporcionar información que permita en un futuro obtener recubrimientos sol-gel mejores para este tipo de aleaciones.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Aleaciones de aluminio en la industria aeronáutica

Las principales aleaciones de aluminio que se utilizan en la industria aeronáutica son las aleaciones AA7xxx y AA2xxx. Las aleaciones AA7xxx (Al-Zn-Mg) son tratables térmicamente, generando la precipitación fina y homogénea de Zn_2Mg , que le otorga los niveles más altos de resistencia mecánica en las aleaciones de aluminio [6]. Por otro lado, las aleaciones AA2xxx (Al-Cu) poseen menor resistencia mecánica que las aleaciones AA7xxx; sin embargo, presentan una mayor tenacidad y tolerancia al daño [7,8]. Entre las aleaciones más comunes de esta serie para el uso aeroespacial están las aleaciones Al-Cu-Mg y, recientemente, las Al-Cu-Li.

Dentro del primer grupo destaca la aleación AA2024, conocida como la aleación más común en la industria aeroespacial, debido a su buena resistencia mecánica y tolerancia al daño, donde la formación de precipitados tales como los compuestos Al_2CuMg y Al_2Cu son responsables de su endurecimiento [8].

Recientemente, se han empezado a estudiar las aleaciones Al-Cu-Li, que en su principio fueron utilizadas en la industria militar, pero, actualmente se plantea su introducción en la aviación comercial debido a que presentan una resistencia mecánica comparable a las aleaciones de aluminio AA7xxx combinada con la excelente tolerancia al daño de las aleaciones AA2xxx. Esto es debido a la precipitación fina y homogénea de la fase de endurecimiento T1(Al_2CuLi), además

de las propias de las aleaciones AA2xxx, Al₂Cu y AlCuMg. A ello hay que sumar la reducción de la densidad alrededor del 4% debido a la presencia de litio en la aleación [9].

2.2 Resistencia a la corrosión de las aleaciones AA2xxx

La presencia de cobre como principal elemento de la aleación, junto con el hierro, magnesio y silicio como impurezas, promueve la formación de partículas intermetálicas de naturaleza catódica, que provocan la aparición de actividad galvánica en varios ambientes y la consecuente disolución anódica del aluminio. De igual modo, en el caso de las aleaciones Al-Cu-Li, el compuesto Al₂CuLi además de ser el principal responsable del endurecimiento de la aleación, favorece la disolución de varias áreas de la aleación, como granos y subgranos, incrementando así la susceptibilidad a la corrosión localizada y por exfoliación [10,11].

2.3 Métodos de protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio

2.3.1 Anodizado: consiste en la generación de una película de óxido superficial de aluminio mediante tratamiento electrolítico. El propósito es obtener una capa superficial de óxido de aluminio de espesor superior al que el aluminio forma naturalmente [6,12]. La desventaja de usar anodizado en aleaciones de aluminio se enfoca principalmente en las fases intermetálicas durante el desarrollo de la película de óxido, cuya presencia durante el proceso de anodizado puede dar lugar a la formación de recubrimientos con morfología variante, débil y con defectos estructurales [11].

2.3.2 Modificación superficial por láser: este proceso consiste en fundir una fina capa superficial de la aleación generando altos gradientes térmicos. La rápida solidificación genera una microestructura refinada de la superficie de la aleación,

con mejores propiedades mecánicas e incrementadas características frente a la corrosión y al desgaste [13]. Sin embargo, este tipo de recubrimiento sólo suele ser viable para la protección de zonas locales muy susceptibles a la corrosión, tales como zonas de soldadura.

2.3.3 Conversión química: los recubrimientos por conversión química se producen mediante reacción química o electroquímica de la superficie del sustrato con una solución que normalmente contiene sales metálicas para dar una fina película de óxido protectora [14]. Los recubrimientos por conversión química base en cromatos, permiten una adecuada protección contra la corrosión, reducción del desgaste y un aumento de la resistencia eléctrica de la superficie. Además, su acabado es una excelente base para la aplicación posterior de pintura. Sin embargo, el uso de Cr(VI) se ha prohibido recientemente al conocerse sus efectos cancerígenos. En la actualidad se están buscando alternativas a su uso, utilizando otro tipo de soluciones base fosfatos, estannatos o permanganatos. Sin embargo, hasta la fecha no se han obtenido películas con un nivel de protección comparable con los recubrimientos base cromatos [15].

2.3.4 Recubrimientos sol – gel: La técnica sol-gel es una técnica de bajo impacto ambiental que permite obtener recubrimientos vítreos y cerámicos de alta densidad con buena resistencia a la corrosión. El proceso sol-gel parte de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas en un líquido. Cuando el “sol” es obtenido por la vía polimérica, como se hace habitualmente, la formación del gel es llevada a cabo mediante la hidrólisis y condensación de la solución de precursores inorgánicos de un metal alcóxido tipo ROM, donde R es un grupo alquilo, O es un átomo de oxígeno y M es un ión metálico, normalmente silicio. [16,17].

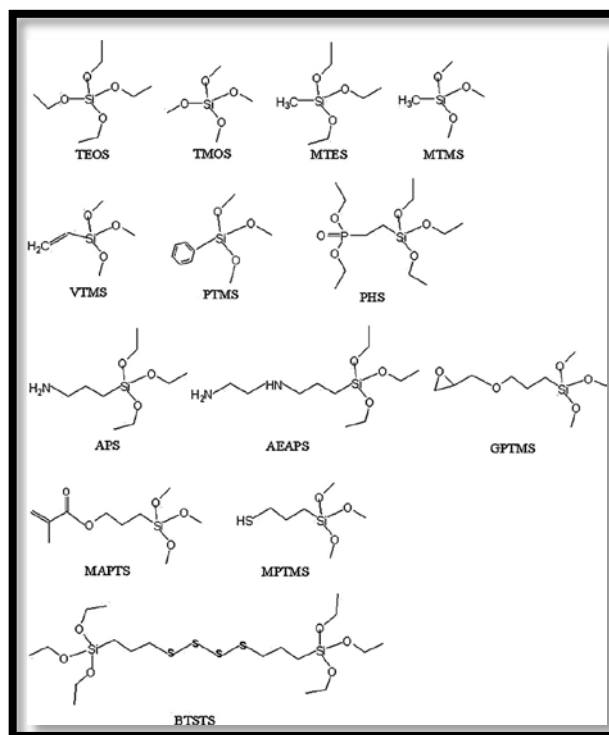
Una vez preparado el sol, pueden obtenerse recubrimientos sobre distintos sustratos, siendo el proceso de dip-coating (inmersión- extracción) uno de los más

utilizados. Este proceso consiste en la inmersión del sustrato a recubrir en el sol, y su posterior extracción a una velocidad controlada, en donde la rápida evaporación durante la extracción del sustrato da lugar a la formación del recubrimiento [18].

El hecho de escoger un metal alcóxido, donde el silicio sea el metal correspondiente, se basa principalmente en el uso frecuente de soles de sílice, su fácil preparación, su disponibilidad en el comercio y precio. El tetraetoxisilano (TEOS) es el alcóxido de silicio más comúnmente usado, el problema de realizar recubrimientos con precursores inorgánicos tipo TEOS es la incapacidad de obtener espesores superiores a 1 μm sin que exista agrietamiento durante el proceso de secado [19].

En la actualidad, se ha estudiado la formación de recubrimientos híbridos sol-gel con base en el uso de mezclas de precursores inorgánicos-orgánicos, donde el componente inorgánico contribuye a incrementar la adhesión entre el metal y el recubrimiento, mientras que el componente orgánico incrementa la densidad en las películas, reduce la temperatura y el tiempo de curado y hace que la red del gel sea más flexible y menos propensa a agrietarse durante el proceso de secado [20,21]. Los recubrimientos híbridos son eventualmente preparados por un sol, que es una mezcla de un metal alcóxido (precursor inorgánico) con un organoalcóxisilano, donde un grupo alcóxido RO es sustituido por un grupo funcional orgánico tipo epoxi, amino, vinilo, metacrilato, etc. Estos grupos funcionales, además de ser usados como agentes de acoplamiento, reaccionan fácilmente con sí mismos y otros grupos funcionales para incrementar el grado de entrecruzamiento y la estabilidad del gel. [22]. En la figura 2.1 se muestran los precursores más usados en la preparación de los recubrimientos sol-gel híbridos [19].

Figura 2.1. Estructura química de algunos precursores utilizados para la preparación de recubrimientos sol-gel híbridos [19].



De igual manera, una de las ventajas de los recubrimientos sol-gel de naturaleza híbrida es que permiten la introducción de una amplia gama de aditivos con objeto de ayudar a controlar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos, tales como la resistencia a la corrosión. Es bien conocido que la adición de soles de cerio en los recubrimientos sol-gel híbridos favorece 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 cerio actúa difundiendo hacia la zona dañada precipitando en forma de hidróxido insoluble sobre los sitios catódicos, lo que reduce la densidad de corrosión del proceso [23].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Material objeto de estudio

El material utilizado para el estudio fue la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li), proporcionada por la compañía *Alcan Aerospace (Reino Unido)*. Las muestras fueron suministradas bajo tratamiento térmico T8 (TT de solución, deformación y posterior envejecimiento artificial). Con este tratamiento se consiguen las mejores propiedades mecánicas, comparables a las de la serie AA7xxx, con una reducción de un 4% en densidad y un aumento de alrededor del 5% en su módulo de elasticidad, mejorando también la resistencia a la corrosión bajo tensión [13]. En la tabla 3.1, se presenta la composición nominal de la aleación base estudiada.

Tabla 3.1. Composición nominal de la aleación base [% peso]

Aleación Usada	Cu	Li	Mg	Mn	Ag	Fe	Ti	Si	Zr	Otros
AA2050-T8	3,2-3,9	0,7-1,3	0,2-0,6	0,2-0,5	0,2-0,8	0,1	0,1	0,08	0,06-0,14	0,20

3.2. Caracterización del material base

Para su caracterización, la aleación AA2050-T8 fue preparada superficialmente mediante un proceso de desbaste y pulido. El desbaste se realizó con papel abrasivo hasta una granulometría de 1.200. Posteriormente, se pulió con pasta de diamante de 3 μm y 1 μm hasta obtener un acabado superficial tipo especular.

Para revelar la microestructura general de la aleación, la superficie pulida fue atacada con solución Keller (2,5% HNO_3 - 1,5% HCl - 0,5% HF (v/v)). Finalmente, las muestras se examinaron con el microscopio óptico *Olympus GX71*, facilitado

por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

3.3. Preparación de los soles

Para la preparación de los soles se utilizaron tres tipos de precursores: el tetraetoxisilano (TEOS) como precursor inorgánico, y el glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y el 3-aminopropiltriethoxisilano (APS), como precursores orgánicos funcionalizados. El TEOS y GPTMS fueron usados con el fin de proporcionar una red tridimensional base sílice a partir de un proceso de hidrólisis y condensación de ambos, mientras que el APS fue agregado para favorecer el grado de entrecruzamiento de dicha red a través de la reacción entre los grupos epoxi (GPTMS) y amino (APS), y que permitió activar y acelerar la gelificación del sol.

La preparación del sol fue llevada a cabo a temperatura ambiente (25 °C) y agitación constante a 250 rpm. Inicialmente, se mezclaron TEOS y GPTMS con una relación molar 3:1 usando etanol como solvente. Luego se añadió ácido acético diluido (0,5% vol.) para favorecer el proceso de hidrólisis. La solución se mantuvo con agitación constante por 15 minutos con objeto de obtener una mezcla homogénea. A continuación se agregó el agente de entrecruzamiento, APS, con tres proporciones molares diferentes de 0,25:1, 0,20:1 y 0,15:1 con respecto al GPTMS, con el motivo de evaluar la influencia de su concentración en la aceleración del proceso de envejecimiento. Debido a su elevada reactividad, el APS se adicionó lentamente para permitir un proceso de envejecimiento homogéneo y uniforme. Las variables de operación fueron determinadas con base al estado del arte realizado para procesos de optimización [14].

3.4. Caracterización de los soles

Con el fin de evaluar cómo afecta la viscosidad del sol en la calidad del recubrimiento obtenido, se llevo a cabo un estudio reológico del sol durante el proceso de gelificación. Para ello se utilizó el *Reómetro digital BROOKFIELD modelo DV III + RHEOMETER V5.0* con una aguja *ULA0.0 a 240 rpm*, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Los datos de viscosidad (cP) fueron tomados durante el proceso de gelificación cada 5 minutos para tiempos finales de 60 minutos y a una temperatura de 25 °C aproximadamente. De la misma manera, con objeto de establecer un mecanismo del proceso de gelificación se llevaron a cabo estudios de espectroscopía infrarroja utilizando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) *SHIMADSU FTIR-8400S*, suministrado también por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS, donde se analizaron los precursores y los diferentes tipos de soles durante el proceso de envejecimiento.

3.5. Preparación de soles dopados con cerio

Para estudiar el efecto de autocurado de los recubrimientos dopados con sales lantánidas, se seleccionó el sol híbrido que se consideró adecuado para el material, en términos de homogeneidad y protección ofrecida contra la corrosión. En este sentido, se adicionaron proporciones de cerio de 0,5, 1,5 y 2,5 % molar, en forma de acetato de cerio ($\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) [14,15]. Dicha adición se realizó durante el proceso de hidrólisis en medio ácido, manteniéndose el resto del procedimiento exactamente igual que el descrito para los recubrimientos sin dopante.

3.6. Aplicación del recubrimiento sobre el material

La deposición del sol sobre las muestras se realizó con la ayuda de un dip-coater, diseñado dentro de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UIS, facilitado por el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de nuevos materiales (GIMAT) de la UIS. Previo al proceso de recubrimiento, las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo hasta una granulometría de 1.200 y posteriormente secadas con etanol en presencia de aire caliente. Posteriormente, fueron sumergidas verticalmente en el sol a una velocidad constante de 6 cm/min donde permanecieron por 2 minutos con el fin de garantizar la adhesión adecuada del recubrimiento sobre la superficie. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas a la misma velocidad utilizada en el proceso de inmersión.

3.7. Tratamiento de secado y curado

Una vez realizado el proceso de dip-coating, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente 30 min con el fin de evaporar parte del etanol antes del calentamiento. Luego se introdujeron en una estufa para su posterior tratamiento térmico de curado - sinterizado. Dicho tratamiento se llevó a cabo durante 4 horas a 60 °C, para evaporar el etanol casi en su totalidad; luego se incrementó la temperatura a 120 °C durante 2 horas con objeto de eliminar el resto de etanol y el agua. Este tratamiento térmico gradual se llevó a cabo para evitar la formación de grietas en el recubrimiento.

3.8. Caracterización del recubrimiento

La caracterización del recubrimiento se llevó a cabo con el microscopio óptico Olympus GX71 (MO) y el microscopio electrónico de barrido (MEB) realizado con el equipo JEOL JSM 6490 facilitados por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS y por la Universidad de Antioquia (UdeA), respectivamente. Para el análisis topográfico se contó con la ayuda adicional del microscopio óptico HIROX 7700 HK, que permitió la obtención de imágenes

tridimensionales y la rugosidad media superficial de los recubrimientos analizados. Dicho microscopio fue facilitado por el GIMAT de la UIS.

3.9. Evaluación de la resistencia a la corrosión

Los estudios realizados para determinar el comportamiento frente a la corrosión del sustrato base y de los diferentes recubrimientos obtenidos fueron:

3.9.1 Ensayos de polarización anódica potenciodinámica. Para ello se hizo uso del potencióstato *ACM instrument*, facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. Se utilizó 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 de 0,1M de NaCl. Para cada ensayo, el área de exposición de las muestras fue de aproximadamente 1cm^2 . Realizado el montaje, cada muestra se dejó sumergida por 30 minutos para estabilizar el sistema. Acto seguido, se realizó el ensayo de polarización anódica, para el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 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 mA/cm^2 . Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica fueron realizados para tiempos de hasta 24 horas. A través del estudio de las curvas obtenidas por esta técnica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada tales como (figura 3.1):

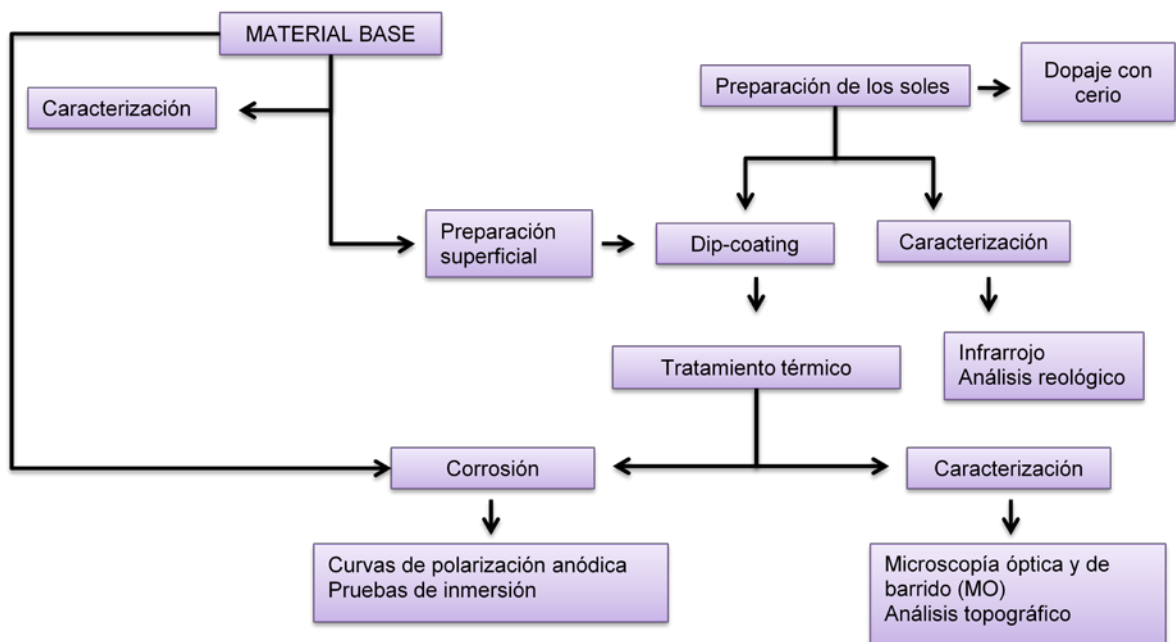
- Potencial de corrosión (E_{corr}): potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.
- Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): densidad de corriente establecida en

3.9.2 Ensayos de inmersión. Con el fin de observar el grado de protección contra la corrosión de los recubrimientos a través del tiempo, las muestras fueron sumergidas en la solución aireada con 0,1 M de NaCl por un tiempo de hasta 7 días.

Finalmente, las muestras evaluadas por los distintos ensayos de corrosión fueron analizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.

En la figura 3.2 se presenta el procedimiento en forma resumida.

Figura 3.2. Mapa conceptual del procedimiento.

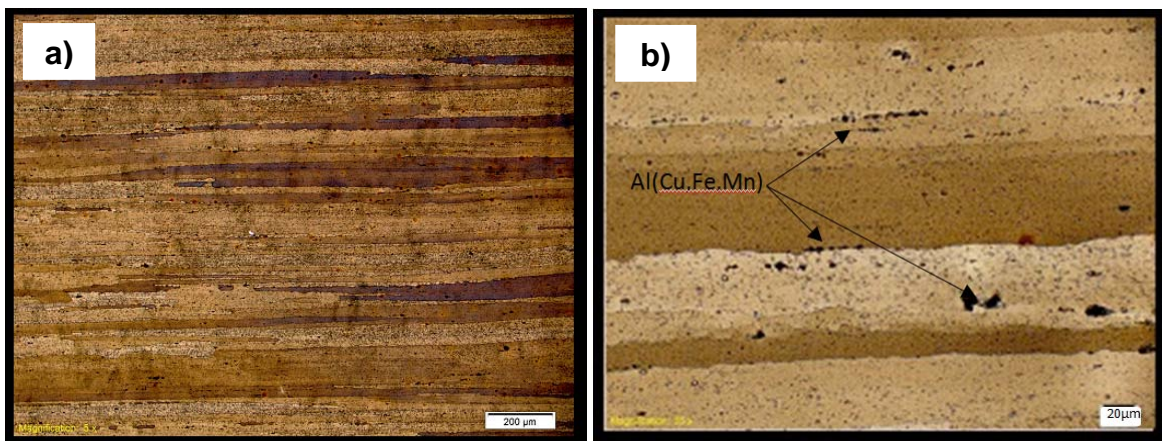


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del material objeto de estudio

En la figura 4.1 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica a diferentes aumentos de la microestructura de la aleación AA2050-T8, después de ser revelada con solución de Keller.

Figura 4.1. Micrografías ópticas de la microestructura de la aleación AA2050-T8 revelada con solución Keller: a) vista general, b) detalle.

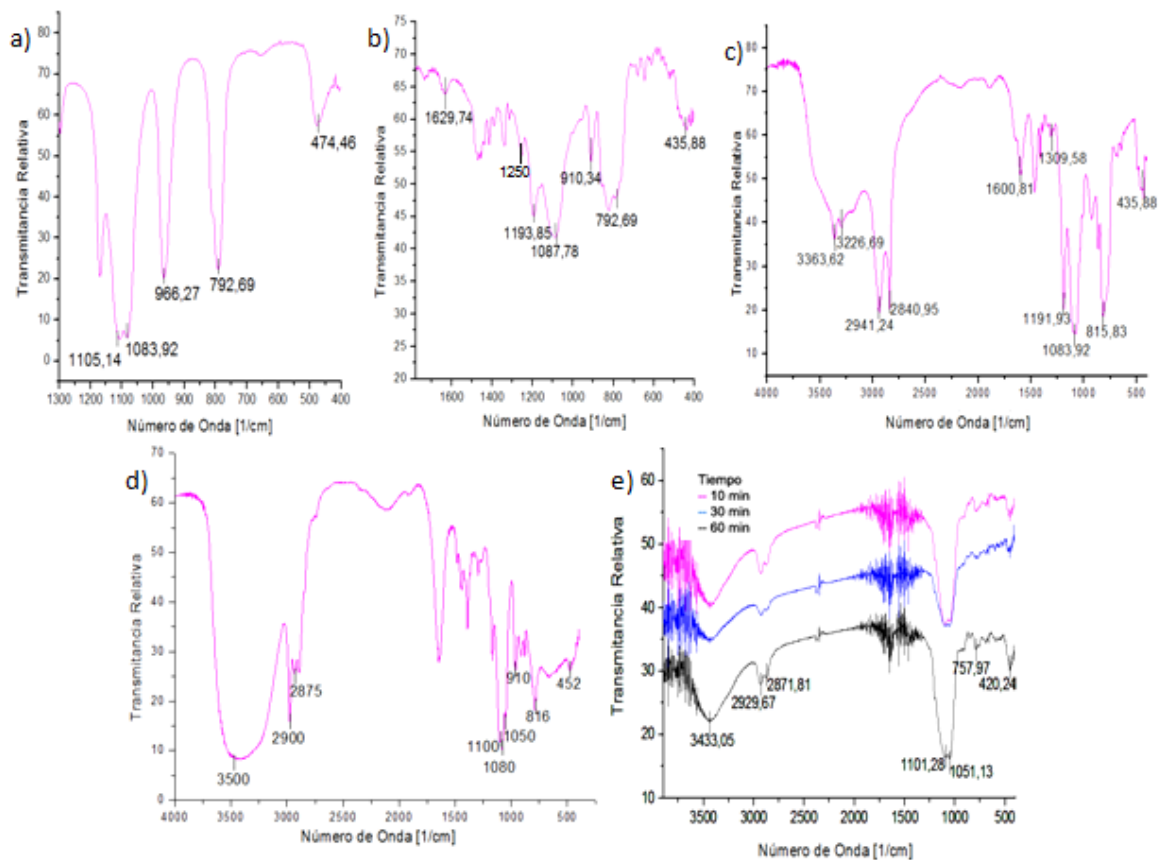


El material original presentó una microestructura típica de forja, con granos relativamente alargados en la dirección del laminado (figura 4.1(a)). Por otro lado, se observaron precipitados de tamaño de hasta 20 μm, correspondientes a la fase Al(CuFeMn), formando bandas relativamente alargadas y paralelas a la dirección de laminación (figura 4.1 (b)). También, se ha reportado en trabajos previos sobre esta aleación la presencia de precipitados de composición Al_2CuLi correspondientes a la fase de endurecimiento T_1 y que aparece en forma de placas uniformemente distribuidas dentro de los granos [9].

4.2. Análisis de los precursores y de los soles

4.2.1 *Espectroscopía infrarroja (IR)*: en el espectro IR del precursor TEOS, representado en la figura 4.2(a) se destaca la presencia de un doblete correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces Si-O y Si-O-C alrededor de 1.100 y 1.080 cm^{-1} respectivamente, así como las bandas asociadas a la flexión del enlace Si-O alrededor de 793 y 475 cm^{-1} .

Figura 4.2. Espectros IR de los precursores: a) TEOS, b) GPTMS, c) APS, d) precursores más solución de ácido acético y, e) soles envejecidos hasta 60 minutos.



Por otro lado, en el espectro IR del precursor GPTMS representado en la figura 4.2(b), además de las bandas en común con el TEOS, se destacan aquéllas relacionadas con el grupo epoxi ubicadas alrededor de 1.630, 1.250 y 910 cm^{-1} , asociadas a los distintos modos de vibración del enlace C-O y C-O-C del anillo epoxídico; y la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace Si-C ubicada alrededor de 1200 cm^{-1} , característica de los precursores orgánicos.

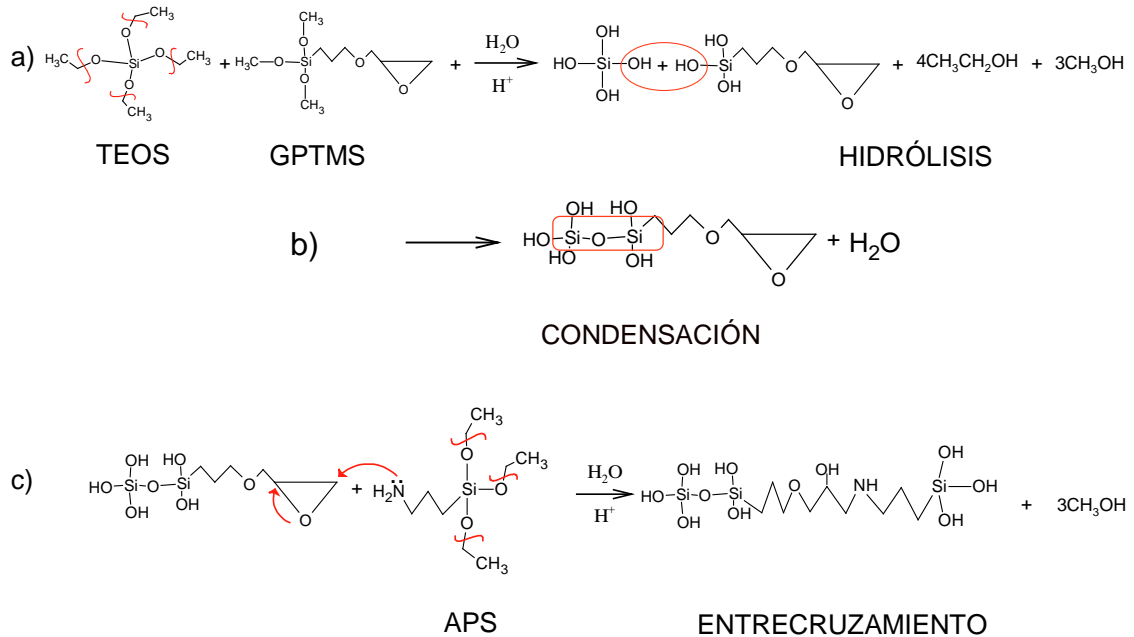
Finalmente, el espectro IR del precursor APS es representado en la figura 4.2(c). Dicho precursor posee en su estructura molecular un grupo amino (NH_2); que puede verse reflejado en el espectro de las bandas relacionadas con las vibraciones de tensión y flexión del enlace N-H alrededor de 3.364, 3.250 y 1.600 cm^{-1} respectivamente, y la banda asociada a la tensión del C-N a 1.310 cm^{-1} . Así mismo, se vuelve a observar la banda alrededor de 1200 cm^{-1} , indicando la presencia del grupo orgánico funcional.

Con relación a los soles, en la figura 4.2(d) se ilustra el espectro IR de los precursores TEOS y GPTMS en la solución de ácido acético diluido (0,5% vol.). Se puede observar una nueva banda a 1.050 cm^{-1} asociada a la vibración de los enlaces Si-O-Si, mostrando el inicio de los procesos de hidrólisis y condensación. De igual manera, se evidencia la presencia de enlaces Si-O-C, que indica que el proceso de hidrólisis aún no se ha completado. También, se aprecia la banda de vibración de los grupos O-H a 3.500 cm^{-1} , como consecuencia de la presencia de agua y etanol procedente de la solución de hidrólisis y de la producción de moléculas de agua en el proceso de condensación.

Después de añadir APS, se destaca la desaparición completa de las bandas relacionadas con el enlace Si-O-C, el grupo amino primario y los enlaces del grupo epoxi (figura 4.2(e)). Esto indica que, en presencia de APS, el proceso de hidrólisis y condensación es prácticamente completo, y que la reacción entre el grupo amino y el grupo epoxi se lleva de forma relativamente rápida.

Para facilitar la interpretación del proceso de gelificación, en la figura 4.3 se representan las reacciones químicas que ocurren en el mismo.

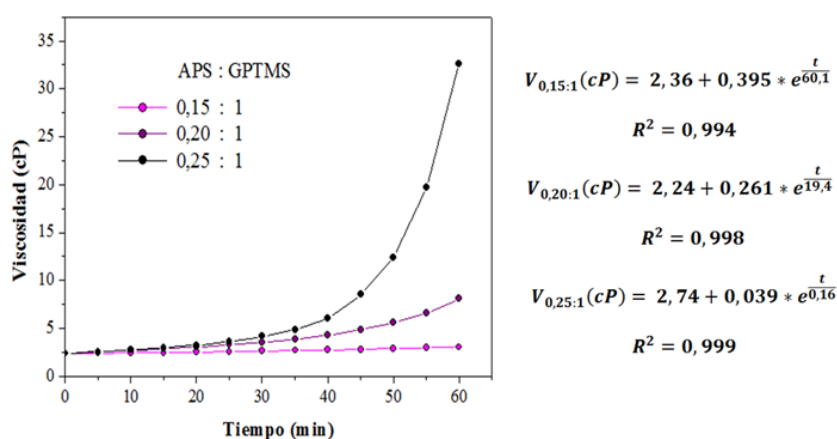
Figura 4.3. Reacciones químicas presentes en el proceso de gelificación.



Inicialmente, los precursores TEOS y GPTMS en medio ácido hidrolizan formando grupos Si-OH, liberando a su paso moléculas de etanol y metanol respectivamente (figura 4.3(a)). Al mismo tiempo, se lleva a cabo la etapa de condensación, donde parte de las moléculas de los precursores se unen mediante los grupos Si-OH dando origen a la formación de enlaces Si-O-Si entre el TEOS y GPTMS, liberando a su paso moléculas de agua. Después, al añadir el APS, el grupo amino lleva a cabo un ataque nucleófilo sobre el grupo epoxi del GPTMS, abriendo dicho grupo funcional y uniéndose a la cadena TEOS-GPTMS. Además, el grupo amino sufre también un proceso de hidrólisis en presencia del medio ácido, generando más grupos OH susceptibles de dar lugar a enlaces por condensación (figura 4.3(c)).

4.2.2 *Caracterización reológica*: en la figura 4.4(a) se representa la variación de viscosidad del sol con respecto al tiempo para diferentes proporciones de APS/GPTMS.

Figura 4.4. Evolución de la viscosidad con respecto al tiempo de envejecimiento y en función de la proporción APS:GPTMS, con sus respectivas leyes cinéticas.

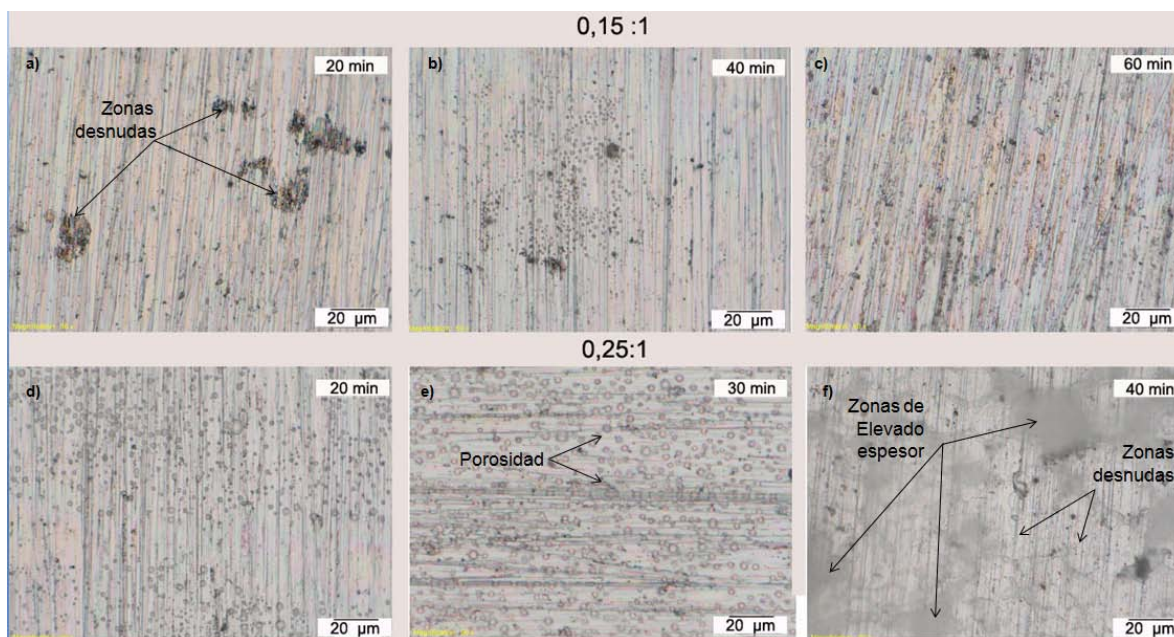


Se puede observar que la viscosidad tiende a aumentar a medida que se aumenta la proporción de APS en el sol, siguiendo un crecimiento cuya cinética se ajusta bien a una ley exponencial en todos los casos.

4.3. Caracterización de los recubrimientos sol-gel

En la figura 4.5 se presentan las micrografías ópticas para los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2050-T8 para diferentes proporciones de APS:GPTMS y tiempos de envejecimiento.

Figura 4.5. Micrografías ópticas de diferentes recubrimientos sol –gel obtenidos sobre la aleación AA2050-T8.



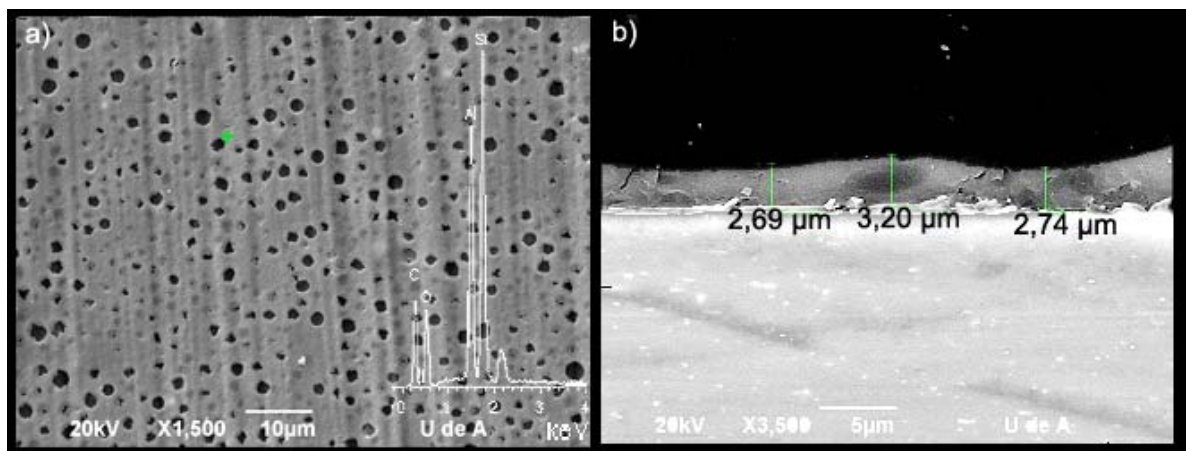
Para bajas proporciones de APS:GPTMS y tiempos cortos de envejecimiento, el recubrimiento presenta una capa muy delgada con zonas desnudas donde no hay recubrimiento, indicando un bajo grado de adhesión (figura 4.5(a)). Por otro lado, a medida que aumenta la proporción de APS y/o el tiempo de envejecimiento se van obteniendo recubrimientos más uniformes y homogéneos. Así mismo, se puede apreciar que este tipo de películas presentan un cierto grado de porosidad muy característico de los recubrimientos sol-gel híbridos (figuras 4.5 (d) y (e)) [24]. Finalmente, para las condiciones experimentales más extremas (0,25:1 y 40 min) el recubrimiento desarrolla una viscosidad tan alta que no permite una adhesión adecuada, presentando zonas con recubrimiento de elevado espesor que induce al agrietamiento y zonas prácticamente desnudas sin protección (figura 4.5(f)).

Un análisis más detallado mediante MEB sobre los recubrimientos sol-gel con proporción de APS:GPTMS de 0,25:1 y un tiempo de envejecimiento de 30 minutos (condición considerada la mejor) permite observar que la morfología

superficial del recubrimiento fue porosa con un tamaño de poro de aproximadamente 1-2 μm , algo que debe, en principio, favorecer la movilidad de cerio a su través y que puede ser utilizada además como una excelente base para una posterior aplicación en pinturas (figura 4.6(a)) [25]. De igual manera, el análisis EDX muestra que el recubrimiento presenta contenidos en carbono, silicio y oxígeno que confirman la presencia de una película de sílice orgánica.

Por otro lado, el análisis de la sección transversal revela que los recubrimientos obtenidos para esta condición fueron relativamente uniformes y homogéneos alcanzando espesores de 2 y 3 μm (figura 4.6(b)), espesores superiores a los alcanzados mediante el uso de precursores inorgánicos y sin evidenciar signos de agrietamiento. Otro aspecto a resaltar es que el recubrimiento presenta además las ondulaciones características de los recubrimientos preparados por la técnica de inmersión-extracción (dip coating).

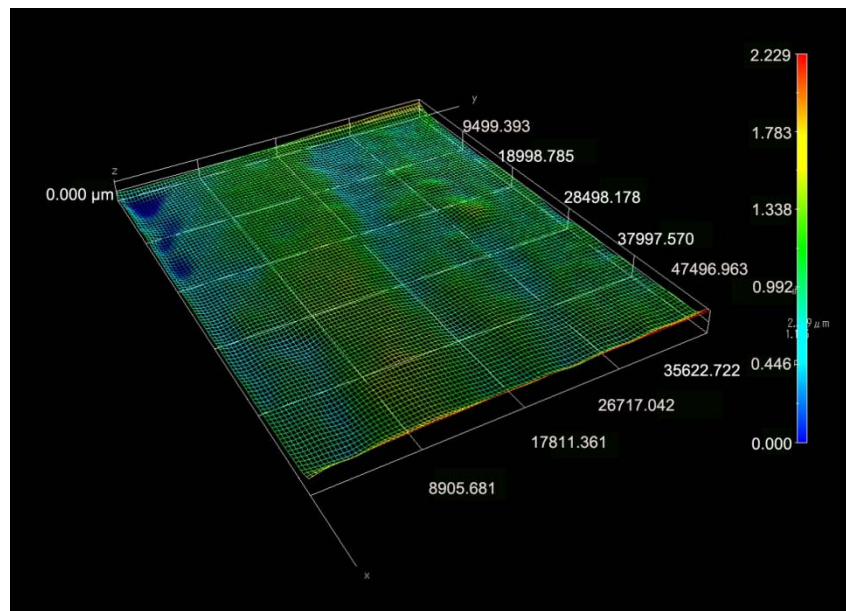
Figura 4.6. Micrografías electrónicas del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento sobre la aleación AA2050-T8: (a) vista superficial y (b) sección transversal.



Finalmente, la figura 4.7 muestra la imagen topográfica del recubrimiento obtenido, donde se puede corroborar que, para estas condiciones, el recubrimiento presenta

un aspecto homogéneo y uniforme, revelando una morfología ondulada como se observó en el análisis mediante microscopía electrónica y cuya rugosidad superficial media fue aproximadamente de $0,6 \mu\text{m}$.

Figura 4.7. Imagen topográfica del recubrimiento obtenido con proporciones de APS:GPTMS de 0,25:1 y 30 minutos de envejecimiento sobre la aleación AA2050-T8.

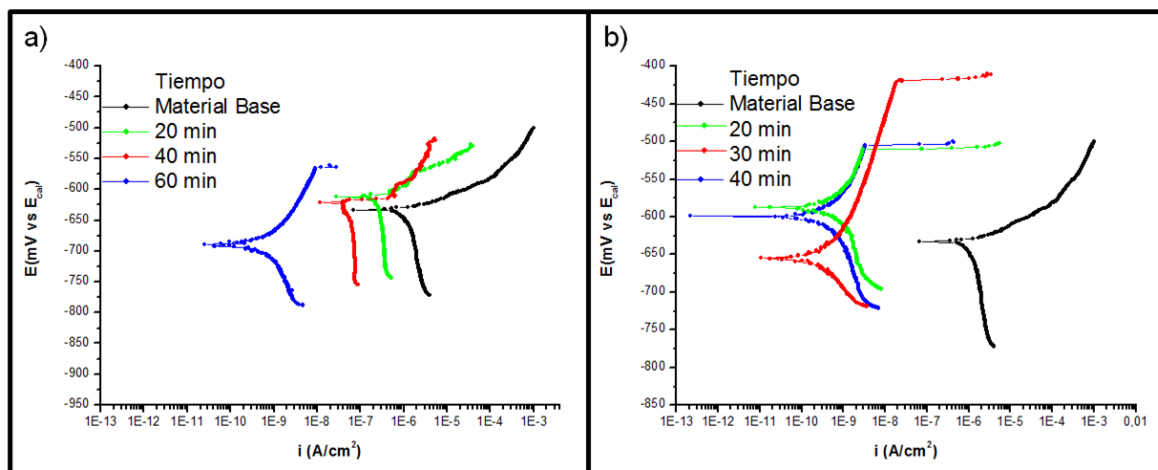


4.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión

4.4.1 *Ensayo de polarización anódica potenciodinámica*

En las figuras 4.8(a y b) se presentan las curvas de polarización anódica para la aleación base y las muestras recubiertas por sol-gel con proporción de APS de 0,15 y 0,25 después de inmersión en solución aireada de NaCl 0,1 M durante 30 minutos. Como era de esperar para la aleación base, el potencial de picadura, E_{pic} , fue similar al potencial de corrosión, E_{corr} , localizado a -634 mV(SCE) . Esto es indicativo de que la aleación experimenta corrosión por picadura una vez es sumergida en el medio de ensayo.

Figura 4.8. Representación gráfica de los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica para las diferentes condiciones de recubrimiento (APS:GPTMS) establecidas para: a) 0,15:1y b) 0,25:1.



Con relación a los recubrimientos sol-gel, en general, se observa que a medida que aumenta la proporción de APS y/o el tiempo de envejecimiento, los recubrimientos presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión en todos los aspectos. De este modo, las muestras recubiertas muestran una reducción de la densidad de corriente de corrosión, cuyo valor es cada vez menor a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento del sol. Así mismo, el rango de pasivación, indicativo de las características protectoras del recubrimiento, también se ve incrementado por ambos factores, la proporción de APS:GPTMS y el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, para proporciones de APS de 0,15, no se alcanzan propiedades protectoras o pasivas, excepto para elevados tiempos de envejecimiento (figura 4.8(a)).

Las muestras que presentan mejor comportamiento son aquellas recubiertas con proporción de APS de 0,25 y tiempo de envejecimiento de 30 min. Dichas muestras exhibieron, en conjunto, el mayor rango de pasivación con las menores densidades de corriente de corrosión y un potencial de picadura más noble (figura 4.8(b)).

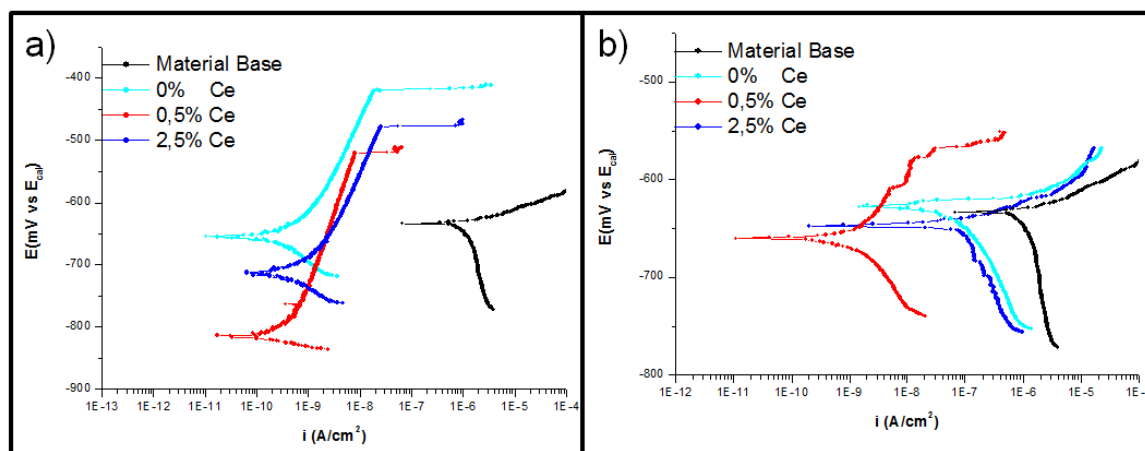
En la tabla 4.1 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos sol-gel realizados con las diferentes condiciones experimentales.

Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica para las diferentes condiciones de recubrimiento establecidos.

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de Pasivación (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
Material Base	-634	7E-7	-634	-	-
APS					
	t_{envej} (min)				
0,15	20	-611	2E-7	-611	-
	40	-620	5E-8	-620	-
	60	-690	5E-10	-566	124
0,20	20	-643	1E-9	-591	53
	40	-675	3E-10	-608	67
	60	-658	6E-10	-574	84
0,25	20	-587	2E-10	-511	76
	30	-654	2E-10	-422	232
	40	-599	1E-10	-505	94

Se puede resaltar que, para recubrimientos con condiciones de 0,25:1 y 30 minutos, i_{corr} disminuye entre 3 y 4 órdenes de magnitud con respecto a la aleación base, presentando un i_{corr} de 2E-10 A/cm² y un rango de pasivación por encima de 230 mV. Estas condiciones experimentales finalmente se consideraron como las mejores para el estudio del efecto de la adición de cerio en el recubrimiento y se muestra a continuación.

Figura 4.9. Curvas de polarización anódica del mejor recubrimiento dopado con diferentes concentraciones molares de cerio después de inmersión en solución de NaCl por: a) 30 minutos y b) 24 horas.



Al comparar las muestras dopadas con cerio y las muestras recubiertas con el mejor sol-gel (indicada como 0% Ce) para tiempos de inmersión iniciales de 30 minutos, no se observa una influencia notoria de la adición de cerio en el comportamiento electroquímico del recubrimiento, ya que no afecta en el valor de la densidad de corriente de corrosión. No obstante, se aprecia un aumento del rango de pasividad de aproximadamente 60 mV para la condición de 0,5% Ce, indicio de que las características protectoras del recubrimiento aumentan ligeramente. Sin embargo, para tiempos más prolongados de inmersión (24 horas) se observa de manera más clara el efecto que tiene el dopaje de cerio en el recubrimiento. En este sentido, con el transcurso del tiempo, el recubrimiento sin cerio pierde sus características protectoras, aumentando la densidad de corriente de corrosión aproximadamente en dos órdenes de magnitud (de 2E-10 a 3E-8 A/cm²) y no muestra propiedades pasivas.

Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica para tiempos de inmersión de 30 minutos y 24 horas.

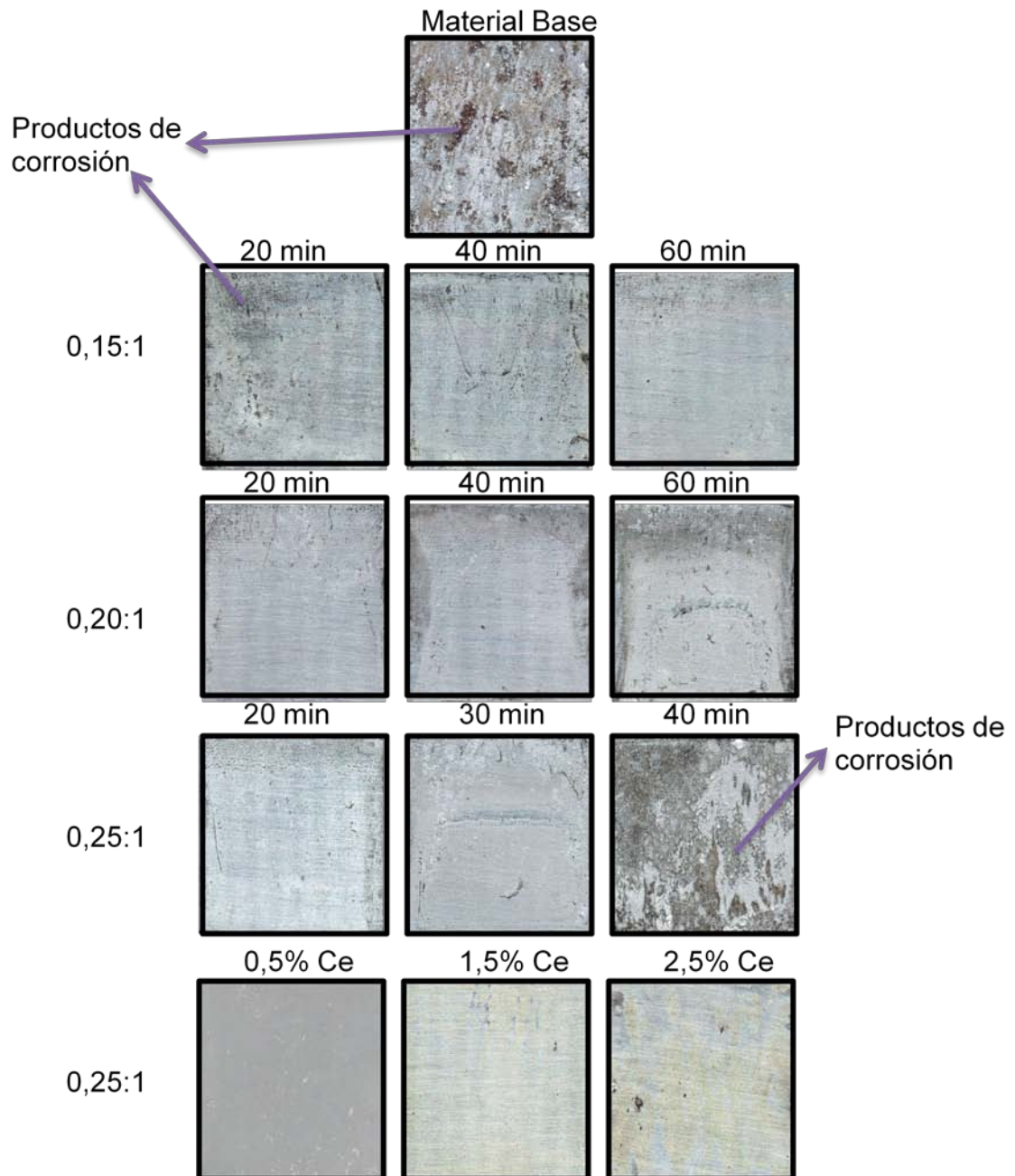
Recubrimiento	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	Rango de Pasivación (mV)	I_{pas} (A/cm ²)
Material Base	-634	7E-7	-634	-	-
30 minutos					
0% Ce	-654	2E-10	-422	232	6E-9
0,5% Ce	-813	1E-10	-520	293	2E-9
1,5% Ce	-725	2E-10	-545	180	1E-9
2,5% Ce	-712	4E-10	-478	234	6E-9
24 horas					
0% Ce	-626	3E-8	-626	-	-
0,5%.Ce	-660	2E-10	-567	93	5E-9
1,5% .Ce	-616	4E-10	-616	-	-
2,5% .Ce	-648	7E-8	-648	-	-

Por el contrario, la muestra dopada con 0,5% Ce sigue presentando sus propiedades pasivas y mantiene la densidad de corriente de corrosión prácticamente en el mismo valor inicial (2E-10 A/cm²). Este hecho evidencia que el cerio está actuando de manera positiva en la protección del recubrimiento.

4.4.2 Ensayos de inmersión

En la figura 4.10 se presentan las macrográficas de la aleación base y de las muestras recubiertas con las diferentes condiciones experimentales estudiadas por un tiempo de inmersión de 7 días en solución 0,1 M de NaCl. Se puede observar el cambio significativo en resistencia a la corrosión que presenta la aleación base comparada con las aleaciones recubiertas. En este sentido, la aleación base después de 7 días presenta un ataque severo generalizado sobre la superficie con elevada formación de productos de corrosión.

Figura 4.10. Macrografías de la aleación base y los recubrimientos sol-gel obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales por tiempos de inmersión de 7 días en solución 0,1M de NaCl.



Por otro lado, las muestras recubiertas con sol-gel presentan, para el mismo tiempo, una notoria reducción del grado de ataque, aunque no llegan a proteger de forma completa al sustrato base. Sin embargo, cabe destacar que a medida que aumenta la proporción de APS y/o el tiempo de envejecimiento, los recubrimientos son cada vez más protectores, excepto para condiciones extremas (0,25:1–40 min), donde se presentan recubrimientos agrietados, que provoca una protección contra la corrosión muy baja. Estos resultados se encuentran en concordancia con los resultados obtenidos previamente.

Finalmente, con respecto a la adición de cerio se resalta el hecho de que en todos los casos los recubrimientos dopados presentan una reducción visible de la corrosión, especialmente para aquéllos dopados con 0,5%Ce, que mantienen su aspecto inicial después del tiempo de ensayo estudiado.

Un hecho particular que también se observa es que a medida que aumenta el porcentaje de cerio en el recubrimiento, las muestras, después del ensayo de inmersión, presentan un tono cada vez más amarillo. Este hecho es indicio de que se está dando lugar la precipitación de hidróxido de cerio sobre la superficie del material debido a que el recubrimiento probablemente se encuentra dañado. Parece entonces que la presencia de cerio modifica las características estructurales del recubrimiento híbrido y, por tanto, su efecto protector.

Aunque todavía no se conoce con claridad cuál es el mecanismo de actuación del cerio, experimentalmente se ha podido confirmar que la adición de cerio durante la preparación del sol, retarda el proceso de gelificación y disminuye considerablemente el grado de viscosidad de los soles preparados para tiempos similares. Como resultado existe una reducción de la adhesión y el espesor del

recubrimiento obtenido. En la actualidad la búsqueda de una explicación a este fenómeno es una de las líneas que se está investigando con mayor profundidad.

De cualquier forma, se confirma que los recubrimientos sol-gel híbridos dopados con cerio logran altos rangos de protección para la aleación AA2050-T8 en todos sus aspectos, con buenas propiedades tanto físicas como químicas y con un tiempo de elaboración relativamente corto.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se extraen del presente trabajo son las siguientes:

1. Los recubrimientos híbridos orgánico –inorgánico mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación AA2050-T8, reduciendo la densidad de corriente de corrosión entre 3 y 4 órdenes de magnitud y permitiendo la aparición de una zona de pasivación por encima de 200 mV para las mejores condiciones.
2. La viscosidad del sol jugó un papel importante en el recubrimiento obtenido, de tal forma que, un control adecuado de dicho parámetro permitió obtener recubrimientos homogéneos y uniformes, que a su vez presentaron buenas características protectoras. Su evolución estuvo influenciada en gran medida tanto por la proporción de APS en el sol como por el tiempo de envejecimiento del mismo.
3. Para tiempos prolongados, la adición de cerio en cantidades adecuadas proporcionó un efecto de autocurado a los recubrimientos, una vez éstos sufren daño por corrosión. Dicho efecto permitió mantener la densidad de corriente de corrosión en valores iniciales y retener en gran medida el carácter pasivo del recubrimiento.

6. RECOMENDACIONES

Con relación a los resultados que se obtuvieron a partir del presente trabajo es importante tener en cuenta para próximos estudios:

1. Mantener controlada de forma más estricta la temperatura del medio, ya que pequeños cambios de temperatura conllevan grandes cambios en la viscosidad del sol durante el tiempo de envejecimiento y, por tanto, diferentes características del recubrimiento obtenido.
2. Estudiar con mayor profundidad el mecanismo de actuación del cerio en el recubrimiento sol-gel utilizando para ello técnicas electroquímicas más adecuadas de caracterización superficial o de mayor resolución tales como la espectroscopía de impedancia electroquímica, la microscopía electrónica de transmisión, rf-DOES o XPS, entre otras.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. W. Hufnagel. Manual del aluminio, Segunda edición, Editorial Reverté S.A.
2. A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26.
3. Hongwei Shi, Fuchun Liu, Enhou Han. Corrosion behaviour of sol–gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. *Materials Chem. And Phys.*
4. M. J. Crill, D. J. Chellman, E. S. Balmuth. 1328 Evaluation of AA 2050-T87 Al-Li Alloy Crack Turning Behavior. *Materials Science Forum Vols. 519-521 (2006)* pp. 1323-1328.
5. N.C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio, L. Fedri. Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Progress in Organic Coatings*, Volume 69, Issue 2, October 2010, Pages 167-174.
6. Ian Polmear. *Light alloys from traditional alloys to nanocrystals*, Fourth Edition. Editorial Elsevier.
7. Ana Conde del Campo. Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio- litio de interés aeroespacial. Madrid, 1996. Tesis doctoral. Centro nacional de investigaciones metalúrgicas (CENIM / CSIC). Departamento de corrosión y protección.

8. Geraldine Contreras González. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Sartejas, noviembre de 2011. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, Venezuela-Caracas.
9. F. Viejo, A.E. Coy, F.J. Garcia-Garcia. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. *Corrosion Science* 52 (2010) 2179–2187.
10. F. Viejo, A.E. Coy, F.J. García-García. Enhanced performance of the AA2050-T8 aluminium alloy following excimer laser surface melting and anodising processes. *Thin Solid Films* 518 (2010) 2722–2731.
11. F. Viejo, Z.Aburas, A. E. Coy, F. J. Garcia-Garcia. Performance of Al alloys following excimer LSM – anodising approaches. *Surf. Interface Anal.* 2010, 42, 252–257.
12. Sumitec, Aleaciones de aluminio. [en línea]. <<http://www.sumiteccr.com/navegadores/sumitec.html>>.
13. T.T. Wong, G.Y. Liang b, C.Y. Tang c. The surface character and substructure of aluminium alloys by laser-melting treatment. *Journal of Materials Processing Technology* 66 (1997) 172- 178.
14. K.H. Yang, M.D. Ger, W.H. Hwu, Y. Sung, Y.C. Liu. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 480–485.

15. Masazumi OKIDO¹, Ryoichi ICHINO¹, Seong-Jong KIM², Seok-Ki JANG², Surface characteristics of chemical conversion coating for Mg-Al alloy. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009) 892-897.
16. C. Barry Carter, M.Grant Norton,. Ceramic materials, science and engineering. Cap Sols, Gels, and organic chemistry, first edition. Springer.
17. M. Guglielmi. Sol-Gel Coatings on Metals. Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 443-449 (1997).
18. A. Pepe, P.G. Galliano y R. Boeri. Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Agosto de 2000, 871-877
19. DuhuaWang, Gordon. P. Bierwagen. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327-338.
20. J. Varela Caselis, Ventura Rodríguez Lugo y Efraín Rubio Rosas. Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbón. ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío 23(S) 114-118, agosto de 2010.
21. S. Zheng, JinHuan Li. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. J Sol-Gel Sci Technol (2010) 54:174-187.

22. Y. Joshua Dua, Matt Damrona, Grace Tang, Haixing Zheng,. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 226–232.
23. M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, CeO₂-filled sol–gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science* 51 (2009) 2304–2315.
24. E. Valova, J. Georgieva, S. Armyanov. E. Valova, J. Georgieva, S. Armyanov a. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2775–2781.