

**CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS/MPS
SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8 BAJO DISTINTAS
VARIABLES DE SÍNTESIS**

CLAUDIA NIEVES BARRERA

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

2012

**CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS/MPS
SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8 BAJO DISTINTAS
VARIABLES DE SÍNTESIS**

CLAUDIA NIEVES BARRERA

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

Director

Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Escuela de Ingeniería Química

Co-Director

Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

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

2012

AGRADECIMIENTOS

Al *Doctor Fernando Viejo Abrante* y la *Doctora Ana Emilse Coy Echeverría* por brindarme la oportunidad de realizar este gran trabajo bajo su dirección, por su paciencia, confianza y grandiosa colaboración y dedicación.

Al grupo de investigación en desarrollo y tecnología de nuevos materiales (GIMAT).

Al grupo de investigación en corrosión (GIC), por su colaboración en las pruebas electroquímicas.

Al Ing. Guillermo Acero y la Química Natalia Bedoya, por su colaboración en las pruebas realizadas.

A mis compañeros de laboratorio, que de una u otra forma colaboraron para la realización del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación brindada.

DEDICATORIA

*De forma especial a Dios, por darme la oportunidad de cumplir mis sueños y
vencer todos los obstáculos que se presentaron.*

A mis padres por el don más preciado “la vida”.

*En especial a mi madre Elsa Barrera “el ser más bello que Dios me ha
regalado” que sin importar las adversidades lo ha dado todo para permitirme
cumplir mis metas.*

*A mi hermana Patricia, por su paciencia, enorme colaboración y compañía en
estos años.*

*A mis amigas por su apoyo y compañía en esos momentos donde la vida nos ha
colocado tantas pruebas; por tantos momentos de alegría.*

A todos mis demás familiares y conocidos por su apoyo brindado.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGÍA.....	19
1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO	20
1.1.1. Caracterización del material base	20
1.2. PREPARACIÓN DE LOS SOLES	21
1.3. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	21
1.3.1. Tratamiento térmico de los recubrimientos	22
1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES Y LOS RECUBRIMIENTOS	22
1.4.1. Caracterización de los soles.....	22
1.4.1.1. Espectroscopía infrarroja (IR)	22
1.4.1.2. Caracterización reológica.....	23
1.4.2. Caracterización de los recubrimientos.....	23
1.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	23
1.5.1. Ensayos de polarización anódica potenciodinámica	23
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO	25
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES	26
2.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR)	26
2.2.2. Caracterización reológica.....	30
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	31
2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	35
2.4.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	35
3. CONCLUSIONES.....	38
4. RECOMENDACIONES	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura química de algunos precursores utilizados para obtener recubrimientos poliméricos por sol-gel.....	16
Figura 2. Mecanismo de reacción para la hidrólisis de un alcóxido de silicio..	17
Figura 3. Mecanismo de reacción para la condensación de un alcóxido de silicio a partir de: a) una molécula hidrolizada; b) dos moléculas hidrolizadas.....	17
Figura 4. Diagrama del procedimiento experimental.....	19
Figura 5. Curva representativa del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.....	25
Figura 6. Micrografías electrónicas de la aleación AA2050-T8: a) vista general, b) detalle..	25
Figura 7. Análisis EDX de diferentes partes del precipitado presente en el material base: a) region clara rica en Fe; b) region oscura rica en Mn.....	26
Figura 8. Espectros IR de los precursores.....	27
Figura 9. Espectros IR correspondientes a los soles de MPS preparados con: a) Tetrahidrofurano; b) Tolueno; c) Etanol.	28

Figura 10. Espectros IR correspondientes al proceso de hidrólisis y condensación para el sol TEOS:MPS (60:40): a) espectros generales; b) espectros en detalle ..	29
Figura 11. Variación de la viscosidad con relación a: a) peróxido de benzoílo; b) relación molar TEOS-MPS + peróxido de benzoílo.	30
Figura 12. Micrografías electrónicas a 50x aumentos de los recubrimientos obtenidos para 2 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 20:80.....	31
Figura 13. Micrografías electrónicas a 50x de los recubrimientos obtenidos para 24 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 60:40; c) 40:60; d) 20:80.....	32
Figura 14. Micrografías electrónicas a 20000x de los recubrimientos obtenidos para 24 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 20:80.....	33
Figura 15. Imágenes topográficas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2050-T8 para 24 h de envejecimiento bajo las relaciones molares TEOS:MPS: a) 80:20; b) 20:80.	34
Figura 16. Curvas de polarización para material base y recubiertas a diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares TEOS:MPS: a) 80:20 ; b) 20:80.	35
Figura 17. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares TEOS:MPS.....	36

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Composición nominal de la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li) [% peso].20

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS/MPS SOBRE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2050-T8 BAJO DISTINTAS VARIABLES DE SÍNTESIS.¹

AUTOR: CLAUDIA NIEVES BARRERA**

PALABRAS CLAVES: Aleación de aluminio, Recubrimientos híbridos sol-gel, Corrosión.

CONTENIDO:

Las aleaciones Al-Cu-Li son aleaciones que se están estudiando en la actualidad para su uso potencial dentro de la industria aeronáutica debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas específicas con relación a las aleaciones de aluminio convencionales. Sin embargo, al igual que las demás aleaciones de aluminio, las aleaciones Al-Cu-Li son susceptibles a fenómenos de corrosión localizada y por exfoliación. En el presente estudio se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron recubrimientos híbridos vía sol-gel, atendiendo a parámetros tales como la relación precursor inorgánico (TEOS)-orgánico (MPS), TEOS:MPS, y condiciones de síntesis del sol como pH, tiempo de envejecimiento, tipo de solvente. Los resultados del presente trabajo confirmaron que los recubrimientos híbridos TEOS/MPS permitieron reducir la densidad de corriente de corrosión del proceso en alrededor de dos órdenes de magnitud para todas las condiciones experimentales estudiadas. No obstante, un aumento de la relación TEOS/MPS permitió obtener recubrimientos más continuos y uniformes con mejores características protectoras. Esto fue asociado a la menor viscosidad y mayor grado de adhesión de los precursores inorgánicos sobre el sustrato metálico, Así mismo se apreció que a medida que se incrementa dicha proporción las características superficiales y texturales del recubrimiento cambian pasando de texturas lisas de naturaleza plástica propia de los recubrimientos orgánicos a texturas rugosas y granuladas propias de los recubrimientos inorgánicos o cerámicos.

¹Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirectora: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF SOL-GEL HYBRID COATINGS BASED TEOS/MPS ON ALUMINUM ALLOY AA2050-T8 UNDER DIFFERENT SYNTHESIS VARIABLES.²

AUTHOR: CLAUDIA BARRERA NIEVES **

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

CONTENTS:

Al-Cu-Li alloys are being studied today for their potential use in the aviation industry due to their excellent combination of specific mechanical properties relative to conventional aluminum alloys. However, like other aluminum alloys, the Al-Cu-Li alloys are susceptible to localized corrosion phenomena and exfoliation. In the present study were synthesized, characterized and evaluated hybrid coatings via sol-gel, based on parameters such as the ratio of inorganic precursor (TEOS)-organic (MPS), TEOS:MPS, and the sol synthesis conditions such as pH, aging time, and kind of solvent. The results of this work confirmed that the hybrid coatings TEOS/MPS permitted to reduce the corrosion current density of the process by about two orders of magnitude for all experimental conditions tested. However, an increase in the ratio TEOS / MPS yielded uniform and continuous coatings with improved protective properties. This was associated with lower viscosity and higher degree of adhesion of the inorganic precursors onto the metal substrate; likewise, it was appreciated as long ratio increases, textural characteristics of the coating surface changes from plastic nature smooth texture nature typical for organic coatings to rough and grainy textures typical of inorganic or ceramic coatings.

² Project of Degree, Researching modality.

**Physical and Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School
Advisors: Ph.D Fernando Viejo Abrante. Codirector: Ph.D Ana Emilse Coy Echeverría.

INTRODUCCIÓN

El aluminio es uno de los metales más comunes dentro de la industria aeronáutica debido a su excelente combinación resistencia/peso [1]. Sin embargo, la normativa cada vez más exigente ha conducido a un constante mejoramiento de sus propiedades. Es por ello que, en los últimos años, la industria del aluminio ha desarrollado aleaciones con mejores prestaciones, principalmente mayor tolerancia al daño y mayor resistencia mecánica, sin por ello desatender los requerimientos estructurales relacionados con el peso de los componentes [2,3,4].

Las principales aleaciones de aluminio utilizadas dentro de la industria aeronáutica son las aleaciones AA7xxx (Al-Zn-Mg), que exhiben la mayor resistencia mecánica de todas las aleaciones de aluminio; no obstante, presentan baja tolerancia al daño [2]. Por otro lado, las aleaciones AA2xxx (Al-Cu) son ampliamente utilizadas debido a su buena tolerancia al daño y su baja densidad, aunque presentan una menor resistencia mecánica comparada con las aleaciones AA7xxx [3].

En la actualidad existe un creciente interés por las aleaciones Al-Cu-Li, pertenecientes a la serie AA2xxx y llamadas “aleaciones de tercera generación” [5,6]. Inicialmente, estas aleaciones fueron desarrolladas para aplicaciones militares y espaciales, aunque en la actualidad han encontrado potencial aplicación dentro de la aviación comercial [7]. Esto es debido a que presentan una resistencia mecánica comparable a las aleaciones AA7xxx, que se combina con la excelente tolerancia al daño de las aleaciones AA2xxx; además, la presencia de Li disminuye el peso de la aleación en alrededor de un 3% [5,8].

Sin embargo, al igual que las demás aleaciones de aluminio, las aleaciones Al-Cu-Li son susceptibles al fenómeno de corrosión sobretodo en ambientes marinos y/o húmedos [2,6]. Es bien conocido que al alear el aluminio con otros elementos para obtener mejores propiedades mecánicas, también se reduce su resistencia a la corrosión, siendo el comportamiento a la corrosión de las aleaciones de aluminio inferior a la determinada para el aluminio puro [9]. En este sentido, la presencia de

cobre y litio como elementos aleantes principales, así como hierro y silicio como impurezas, favorecen la formación de varias fases intermetálicas de naturaleza galvánica que proporcionan la fuerza impulsora causante del proceso de corrosión [3]. Específicamente, la presencia de Cu y Fe da lugar a la formación de fases del tipo Al(Cu,Fe,Mn) que, debido a su naturaleza catódica, originan corrosión localizada tanto por picadura como galvánica; por otro lado, la adición de litio da lugar a la precipitación de la fase Al₂CuLi, principal responsable del endurecimiento de la aleación, pero cuya naturaleza anódica origina problemas de corrosión por exfoliación e intergranular [2,3,10].

En busca de aprovechar las ventajas que ofrecen las aleaciones Al-Cu-Li, es de vital importancia llevar a cabo un diseño satisfactorio de un sistema de protección que permita convertir la superficie del material en una superficie químicamente resistente y así conseguir su óptimo desarrollo. Existen diversas técnicas que han sido empleadas para la protección de aleaciones de aluminio dentro de las cuales son comúnmente utilizadas la modificación superficial con láser [11], el anodizado [12,13], la conversión química [14] y el método sol-gel [15,16], entre otras.

Dentro de todas ellas, recientemente se ha mostrado un particular interés por el método sol-gel, ampliamente utilizado para la síntesis de materiales cerámicos como catalizadores, membranas de separación, fármacos, etc. [15]. En la actualidad, el método sol-gel permite llevar a cabo la síntesis de recubrimientos cerámicos que actúen como barreras físicas de protección contra la corrosión. Además, este método está caracterizado por utilizar temperaturas de tratamiento relativamente bajas, permitir la deposición en piezas con formas complejas, y utilizar materiales con baja toxicidad [15,17].

El método sol-gel consta de dos etapas: inicialmente, se debe formar el sol o suspensión de partículas coloidales y posteriormente, a partir de reacciones de hidrólisis y condensación, el sol sufre un constante aumento de su viscosidad que lo lleva o transforma al estado de gel [15]. Se han identificado diferentes rutas para

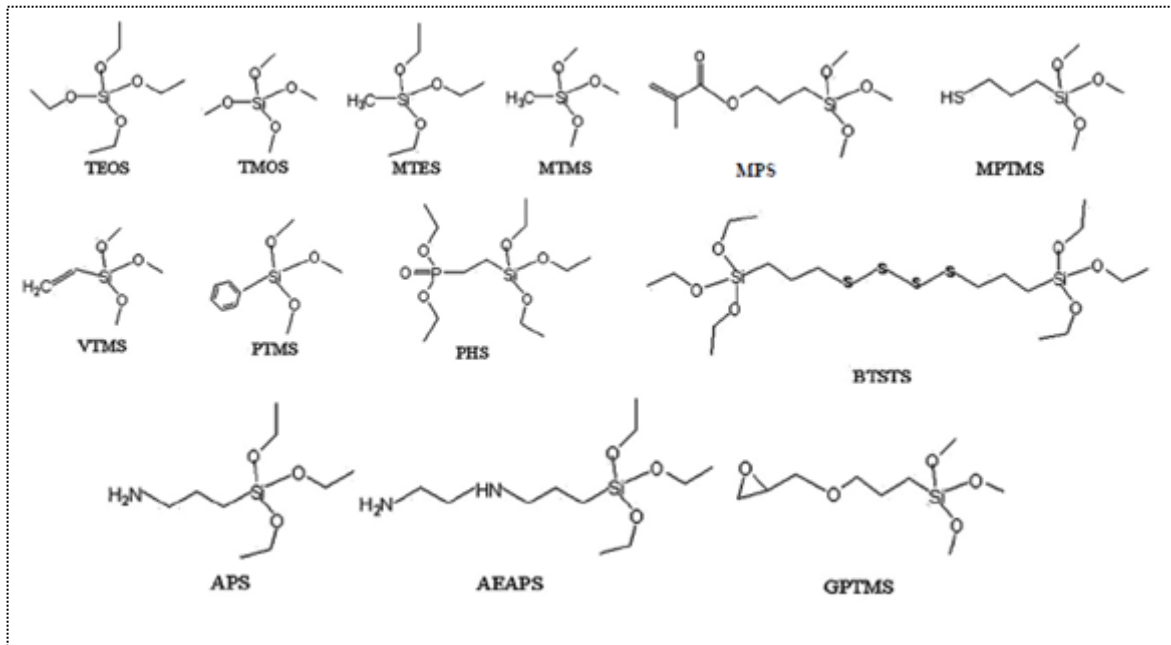
obtener recubrimientos por el método sol-gel, aunque la ruta de los alcóxidos es quizás la más utilizada. En esta ruta, la síntesis se inicia con la selección de precursores apropiados para preparar el sol. Estos precursores pueden ser formadores de películas inorgánicas u orgánicas, es por ello que se habla de recubrimientos sol-gel inorgánicos u orgánicos [18].

Los precursores comúnmente utilizados para la síntesis de recubrimientos sol-gel inorgánicos son los alcóxidos metálicos, de tipo $M(OR)_n$, siendo M un metal como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, entre otros, aunque normalmente suelen ser base silano ($Si(OR)_n$), por su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis; O un átomo de oxígeno; R un grupo alquilo de la forma (C_nH_{2n-1}) ; y n es la valencia del átomo metálico [16,18-20]. Entre los diferentes precursores inorgánicos destaca el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS), convencionalmente utilizado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) para catalizadores, membranas y fármacos [21]. Los recubrimientos inorgánicos presentan una excelente adhesión entre el metal y el recubrimiento; sin embargo, presentan problemas para obtener elevados espesores sin que exista agrietamiento durante el proceso de secado [16,19].

Por otro lado, los precursores orgánicos suelen tener estructura $R'M(OR)_{n-1}$, también llamados precursores orgánicamente modificados, debido a que un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R', tipo amino, epoxi, vinilo, metacrilato, fenilo, etc. [16,18,19,22]. El 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano ($C_9H_{20}O_5Si$, GPTMS), el 3-aminopropil-trietoxisilano ($C_9H_{23}NO_3Si$, APS), el 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano ($C_{10}H_{20}O_5Si$, MPS), son algunos de los precursores orgánicos más comúnmente utilizados, donde sus grupos funcionales corresponden a los grupos epoxi, amino, metacrilato, respectivamente. Estos precursores son comúnmente utilizados en la modificación de propiedades, como la funcionalidad y estabilidad [23-25]. En particular, al ser utilizados en recubrimientos, estos precursores orgánicos permiten incrementar la densidad de las películas, hacen que la red del gel sea más flexible y menos propensa a

agrietarse durante el proceso de secado. Sin embargo, su adhesión metal-sustrato es más baja [16,18]. La Figura 1 muestra la estructura química de algunos de los precursores orgánicos e inorgánicos más comunes.

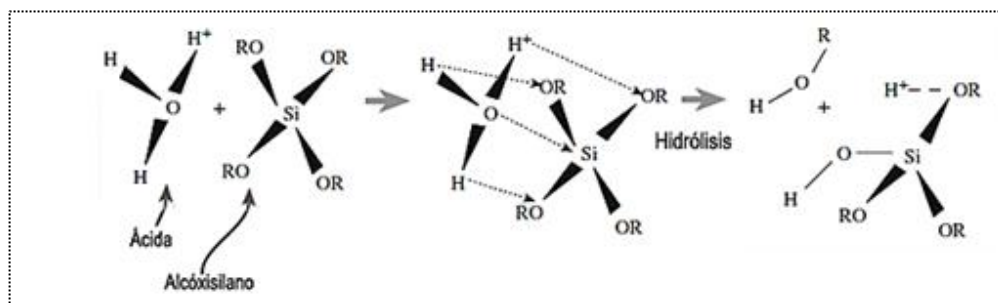
Figura 1. Estructura química de algunos precursores utilizados para obtener recubrimientos poliméricos por sol-gel [19].



Dentro de las alternativas que se plantean en la actualidad se destaca la producción de recubrimientos “híbridos” sol-gel. Estos recubrimientos ofrecen un mejor desempeño dado que están conformados por precursores inorgánicos que incrementan la adhesión entre el metal y el recubrimiento, y precursores orgánicos que permiten que la red del gel sea más flexible disminuyendo la aparición de grietas [16,18,19,26].

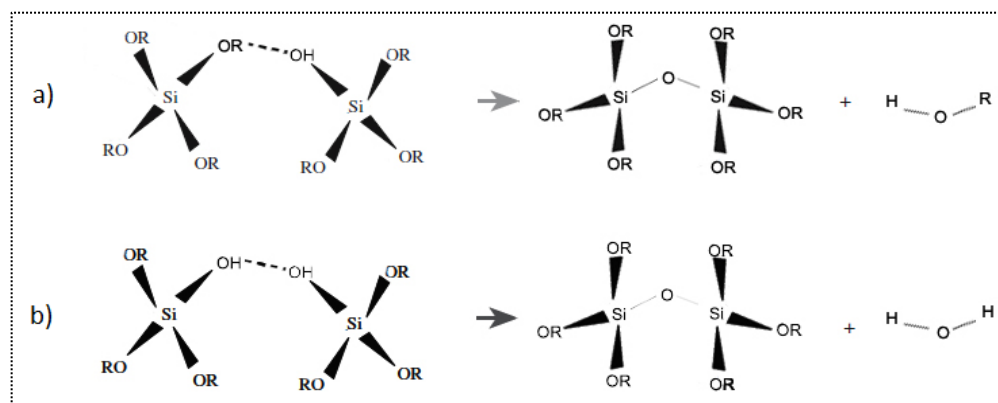
El proceso de polimerización (gelificación o envejecimiento) se origina mediante reacciones de hidrólisis y condensación. En la Figura 2 se presenta el mecanismo de hidrólisis en medio ácido para un alcóxido de silicio, en el cual son reemplazados los grupos OR del precursor por grupos hidroxilos, OH.

Figura 2. Mecanismo de reacción para la hidrólisis de un alcóxido de silicio [15].



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 las dos moléculas. La condensación libera una molécula pequeña, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede seguir hasta conformar una red tridimensional [27].

Figura 3. Mecanismo de reacción para la condensación de un alcóxido de silicio a partir de: a) una molécula hidrolizada; b) dos moléculas hidrolizadas [27].



El grado de entrecruzamiento de esta red se puede ver favorecido por la presencia de grupos funcionales activos (tipo vinilo, metacrilato, epoxi, amino), es decir, por la presencia de precursores orgánicos. Sin embargo, las condiciones que se utilizan en las reacciones de entrecruzamiento (tipo de iniciador, solvente,

temperatura, etc.), en las cuales precursores orgánicos tales como el MPS pueden reaccionar, aún no han sido bien estudiadas, ya que las que se conocen son para monómeros convencionales del tipo etileno, propileno, cloruro de vinilo, etc., no para precursores base silano [28,29].

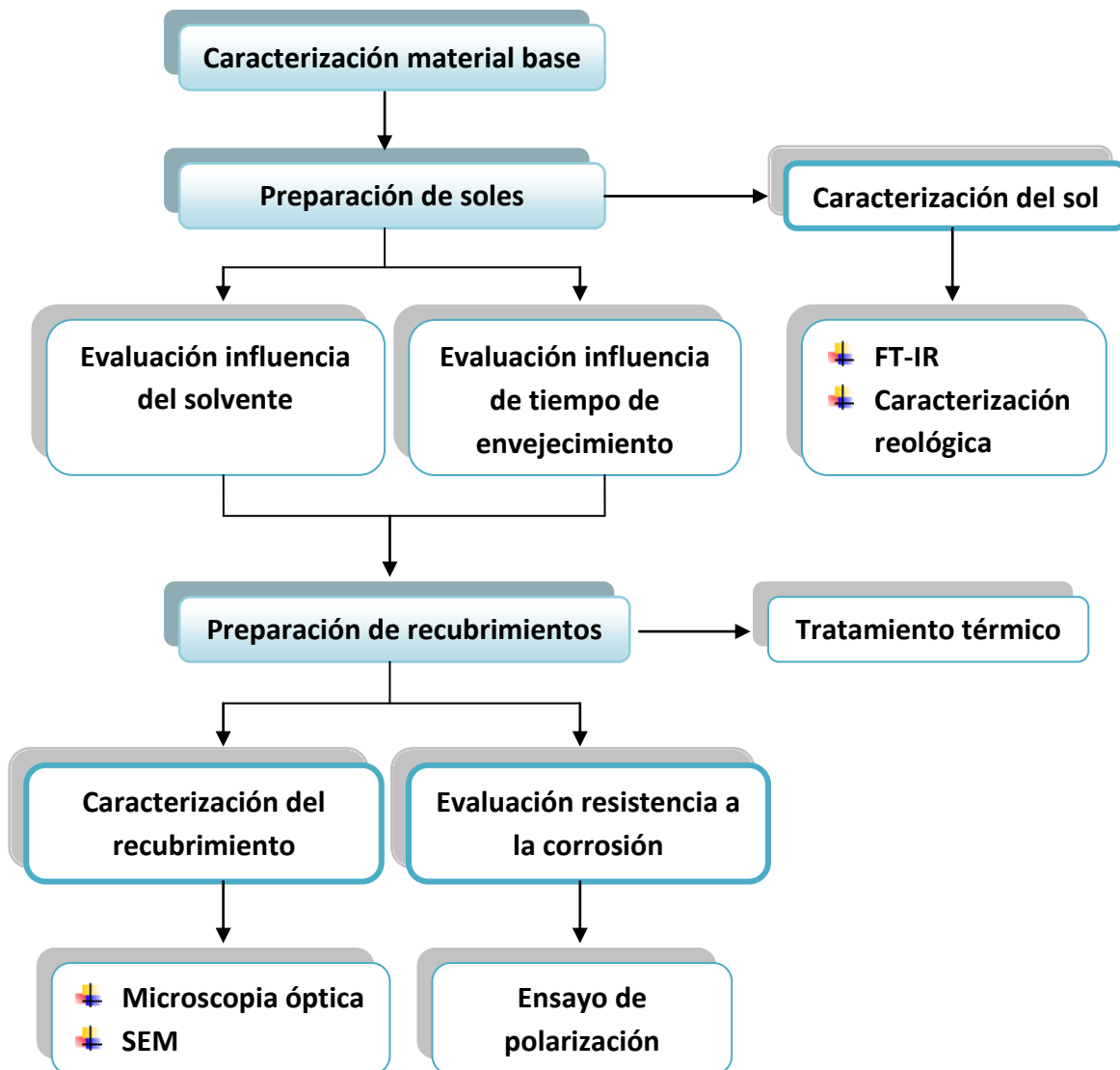
Es bien conocido que la polimerización del metil-metacrilato o del propileno o etileno vía radical suele llevarse a cabo en medio de solventes como el tetrahidrofurano debido a su carácter polar-aprótico o compuestos apolares tipo tolueno o benceno. Sin embargo, en dichos solventes los precursores base silano no presentan adecuada solubilidad, lo que sí ocurre en un medio polar-prótico como, por ejemplo, el etanol, especialmente en silanos del tipo TEOS y TMOS [27].

Basado en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li), bajo diferentes condiciones experimentales de polimerización (solvente y tiempo de envejecimiento), y diferentes proporciones de precursores inorgánico/orgánico (TEOS/MPS). Así mismo, se evaluó el grado de protección contra la corrosión de los recubrimientos obtenidos.

1. METODOLOGÍA

El diagrama del procedimiento experimental se presenta en la Figura 4.

Figura 4. Diagrama del procedimiento experimental.



1.1. MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

El material objeto de 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). La composición nominal de la aleación se muestra en la Tabla1 [7].

Tabla 1. Composición nominal de la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li) [% peso].

% peso	Cu	Li	Mg	Mn	Ag	Fe	Ti	Si	Zr	otros
Min	3.2	0.7	0.2	0.2	0.2				0.06	
Max	3.9	1.3	0.6	0.5	0.7	0.10	0.1	0.08	0.14	0.20

1.1.1. Caracterización del material base

Para la caracterización microestructural de la aleación se preparó superficialmente una muestra mediante proceso de desbaste y pulido. El desbaste se realizó con papel abrasivo hasta granulometría P1200. Posteriormente, se pulió con pasta de diamante de 3 y 1 μm hasta obtener un acabado superficial tipo especlar. Las muestras, ya preparadas, se examinaron con el microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM), QUANTA FEG 650 facilitado por el Laboratorio de Microscopía ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la UIS, que cuenta con dos tipos de detectores: uno de energías dispersivas de rayos X (EDX) que permite el análisis cualitativo/cuantitativo en cualquier tipo de muestra; y un detector de electrones retrodispersados (BSE) que permite el análisis de superficies mediante contraste de número atómico promedio (Z-contrast) de las fases presentes.

1.2. PREPARACIÓN DE LOS SOLES

Los soles fueron preparados a partir de un precursor inorgánico y un precursor orgánico. El tetraetoxisilano (TEOS) fue utilizado como precursor inorgánico con el objetivo de incrementar la adhesión entre el metal y el recubrimiento; mientras que el 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS) se utilizó como precursor orgánico, buscando una mayor flexibilidad de la red del gel y evitar la aparición de grietas. Las proporciones molares de TEOS:MPS se fijaron en 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20. El proceso de hidrólisis y condensación se llevó a cabo en medio ácido (pH=2-3) utilizando HNO₃ (0.6%vol) como catalizador y agitación constante [30]. Para favorecer el proceso de entrecruzamiento del grupo metacrilato del precursor MPS, se añadió peróxido de benzoílo como iniciador de la polimerización en una relación de 0.01 mol/mol de dobles enlaces C=C [31,32].

Se utilizó una relación en volumen de 1:1 de solvente con respecto a la mezcla de TEOS-MPS [30]. Se evaluaron tres diferentes solventes, el tetrahidrofurano (THF) como solvente polar-aprótico, el etanol como solvente polar-prótico, y el tolueno como solvente apolar-aprótico. Por otra parte, fue evaluado el tiempo de envejecimiento (hidrólisis + condensación) del sol sobre la calidad del recubrimiento. Para ello se fijaron tiempos de envejecimiento de hasta 24h.

1.3. PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La síntesis de los recubrimientos fue desarrollada por la técnica “dip-coating”. Para ello se prepararon superficialmente probetas mediante desbaste con papel abrasivo hasta alcanzar una granulometría P1200, y fueron secadas con etanol y aire caliente.

Posteriormente, se llevó a cabo la deposición de los recubrimientos sobre la superficie de la aleación estudiada. Se utilizó un dip-coater proporcionado por el Grupo de investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) de la UIS. Las probetas fueron sumergidas verticalmente en los soles a distintos

tiempos de envejecimiento, a una velocidad de inmersión constante de 6 cm/min. Las muestras permanecieron sumergidas en el sol durante 2 min con el fin de garantizar la adhesión del recubrimiento sobre la superficie de la probeta; seguidamente se extrajeron a una velocidad igual a la empleada durante la inmersión.

1.3.1. Tratamiento térmico de los recubrimientos

A continuación las probetas se dejaron secar al aire libre durante 30 min para permitir la evaporación masiva del solvente. Posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico de curado con el fin de retirar completamente los restos de etanol y agua presentes. El tratamiento térmico se llevó a cabo en dos etapas: en la primera de ella los recubrimientos fueron sometidos por 2 h en el horno a 60 °C, mientras que en la segunda etapa la temperatura se aumentó a 120 °C durante 2 h más. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de evitar la formación de grietas en el recubrimiento.

1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES Y LOS RECUBRIMIENTOS

1.4.1. Caracterización de los soles

La caracterización de los soles se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja (IR) y caracterización reológica.

1.4.1.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

Se estudió la estructura química de los precursores, de los soles (utilizando diferentes tipos de solventes), así como durante las reacciones de hidrólisis y condensación, para tiempos de hasta 7 días. Para ello se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADSU FTIR-84005, facilitado por la Escuela de Ingeniería Química de la UIS.

1.4.1.2. Caracterización reológica

Con el fin de evaluar cómo se afectaba la variación de la viscosidad de los soles durante el proceso de envejecimiento se realizó un estudio reológico para tiempos de envejecimiento de hasta 6h, para soles con diferentes proporciones molares de TEOS:MPS. Para ello se utilizó un 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. Se tomaron datos de viscosidad (cP) a una temperatura de 25°C aproximadamente.

1.4.2. Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Así mismo, se utilizó el microscopio óptico HIROX 7700 HK que permite la obtención de imágenes topográficas, la reconstrucción en 3D de superficies y medir la rugosidad media superficial de los recubrimientos analizados. Dicho microscopio fue facilitado por el grupo GIMAT de la UIS.

1.5. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

1.5.1. Ensayos de polarización anódica potenciodinámica

Con objeto de evaluar la resistencia a la corrosión localizada que ofrecen los recubrimientos bajo diferentes relaciones de TEOS:MPS y tiempos de envejecimiento, se llevó a cabo ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica mediante el uso de un potenciostato ACM Instruments facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS.

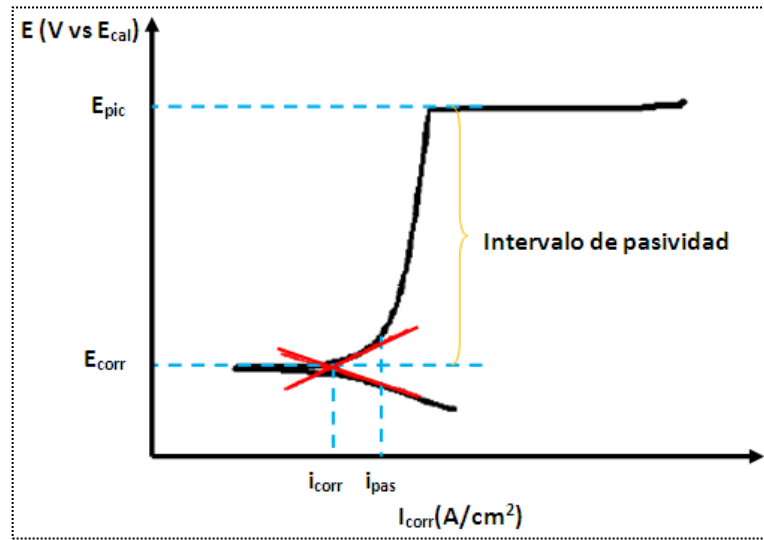
Para el ensayo se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, consistente en un electrodo auxiliar (platino), un electrodo de referencia (calomelanos saturado) y un electrodo de trabajo que, en este caso, fue la muestra objeto de

estudio. El medio de ensayo utilizado fue una solución aireada de 0,1M de NaCl. El área exposición de las muestras fue aproximadamente de 1 cm². Previo al ensayo, las muestras se sumergieron en la solución salina por 60 min con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica en 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 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm².

A través del estudio de las curvas obtenidas por los ensayos de polarización anódica potenciodinámica es posible determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión localizada descritos a continuación, y mostrados en la Figura 5 [30].

- **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 condiciones de equilibrio en el medio de ensayo, y que es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión.
- **Potencial de picadura o ruptura (E_{pic}):** potencial de ruptura de la película superficial protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada. Se caracteriza por un incremento acusado de la densidad de corriente asociada a la disolución anódica masiva del sustrato metálico, en este caso aluminio.
- **Intervalo de pasivación:** establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva (protegido) y se encuentra definido por la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$.
- **Densidad de corriente de pasivación (i_{pas}):** densidad de corriente establecida en condiciones en las cuales el material se comporta de forma pasiva.

Figura 5. Curva representativa del ensayo de polarización anódica potenciodinámica.

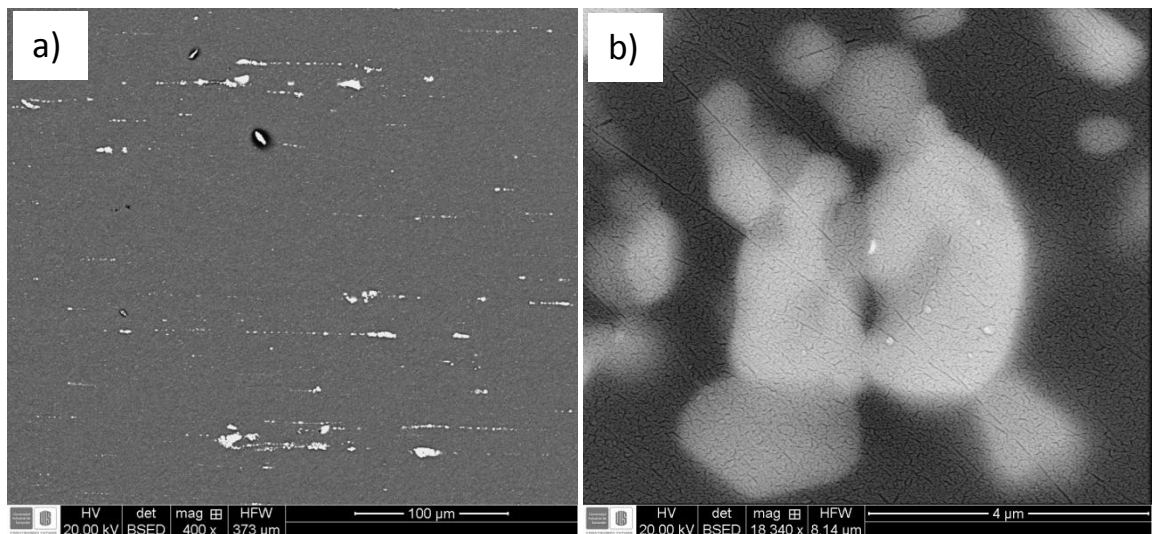


2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

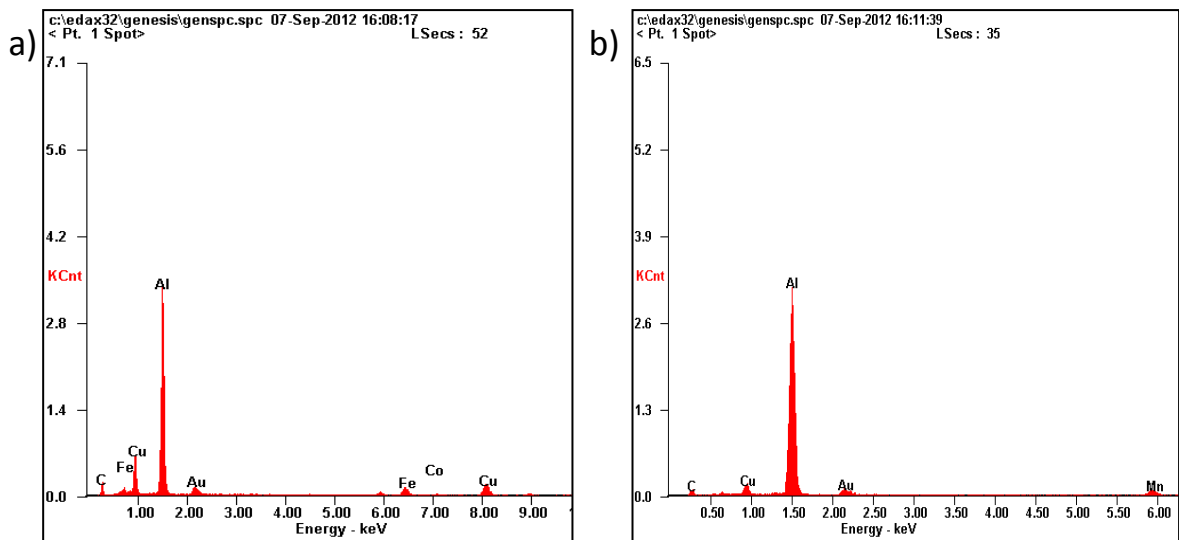
En la Figura 6 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica a diferentes aumentos de la microestructura de la aleación AA2050-T8.

Figura 6. Micrografías electrónicas BSE de la aleación AA2050-T8: a) vista general, b) detalle.



Se observa que el material base presenta precipitados (Figura 6a), los cuales al ser observados de forma detallada evidencian una diferencia de contraste que está relacionada a la variación en su composición [Figura 6b]. Un análisis EDX permitió determinar que la región clara corresponde al precipitado Al-Cu rico en Fe [Figura 7a], mientras que la región oscura corresponde al precipitado Al-Cu rico en Mn [Figura 7b], lo cual indica que los precipitados presentes sobre el material base son de tipo Al(Cu,Fe,Mn). Así mismo, se ha reportado en previos trabajos la presencia de precipitados Al_2CuLi correspondientes a la fase de endurecimiento T_1 y que aparece en forma de placas uniformemente distribuidas dentro de los granos [2].

Figura 7. Análisis EDX de diferentes partes del precipitado presente en el material base: a) región clara rica en Fe; b) región oscura rica en Mn.

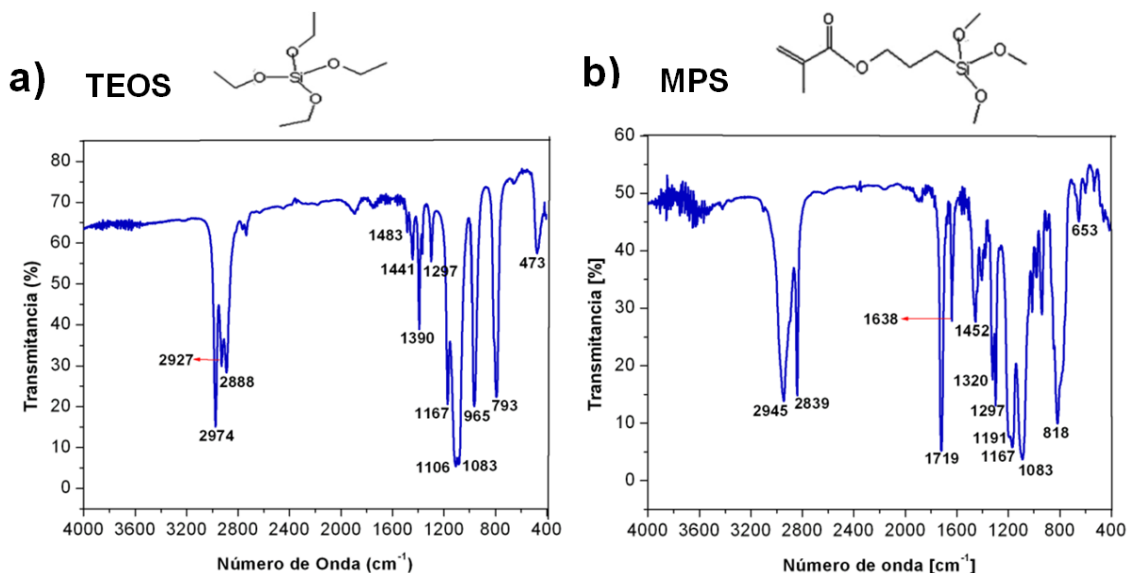


2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLES

2.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

En la Figura 8 se presentan los espectros IR correspondientes a los precursores inorgánico y orgánico utilizados en la investigación.

Figura 8. Espectros IR de los precursores.

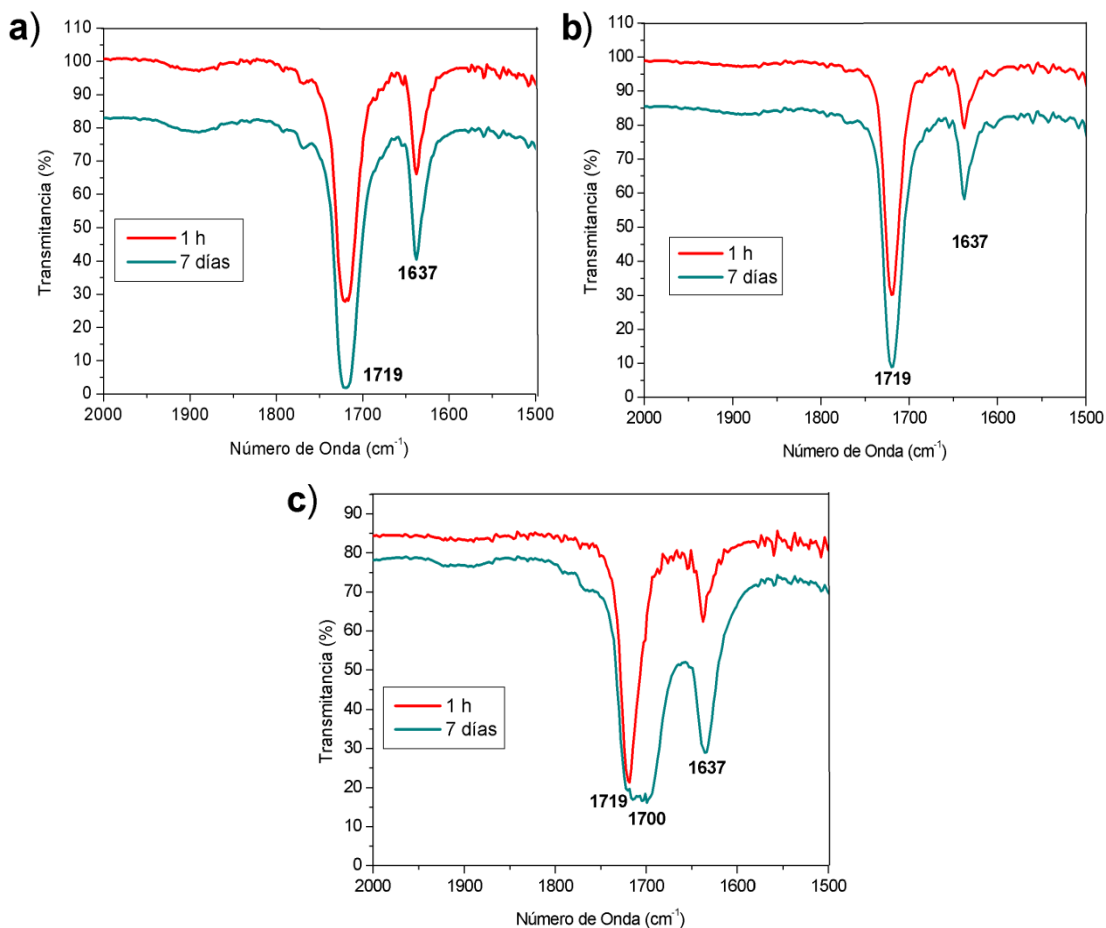


En la Figura 8a se presenta el espectro IR del precursor TEOS, donde es posible observar los grupos químicos característicos de este compuesto. Las bandas a 2974, 2888 cm^{-1} se originan por la vibración producida por la tensión del enlace C-H del grupo metilo ($-\text{CH}_3$); así mismo las bandas a 2927 y entre 1300-1500 cm^{-1} se originan por la vibración producida por la tensión y flexión, respectivamente, del enlace C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2$). Las bandas a 1297 y 1167 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétricas por tensión de los enlaces C-O. Por otro lado, las bandas a 1106, 793, 473 cm^{-1} están relacionadas con los modos de vibración de tensión, flexión y deformación fuera del plano del enlace Si-O respectivamente, mientras que la banda a 1083 cm^{-1} se asocia con la vibración causada por la tensión del enlace Si-O-C del grupo alcóxido.

A diferencia del TEOS, el espectro IR del precursor MPS (Figura 8b) muestra las bandas a 1719 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} que están asociadas a las vibraciones por tensión de los enlaces C=O y C=C; la banda a 1320 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones simétricas por tensión del enlaces C-O-C; y la banda a 1191 cm^{-1} generada por las vibraciones de los enlaces Si-C, todas ellas correspondientes al grupo funcional orgánico.

Con respecto a la influencia del tipo de solvente en el proceso de polimerización, en la Figura 9 se presentan los espectros de IR correspondientes a los soles preparados en presencia de peróxido de benzoilo y utilizando tetrahidrofurano (THF), tolueno y etanol como solventes. Se ha representado el rango de 2000-1500 cm^{-1} debido a que el proceso de polimerización del MPS se encuentra relacionado exclusivamente con la modificación de las bandas C=C y C=O del grupo funcional orgánico metacrilato

Figura 9. Espectros IR correspondientes a los soles de MPS preparados con:
a) Tetrahidrofurano; b) Tolueno; c) Etanol.

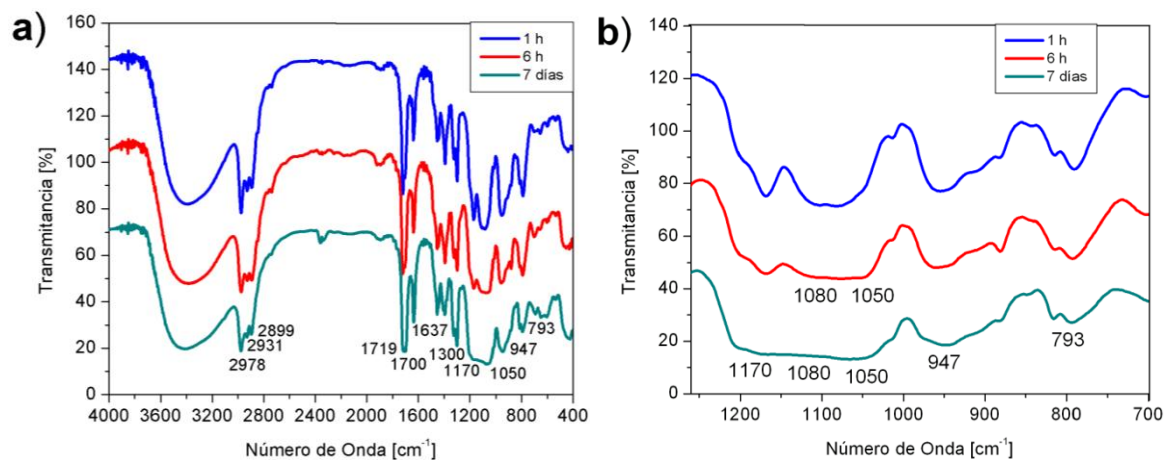


Analizando los espectros IR se observa que los soles de MPS preparados con THF (Figura 9a) y tolueno (figura 9b) no presentan cambios significativos. Sin

embargo, en el espectro correspondiente al etanol (Figura 9c) se da la aparición de una nueva banda ancha a 1700 cm^{-1} asignada a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el etanol [18], indicativo de que el etanol ayuda a estabilizar y solubilizar el precursor MPS en el sol. Teniendo en cuenta este hecho y que además es conocido como el mejor solvente para solubilizar el precursor TEOS, el etanol fue seleccionado como solvente para la preparación de los soles para el resto de la investigación.

Con relación al proceso de hidrólisis y condensación, en la Figura 10 se presentan los espectros IR correspondientes a mezcla TEOS:MPS en una relación de 60:40, desarrollados en presencia de peróxido de benzoílo como iniciador y etanol como solvente, para diferentes tiempos de envejecimiento en medio ácido.

Figura 10. Espectros IR correspondientes al proceso de hidrólisis y condensación para el sol TEOS:MPS (60:40): a) espectros generales; b) espectros en detalle.



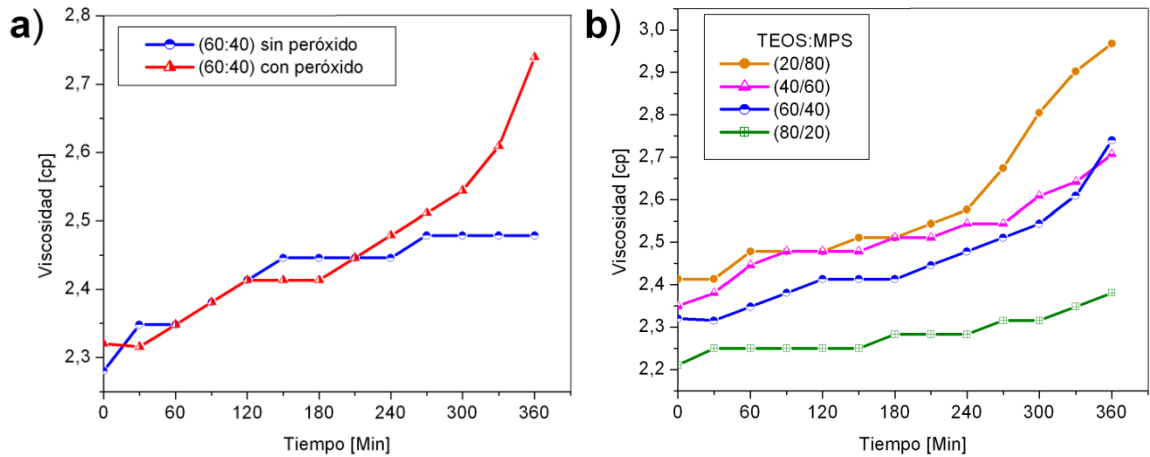
Se observa una banda ancha entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los enlaces O-H provenientes del agua y etanol existente en el medio, así como las moléculas de los mismos compuestos formados durante el proceso de condensación (Figura 10a). Por otro lado, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento se resalta la aparición de una nueva banda a 1050 cm^{-1} generada por las vibraciones de los enlaces Si-O-Si, mostrando que el proceso de hidrólisis y condensación ha comenzado [30] (Figura 10b); así mismo se observa la banda a 1080 cm^{-1} asociada

con la vibración por tensión del enlace Si-O-C del grupo alcóxido, que confirma que, aunque el proceso de hidrólisis ha dado inicio, aún no ha finalizado.

2.2.2. Caracterización reológica

La influencia de peróxido de benzoílo, así como de la variación de las relaciones molares TEOS-MPS sobre la viscosidad con respecto al tiempo se muestra en la Figura 11. Se observa que el sol preparado en presencia de peróxido de benzoílo presenta un notable aumento de la viscosidad, que probablemente está relacionado con un mayor entrecruzamiento de las cadenas debido a la reacción adicional de polimerización del grupo metacrilato.

Figura 11. Variación de la viscosidad con relación a: a) peróxido de benzoílo; b) relación molar TEOS-MPS + peróxido de benzoílo.

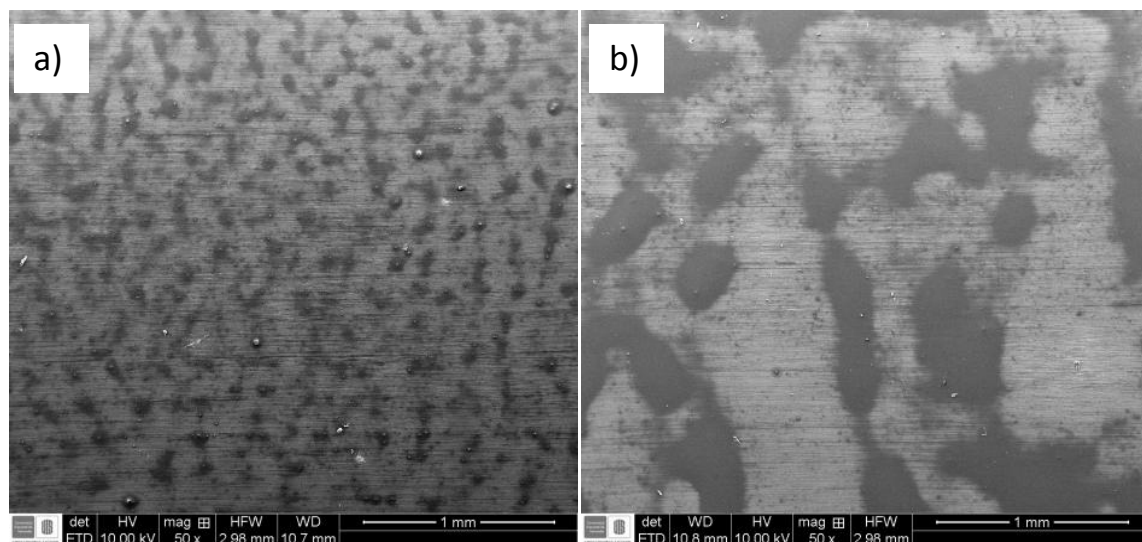


Por otro lado, con relación a la proporción molar TEOS:MPS se observa un aumento de viscosidad al aumentar la relación del precursor orgánico (MPS), debido probablemente a la mayor proporción de enlaces C=C susceptibles de reaccionar y aumentar el grado de entrecruzamiento y a la mayor viscosidad del precursor MPS con relación al TEOS (Figura 11b).

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

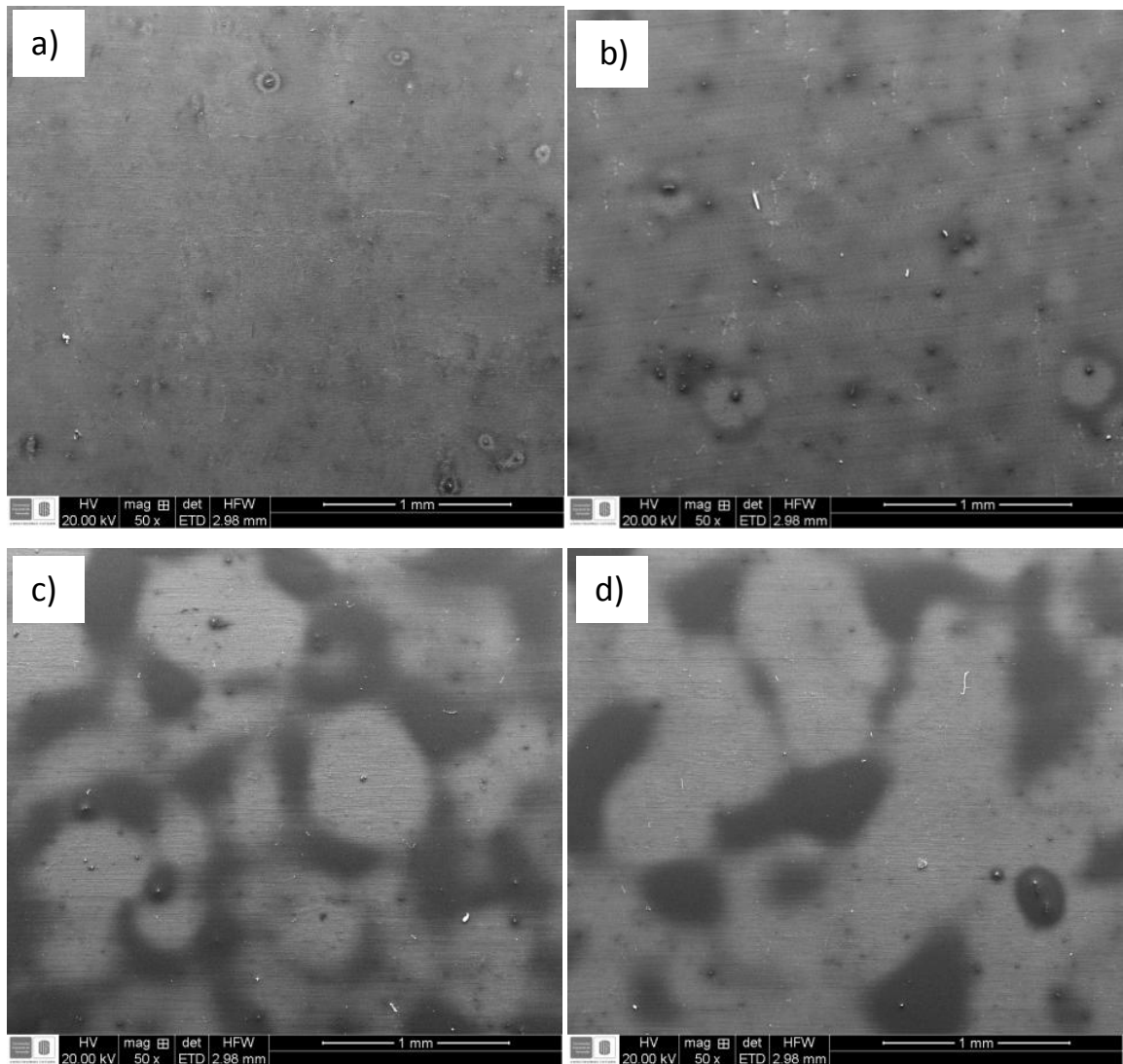
En la Figura 12 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos con relaciones molares TEOS:MPS de 80:20 y 20:80 para tiempos de envejecimiento de 2 h. Se observa una variación con respecto a su homogeneidad, de tal forma que a medida que aumenta la proporción de MPS el recubrimiento es menos uniforme y heterogéneo, lo cual puede estar asociado a dos fenómenos: al mayor grado de viscosidad del sol (ver Figura 11) y al menor grado de adhesión, característico de los precursores orgánicos [16,18].

Figura 12. Micrografías electrónicas a 50x aumentos, de los recubrimientos obtenidos para 2 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 20:80.



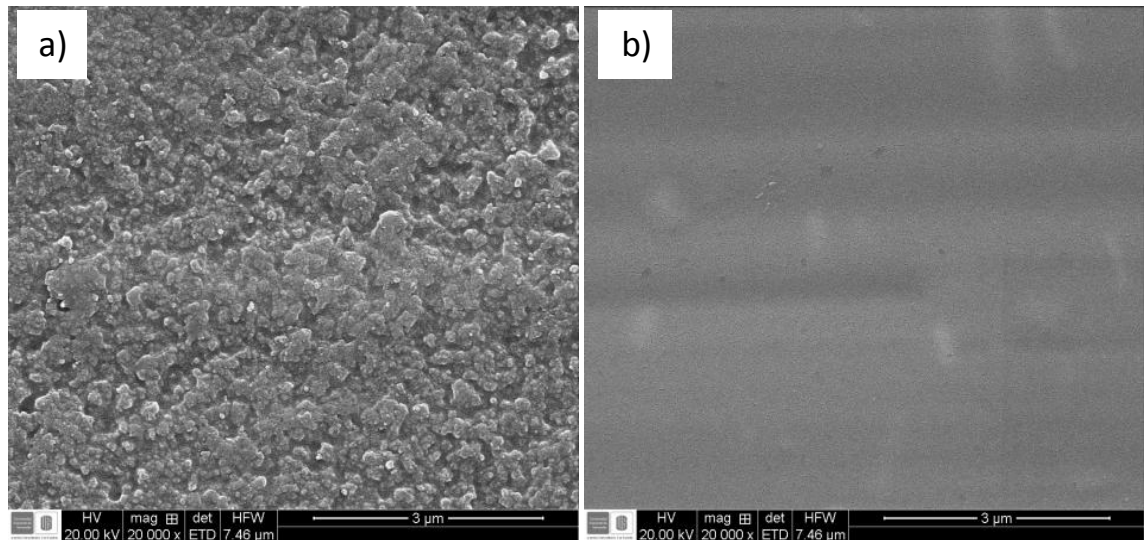
Por otro lado, en la Figura 13 se presentan las micrografías electrónicas para diferentes relaciones TEOS:MPS y mayores tiempos de envejecimiento (24 h), donde se confirma que a mayor cantidad de MPS los recubrimientos presentan menor uniformidad. Así mismo, en comparación con la Figura 12, se aprecia que a medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento mejora sustancialmente el aspecto superficial del recubrimiento, sobre todo para los soles preparados con menor proporción de MPS.

Figura 13. Micrografías electrónicas a 50x de los recubrimientos obtenidos para 24 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 60:40; c) 40:60; d) 20:80.



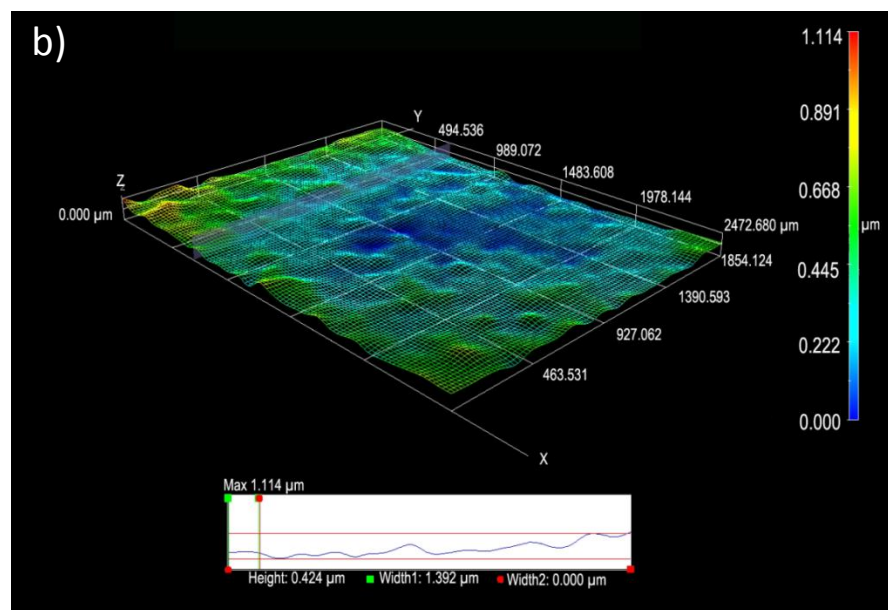
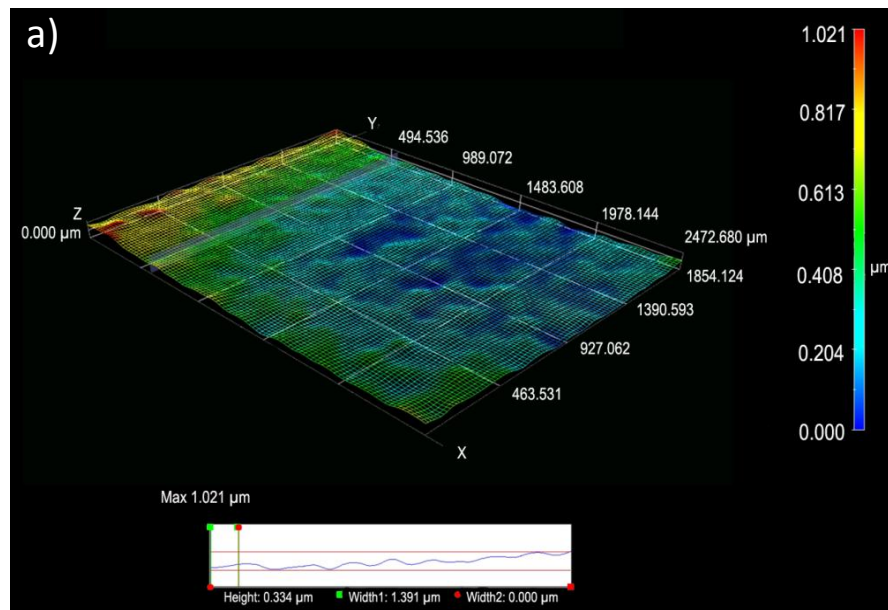
Un análisis más detallado de estos recubrimientos se muestra en la Figura 14, donde cabe mencionar que, para tiempos de envejecimiento de 24 h, no se evidencia defectos tales como porosidad o agrietamiento. No obstante, se observan ciertas diferencias en su textura: para el recubrimiento con menor cantidad de MPS (Figura 14a) es apreciable una textura más granulada y cerámica característica de los recubrimientos inorgánicos; mientras que para el recubrimiento con mayor cantidad de MPS (Figura 14b) la textura es más lisa y plástica, similar a la que presentan los recubrimientos orgánicos amorfos.

Figura 14. Micrografías electrónicas a 20000x de los recubrimientos obtenidos para 24 h de envejecimiento y proporción TEOS:MPS de: a) 80:20; b) 20:80.



La Figura 15 muestra las imágenes topográficas de los recubrimientos obtenidos para 24 h de envejecimiento y relaciones molares de 80:20 y 20:80. Es posible observar una variación con respecto a la rugosidad superficial con valores de $1.021 \mu\text{m}$ y $1.114 \mu\text{m}$ para relaciones TEOS:MPS de 80:20 y 20:80, respectivamente que, aunque no son muy diferentes, es posible ver como una mayor proporción de precursor orgánico genera una mayor rugosidad. Este hecho puede estar relacionado con la diferencia de viscosidades observadas (Figura 11) que, pese a no ser muy grande en relación con otros precursores [30,33], sí supone relativamente una diferencia sustancial entre los soles preparados con distintas proporciones de MPS.

Figura 15. Imágenes topográficas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2050-T8 para 24 h de envejecimiento bajo las relaciones molares TEOS:MPS: a) 80:20; b) 20:80.

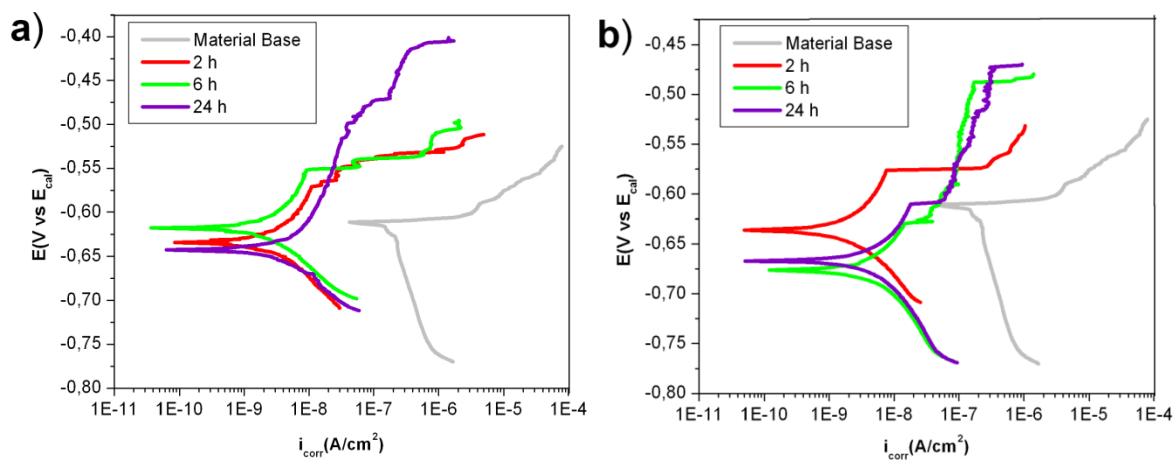


2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

2.4.1. Polarización anódica potenciodinámica

En las figuras 16(a) y (b) se presentan las curvas de polarización anódica para el material base así como para las muestras recubiertas por el método sol-gel, con diferentes proporciones de TEOS:MPS y tiempos de envejecimiento de hasta 24 h. En la curva correspondiente al material base se puede observar que el potencial de picadura es igual al potencial de corrosión (-0.62 V), indicando que el material sufre corrosión por picadura de forma espontánea en equilibrio en el medio de ensayo. Así mismo, su densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es de 1.7×10^{-7} A/cm².

Figura 16. Curvas de polarización para material base y recubiertas a diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares TEOS:MPS: a) 80:20 ; b) 20:80.

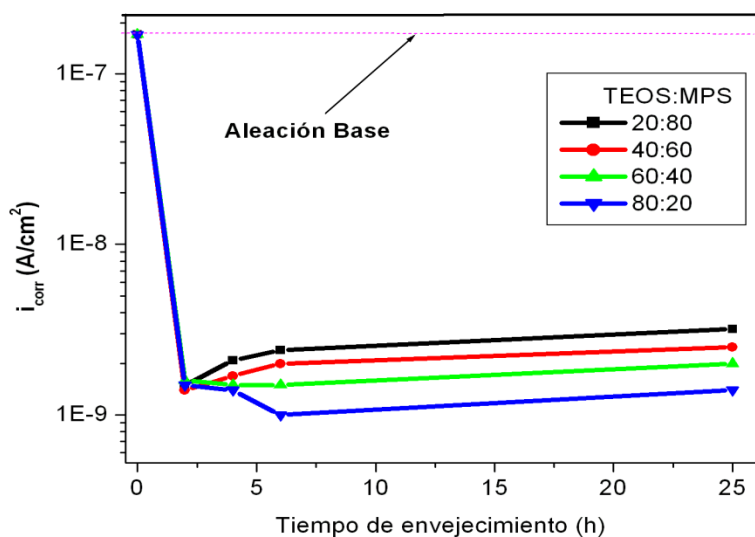


Por otro lado, para todas las muestras recubiertas por sol-gel el valor del potencial de picadura es mayor que el potencial de corrosión, lo que permite la aparición de una región de pasivación, indicando que las películas formadas presentan carácter protector. Además, se observa una notable reducción del valor de i_{corr} , alrededor de dos órdenes de magnitud, en comparación con el material base. Con relación a la influencia de la proporción del precursor MPS en el recubrimiento se observaron

pequeñas diferencias, aunque no tan significativas, entre las diferentes proporciones utilizadas.

Por otro lado, en la Figura 17 se representan los valores de i_{corr} calculados a partir de las curvas de polarización para todas las muestras estudiadas, en función del tiempo de envejecimiento, donde es posible apreciar más claramente el efecto de la presencia del precursor MPS en la síntesis del recubrimiento. A pesar de que todos los recubrimientos presentan características protectoras similares, es posible apreciar un ligero disminución del valor de i_{corr} al disminuir la proporción de precursor orgánico, hecho que está en concordancia con los resultados mostrados previamente.

Figura 17. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares TEOS:MPS.



Finalmente, cabe destacar que, independientemente de la proporción TEOS:MPS seleccionada y del tiempo de envejecimiento establecido, todos los recubrimientos sintetizados presentan excelentes características en términos de morfología y protección contra la corrosión, lo que supone, en definitiva, obtener un gran margen de operación a la hora de sintetizarlos. Sin embargo, se debe mencionar que, en términos económicos, siempre será más conveniente utilizar proporciones

de TEOS lo más elevadas posible, debido al mayor costo del precursor MPS (la relación de costos de TEOS:MPS es de alrededor de 1:5); Además, en el caso concreto de los recubrimientos con proporción TEOS:MPS de 80:20, la particular textura granulada de los recubrimientos puede ser interesante como base para la posterior aplicación y anclaje de pinturas.

3. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluaron diferentes variables de operación (tipo de solvente y uso de iniciador, proporción de TEOS:MPS y tiempo de envejecimiento) con objeto de establecer las condiciones más adecuadas para la síntesis de recubrimientos sol-gel base TEOS:MPS. Las conclusiones que se extraen son:

- Con relación al tipo de solvente, el etanol permite la estabilización y solubilización de ambos precursores, así como un medio adecuado para que se diera tanto el proceso de polimerización de los grupos metacrilato en presencia de peróxido de benzoílo, como el proceso de hidrólisis y condensación de los precursores.
- Con relación a la proporción TEOS:MPS, la variación del contenido en MPS modifica las características morfológicas y la homogeneidad del recubrimiento, de tal forma que a mayor proporción de MPS, los recubrimientos son más discontinuos y heterogéneos, presentando una textura lisa y plástica característica de los recubrimientos orgánicos; por otro lado, a mayor proporción de TEOS, los recubrimientos son más continuos y uniformes, y presentan una textura granulada, más característica de las películas cerámicas.
- Con relación al tiempo de envejecimiento, su aumento da como resultado recubrimientos más uniformes, fundamentalmente para las mayores proporciones de TEOS.
- Finalmente, todos los recubrimientos obtenidos para las diferentes relaciones TEOS:MPS y tiempos de envejecimiento presentaron una disminución de la i_{corr} de alrededor de dos órdenes de magnitud, en comparación con el material base, presentando muy buenas características protectoras contra la corrosión.

4. RECOMENDACIONES

- Estudiar más en detalle la morfología y composición del recubrimiento para la relación 80:20 de TEOS:MPS, ya que al parecer se podría estar dando lugar a la formación de una estructura del tipo material compuesto de matriz polimérica con partículas cerámicas, donde el precursor MPS podría estar actuando como matriz polimérica vítrea embebiendo partículas de SiO_2 formadas a partir del precursor inorgánico. Este tipo de estructura sería interesante para posibles aplicaciones donde interese incrementar la resistencia al desgaste superficial de materiales metálicos.
- Estudiar condiciones de síntesis a pH más básico con objeto de favorecer la formación de estructuras más porosas que permitan alojar inhibidores de corrosión que ayuden a conseguir un efecto de doble protección.
- Estudiar los recubrimientos evaluados bajo otras condiciones y por tiempos de exposición más prolongados con objeto de conocer la duración de los recubrimientos en condiciones más agresivas (ensayo de niebla salina, ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica.).

BIBLIOGRAFÍA

1. POLMEAR, L. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 Ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann. 2005.
2. VIEJO, F. *et al.* Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. En: Corrosion Science. 2010. Vol.52, p.2179–2187.
3. VIEJO, F. *et al.* Performance of Al alloys following excimer LSM – anodising approaches. En: Surf. Interface Anal. 2010. Vol.42, p.252–257.
4. Li, J. F, *et al.* Study on localized corrosion mechanism of 2195 Al-Li alloy in 4.0% NaCl solution (pH 6.5) using a three-electrode coupling system. En: Materials and Corrosion. 2005. Vol.56, no.3.
5. WARNER, T. Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications. En: Materials Science Forum. 2006. Vols.519-521, p.1271-1278.
6. LI, H, *et al.* Exfoliation corrosion of T6- and T8-aged $Al_xCu_yLi_z$ alloy. En: Transactions Nonferrous Metals Society of China. 2008. Vol.18, no.4, p.778-783.
7. LEQUEU, Ph. *et al.* Aluminum-Copper-Lithium Alloy 2050 Developed for Medium to Thick Plate. En: JMEPEG. 2010. Vol.19, p.841–847.
8. CRILL, M. J, *et al.* Evaluation of AA 2050-T87 Al-Li Alloy Crack Turning Behavior. En: Materials Science Forum. 2006. Vols.519-521, p.1323-1328.

9. LI, J. F, *et al.* Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys Corrosion. En: Corrosion Science. 2007. Vol.49, p.2436–2449.
10. BOAG, A. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. En: Corrosion Science. 2011. Vol.53, p.17–26.
11. COY, A.E, *et al.* Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. En: Corrosion Science. 2010. Vol.52, p.387-397.
12. MA, Y. *et al.* Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. En: Corrosion Science. 2011. Vol.53, p.4141-4151.
13. SHIMIZU, K. *et al.* Ultracrotomy a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys. En: Corrosion Science.1998. Vol.40, no.76, p.1049-1072.
14. LIU, F. *et al.* Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. En: Transactions Nonferrous Metals Society of China. 2008. Vol.18, p.s344-s348.
15. C, B. C and M, G. N. Sols, Gels, and Organic Chemistry. En: Ceramic Materials Science and Engineering.2007.Part VI, p.400-411.
16. ZHENG, S. *et al.* Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. En: J Sol Gel Technol. 2010. Vol.54, no.2, p.174–187.
17. GUGLIELMI, M. Sol-Gel Coatings on Metals. En: Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. Vol.8, no.1-3, p. 443-449.

18. ROSERO NAVARRO, N. C. Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras: Madrid, 2011, p.1-245. Tesis doctoral (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica.
19. WANG, D and BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. En: Progress in Organic Coatings. 2009. Vol.64, p.327-338.
20. HAN, Y. *et al.* Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol.353, p.313-320.
21. BONEKAMP, B C. *et al.* Sol-gel approaches in the synthesis of membrane materials for nanofiltration and pervaporation. En: Sol-Gel Methods for materials processing. 2008. p.47-65.
22. HOFACKER, S. *et al.* Sol-gel: a new tool for coatings chemistry. En: Progress in Organic Coatings. 2002. Vol.45, no.2, p. 159-164.
23. ROSERO-NAVARRO, N. C. *et al.* Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings. En: Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2010. Vol.54, no.3, p.301-311.
24. WANGA, N. *et al.* Hybrid anion exchange hollow fiber membranes through sol-gel process of different organic silanes within BPPO matrix. En: Journal of Membrane Science. 2010. Vol.363, p.128-139.
25. GUO, R, *et al.* PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution. En: Journal of Membrane Science. 2006. Vol.281, p.454-462.

26. FRINGS, S. *et al.* Organic–inorganic hybrid coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxysilane. En: Progress in Organic Coatings. 1998. Vol.33, no.2, p.126–130.
27. C, J and W, S. "Sol-gel science" The physics and chemistry of sol-gel processing. U.S.A : Academic press, INC., 1990.
28. MOULAY, S. Chemical modification of poly (vinyl chloride) still on the run. En: Progress in Polymer Science. 2010. Vol.35, p.303–331.
29. STANLEY R, S. Polymer synthesis: Polymerization of vinyl acetate and other vinyl esters. 1996, p.303-331.
30. CONTRERAS, G. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, Venezuela-Caracas. 2011.
31. ROSERO-NAVARRO, N. C, *et al.* Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. En: Progress in Organic Coatings. 2010. Vol.69, p.167–174.
32. ROSERO-NAVARRO, N. C, *et al.* Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerisation. En: Surface & Coatings Technology. 2009. Vol.203 p.1897–1903.
33. REMOLINA, É. Síntesis de recubrimientos sol-gel dopados con sales lantánidas para la protección contra la corrosión de aleaciones Al-Cu-Li. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.