

Síntesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos Sol-Gel base TEOS/MPS sobre la aleación AA2050-T8

Claudia Nieves^a, Erika N. Remolina^a, Carlos A. Hernández^a, Laura M. Rueda^a, Ana E. Coy^a,
Fernando Viejo^{b,✉}

^a Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Calle 9 #27, Bucaramanga, Santander, Colombia

^b Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Calle 9 #27, Bucaramanga, Santander, Colombia
✉ Autor para la correspondencia: fviejo@uis.edu.co

Enviado: 10 Diciembre 2016; Aceptado: 14 Mayo 2017; Publicado on-Line: 27 Noviembre 2017

RESUMEN: El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS/MPS, sintetizados sobre la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li) bajo diferentes condiciones experimentales de polimerización, tales como solvente y tiempo de envejecimiento, así como diferentes relaciones molares de los precursores inorgánico tetraetoxisilano (TEOS) e híbrido 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS). Se monitoreó la evolución de los soles durante el proceso de envejecimiento mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) y ensayos reológicos. Los recubrimientos se obtuvieron mediante dip-coating y fueron caracterizados a través de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX). La evaluación de la resistencia a la corrosión se realizó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica, en solución aireada 0,1 M de NaCl. Los resultados obtenidos revelaron que, de los tres solventes evaluados, el etanol es el que permite mejor estabilización del precursor híbrido y favorece el proceso de polimerización de los grupos metacrilato del precursor MPS. Por otra parte, la variación de la relación molar TEOS:MPS conlleva a la obtención de recubrimientos más homogéneos y continuos al incrementar la relación del precursor inorgánico. Finalmente, todos los recubrimientos sintetizados mejoraron la resistencia a la corrosión de la aleación AA2050-T8, en especial los sintetizados bajo la relación TEOS:MPS 80:20.

PALABRAS CLAVE: Aluminio; Corrosión; Recubrimientos; Sol-Gel

Citar como/Citation: Nieves, C.; Remolina, E.N.; Hernández, C.A.; Rueda, L.M.; Coy, A.E.; Viejo, F. (2017) "Síntesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos Sol-Gel base TEOS/MPS sobre la aleación AA2050-T8". *Rev. Metal.* 53(4): e106. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.106>

ABSTRACT: *Synthesis, characterisation and corrosion resistance of TEOS/MPS hybrid sol-gel coatings deposited on the AA2050-T8 alloy.* The aim of the present work was to synthesize, characterise and evaluate the corrosion resistance of TEOS/MPS hybrid sol-gel coatings applied on the AA2050-T8 aluminium alloy attending to two experimental variables: the sol synthesis conditions (type of solvent and aging time), and the inorganic/hybrid (TEOS/MPS) ratio. The aging process was monitored by infrared spectroscopy (FTIR) and viscosity measurements. The hybrid coatings were obtained by dip-coating and then characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDX). The evaluation of corrosion resistance was performed by anodic potentiodynamic polarization testing in aerated 0.1 M NaCl solution. The results showed that ethanol as solvent promoted better stabilization of the hybrid precursor and favoured polymerization of the

methacrylate groups of the MPS precursor. Further, an increase of the TEOS/MPS ratio allowed obtaining more continuous and uniform coatings. Nevertheless, all the hybrid coatings showed a significant increase in corrosion resistance of the AA2050-T8 alloy, being more evident for those synthesized with the TEOS:MPS 80:20 ratio.

KEYWORDS: Aluminium; Coating; Corrosion; Sol-Gel

ORCID ID: Claudia Nieves (<http://orcid.org/0000-0002-4174-1572>); Erika N. Remolina (<http://orcid.org/0000-0002-5164-7408>); Carlos A. Hernández (<http://orcid.org/0000-0002-5857-1039>); Laura M. Rueda (<http://orcid.org/0000-0002-6664-7611>); Ana E. Coy (<http://orcid.org/0000-0001-8813-0042>); Fernando Viejo (<http://orcid.org/0000-0001-7628-8213>)

Copyright: © 2017 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Attribution (CC BY) España 3.0.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio han sido ampliamente estudiadas por la industria aeronáutica debido a su excelente relación resistencia/peso y su buena tolerancia al daño (Polmear, 2005). Dentro de las aleaciones de aluminio más utilizadas en dicha industria se encuentran las pertenecientes a la serie AA7xxx (Al-Zn-Mg), que exhiben la mayor resistencia mecánica de todas las aleaciones de aluminio; sin embargo, presentan baja tolerancia al daño (Polmear, 2005; Viejo *et al.*, 2010a). Por otro lado, se encuentran las aleaciones de la serie AA2xxx (Al-Cu) que presentan destacada tolerancia al daño y estabilidad térmica, pero con una menor resistencia mecánica comparada con las aleaciones de la serie AA7xxx (Li *et al.*, 2005; Viejo *et al.*, 2010b).

Actualmente, existe un creciente interés por las aleaciones Al-Cu-Li, pertenecientes a la serie AA2xxx, denominadas aleaciones de tercera generación, ya que presentan una resistencia mecánica comparable con las aleaciones AA7xxx, combinada con la excelente tolerancia al daño de las aleaciones AA2xxx. Así mismo, la presencia de Li disminuye el peso de la aleación en aproximadamente 3% en comparación con las otras aleaciones de aluminio (Crill *et al.*, 2006; Warner, 2006; Li *et al.*, 2008; Guérin *et al.*, 2015). Dentro de este grupo de aleaciones, se destaca la aleación AA2050-T8 que, debido a su excelente combinación de resistencia, densidad, resistencia a la fatiga, estabilidad térmica y tenacidad, se ha convertido en candidata atractiva en aplicaciones aeronáuticas que requieren alta resistencia específica y excelente tolerancia al daño (Lequeu *et al.*, 2010; Malard *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016).

No obstante, al alear el aluminio con otros elementos para aumentar las propiedades mecánicas, se origina una reducción en la resistencia a la corrosión principalmente en ambientes marinos y/o húmedos que viene determinada por la concentración y distribución de dichos elementos

(Li *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Viejo *et al.*, 2010a). Particularmente, para las aleaciones Al-Cu-Li tales como la AA2050-T8, la presencia de cobre, hierro y manganeso dan lugar a la formación de fases intermetálicas de naturaleza catódica que originan problemas de corrosión localizada tanto por picadura como galvánica; mientras que, las fases intermetálicas ricas en cobre y litio dan lugar a fases de naturaleza anódica provocando problemas de corrosión por exfoliación e intergranular (Viejo *et al.*, 2010a; Viejo *et al.*, 2010b; Boag *et al.*, 2011; Gharbi *et al.*, 2017).

Dentro de los métodos de protección para las aleaciones de aluminio existen diversas técnicas de las que son comúnmente estudiadas el anodizado, la conversión química, la modificación superficial con láser, entre otras (Liu *et al.*, 2008; Zheng y Li, 2010; Coy *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2011; Embuka *et al.*, 2017). Dentro de dichas técnicas, recientemente se ha prestado interés al método sol-gel, que permite la obtención de recubrimientos cerámicos que actúan como barreras físicas frente a los procesos de corrosión y desgaste, empleando un equipamiento relativamente sencillo y con posibilidad de aplicación sobre sustratos con formas complejas (Wang y Bierwagen, 2009; Zheng y Li, 2010).

Para la síntesis de recubrimientos vía sol-gel se dispone de precursores de recubrimientos inorgánicos e híbridos. Los precursores comúnmente utilizados para la síntesis de recubrimientos 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)₄), por su reactividad moderada que hace más controlable el proceso de síntesis (Han *et al.*, 2007; Wang y Bierwagen, 2009; Zheng y Li, 2010). Entre ellos aparece el tetraetoxisilano (Si(OEt)₄, TEOS), convencionalmente utilizado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO₂) para catalizadores, membranas y fármacos (Bonekamp *et al.*, 2008). Estos recubrimientos se destacan por su excelente adhesión al sustrato metálico; no obstante, presentan problemas para obtener

espesores superiores a un micrómetro (1 μm) sin que exista agrietamiento durante el proceso de secado (Wang y Bierwagen, 2009; Zheng y Li, 2010).

Por otro lado, los precursores de recubrimientos híbridos presentan estructura $R^iM(OR)_{n-1}$, donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R^j , tipo fenilo, epoxi, vinilo, metacrilato, amino, etc. (Hofacker *et al.*, 2002; Wang y Bierwagen, 2009; Hernández-Barrios *et al.*, 2014; Remolina *et al.*, 2017). Dentro de estos precursores híbridos, el 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS), cuyo grupo funcional es del tipo metacrilato, es un precursor ampliamente utilizado ya que permite la modificación de la funcionalidad de las películas. Sin embargo, la presencia de este tipo de precursores puede llegar a disminuir la adhesión recubrimiento-metal (Guo *et al.*, 2006; Rosero *et al.*, 2010a; Wang *et al.*, 2010).

Es por ello que, en la actualidad, se está proponiendo la síntesis de recubrimientos a partir de la combinación de ambos tipos de precursores para dar lugar a un nuevo tipo de recubrimientos híbridos en los cuales, el precursor inorgánico (usualmente TEOS) contribuye a incrementar la adhesión entre el recubrimiento y el metal (Rueda *et al.*, 2016); mientras que el componente híbrido (como el MPS), aumenta la flexibilidad y la densidad, reduce la tendencia al agrietamiento, y el tiempo y la temperatura de curado de las películas incluso hasta temperatura ambiente, resultando apropiado para las aleaciones de aluminio que no pueden ser tratadas a elevada temperatura (Bonekamp *et al.*, 2008; Wang y Bierwagen, 2009; Zheng y Li, 2010; Remolina *et al.*, 2017).

Pese a lo anterior, las condiciones de síntesis que incluyen la polimerización del MPS aún no han sido estudiadas en detalle, ya que las que se conocen son para monómeros convencionales y no para precursores base silano (Moulay, 2010). Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño frente a la corrosión de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS/MPS depositados sobre la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li) atendiendo a diferentes condiciones experimentales de síntesis (solvente, tiempo de envejecimiento, relación molar de precursores).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

a. Material objeto de estudio

El material objeto de estudio fue la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li), proporcionada bajo tratamiento térmico T8 (TT de solución, deformación y posterior envejecimiento artificial) por la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido). La composición nominal de la aleación se muestra en la Tabla 1.

b. Síntesis y caracterización de los soles híbridos

Para la síntesis de los soles se empleó tetraetoxisilano (TEOS, Alfa Aesar, 98%) como precursor inorgánico y 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (MPS, Aldrich, 98%) como precursor híbrido; como iniciador del proceso de polimerización se utilizó peróxido de benzoilo en una relación de 0,01 mol/mol de dobles enlaces $C=C$ (Rosero *et al.*, 2010a; Ohtsuki *et al.*, 2002). La caracterización de los soles se desarrolló en dos etapas. En la primera etapa se evaluó la influencia del tipo de solvente en el proceso de polimerización del precursor MPS. Para ello fueron utilizados tres solventes diferentes: tolueno como solvente apolar-aprótico, tetrahidrofurano como solvente polar-aprótico y etanol como solvente polar-prótico (Barry Carte y Grant Norton, 2007). Los soles fueron sintetizados empleando el precursor híbrido, el iniciador de la polimerización y un solvente en una relación en volumen de 1:1 de solvente con respecto al precursor MPS (Rosero *et al.*, 2009; Rosero *et al.*, 2010b).

Una vez seleccionado el solvente, en una segunda etapa fue evaluada la influencia del tiempo de envejecimiento del proceso de hidrólisis y condensación del sol híbrido por un tiempo de hasta 7 días. Para ello, se incluyó TEOS, HNO_3 (0,6%vol.) como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación, y se mantuvo la relación volumen de 1:1 de solvente, esta vez con respecto a la mezcla de precursores (Contreras *et al.*, 2015). Finalmente, se evaluó la influencia de diferentes relaciones molares TEOS:MPS (80:20, 60:40, 40:60, 20:80). El pH de los soles para todas las relaciones molares se fijó en un valor de 3.

Los soles fueron monitoreados mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) y ensayos reológicos a temperatura de 25 °C. Para ello se empleó un

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

% peso	Cu	Li	Mg	Mn	Ag	Fe	Ti	Si	Zr	OTROS	Al
Min	3,2	0,7	0,2	0,2	0,2	-	-	-	0,06	-	Balance
Max	3,9	1,3	0,6	0,5	0,8	0,10	0,1	0,08	0,14	0,20	

espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) SHIMADSU FTIR-84005 y un reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0 con una aguja ULA 0.0 a 240 rpm.

c. Deposición de los recubrimientos híbridos

La deposición de los recubrimientos se llevó a cabo mediante la técnica de dip-coating, para lo cual fueron preparadas superficialmente muestras de geometría rectangular con dimensiones de 15x10x5 mm mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría P1200. A continuación, las muestras fueron sumergidas verticalmente en el sol a una velocidad constante de $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ donde permanecieron por 2 min, con el fin de garantizar la mojabilidad del sol sobre la superficie de la muestra. Transcurrido dicho tiempo, las muestras se extrajeron a la misma velocidad empleada para la inmersión y, posteriormente, se sometieron a un tratamiento térmico de curado que consistió en 30 min a temperatura ambiente y, a continuación, 2 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2 h más a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

d. Caracterización de los recubrimientos híbridos

Con el fin de estudiar características superficiales tales como continuidad, espesor, uniformidad, composición y rugosidad, los diferentes recubrimientos obtenidos fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello se empleó un microscopio electrónico de barrido ambiental (MEB-EDX) QUANTA FEG 650 que presenta sistemas de detección de energías dispersivas de Rayos X (EDX) y análisis de imagen de electrones retrodispersados (BSE).

e. Evaluación de la resistencia a la corrosión

Con objeto de evaluar la resistencia a la corrosión que ofrecen los recubrimientos obtenidos bajo diferentes relaciones molares TEOS:MPS y tiempos de envejecimiento, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica, mediante el uso de un potenciostato GAMRY 6000. Se diseñó una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta de un electrodo auxiliar (platino), un electrodo de referencia (calomelanos saturados) y un electrodo de trabajo, en este caso la muestra objeto de estudio. El medio de ensayo utilizado fue una solución aireada de 0,1M de NaCl, mientras que el área de exposición de las muestras fue de 1 cm^2 .

Las muestras se sumergieron previamente en la solución salina por 1 h con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de

polarización anódica en el que 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 $0,3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y una densidad de corriente límite de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los soles híbridos

En la Fig. 1 se presentan los espectros FT-IR para la región comprendida entre $1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, donde aparecen los modos de vibración representativos de los enlaces C=O y C=C relacionados con el proceso de estabilización y polimerización respectivamente del MPS en los soles. En general, se observa que los espectros correspondientes a los soles sintetizados con tolueno (Fig. 1a) y tetrahidrofurano (Fig. 1b) como solventes no se ven alterados con el transcurso del tiempo. Por otro lado, el espectro correspondiente al sol empleando etanol (Fig. 1c) sí presenta una evolución, observándose un ensanchamiento de las bandas en la zona estudiada debido a dos razones: i) en la región entre $1735\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$ la banda relacionada con las vibraciones por tensión de los enlaces C=O ubicada inicialmente en 1720 cm^{-1} presenta un ensanchamiento probablemente debido a la formación de puentes de hidrógeno alrededor de 1700 cm^{-1} entre el grupo carbonilo y el etanol, favoreciendo la estabilización del precursor híbrido (Rosero *et al.*, 2010b); y ii) en la región entre $1650\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$, la banda asociada con las vibraciones por tensión de los enlaces C=C ubicada inicialmente en 1638 cm^{-1} presenta un ensanchamiento relacionado probablemente con el progreso del proceso de polimerización del precursor híbrido al romperse el doble enlace C=C.

Por otra parte, en las Figs. 2a y 2b se presenta el análisis por deconvolución de los espectros FTIR correspondientes a los precursores TEOS y MPS en la región comprendida entre 1250 y 1000 cm^{-1} relacionada con las reacciones de hidrólisis y condensación presentes en el proceso sol-gel.

Para el espectro infrarrojo del TEOS (Fig. 2a) se identificaron 3 bandas a 1170 , 1110 y 1080 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los enlaces Si-O-C (Télez *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2010); mientras que, para el precursor MPS, además de las bandas ya mencionadas, se detectó la presencia de las bandas a 1200 , 1190 cm^{-1} originadas por las vibraciones de los enlaces Si-C y a 1040 cm^{-1} relacionada con las vibraciones por tensión de los enlaces C-O, todas relacionadas con la cadena orgánica (Limpo *et al.*, 1993; Peña *et al.*, 2007; Criado *et al.*, 2014), (Fig. 2b).

En cuanto a la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación de los soles híbridos, en

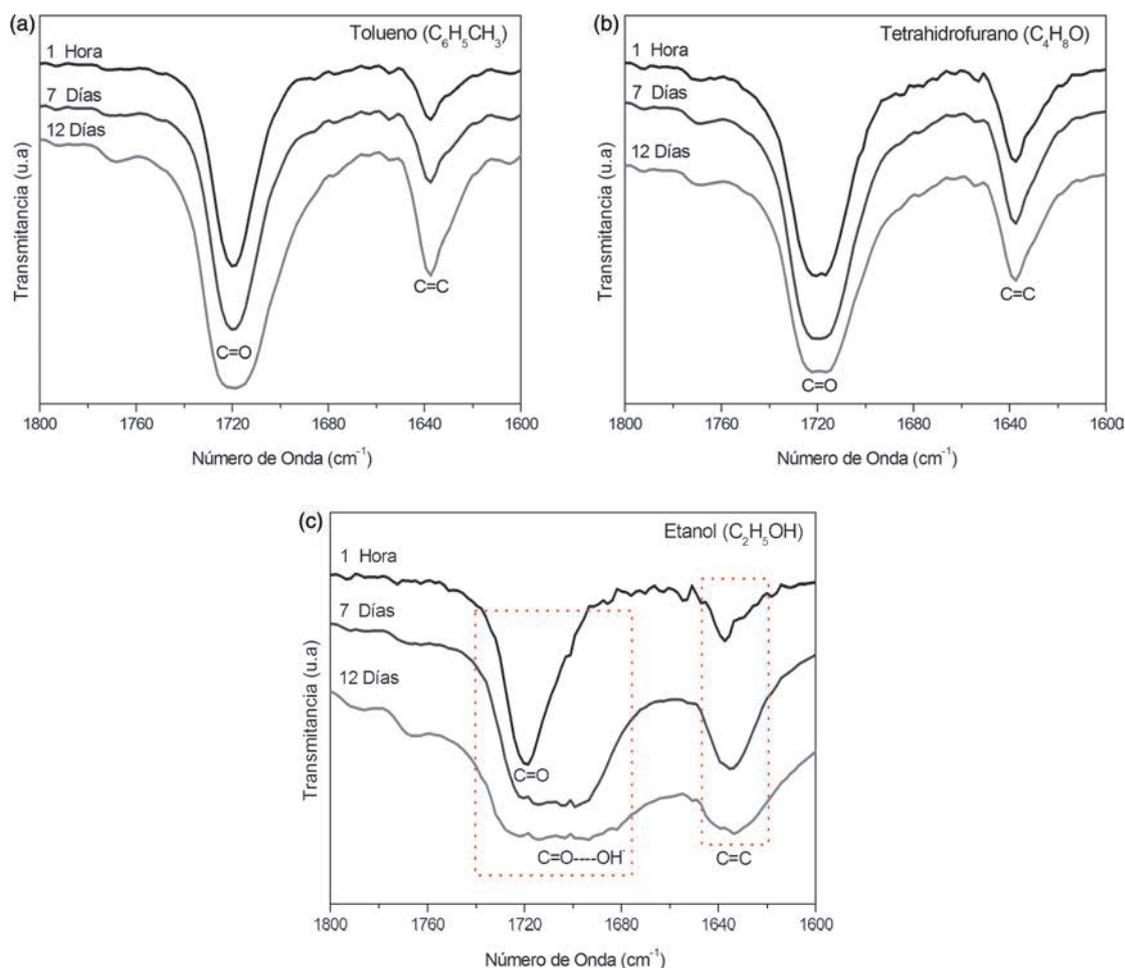


FIGURA 1. Espectros FT-IR de los soles para la relación TEOS:MPS 60:40 preparados con diferentes solventes.

las Figs. 2c y 2d se presenta el análisis por deconvolución de los espectros IR de los soles a 1 hora y 7 días de envejecimiento, respectivamente. En este sentido, se evidencia la disminución progresiva de la intensidad relativa de las bandas relacionadas con las vibraciones Si-O-C a 1170 , 1110 y 1080 cm^{-1} , lo que se atribuye a la evolución de las reacciones de hidrólisis de los precursores. Así mismo, debido al avance de las reacciones de condensación se aparecen dos nuevas bandas a 1055 y 1135 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si (Jiang *et al.*, 2008; Criado *et al.*, 2014).

Adicionalmente, la evolución de la viscosidad de los soles para diferente relaciones molares TEOS:MPS se presenta en la Fig. 3, en donde se observa un aumento gradual de la viscosidad de los soles con el incremento del precursor híbrido, pasando de $2,35$ cP a $2,95$ cP (un incremento de alrededor del 25%) para relaciones molares de 80:20 a 20:80, respectivamente, después de 6 horas de envejecimiento de los soles. El comportamiento

de los soles ante el incremento del precursor híbrido se relaciona probablemente con la mayor proporción de enlaces C=C susceptibles de reaccionar y aumentar el grado de entrecruzamiento en el sol, así como al mayor grado de viscosidad del precursor MPS con relación al precursor inorgánico TEOS.

3.2. Caracterización de los recubrimientos

A modo representativo en la Fig. 4 se presentan las micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados sobre la aleación de aluminio AA2050-T8 para la relación molar 60:40 TEOS:MPS y diferentes tiempos de envejecimiento.

En general, a medida que incrementa el tiempo de envejecimiento del sol, se obtienen recubrimientos más continuos y uniformes. Este hecho está asociado al mayor grado de hidrólisis del sol previo al momento de la deposición de los

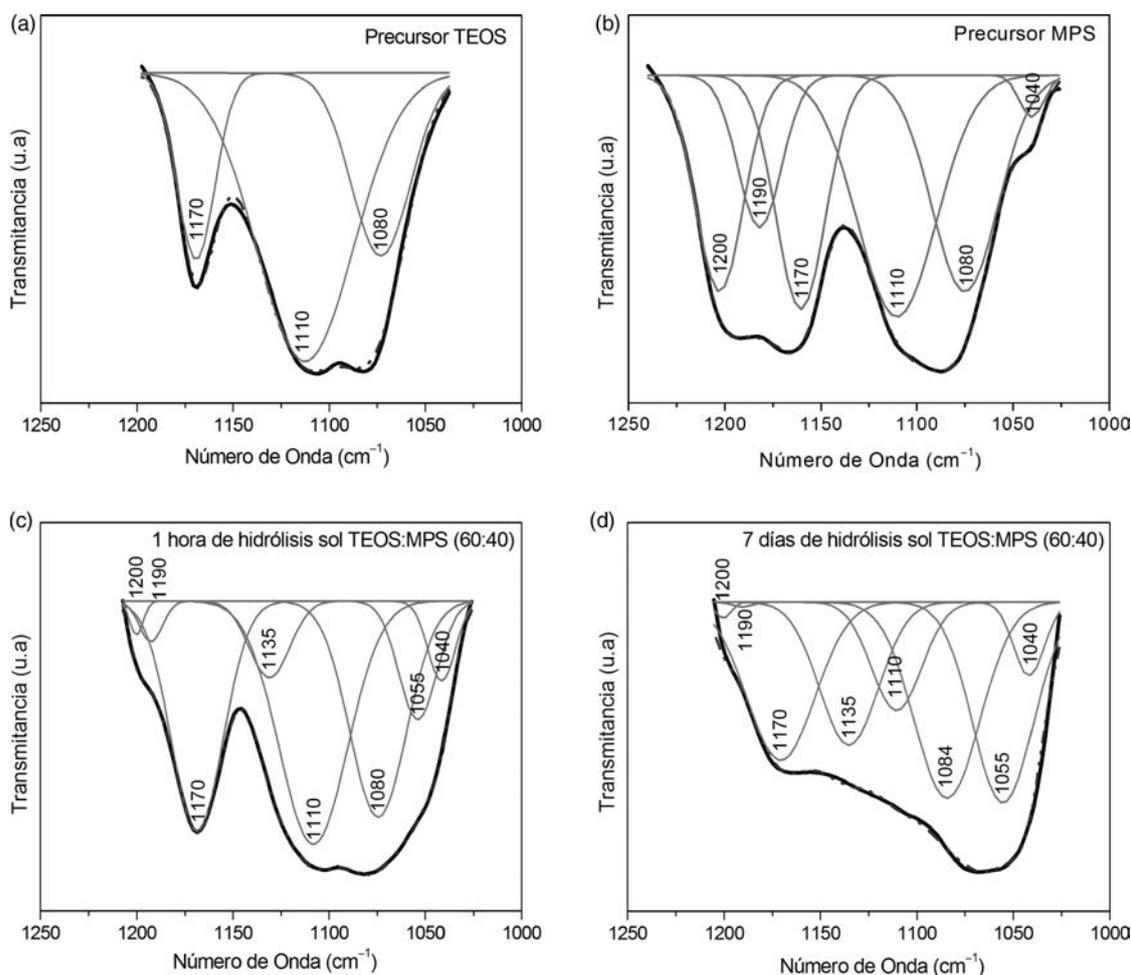


FIGURA 2. Espectros FTIR de: a) MPS; b) TEOS; proceso hidrólisis y condensación a: c) 1 hora y d) 7 días.

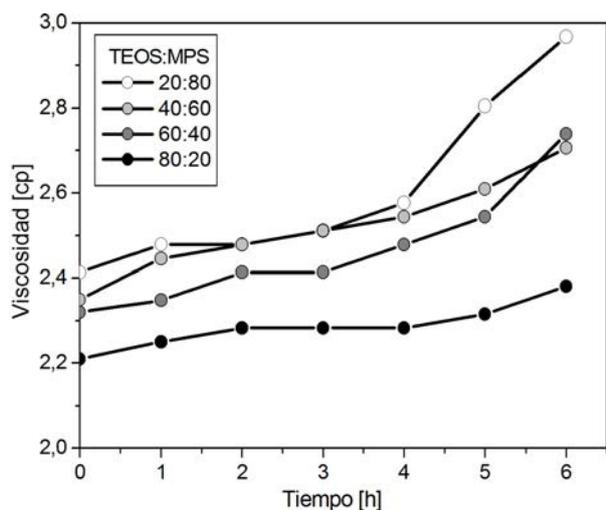


FIGURA 3. Evolución de la viscosidad de los soles TEOS:MPS para las relaciones molares estudiadas.

recubrimientos, que favorece la formación de grupos silanol fundamentales para que se lleve a cabo la adecuada unión del recubrimiento con el sustrato metálico (Si-O-Al) permitiendo así una mejor mojabilidad del sol (Contreras *et al.*, 2015).

Con relación al efecto de la relación TEOS/MPS, en la Fig. 5 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados para diferentes relaciones molares y 24 h de tiempo de envejecimiento del sol. En general, se observa que los recubrimientos no presentan agrietamiento o desprendimiento. Sin embargo, un alto contenido del precursor híbrido (20:80 – 40:60) conlleva a la obtención de recubrimientos con baja uniformidad y continuidad (Figs. 5a y 5b). Por el contrario, el incremento del contenido del precursor inorgánico aumenta la mojabilidad del sol sobre el sustrato metálico, lo que se traduce en recubrimientos más homogéneos (Figs. 5c y 5d).

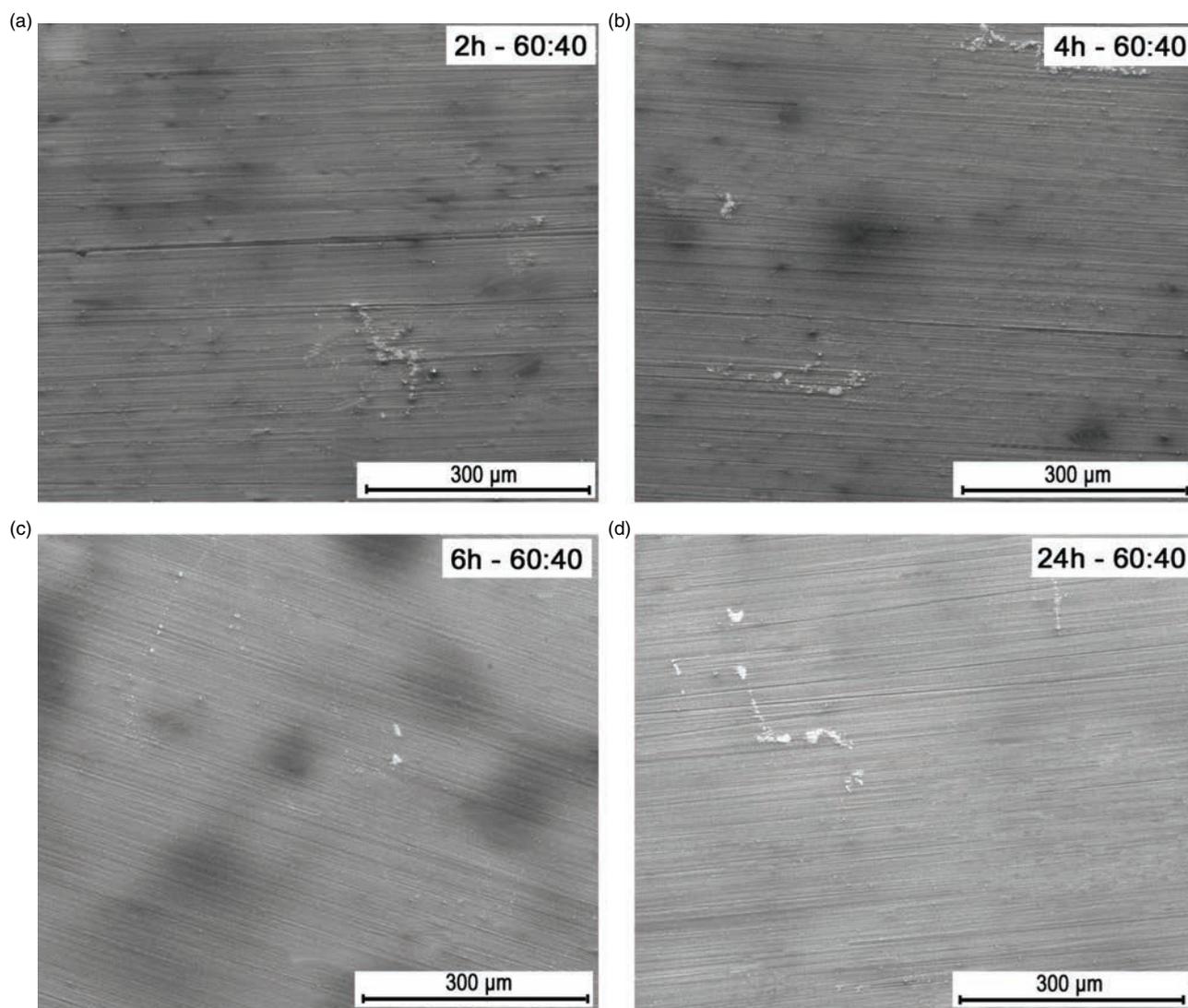


FIGURA 4. Micrografías electrónicas de los recubrimientos para la relación molar 60:40 TEOS:MPS y diferentes tiempos de envejecimiento.

Se puede apreciar en la Fig. 6 la influencia de cada uno de los precursores en la morfología de los recubrimientos, que generó dos efectos diferentes: i) los recubrimientos sintetizados con elevada relación molar de MPS presentaron una textura más lisa y plástica, similar a la que presentan los recubrimientos orgánicos amorfos (Fig. 6a); mientras que ii) los recubrimientos sintetizados con elevada relación molar de TEOS exhibieron una textura granular y cerámica característica de los recubrimientos inorgánicos, aunque sin la presencia del agrietamiento que los caracteriza (Fig. 6d).

De forma complementaria, en la Fig. 7 se presentan las micrografías electrónicas de la sección

transversal de los recubrimientos sintetizados para las diferentes relaciones molares TEOS:MPS estudiadas a 24 h de envejecimiento de los soles. El análisis de dichas micrografías confirmó lo observado en las micrográficas superficiales, es decir, la formación de recubrimientos sin signos aparentes de agrietamiento y con buena adhesión al sustrato. No obstante, se observa una significativa diferencia de espesor de los recubrimientos con la variación de la relación molar de los precursores, de tal forma que para la mayor relación molar del precursor híbrido estudiada (20:80) se obtuvieron espesores de hasta 68 µm, aunque este espesor no es uniforme en toda la superficie, siendo posible

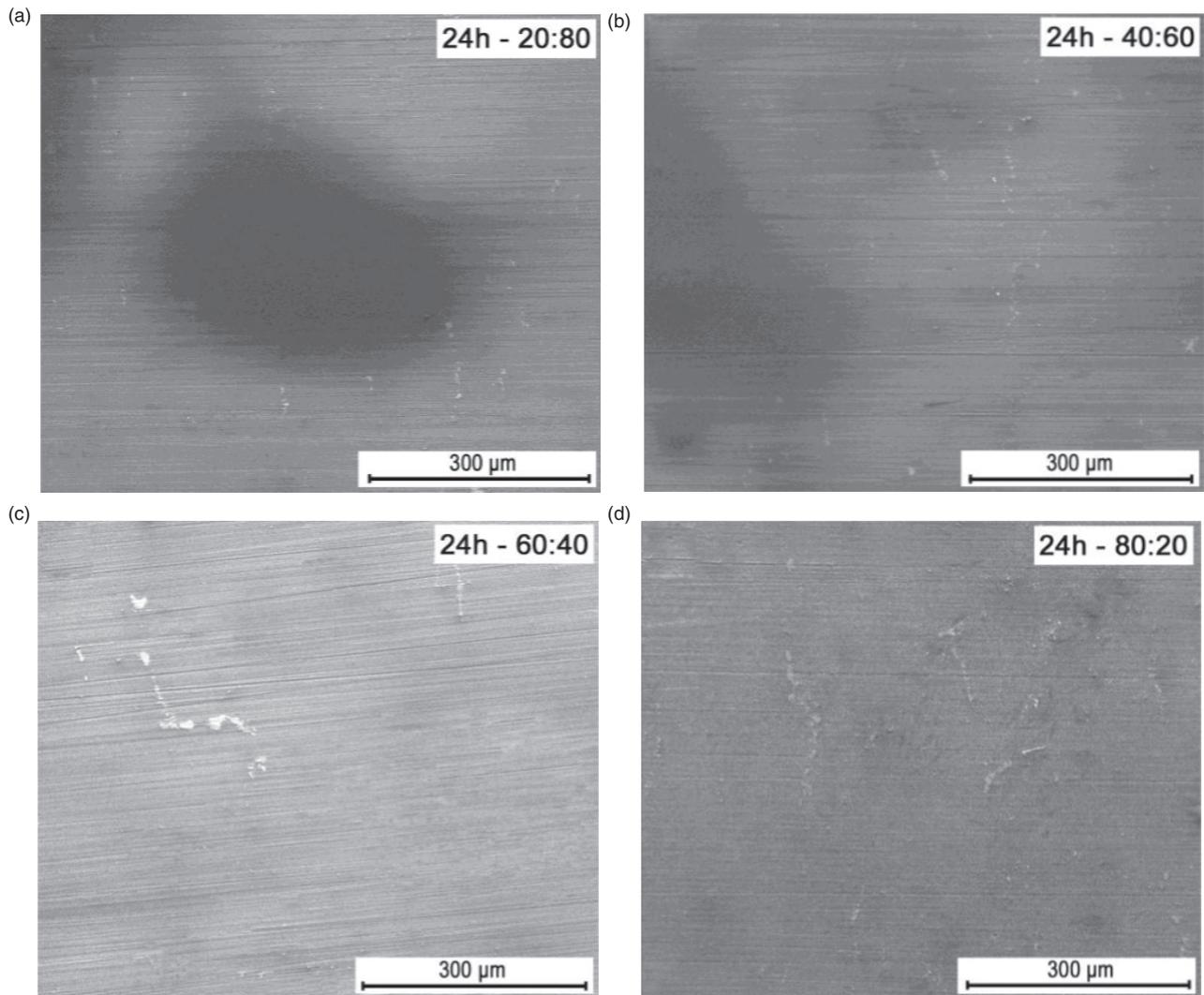


FIGURA 5. Micrografías electrónicas de los recubrimientos para diferentes relaciones molares TEOS:MPS a las 24 h de envejecimiento del sol.

observar espesores menores de 1 μm en otras zonas de la muestra (Fig. 7a), dejando en evidencia una vez más la falta de uniformidad y continuidad de este tipo de recubrimientos. Por el contrario, el incremento del precursor inorgánico permite obtener recubrimientos con espesores entre 1 y 2 μm aproximadamente, que son más continuos en toda la superficie del sustrato, favoreciendo la homogeneidad del recubrimiento, especialmente para la relación 80:20.

3.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión

En la Fig. 8a se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta para la relación molar 20:80 a diferentes tiempos de envejecimiento del sol, después de

ser expuestas en medio aireado de 0,1 M de NaCl por un tiempo de 1 h, a temperatura ambiente. En la curva de polarización de aleación AA2050-T8 se evidencia que este material no presenta potencial de picadura y experimenta corrosión de forma espontánea al ser expuesto en el medio agresivo. El potencial de corrosión se ubica en -0,611 V y su densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es $1,797\text{E-}7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otra parte, con respecto a los recubrimientos sol-gel, se observa que, en general, para todos los tiempos de estudio, las películas sintetizadas mejoran la resistencia a la corrosión del material base, al disminuir los valores de i_{corr} en alrededor de dos órdenes de magnitud y otorgar un rango de protección que, dependiendo de las condiciones de síntesis, alcanza valores superiores a 100 mV.

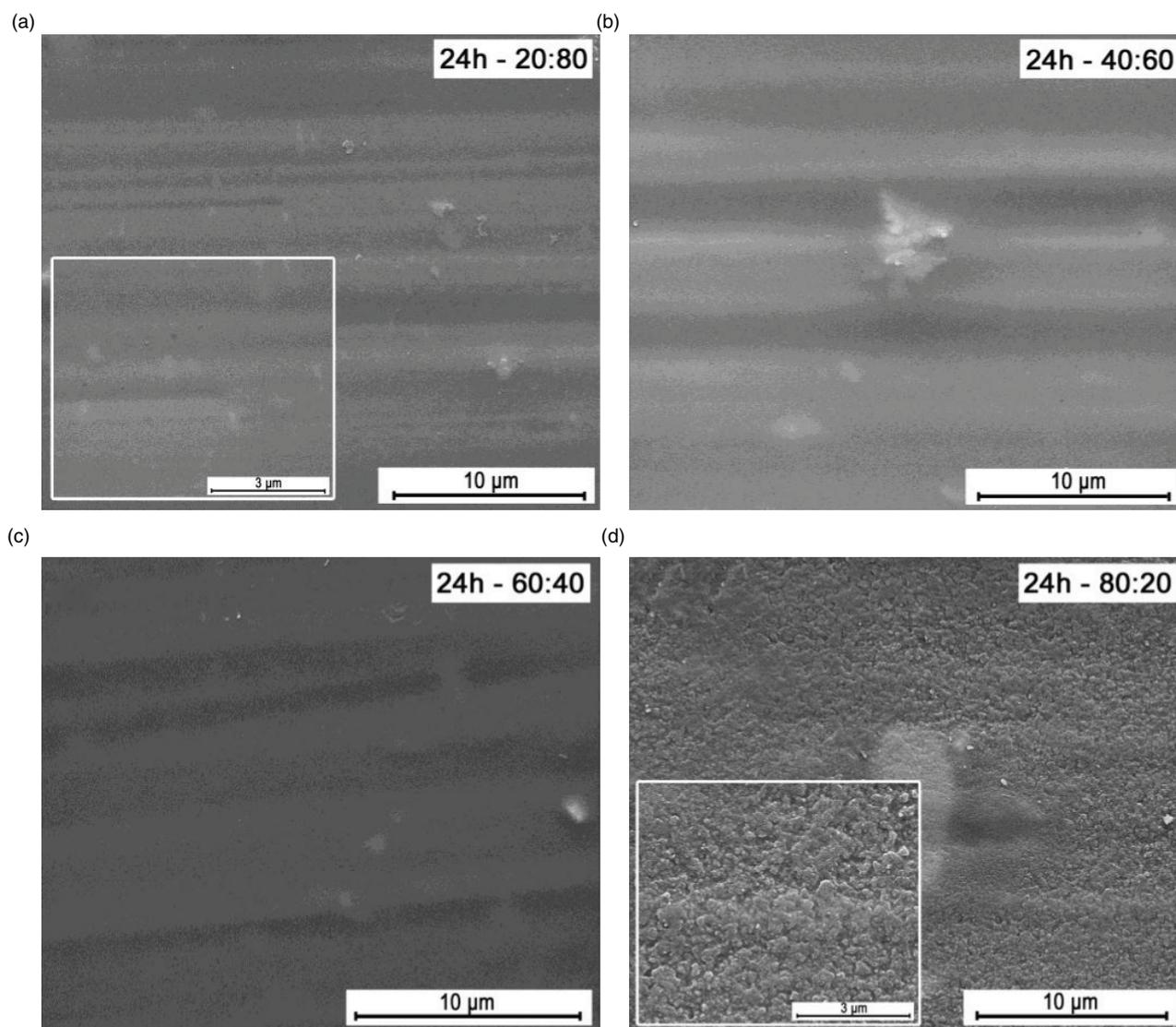


FIGURA 6. Micrografías electrónicas de los recubrimientos por sol-gel para diferentes relaciones molares TEOS:MPS.

Con respecto al efecto de la relación TEOS/MPS, en la Fig. 8b se presentan las curvas de polarización anódica para las diferentes relaciones molares estudiadas a 4 h de envejecimiento del sol. Se aprecia que la relación molar TEOS/MPS no afecta significativamente el valor de i_{corr} , que se mantiene en el rango de $10^{-9} - 10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; sin embargo, la relación 80:20 presenta una zona de pasivación más amplia ($\sim 0,170 \text{ V}$), relacionada posiblemente con la mayor homogeneidad que exhiben los recubrimientos sintetizados bajo esta relación de precursores.

Finalmente, los parámetros electroquímicos más importantes de las curvas de polarización de los recubrimientos evaluados junto con los correspondientes al material base se reúnen en la Tabla 2.

4. CONCLUSIONES

- El etanol como solvente permite la estabilización y solubilización del precursor MPS al formar puentes de hidrógeno con el grupo carbonilo, y ser un medio adecuado para que se favorezca el proceso de polimerización de los grupos metacrilato en presencia de peróxido de benzoílo.
- El incremento de la relación molar del precursor inorgánico mejora significativamente las características morfológicas de los recubrimientos, especialmente en lo relacionado a uniformidad de espesor. Características que se ven favorecidas con el aumento del tiempo de envejecimiento del sol debido al mayor grado de hidrólisis.

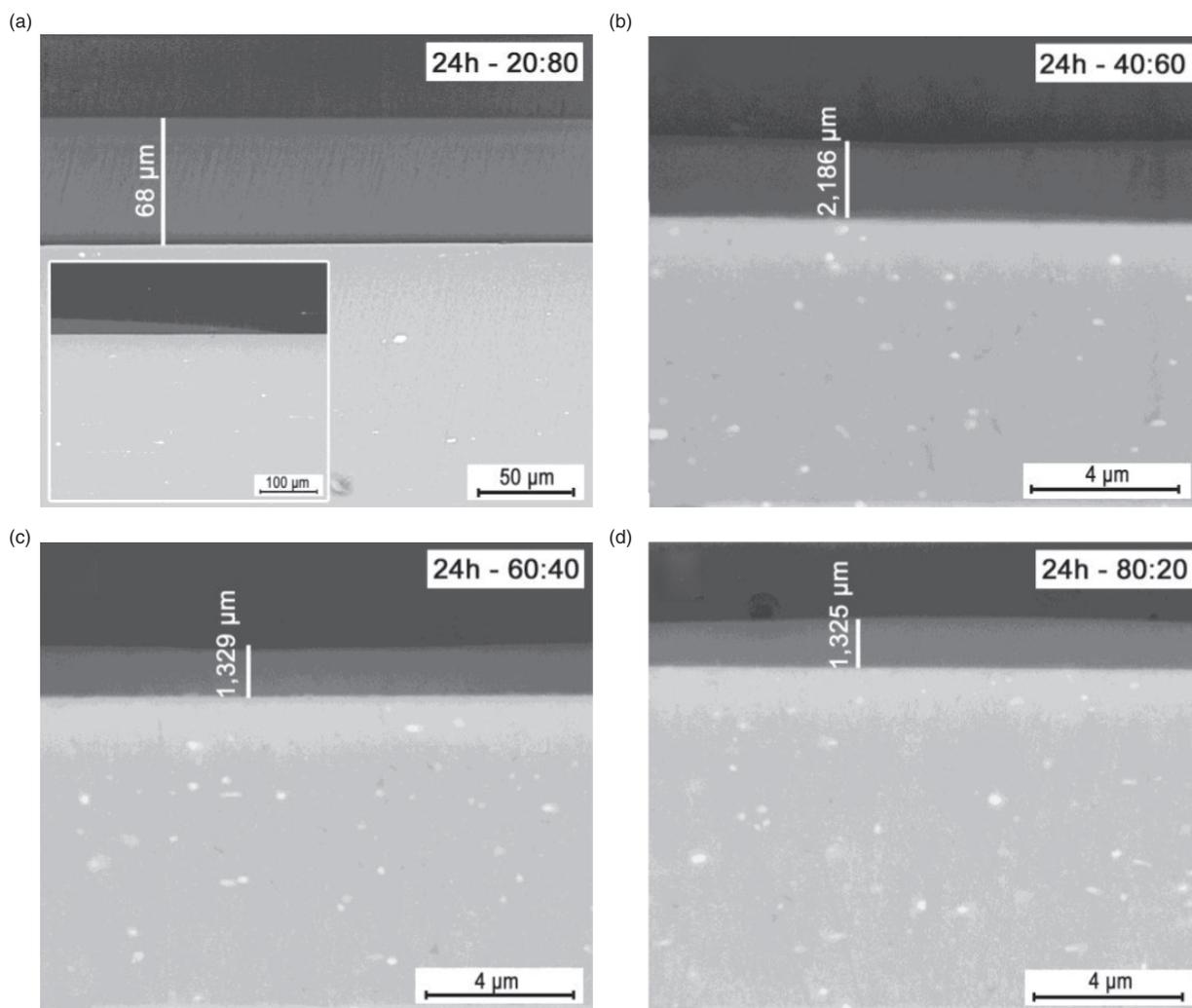


FIGURA 7. Micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos a 24 h de envejecimiento y diferentes relaciones molares TEOS:MPS.

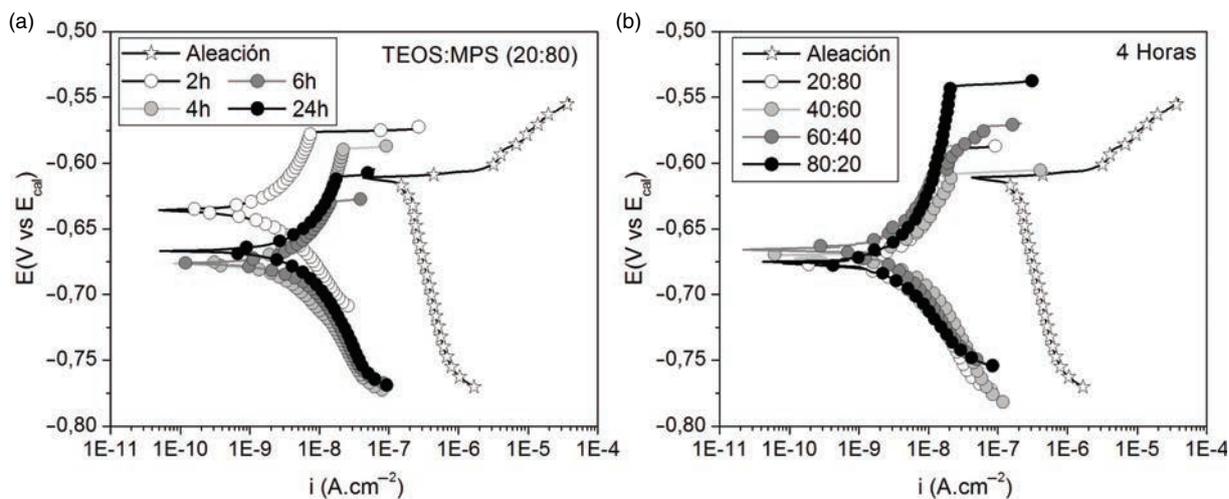


FIGURA 8. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y recubierta: a) relación molar TEOS:MPS 20:80 y diferentes tiempos de envejecimiento del sol; b) 4 h de envejecimiento del sol y diferentes relaciones molares TEOS:MPS.

TABLA 2. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica de los recubrimientos evaluados

Relación Molar TEOS:MPS	Tiempo Envejecimiento (h)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{pic} (V)	$E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ (V)	i_{pas} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	AA2050-T8	-0,611	1,797E-7	-	-	-
20:80	2	-0,635	7,842E-10	-0,575	0,060	2,570E-9
	4	-0,675	1,908E-9	-0,587	0,088	6,384E-9
	6	-0,676	1,905E-9	-0,627	0,049	6,114E-9
	24	-0,665	2,593E-9	-0,608	0,057	8,798E-9
40:60	2	-0,649	1,297E-9	-0,610	0,039	4,839E-9
	4	-0,670	2,325E-9	-0,608	0,062	7,740E-9
	6	-0,594	1,628E-9	-0,478	0,116	2,553E-8
	24	-0,754	9,599E-9	-0,664,	0,090	4,725E-8
60:40	2	-0,617	1,563E-9	-0,575	0,042	5,327E-9
	4	-0,665	1,506E-9	-0,571	0,094	5,553E-9
	6	-0,586	1,044E-9	-0,559	-0,027	3,145E-9
	24	-0,636	1,164E-9	-0,543	0,093	4,117E-9
80:20	2	-0,633	9,219E-10	-0,570	0,063	4,032E-9
	4	-0,673	9,566E-10	-0,542	0,131	5,625E-9
	6	-0,616	6,856E-10	-0,551	0,065	3,054E-9
	24	-0,642	1,721E-9	-0,472	0,170	7,425 E-9

- En general, los recubrimientos sol-gel TEOS:MPS sintetizados sobre la aleación AA2050-T8 aumentaron su resistencia a la corrosión, al disminuir el valor de i_{corr} en dos órdenes de magnitud y otorgar un rango de pasivación de hasta 0,170 V aproximadamente, siendo este aumento más significativo para las películas sintetizadas con la relación molar 80:20.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) por la financiación del presente trabajo (Código de Proyecto 1880 y Programa para Movilidad de Estudiantes 2016). Así mismo, se agradece a la compañía Alcan Aerospace (Reino Unido) y a la Universidad de Manchester por proporcionar la aleación AA2050-T8 (Al-Cu-Li) para el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

- Barry Carte, C., Grant Norton, M. (2007). Sols, Gels, and Organic Chemistry, *Ceramic materials science and engineering*. Springer, Washington, pp. 400–411.
- Boag, A., Hughes, A.E., Glenn, A.M., Muster, T.H., McCulloch, D. (2011). Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros. Sci.* 53 (1), 17–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.009>.

- Bonekamp, B.C., Kreiter, R., Vente, J.F. (2008). *Cap. Sol-gel approaches in the synthesis of membrane materials for nanofiltration and pervaporation. Sol-Gel methods for materials processing*. Ed. Innocenzi, P., Zub, Y.L., Kessler, V.G., Published Springer, The Netherlands, pp. 47–65. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-1-4020-8514-7.pdf>.
- Contreras, G., Nieves, C., Remolina, E., Hernández, C., Liu, Z., Coy, A., Viejo, F. (2015). Síntesis y evaluación de recubrimientos híbridos sol-gel base: TEOS: GPTMS: APTES para la protección contra la corrosión de la aleación AA2124-T4 y su material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 35, 222–236.
- Coy, A.E., Viejo, F., Garcia-Garcia, F.J., Liu, Z., Skeldon, P., Thompson, G.E. (2010). Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. *Corros. Sci.* 52 (2), 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.025>
- Criado, M., Sobrados, I., Sanz, J. (2014). Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. *Prog. Org. Coat.* 77, 880–891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.019>.
- Crill, M.J., Chellman, D.J., Balmuth, E.S., Philbrook, M., Smith, K.P., Cho, A., Niedzinski, M., Muzzolini, R., Feiger, J. (2006). Evaluation of AA 2050-T87 Al-Li Alloy Crack Turning Behavior. *Mater. Sci. Forum* 519–521, 1323–1328. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.1323>.
- Embuka, D., Coy, A.E., Hernández-Barríos, C.A., Viejo, F., Liu, Z. (2017). Thermal stability of excimer laser melted films formed on the AA2024-T351 aluminium alloy: Microstructure and corrosion performance. *Surf. Coat. Tech.* 313, 214–221. <https://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.092>.
- Gharbi, O., Birbilis, N., Ogle, K. (2017). Li reactivity measurement during the surface pretreatment of Al-Li alloy AA2050-T3. *Electrochim. Acta* 243, 207–219. <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.038>.
- Guérin, M., Alexis, J., Andrieu, E., Blanc, C., Odemer, G. (2015). Corrosion-fatigue lifetime of Aluminium–Copper–Lithium

- alloy 2050 in chloride solution. *Mater. Design* 87, 681–692. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.003>.
- Guo, R., Hu, C., Pan, F., Wu, H., Jiang, Z. (2006). PVA–GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution. *J. Membrane Sci.* 281 (1–2), 454–462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.015>.
- Han, Y.H., Taylor, A., Mantle, M.D., Knowles, K.M. (2007). Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. *J. Non-Cryst. Solids*. 353 (3), 313–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.05.042>.
- Hernández-Barrios, C.A., Remolina, E.N., Contreras, G.A., Parada, N.J., Coy, A.E., Viejo, F. (2014). Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 34, 251–261.
- Hofacker, S., Mechtel, M., Mager, M., Kraus, H. (2002). Sol–gel: a new tool for coatings chemistry. *Prog. Org. Coat.* 45 (2-3), 159–164. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00045-0).
- Jiang, H., Zheng, Z., Wang, X. (2008). Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents. *Vib. Spectrosc.* 46 (1), 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.07.002>.
- Lequeu, P., Smith, K.P., Daniélou, A. (2010). Aluminum-Copper-Lithium Alloy 2050 Developed for Medium to Thick Plate. *J. Mater. Eng. Perform.* 19 (6), 841–847. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9554-z>.
- Li, J.F., Zheng, Z.Q., Jiang, N., Li, S.C. (2005). Study on localized corrosion mechanism of 2195 Al-Li alloy in 4.0% NaCl solution (pH 6.5) using a three-electrode coupling system. *Mater. Corros.* 56 (3), 192–196. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.200403824>.
- Li, J.F., Zheng, Z.Q., Li, S.C., Chen, W.J., Ren, W.D., Zhao, X.S. (2007). Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys. *Corros. Sci.* 49 (6), 2436–2449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.12.002>.
- Li, H.Y., Tang, Y., Zeng, Z., Zheng, F. (2008). Exfoliation corrosion of T6- and T8-aged Al₃Cu₂Li alloy. *T. Nonferr. Metal. Soc. China* 18 (4), 778–783. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60134-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60134-X).
- Li, Y., Shi, Z., Lin, J., Yang, Y.L., Huang, B.M., Chung, T.F., Yang, J.R. (2016). Experimental investigation of tension and compression creep-ageing behaviour of AA2050 with different initial tempers. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 657, 299–308. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.074>.
- Limpo, J., Rubio, J., Oteo, J.L. (1993). Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 32 (1), 31–35. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/49490/1/bseccv-10-05-2012.pdf>.
- Liu, F., Shan, D., Han, E., Liu, C. (2008). Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. *T. Nonferr. Metal. Soc. China* 18, 344–348. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60229-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60229-4).
- Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G.E., Curioni, M., Zhong, X., Koroleva, E., Skeldon, P., Thomson, P., Fowles, M. (2011). Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. *Corros. Sci.* 53 (12), 4141–4151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.023>.
- Malard, B., De Geuser, F., Deschamps, A. (2015). Microstructure distribution in an AA2050 T34 friction stir weld and its evolution during post-welding heat treatment. *Acta Mater.* 101, 90–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.068>.
- Moulay, S. (2010). Chemical modification of poly (vinyl chloride) still on the run. *Prog. Polym. Sci.* 35 (3), 303–331. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001>.
- Ohtsuki, C., Miyazaki, T., Tanihara, M. (2002). Development of bioactive organic–inorganic hybrid for bone substitutes. *Mat. Sci. Eng. C* 22 (1), 27–34. [http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00109-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00109-1).
- Peña Alfonso, R., Rubio, F., Rubio, J., Oteo, J.L. (2007). Study of the hydrolysis and condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 42 (2), 595–603. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-1138-9>.
- Polmear, L. (2005). *Light alloys: From traditional alloys to nanocrystals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Reino Unido.
- Remolina, E.N., Hernández-Barrios, C.A., Coy, A.E., Viejo, F., Alba, N.C. (2017). Efecto de la adición de nitrato de cerio y el tiempo de envejecimiento en la síntesis de recubrimientos híbridos sol-gel base TEOS-GPTMS sobre la aleación de aluminio AA2050-T8. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 37 (OnLine), <http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/793>.
- Rosero, N.C., Pellice, S.A., Castro, Y., Aparicio, M., Durán, A. (2009). Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerization. *Surf. Coat. Tech.* 203 (13), 1897–1903. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.019>.
- Rosero, N.C., Pausa, L., Andreatta, F., Castro, Y., Durán, A., Aparicio, M., Fedrizzi, L. (2010a). Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. *Prog. Org. Coat.* 69 (2), 167–174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.013>.
- Rosero, N.C., Figiel, P., Jedrzejewski, R., Biedunkiewicz, A., Castro, Y., Aparicio, M., Pellice, S.A., Durán, A. (2010b). Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol–gel coatings. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 54 (3), 301–311. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-010-2194-9>.
- Rueda, L.M., Hernández-Barrios, C.A., Viejo, F., Coy, A.E., Mosa, J., Aparicio, M. (2016). Diseño de recubrimientos multicapa barrera-biomimético base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos. *Rev. Metal.* 52 (3), e075. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.075>.
- Téllez, L., Rubio, F., Peña-Alfonso, R., Rubio, J. (2004). Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 43 (5), 883–890. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/4416/1/espectroscopia.pdf>.
- Viejo, F., Coy, A.E., Garcia-Garcia, F.J., Liu, Z., Skeldon, P., Thompson, G.E. (2010a). Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. *Corros. Sci.* 52 (6), 2179–2187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.003>.
- Viejo, F., Aburas, Z., Coy, A.E., Garcia-Garcia, F.J., Liu, Z., Skeldon, P., Thompson, G.E. (2010b). Performance of Al alloys following excimer LSM – anodising approaches. *Surf. Interface Anal.* 42 (4), 252–257. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.3144>.
- Wang, D., Bierwagen, G.P. (2009). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 64 (4), 327–338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>.
- Wang, N., Wu, C., Wu Y., Xu, T. (2010). Hybrid anion exchange hollow fiber membranes through sol–gel process of different organic silanes within BPPPO matrix. *J. Membrane Sci.* 363 (1–2), 128–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.020>.
- Warner, T. (2006). Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications. *Mater. Sci. Forum.* 519–521, 1271–1278. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.1271>.
- Zheng, S., Li, J. (2010). Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 54 (2), 174–187. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-010-2173-1>.