

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales 2022

PROTECCIÓN ACTIVA DE ALEACIONES DE ALUMINIO

E. López¹, R. Del Olmo², M. Mohedano¹, R. Arrabal¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, eslope03@ucm.es

² Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, 2 Kaliskiego Str., 00-908 Warsaw, Poland.

Resumen: El proceso Flash-PEO (oxidación electrolítica por plasma) se presenta como una alternativa al anodizado para el tratamiento superficial anticorrosión de aleaciones ligeras, produciendo recubrimientos muy finos y rápidos. Sin embargo, las propiedades frente a la corrosión de dichos recubrimientos suelen verse mermadas. El presente trabajo estudia el efecto de sellado de sol-geles híbridos (HSGs por sus siglas en inglés), con y sin presencia de una especie inhibidora en una aleación de aluminio 2024-T3. La caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante perfilometría óptica, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se realizaron medidas de ángulo de contacto y ensayos de adhesión. El comportamiento a corrosión se estudió mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y un ensayo de inmersión a 21 días en una solución de NaCl (3,5 % en masa) en presencia de un defecto.

Palabras clave: 2024-T3, Corrosión, Flash-PEO, Inhibidores, Protección activa, Recubrimientos Sol-gel.

1. INTRODUCCIÓN.

El reto más importante de la industria aeronáutica es reducir los costes de explotación, aumentar la carga útil del avión y, lo que es más importante, reducir el impacto medioambiental durante toda la vida útil del producto. Esto puede lograrse disminuyendo el consumo de combustible y, por tanto, la densidad de los materiales. En este sentido, el sistema Al-Cu ha sido el material estructural más utilizado para las aeronaves comerciales debido a su exclusiva y elevada relación resistencia-densidad. Sin embargo, la principal limitación de las aleaciones de Al-Cu es su baja resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [1]. Con el objetivo de superar esta limitación, las aleaciones de Al-Cu suelen ser tratadas superficialmente para garantizar su máxima protección contra la corrosión. Sin embargo, los tratamientos superficiales actuales contienen compuestos basados en Cr(VI), que están clasificados como altamente tóxicos y cancerígenos [2]. Por tanto, hay una necesidad actual de encontrar alternativas más sostenibles entre las que destaca la Oxidación electrolítica por Plasma (PEO por sus siglas en inglés) con protección activa mediante capas sol-gel cargadas con inhibidores. PEO consiste en un tratamiento electroquímico con la generación de microdescargas (Fig. 1 a) que producen el engrosamiento de la capa natural de óxido del Al con el objetivo de conseguir una mejor resistencia frente a la corrosión o desgaste. Para reducir su consumo energético (debido al uso de elevados voltajes y corriente >200 V y corrientes >10 A dm⁻²) se han desarrollado, de manera novedosa, los tratamientos Flash-PEO, empleando tiempos muy cortos de duración con el fin de generar recubrimientos finos (1-5 μ m) que además de presentar un mejor comportamiento a corrosión puedan emplearse también en piezas sometidas a fatiga. Este tipo de capas PEO funcionan como barrera pasiva, es decir sin capacidad de recuperación ante un

defecto. Para contrarrestar esta limitación, es necesario introducir especies inhibidoras [3]. Una estrategia para alcanzar este reto consiste en un post-tratamiento con sol-geles híbridos (HSGs por sus siglas en inglés) [4]. Estos se han revelado como uno de los tratamientos más prometedores en la protección de aleaciones de aluminio. El proceso sol-gel está controlado por reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, la combinación de componentes inorgánicos y orgánicos en su composición mejoran su fuerza y ductilidad respectivamente (Fig. 1c). En este trabajo se desarrollarán películas sol-gel híbridas en presencia y ausencia de una especie inhibidora sobre un recubrimiento Flash-PEO realizado en la aleación de Al 2024-T3 con el objetivo de caracterizarlas y evaluar su resistencia frente a la corrosión (Fig. 1b).

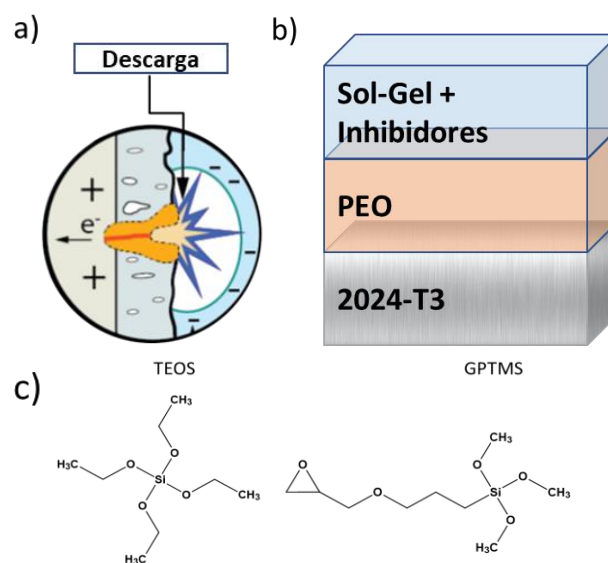


Figura 1. a) Descarga para la formación del PEO, b) Esquema del sistema de protección propuesto, c) Componentes principales del sol-gel.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

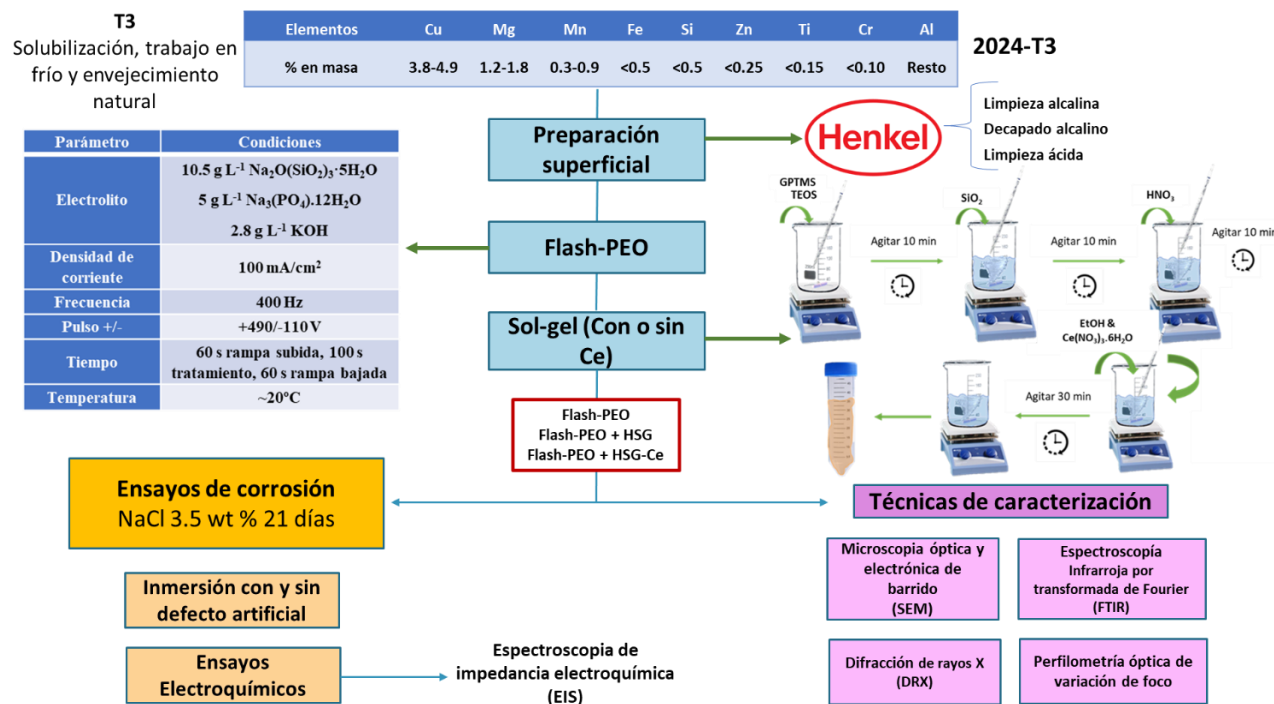


Figura 2. Procedimiento experimental realizado

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización de los recubrimientos.

En las Figuras 3 y 4 se presentan las micrografías SEM longitudinales y transversales para los distintos recubrimientos. Se observa que el recubrimiento Flash-PEO está formado por una capa porosa debido a la evolución del oxígeno e hidrógeno y la vaporización del electrolito en el lugar de las microdescargas (Fig. 3a y 3b). El análisis EDS del indica la presencia de O y Al como principales elementos constitutivos, y pequeños porcentajes de Si y P que se incorporan desde el electrolito. Los recubrimientos híbridos PEO/sol-gel sin y con inhibidor de Ce (Fig. 3c, 3f) presentan una superficie homogénea y lisa sin grietas. Esto indica que la interacción entre las especies inorgánicas (SiO_2) y orgánicas (TEOS y GPTMS) ha sido satisfactoria. El análisis EDS revela que estos recubrimientos contienen Si, O y C. El corte transversal del recubrimiento Flash-PEO, de aproximadamente $\sim 2,5 \mu\text{m}$ de espesor (Fig. 4a), muestra la morfología típica que resulta de estos tratamientos. Se distingue la capa barrera densa y adyacente al sustrato, con menos de 500 nm de espesor, y una capa porosa más externa de mayor espesor ($\sim 2 \mu\text{m}$). La aplicación del post-tratamiento sol-gel (Fig. 4 d) permite distinguir con claridad la formación de una película homogénea de $\sim 4 \mu\text{m}$ de espesor que se adhiere de manera efectiva al recubrimiento Flash-PEO. Este último sufre cambios notables tanto en morfología como en espesor. Este cambio se asocia al pH ligeramente ácido (~ 6) empleado durante el post-tratamiento. Una diferencia notable entre los dos sellados sol-gel estudiados es la presencia de Ce ($0.2 \text{ at.}\%$ por EDS) en el sistema Flash-PEO+HSG-Ce.

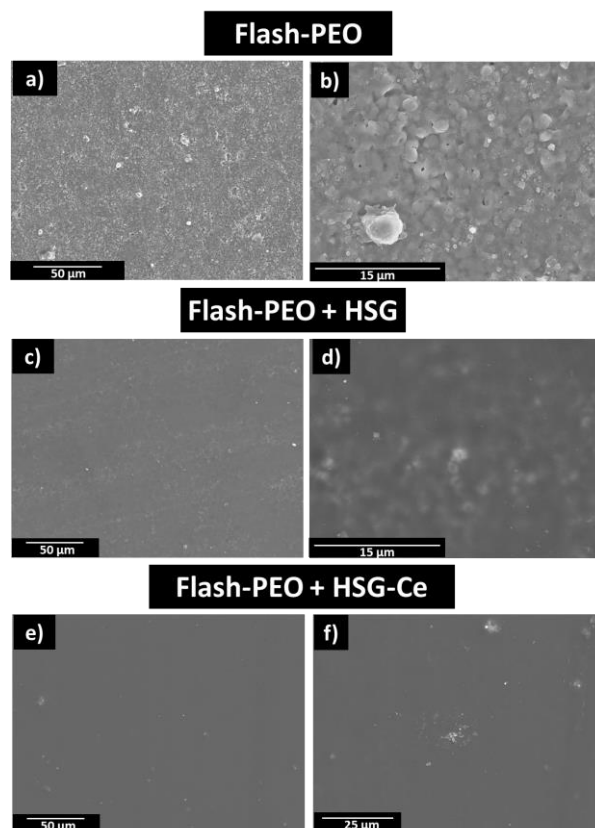


Figura 3. Micrografías longitudinales.: a,b) Flash-PEO; c,d) Flash-PEO + HSG; e,f) Flash-PEO + HSG-Ce.

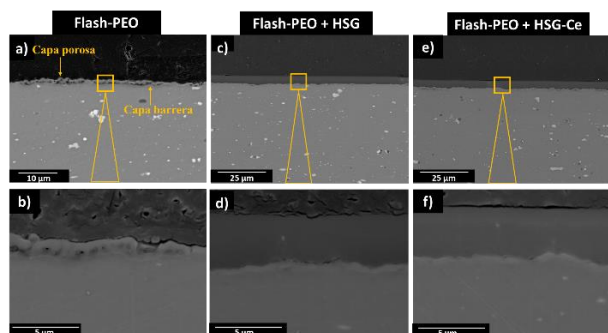


Figura 4. Micrografías SEM transversales de los recubrimientos a,b) Flash-PEO; c,d) Flash-PEO + HSG; e,f) Flash-PEO + HSG-Ce.

3.2. Difracción de rayos X.

En el difractograma (**Fig. 5**) obtenido para el recubrimiento Flash-PEO sin post-tratamiento sol-gel, únicamente se detectan picos de difracción correspondientes a Al y γ - Al_2O_3 . La detección de Al se debe a que los recubrimientos son porosos y de bajo espesor, permitiendo la interacción de los rayos X con el sustrato. Las fases α - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 suelen detectarse en recubrimientos PEO convencionales de elevado espesor ($>20 \mu\text{m}$). Sin embargo, en el recubrimiento Flash-PEO desarrollado en el presente estudio no se detecta la fase α - Al_2O_3 . Esto puede explicarse por el bajo espesor del recubrimiento obtenido, favoreciendo altas velocidades de enfriamiento tras la extinción de las descargas.

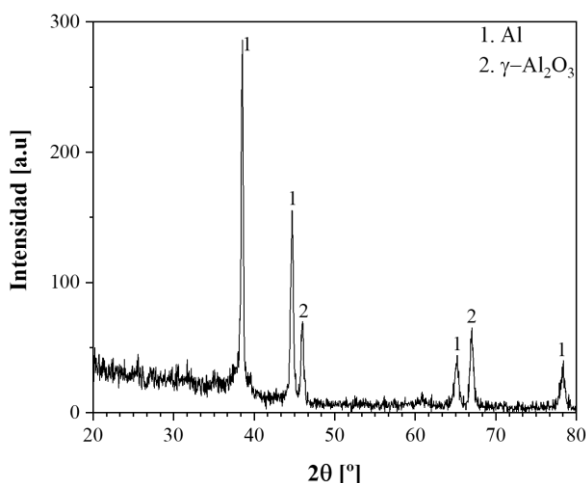


Figura 5. Difractograma del recubrimiento Flash-PEO

3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la **Figura 6** se presentan los resultados obtenidos en el análisis de FTIR para los recubrimientos desarrollados. En el recubrimiento sin post-tratamiento sol-gel se detecta una señal de baja intensidad a 2871 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión de enlaces C-H y asociados a la contaminación superficial, y una banda ancha por debajo de 960 cm^{-1} que es típica de los modos de vibración de la γ - Al_2O_3 . Los espectros FTIR de los recubrimientos Flash-PEO + HSG y Flash-PEO + HSG-Ce muestran señales características de capas sol-gel. Las bandas localizadas a $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ y 1633 cm^{-1}

corresponden a vibraciones de los enlaces O-H de moléculas de agua y grupos Si-OH presentes en los recubrimientos sol-gel. Las vibraciones de los enlaces C-H corresponden a los grupos CH_3 y $-\text{CH}_2$ asociados principalmente al precursor GPTMS y, como era de esperar, son más intensas que las debidas a la contaminación superficial en la muestra sin sellado sol-gel. Las señales correspondientes a los enlaces Si-O-Si aparecen a $960\text{-}1260$, 785 , 545 y 440 cm^{-1} respectivamente.

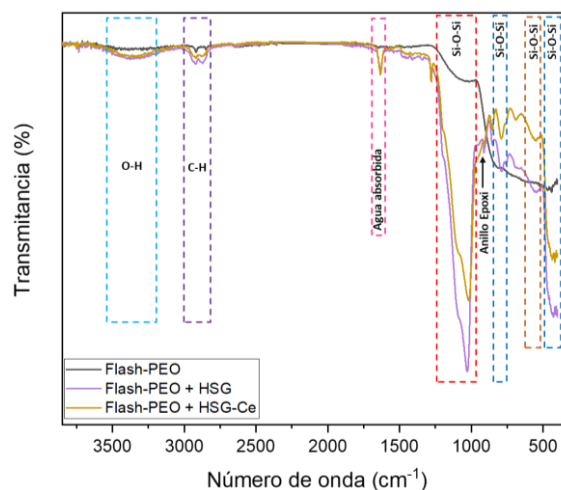


Figura 6. Análisis FTIR de los recubrimientos.

3.4. Ensayos de corrosión.

3.4.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La **Figura 7** recoge los resultados de los módulos de impedancia a 0.01 Hz . Se muestran también los valores obtenidos para la aleación 2024 a modo comparativo. Las principales observaciones se resumen a continuación: Todos los sistemas de recubrimientos mejoran el comportamiento a corrosión del material base hasta tres y cuatro órdenes de magnitud a tiempos cortos y largos en el caso del Flash-PEO + HSG y Flash-PEO + HSG-Ce, respectivamente. El recubrimiento Flash-PEO sin sellado presenta una disminución muy significativa en la medida realizada después de 3 días de inmersión. Esta reducción de las propiedades protectoras se asocia con la penetración del electrolito a través de los poros y grietas de la capa de óxido lo que conlleva a una degradación química. Flash-PEO + HSG-Ce revela las mejores propiedades frente a la corrosión entre los sistemas desarrollados. La bajada y subida de los respectivos valores a 14 y 21 días puede relacionarse con posibles procesos de protección activa del recubrimiento.

3.4.2. Ensayos de inmersión sin defecto artificial.

En la **Figura 8** se muestra el estudio realizado por microscopía electrónica de barrido de la superficie de los recubrimientos después de 21 días de inmersión en 3,5 % en peso NaCl. El recubrimiento Flash-PEO muestra signos de hidratación, con la mayoría de los poros sellados por la formación de hidróxidos de aluminio, muy probablemente bayerita (**Figura 8a**). Sin embargo, la hidratación es de escasa magnitud, tal y como se deduce del ratio Al/O (0,65) en comparación con la superficie original (0,66). Las superficies con sellado sol-gel se presentan completamente agrietadas tras el ensayo,

siendo visible el recubrimiento PEO entre las láminas de sol-gel.

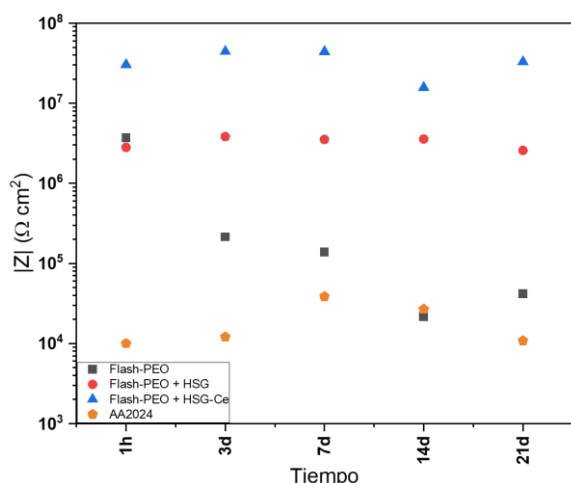


Figura 7. EIS (21 días inmersión, NaCl 3.5 wt %.)

Esto se ve reflejado en el análisis EDS de área donde la relación Si/Al disminuye debido a la mayor contribución de la capa interna PEO. Este comportamiento se asocia posiblemente a la absorción de agua por parte del sol-gel durante el ensayo de inmersión y a la posterior hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, dando lugar a una estructura más defectuosa y, por tanto, más propensa al agrietamiento.

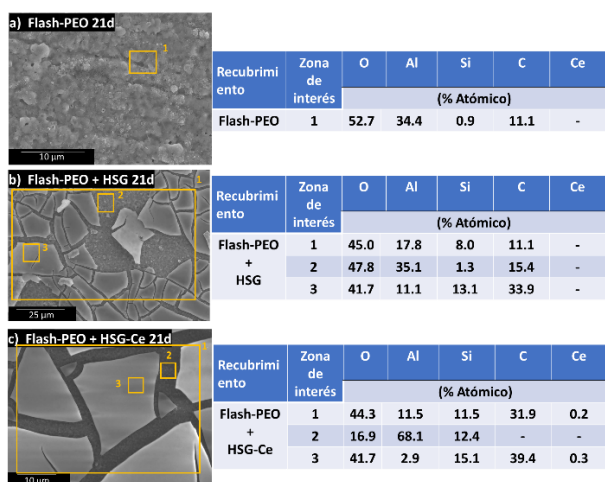


Figura 8. Micrografías tras 21 días de inmersión de los recubrimientos desarrollados y resultados del análisis EDS.

3.4.3. Ensayos de inmersión con defecto artificial.

Con objeto de evaluar la capacidad de protección activa de los recubrimientos desarrollados, se llevaron a cabo ensayos de inmersión en medio salino con presencia de un defecto artificial en los mismos. El recubrimiento Flash-PEO+HSG con defecto presenta un buen comportamiento en medio salino tras 21 días de inmersión (Figura 9). Sin embargo, tal y como se observó en los ensayos sin defecto artificial, se produce un agrietamiento de la capa sol-gel debido a la captación de agua y hidrólisis de los enlaces Si-O-Si. El recubrimiento Flash-PEO+HSG-Ce presenta muchas características similares al sistema sin inhibidor; agrietamiento del sol-gel, pero sin desprendimiento evidente. Sin embargo, la superficie del defecto artificial

difiere considerablemente. Tras 21 días, las picaduras crecen en tamaño, manteniéndose el resto de la superficie del defecto prácticamente inalterada. Conviene mencionar que en la picadura analizada no se detecta Ce, mientras que la señal de Si aumenta con respecto a lo observado tras 11 días (~5%Si). El hecho de que el recubrimiento Flash-PEO+HSG-Ce presente una mayor susceptibilidad a la corrosión por picadura en la zona del defecto está posiblemente asociado a un aumento de la estabilidad de la película pasiva.

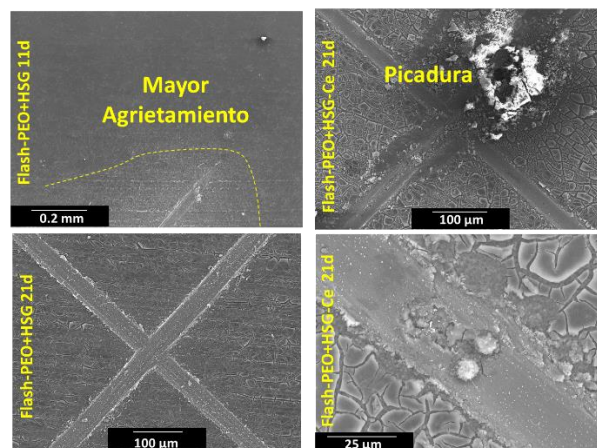


Figura 9. Micrografías tras 11 y 21 días de inmersión en presencia de un defecto.

4. CONCLUSIONES.

Se produjeron con éxito revestimientos Flash-PEO (2,5 μm) + Sol-gel (4 μm) en una 2024-T3. Todos los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión en hasta 3 o 4 órdenes de magnitud. El recubrimiento híbrido Flash-PEO+HSG-Ce reveló el mejor comportamiento frente a la corrosión sin signos de fallo tras 21 días de inmersión en NaCl al 3,5 wt %.

Los especímenes con un rayado artificial después de 21 días de inmersión en 3,5 wt. % NaCl: Flash-PEO muestran hidratación y picaduras. El defecto no se vio afectado en gran medida y se observa un enriquecimiento en Si. Los recubrimientos híbridos muestran agrietamiento y una mayor liberación de Si al defecto (~5%), lo que indica un mecanismo de protección activo. El sellado con Ce mejoró la pasivación de la superficie debido a la liberación de Ce^{3+} y NO_3^- , aunque promovió la corrosión localizada.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. Cassada et al., "Aluminium alloys for aircraft structures," Adv. Mater. Proc. 160 (2002) 27.
- [2] R. Olmo Martínez, "Cr(VI)-free surface treatments for aluminium alloys", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2021.
- [3] L. Sopchenski et al, "Improvement of wear and corrosion protection of PEO on AA2024 via sol-gel sealing", Surf. Coat. Techn. 417 (2021) 127195.
- [4] R. del Olmo et al., "Hybrid sol-gel coatings applied on anodized AA2024-T3 for active corrosion protection", Surf. Coat. Techn. 419 (2021) 127251.