RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIÓN EN ALEACIONES DE AI OBTENIDAS POR MANUFACTURA ADITIVA

<u>I. Hidalgo¹, R. Arrabal¹</u>

¹ Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, <u>ihidal01@ucm.es</u>

Resumen: La manufactura aditiva (MA) o impresión 3D es una innovadora ruta de fabricación de materiales con numerosas ventajas frente a los procesos tradicionales conocidos (ej. moldeo y forja). En el presente trabajo se estudia la aleación 5083 (Al-Mg) obtenida por w-LAM y se compara con su análoga de forja. El objetivo principal consiste en evaluar su comportamiento a corrosión cuando se dispone un sistema de protección en la superficie basado en una capa de anodizado y un post-tratamiento sol-gel con un inhibidor base Ce. Los recubrimientos elaborados son a su vez caracterizados mediante las pertinentes técnicas (SEM, FTIR, DRX, AFM). La aplicación de este recubrimiento no afecta significativamente a la rugosidad pero sí disminuye ligeramente el comportamiento hidrofílico. Las medidas del módulo de impedancia muestran una mejora en el comportamiento a corrosión con el sistema completo para la aleación de forja. Los resultados de las de aditiva no resultan concluyentes.

Palabras clave: 5083, Manufactura aditiva (MA), Corrosión, Protección activa, Inhibidores

1. INTRODUCIÓN.

La serie 5XXX es un grupo de aleaciones de Al de forja no tratables térmicamente cuyo aleante principal es el Mg (entre un 0,8% y 5% en masa). Destacan por su resistencia a la corrosión, tenacidad y soldabilidad [1]. Presentan también propiedades mecánicas superiores a las de otras aleaciones no tratables térmicamente (1XXX y 3XXX).

El uso de la manufactura aditiva o impresión 3D en aleaciones de Al se encuentra bastante restringido debido a las diversas imperfecciones que las piezas pueden presentar. La alta reflectividad superficial y la elevada conductividad del Al implica un gran aporte energético durante el proceso, lo que induce a la formación de múltiples defectos como grietas o poros, así como a la evaporación selectiva de determinados elementos de la aleación con bajo punto de fusión (ej. Zn y Mg) [2]. Las técnicas más empleadas para la obtención de aleaciones de Al de la serie 5XXX son la deposición por energía dirigida (DED) y la fusión por láser de lecho de polvo (L-PBF), esta última también conocida como fusión selectiva por láser (SLM).

Pese a que las aleaciones de la serie 5XXX exhiben una buena resistencia a la corrosión en una amplia gama de entornos, destacando sobre todo en aquellos de agua salada. A nivel industrial estas se someten a diversos tratamientos de modificación superficial con el objetivo de incrementar la resistencia a la corrosión y abrasión entre otras características. El anodizado es un proceso destinado a potenciar el crecimiento de la capa de óxido del Al sobre toda la superficie. Debido al carácter poroso que la capa de óxido presenta, la resistencia a la corrosión se ve afectada durante largos plazos de servicio. La capa formada carece también de carácter autorreparador, es decir no producen ningún tipo de protección activa cuando el recubrimiento se daña. [3]. El sellado de los poros tras el anodizado permite mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación. Para lograrlo los recubrimientos

sol-gel híbridos obtenidos a partir de precursores orgánicos e inorgánicos son una alternativa al sellado hidrotermal convencional. El sistema formado (anodizado + sol-gel) tampoco presente protección activa. La adición controlada de ciertos inhibidores frente a la corrosión en el recubrimiento sol-gel, como por ejemplo los iones de Ce³⁺, han demostrado recientemente ser una solución frente a dicho problema en sistemas anodizado + sol-gel [4]. En términos generales, el mecanismo de autorreparación se basa en la precipitación de diversos óxidos/hidróxidos de Ce (Ce(OH)₃, Ce(OH)₄, CeO₂) en las zonas catódicas de la superficie de manera que se reduce su actividad [4]. A lo largo de este trabajo se han desarrollado y caracterizado recubrimientos anticorrosivos para la aleación de Al 5083 fabricada tanto por forja como por manufactura aditiva (MA). Posteriormente se evaluó su comportamiento a corrosión.

2. PROCEDIMINENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Material de partida.

El material de partida empleado es la aleación de Al 5083 fabricada a partir de dos procesos distintos: forja y manufactura aditiva (MA). La composición de la aleación fue la misma en ambos casos (4,0-4,9 Mg%, 0,4 Si%, 0,4 Fe%, 0,1 Cu%, 0,4-1,0 Mn%, 0,05-0,25 Cr%, 0,25 Zn%, 0,15 Ti%, 0,15 Otros%). Antes de aplicar los diferentes recubrimientos las muestras se prepararon superficialmente. Para ello se sometieron a un proceso comercial de limpieza consistente en tres etapas: (I) limpieza alcalina (50 g/L de BONDERITE C-AK 4215 NC, 60°C, 10 min), (II) decapado alcalino (38 g/L de BONDERITE C-AK ALUM ETCH 2 AERO, 40°C; 2 min) y (III) limpieza ácida (solución al 20% de BONDERITE C-IC SMUTGO NC AERO, 22°C, 5 min).

2.2. Recubrimiento dúplex (anodizado + sol-gel).

El anodizado fue realizado en una celda de 1 L de doble camisa bajo unas condiciones de trabajo específicas recogidas en la **Tabla 1**. El suministro de la corriente eléctrica del proceso se llevó a cabo con una fuente de corriente continua DC power supply (SM400-AR-8, Delta Elektronika) de 1,5 kW. El postratamiento sol-gel de tipo híbrido (HSG) se elaboró con los precursores adecuados indicados en la **Tabla 2**. En este trabajo las designaciones HSG y HSG+Ce hacen referencia a muestras anodizadas con posterior tratamiento sol-gel sin y con incorporación de Ce en el precursor, respectivamente.

Tabla 1.	Condiciones	de	trabaio	durante el	anodizado
I abla I.	Condiciones	ue	naoajo	durunte er	unoundudo

Electrolito	147,12 g/L H ₂ SO ₄ , y 48,3 g/L C ₆ H ₈ O ₇		
Temperatura (°C)	20		
Voltaje (V)	15		
Corriente límite (A)	8		
t _{anodizado} (s)	1500		
Rampa de voltaje (s)	300		

2.3. Ensayo de corrosión y técnicas de caracterización.

La evaluación de la resistencia a corrosión se realizó en solución acuosa de NaCl al 3,5% en masa mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de hasta 10 días de duración. Se utilizó un potenciostato GillAC (ACM Instruments) conectado a una celda de tres electrodos: electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl), contraelectrodo de grafito y electrodo de trabajo o muestra de estudio. Las muestras trabajadas fueron convenientemente caracterizadas mediante diferentes técnicas de microscopía, así como otras técnicas de caracterización: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo ATR (ATR-FTIR), ángulo de contacto y perfilometría óptica.

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la elaboración de 50g de precursor sol-gel.

Reactivo	HSG	HSG+Ce		
GPTMS	11,7 mL	11,1 mL		
TEOS	11,7 mL	11,1 mL		
SiO ₂	6,5 mL	6,1 mL		
EtOH	23,1 mL	23,5 mL		
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	-	1,2848 g		
HNO ₃	0,15 mL (HSG) y 0,2 mL (HSG+Ce) por cada 25 mL de disolución			

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Caracterización material base.

La caracterización por microscopía óptica de la aleación 5083 de forja (**figura 1.a-1.b**), revela la existencia de diversos compuestos intermetálicos (IMP) diferenciados en dos tipos desde el punto de vista de sus dimensiones;

marrón-grisáceo y de gran tamaño con forma poligonal y submicrométricos o dispersoides con forma redondeada. El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (**figura 2.a**) permite observar la orientación de los compuestos intermetálicos en la dirección de forja, distinguiéndose claramente los de tipo Mg_2Si y AlFeSiMn(Cr), con tono oscuro y claro respectivamente. A menor tamaño, se distinguen también los dispersoides. El ataque metalográfico de la muestra permite revelar la microestructura de granos equiaxiales (~6 µm) asociados a la matriz de Al (**figura 1.b**).



Figura 1. Micrografías de la aleación 5083: a) forja sin atacar b) forja atacada c y d) de MA atacada.

Los mapas de diferencia de potencial Volta muestran un comportamiento catódico de los intermetálicos ricos en Fe ($\sim +300$ mV vs matriz de Al) y anódico para los de tipo Mg₂Si (~ -100 mV vs matriz de Al) (**figura 2.b**). Por tanto, es de esperar que los primeros actúen como cátodos en procesos de corrosión, mientras que los segundos lo hagan como ánodos. La **figura 1.c y 1.d** recoge la caracterización por microscopía óptica de la aleación 5083 de MA. Las micrografías ópticas en el plano XY muestran la formación de granos equiaxiales y algunos columnares. A su vez, el plano XZ permite distinguir las denominadas "escamas" o piscinas de fusión. En ambos planos se identifican poros debido al atrapamiento de gases durante su fabricación.



Figura 2. a) Micrografías SEM y análisis EDS de la aleación 5083F b) mapas de potencial volta por AFM.



Figura 3. a) Micrografías SEM y análisis EDS de la aleación 5083 MA b) por TEM c) mapa de potencial volta por AFM.

La caracterización mediante SEM/TEM de la aleación de MA (**figura 3**) muestra un menor tamaño de los intermetálicos en comparación con la aleación de forja. La composición de estos resulta variada pese a evidenciarse un enriquecimiento en Fe y elementos como Si, Mn y Cr. Las micrografías de SEM permiten observar también las dendritas que constituyen los granos equiaxiales y la disposición de los intermetálicos entre los brazos dendríticos (**figura 3.a**). El mapa de potencial obtenido muestra diferencias de potencial que oscilan entre -20 mV para los intermetálicos más activos (posiblemente Mg₂Si) y +100 mV para aquellos ricos en Fe.

3.2 Caracterización de los recubrimientos.

Los valores de rugosidad S_a (altura media de superficie) y $S10_z$ (suma de la media de los cinco picos más altos y la media de los cinco valles más profundos) para los diferentes sistemas quedan recogidos en la **tabla 3**. La comparación de los valores obtenidos permite deducir que la rugosidad en ambas muestras no se ve afectada por el tipo de recubrimiento. Los valores de ángulo de contacto (**tabla 3**) muestran un carácter hidrofílico (<90°) para todos los recubrimientos en las dos aleaciones. En los sistemas HSG o HSG + Ce posterior al anodizado se observa una disminución de la hidrofilicidad de la muestra, o lo que es lo mismo, una reducción de su mojabilidad.

La **figura 4** recoge la caracterización por DRX y FTIR de los diferentes sistemas. El difractograma de una muestra anodizada y sin post-tratamiento sol-gel (**figura 4.a**) muestra que la capa anodizada es fundamentalmente amorfa (pico ancho entre 20° y 30°). El análisis de FTIR para los recubrimientos HSG y HSG+Ce obtenidos sobre las aleaciones anodizadas (**figura 4.b**) permite apreciar las bandas características del recubrimiento sol-gel, observándose una menor intensidad de la señal Si-O-Si para el sistema HSG+Ce.

Tabla 3. Parámetros rugosidad S_a y $S10_z$ y ángulo de contacto (A.C) para la aleación 5083 de F y MA.

	5083 F			5083 MA		
	Sa	S10 _z	A.C	Sa	S10 _z	A.C
А	0.6	8.7	25.5	0.6	5.2	40.5
HSG	0.5	9.3	52.0	0.4	4	49.3
HSG+Ce	0.4	9.1	58.9	0.5	4.1	59.1



Figura 4. a) Difractograma de la aleación 5083 MA anodizada b) Espectros FTIR.

Las micrografías ópticas correspondientes a las muestras de forja y MA con un recubrimiento híbrido (anodizado + sol-gel) (**figura 5**), permiten identificar claramente las diferentes capas que se forman durante el proceso de anodizado (~ 10 μ m) y post-tratamiento sol-gel (~ 12 μ m). El análisis por EDS sobre una muestra basada en un recubrimiento anodizado + sol-gel (Ce), confirma la incorporación satisfactoria (~0.1 %at.) del inhibidor base Ce en el sistema sol-gel. A su vez, la presencia de Al en la región interna de la capa sol-gel pone de manifiesto la buena interacción entra las dos capas del recubrimiento.

3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Los módulos de impedancia electroquímica a bajas frecuencias (0,01 Hz) fueron estudiados en ambas aleaciones bajo los diferentes recubrimientos elaborados (**figura 6**) y en función del tiempo de inmersión. El estudio se realizó también para las aleaciones base a modo comparativo, todas ellas en una disolución acuosa 3,5 % NaCl en masa y a temperatura ambiente. En el caso de la aleación de forja todos los sistemas de recubrimiento estudiados mejoran en dos-tres órdenes de magnitud su comportamiento a corrosión con respecto al material base.



Figura 5. Micrografías sistema anodizado y sol-gel para la aleación 5083 a) F b) MA. Resultados EDS asociados a la aleación 5083F anodizada y HSG+Ce.

Con el aumento del tiempo de inmersión se observa que el anodizado presenta una caída del valor del módulo de impedancia tras 7 días de inmersión, lo que se asocia a la penetración del electrolito a través del recubrimiento y, posiblemente, al inicio de la degradación del sustrato metálico. Por el contrario, los sistemas HSG y HSG+Ce siguen presentando valores de módulo de impedancia elevados durante todo el ensayo $(10^7 \ \Omega \cdot cm^2)$, siendo el mejor el sistema que no incorpora inhibidor.

En el caso de la aleación 5083 MA los resultados obtenidos muestran un menor grado de protección en comparación con la de forja. Sin embargo, estos resultados no son concluyentes, puesto que varias de las muestras evaluadas se vieron afectadas por un mal contacto entre muestra y potenciostato, siendo necesario evaluar de nuevo este sistema con un método de conexión alternativo.

4. CONCLUSIONES.

Las micrografías ópticas correspondientes a la aleación de forja 5083 muestran una numerosa cantidad de compuestos intermetálicos ricos en Fe y Mg distribuidos a lo largo de la matriz de granos equiaxiales. En el caso de la de MA se identifica una microestructura que combina granos equiaxiales y columnares. Los intermetálicos, ricos también en Mg y Fe, resultan de menor tamaño que los de forja. Los mapas de potencial estudiados para ambas aleaciones muestran un comportamiento más catódico o anódico en función de la composición del intermetálico.

Los diferentes recubrimientos elaborados (Anodizado, Sol-gel y Sol-gel + Ce) no producen ningún efecto en la rugosidad de la muestra. Por lo contrario, si se observa una ligera disminución del carácter hidrofílico en comparación con muestras solamente anodizadas. Su conveniente caracterización permite identificar un carácter predominantemente amorfo en la capa anodizada, así como un menor grado de polimerización de la parte inorgánica del precursor y mayor de la parte orgánica cuando existe Ce en su composición. El estudio revela también un cierto contenido de Al en el recubrimiento, lo que pone en manifiesto la buena interacción entre la capa anodizada y el sol-gel.



Figura 6. Módulos de impedancias (10 mHz) de los recubrimientos estudiados en NaCl 3,5%. Amplitud de la señal aplicada: 10 mV a) 5083MA y b) 5083F.

Los resultados de EIS revelan un mejor comportamiento en dos-tres órdenes de magnitud con respecto al material base a tiempos largos para la aleación de forja. Siendo el sistema HSG el que mejor comportamiento muestra durante todo el ensayo (~10⁷ $\Omega \cdot cm^2$). En el caso de la aleación 5083 MA no se obtuvieron resultados concluyentes debido a una mala conexión eléctrica durante los ensayos, siendo necesario su evaluación con un sistema alternativo.

5. BIBLIOGRAFÍA.

[1] F. C. Campbell. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. 1 ed. ASM International. 2008.

[2] Svetlizky D, Zheng B, Buta T, Zhou Y, Golan O, Breiman U, et al. Directed energy deposition of Al 5xxx alloy using Laser Engineered Net Shaping (LENS®). Mater Des. 2020

[3] Arunoday M, Premkumar KP, Kumar R, Subasri R. Multifunctional, environmental coatings on AA2024 by combining anodization with sol-gel process. Ceram Int. 2022 Apr 15;48(8):10969–78.

[4] del Olmo R, Tiringer U, Milošev I, Visser P, Arrabal R, Matykina E, et al. Hybrid sol-gel coatings applied on anodized AA2024-T3 for active corrosion protection. Surf Coat Technol. 2021