

Modificación superficial de aleaciones de base aluminio (anodizadas y no anodizadas) mediante recubrimientos de sílice^(*)

M. García-Heras*, E. González-Mena**, J.C. Galván* y M.A. Villegas*

Resumen Se han depositado recubrimientos transparentes e incoloros de sílice sobre sustratos anodizados y no anodizados de aleaciones de base aluminio (serie 6063). Los recubrimientos se prepararon por sol-gel (inmersión-extracción) a partir de un alcóxido de silicio y de una mezcla de alcóxido y alquilalcóxido de silicio. La optimización de las formulaciones se basó en medidas de viscosidad, densidad, tensión superficial y ángulo de contacto. La densificación se llevó a cabo a 60 y 120 °C. La atenuación de la reflectancia luminosa de las muestras recubiertas se analizó por espectroscopia UV-VIS-IRR. Los resultados indicaron que se alcanza casi un 10 % de atenuación. Los ensayos de durabilidad y resistencia a la degradación del sistema metal/recubrimiento se realizaron por inmersión en disoluciones acuosas, aplicando medidas de impedancia electroquímica y del potencial de corrosión del sustrato metálico, para tiempos variables.

Palabras clave Recubrimientos. Modificación superficial. Reflectancia. Durabilidad. Sol-gel.

Superficial modification of aluminium-base alloys (anodising and non-anodising) by silica coatings

Abstract Transparent and colourless silica coatings were deposited on anodising and non-anodising substrates of aluminium-base alloys (series 6063). Coatings were prepared by sol-gel (dipping method) from a silica alkoxide and a mixture of both silica alkoxide and silica alkylalkoxide. Preparations were optimised from viscosity, density, surface tension, and contact angle measurements. Densification was carried out at 60 and 120 °C. Reflectance attenuation of coated samples was analysed by UV-VIS-NIR spectroscopy. The results indicated that ~10 % of attenuation is reached. Durability and resistance against degradation tests of the metal/coating system were undertaken by immersion into aqueous solutions. Electrochemical impedance measurements and potential corrosion of the metallic substrate for variable times were performed.

Keywords Coatings. Superficial modification. Reflectance. Durability. Sol-gel.

1. INTRODUCCIÓN

Tanto el aluminio como la mayoría de sus aleaciones son muy resistentes a la corrosión. En su superficie se forma una capa de óxido de aluminio que se comporta como una barrera natural y efectiva frente a la corrosión. Debido a sus propiedades, el aluminio y sus aleaciones no sólo son adecuados desde el punto de vista industrial convencional, sino que se adaptan a los requerimientos de las aplicaciones electrónicas y para estructuras próximas a la costa^[1]. Actualmente, el estudio de las propiedades mecánicas del aluminio^[2] y de diversos mate-

riales compuestos de matriz de aluminio reforzado con intermetálicos^[3] constituye uno de los intereses más destacados en la comunidad científica metalúrgica. La aleación de aluminio utilizada en el presente trabajo pertenece a la serie 6063, basada en aluminio-magnesio-silicio. Dicha aleación presenta una buena resistencia a la corrosión; por ello se utiliza en aplicaciones de transporte, ingeniería y arquitectura. En la industria de la construcción se utilizan como recubrimiento metálico o como material base de tejados, ventanas y puertas. Las aleaciones de aluminio-magnesio también se han usado, normalmente, para aplicaciones marinas.

(*) Trabajo recibido el día 25 de mayo de 2003 y aceptado en su forma final el día 14 de mayo de 2004.

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM, CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid. España.

(**) Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingeniería. Univ. Central de Venezuela. Los Chaguaramos, Caracas 1042-A. Venezuela.

El método más frecuente de protección anticorrosiva del aluminio y sus aleaciones es el anodizado. De las dos series de aleación de base aluminio utilizadas en este trabajo, una de ellas, se anodizó en origen, mediante un procedimiento convencional. Dicho anodizado mejora las propiedades químicas de las aleaciones y les confiere un aspecto reflectante, que no siempre es deseado, dependiendo de la aplicación concreta. En la producción de perfiles para cerramientos en arquitectura, la tendencia es reducir en lo posible su reflectancia, con la finalidad de obtener acabados de mayor prestación que no compitan con el papel altamente reflectante de otros elementos de mayor peso estético en las fachadas. Sobre la base de estos requerimientos, se plantean los objetivos del presente trabajo: se pretende modificar la superficie de las aleaciones de aluminio destinadas a los perfiles mencionados, para atenuar su reflectancia luminosa y, por otro lado, se trata de mantener o mejorar (en aleaciones anodizadas y no anodizadas, respectivamente) sus propiedades químicas. Planteados así los objetivos, la ruta experimental ha de basarse en una tecnología de baja inversión que pueda competir y/o compatibilizarse con el proceso de anodizado convencional. Además, es conveniente que la modificación superficial consista en un solo recubrimiento inerte y multifuncional, que aporte simultáneamente una atenuación de la reflectancia luminosa y una protección química. Los recubrimientos preparados por sol-gel^[4] reúnen todas las características indicadas, incluida la compatibilidad con el anodizado ya que, también puede aplicarse por inmersión-extracción de las piezas en un sol o suspensión coloidal^[5 y 6]. Por otro lado, como es conocido, la tecnología sol-gel puede adaptarse a procesos industriales de baja o moderada inversión puesto que, las deposiciones se llevan a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente y las densificaciones a baja temperatura.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los soles que se utilizaron como precursores de los recubrimientos se formularon como sílice pura y se optimizaron para obtener las mejores condiciones de extensibilidad y mojabilidad, respecto a los sustratos metálicos. Los soles se prepararon de dos modos distintos: Para el sol 1, los reactivos fueron tetraóxido de silicio ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{O}_5)_4$, TEOS), etanol y HCl 0,1 M, con relación molar TEOS/Etanol/HCl de 1/4/8. Para el sol 2 (híbrido orgánico-

inorgánico) los reactivos fueron TEOS, metiltrietoxisilano ($\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, ME_3S), etanol y HCl 0,1 M, con una relación molar (TEOS+ ME_3S)/Etanol/HCl de 1/4/8. El pH final de los soles fue 3. Ambos soles presentaron un aspecto homogéneo, incoloro y transparente, con buena estabilidad respecto a la gelificación. Como sustrato, se utilizó una aleación de base aluminio (anodizada y no anodizada) de la serie 6063 (0,7 % magnesio y 0,4 % silicio), en forma de láminas de 3,5 x 6,0 cm y 1 mm de espesor, aproximadamente. Las muestras procedieron de perfiles convencionales utilizados para cerramientos en ventanas y puertas. La aplicación de los recubrimientos a partir de los soles se realizó por inmersión de las muestras en dichos soles y posterior extracción a velocidades comprendidas entre 0,07 y 0,25 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras recubiertas se dejaron secar 10 min a temperatura ambiente y se densificaron a 60 °C durante 24 h y a 120 °C durante 1 h, en aire. Los recubrimientos densificados fueron homogéneos, incoloros, transparentes y con buena adherencia a los dos tipos de sustratos. La optimización de las características de extensibilidad y mojabilidad del sistema sol/sustrato se estudió mediante determinaciones de la tensión superficial, viscosidad y densidad de los soles, y de su ángulo de contacto con los sustratos metálicos. Las tensiones superficiales y los ángulos de contacto se midieron con un equipo *Krüß* modelo DSA 10; la viscosidad, con un viscosímetro convencional *Brookfield*; y la densidad, por determinación directa de la masa de un volumen conocido de los soles. Los espectros de reflectancia difusa de las muestras recubiertas y no recubiertas, en el intervalo UV-VIS-IRP se registraron con un equipo *Shimadzu* modelo 3100, provisto de esfera integradora. El espesor estimado de los recubrimientos obtenidos con el sol 1 fue 320-360 nm y, para el sol 2, 380-420 nm.

Se llevó a cabo una evaluación cualitativa de la respuesta de las muestras no recubiertas sometidas a la acción de disoluciones 1 M de HCl, NaCl y NaOH. Los ensayos de durabilidad y resistencia a la degradación del sistema metal/recubrimiento se realizaron por inmersión en agua destilada y en disoluciones acuosas de HCl 1M, NaOH 1M y NaCl 0,5 M, mediante medidas del potencial de corrosión y espectroscopía de impedancia electroquímica, aplicando señales de 10 mV de amplitud en un amplio dominio de frecuencias ($10^5 - 10^{-3}$ Hz) y a tiempos de exposición variables. Las medidas electroquímicas se realizaron con un analizador de respuesta en frecuencia ECO CHEMIE

Autolab, modelo FRA12, en combinación con un potencióstato/galvanostato PGSTAT12, de la misma marca. Una célula de tres electrodos constituyó la configuración electroquímica: el electrodo de referencia fue un calomelanos saturado (SCE) y el contraelectrodo un disco de platino. Como electrodo de trabajo se utilizaron las muestras de aluminio recubiertas. La interpretación de los espectros de impedancia se llevó a cabo mediante análisis computacional utilizando el programa de *Boukamp*^[7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla I muestra los resultados de las medidas realizadas en los soles formulados y optimizados. Los valores de densidad y de viscosidad son muy similares para los dos soles y se encuentran en los límites adecuados de buena extensibilidad. Lo mismo puede decirse acerca de las determinaciones de tensión superficial. Se aprecia que el sol 2 presenta una tensión superficial algo menor que la del sol 1. Es decir, el sol 2 (híbrido), aún mostrará mejor extensibilidad que el sol 1. El ángulo de contacto de los soles con las superficies metálicas (anodizadas y no anodizadas) es suficientemente pequeño para garantizar una mojabilidad muy buena. Para la superficie anodizada se obtiene un ángulo bajísimo que se corresponde con una mojabilidad excelente. En el caso del sol 2, los ángulos de contacto no se pudieron determinar, pues son menores que el umbral necesario para el cálculo automático con el equipo de medida. Esto supone que el sol híbrido presenta la mejor extensibilidad y mojabilidad respecto a los sustratos estudiados como se espera de suspensiones coloidales más ricas en grupos orgánicos de carácter no polar.

Tabla I. Parámetros reológicos determinados en los soles preparados

Table I. Reological parameters determined in the sols prepared

| Sol | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad* (cP) | Tensión superficial* mN/m | Ángulo de contacto (grados) | |
|-----|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | | | | c/ aleación anodizada | c/ aleación no anodizada |
| 1 | 0,878 | 5,9 | 157,6 | 11,2 | 16,4 |
| 2 | 0,871 | 5,8 | 148,2 | n.d. | n.d. |

* = valor medio de 5 medidas

n.d. = no determinado

Los ensayos cualitativos de resistencia de los sustratos frente a disoluciones ácidas se realizaron con una doble finalidad: por un lado, evaluar la compatibilidad de los sustratos con los soles, que se preparan a pH ácido (entre 1 y 4) para garantizar la hidrólisis completa de los productos de partida y favorecer una policondensación (gelificación y densificación) adecuada y, por otro lado, conocer la resistencia de los sustratos frente a la lluvia ácida (pH entre 5 y 6,5). Los resultados indicaron que, después de 5 min de exposición (tiempo estimado para la aplicación de los recubrimientos) a diversas disoluciones ácidas (pH entre 1,1 y 6,5) tanto los sustratos anodizados como los no anodizados, presentaron una buena resistencia. Es decir, que son compatibles con los soles, sin peligro de que se produzcan reacciones de interacción o degradación en la intercara aleación-recubrimiento. Los resultados, para 30 min de exposición a las disoluciones ácidas, demostraron una resistencia mayor en los sustratos anodizados. En los sustratos no anodizados se observó la aparición de alteraciones, tanto más intensas y abundantes al disminuir el pH de la disolución. La notoria degradación superficial de los sustratos no anodizados a los pH más ácidos, tras 30 min de exposición, no supone un inconveniente ya que, la aplicación de los soles se realiza en pocos minutos y es seguida de un secado rápido, con lo que la fase acuosa remanente en la capa se evapora antes de que comience la degradación de la aleación.

En la figura 1 se muestran los espectros de reflectancia difusa de las muestras, en el intervalo UV-VIS-IRP. Para el sustrato anodizado (Fig. 1A) se observa que tanto la muestra recubierta con el sol 1 como la recubierta con el sol 2 presentan, casi, el mismo espectro en todo el intervalo, con una atenuación de la reflectancia que alcanza cerca del 10 % en la zona visible. Esto significa que se evita, considerablemente, el aspecto brillante y reflectante de los sustratos metálicos. La atenuación de la reflectancia se puede explicar por la concurrencia de tres factores: en primer lugar, el bajo índice de refracción de la sílice del recubrimiento contribuye a disminuir la reflexión en la intercara aire/recubrimiento; en segundo lugar, una parte de la radiación luminosa incidente es absorbida por la masa del recubrimiento; y, en tercer lugar, en la intercara recubrimiento/metal se produce otra pérdida de reflexión. La figura 1B indica que, sobre los sustratos no anodizados, la atenuación de la reflectancia es más efectiva en el caso del recubrimiento preparado con el sol 2 (híbrido) y, del

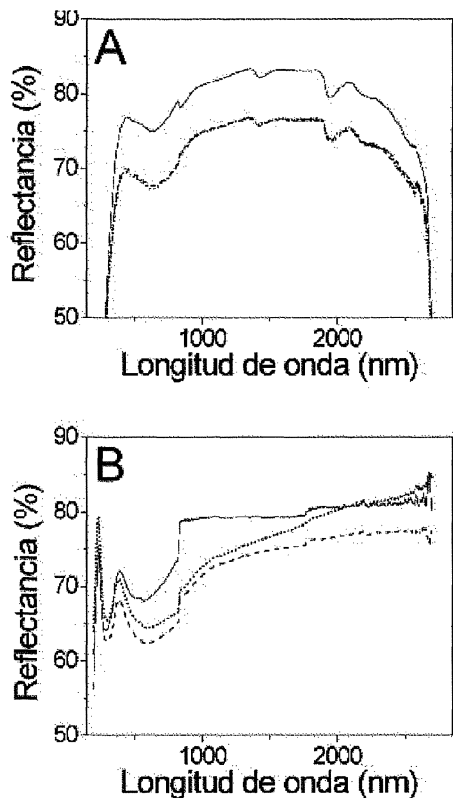


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa. A: Sustrato anodizado. B: Sustrato no anodizado. Línea continua: sustrato sin recubrimiento. Línea discontinua: sustrato con sol 2. Línea de puntos: sustrato con sol 1.

Figure 1. Difused reflectance spectra. A: Anodising substrate. B: Non-anodising substrate. Solid line: non coated substrate. Dash line: substrate coated with sol 2. Dot line: substrate coated with sol 1.

mismo orden que la atenuación observada en los sustratos anodizados. La menor atenuación de la reflectancia aportada por el sol 1 puede deberse a que, en la superficie no anodizada que presenta mayor microrrugosidad, el sol 1 se expande, dejando una capa ligeramente más delgada en las crestas y más gruesa en las depresiones. Esto daría lugar a una cierta inhomogeneidad de espesor que afectaría a la absorción de luz por parte del recubrimiento y a las sucesivas pérdidas en las intercaras aire/recubrimiento y recubrimiento/metal.

En la figura 2 se muestra un ejemplo representativo de los espectros de impedancia (diagramas de Bode) que se obtuvieron en las muestras no anodizadas recubiertas con el sol 1 y sol 2, sometidas a ensayos de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,6 M. Los resultados se interpretaron utilizando el programa de simulación de Boukamp^[7]. Los datos de impedancia que se generan con el circuito equivalente 1 (tabla II) parecen

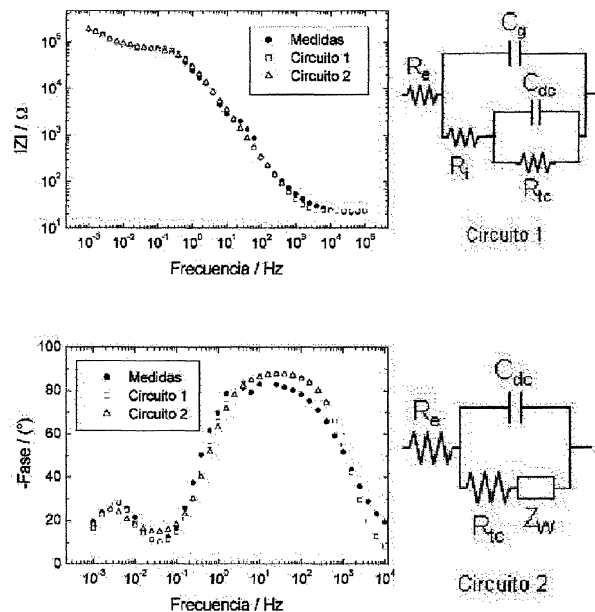


Figura 2. Espectros de impedancia obtenidos experimentalmente y por ajuste a los circuitos equivalentes 1 y 2, respectivamente. Sustrato no anodizado, sol 1, densificado a 120 °C. Electrólito: NaCl 0,6 M. Tiempo de inmersión: 30 d.

Figure 2. Experimental and simulated impedance spectra with the equivalent circuits 1 and 2, respectively. Non-anodising substrate, sol 1, densified at 120 °C. Electrolyte: 0.6 M NaCl. Immersion time: 30 d.

ajustarse satisfactoriamente a los diagramas de Bode obtenidos experimentalmente, siendo R_i , la resistencia iónica del recubrimiento, C_g , la capacidad geométrica del recubrimiento, R_{tc} , la resistencia de transferencia de carga y C_{dc} , la capacidad de la doble capa electroquímica, ambas, en la base de los poros del recubrimiento. R_e , sería la resistencia del electrolito. Sin embargo, los altos valores obtenidos para C_g (10^{-5} - 10^{-6} F), parecen indicar que la región del espectro de altas frecuencias, en lugar de estar asociada al par ($R_i C_g$), se debe a la asociación de C_{dc} y R_{tc} , en cuyo caso, la zona de bajas frecuencias se asociaría a la impedancia de difusión de Warburg en capa de espesor finito (Z_W).

Efectivamente, al utilizar el circuito equivalente 2 (tabla II), los diagramas de impedancia también se ajustan a los espectros obtenidos experimentalmente, en tanto que los valores de los parámetros obtenidos con este último circuito describen, físicamente, mejor los espectros de impedancia de las muestras. Según dicho circuito, a los 30 d de exposición al medio electrolítico, la R_{tc} de las muestras no anodizadas con recubrimiento sol-gel decrece en el siguiente orden: sol 2 (60 °C)

Tabla II. Valores obtenidos para los parámetros de los circuitos de la figura 2

Table II. Obtained values for parameters from circuits of figure 2

| Circuito 1: R(C R(RC)): | | | Circuito 2: R(C RO): | | |
|-------------------------|--------------------------|-------|----------------------|-------------------------------------|---------|
| | | % | | | % error |
| R-1 | $2,37 \cdot 10^1 \Omega$ | 9,57 | R-1 | $2,37 \cdot 10^1 \Omega$ | 9,57 |
| C-2 | $4,70 \cdot 10^{-6} F$ | 7,45 | C-2 | $4,61 \cdot 10^{-6} F$ | 7,57 |
| R-3 | $7,57 \cdot 10^4 \Omega$ | 9,56 | R-3 | $6,36 \cdot 10^4 \Omega$ | 12,41 |
| R-4 | $1,33 \cdot 10^5 \Omega$ | 32,54 | O-Y ₀ | $1,05 \cdot 10^{-4} S$ | 22,18 |
| C-5 | $5,85 \cdot 10^{-4} F$ | 31,08 | O-B | $1,61 \cdot 10^1 \text{ sec}^{1/2}$ | 37,77 |

> sol 2 (120 °C) > sol 1 (60 °C) > sol 1 (120 °C). Estos resultados concuerdan con los obtenidos a través de microscopía óptica, que indicaron que el sistema con mayor resistencia a la degradación fue el tratado con el sol 2 (60 °C). En el caso de las muestras anodizadas, en los espectros de impedancia aparecen tres regiones bien diferenciadas que se pueden describir mediante un circuito formado por la asociación en serie de tres pares (RC). El par de altas frecuencias ($R_p C_g$) se asocia a la capa porosa del anodizado, el de frecuencias intermedias ($R_b C_b$) está asociado a la capa barrera del anodizado y, por último, el par de bajas frecuencias ($R_{tc} C_{dc}$) se debe a la reacción de corrosión que se desarrolla en las picaduras que aparecen en el sustrato metálico. En función de los valores de la suma de las tres resistencias ($R_p + R_b + R_{tc}$), a los 30 d de los ensayos de inmersión, se puede hacer la siguiente clasificación: sol 2 (120 °C) > sol 2 (60 °C) > sol 1 (60 °C) > sol 1 (120 °C). Los resultados obtenidos también concuerdan con los observados mediante microscopía óptica.

4. CONCLUSIONES

La aplicación de recubrimientos amorfos preparados por el método sol-gel ofrece una alternativa

multifuncional para la protección y acabado de las aleaciones de base aluminio que se utilizan en la fabricación de perfiles para cerramientos. Desde el punto de vista de la protección, la espectroscopía de impedancia electroquímica ha mostrado que los recubrimientos sol-gel de sílice, tanto inorgánicos como híbridos orgánico-inorgánicos, poseen propiedades protectoras como primera capa en contacto directo con las superficies metálicas estudiadas. Asimismo, dichos recubrimientos ejercen una función óptica de considerable importancia: la atenuación de la reflectancia luminosa en los intervalos UV, VIS e IRP, que puede alcanzar hasta un 10 %.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. Dr. Fernando García Carcedo, precursor y entusiasta de este estudio. M.G.-H. agradece a FSE-CSIC un contrato postdoctoral del programa I3P. E.G.M. agradece al CENIM las facilidades prestadas durante su estancia en dicho centro.

REFERENCIAS

- [1] A.M. MORENO (Ed.), *World Aluminium*, Metal Bulletin Books Ltd., Surrey, Inglaterra, 2001, pp. 429-440.
- [2] J.C. CUYÁS, G.W. MUGICA, D.O. TOVIO y A.C. GONZÁLEZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 139-149.
- [3] B. TORRES, A. GARCÍA-ESCORIAL, J. IBÁÑEZ y M. LIEBLICH, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 225-229.
- [4] L.L. HENCH y J.K. WEST, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- [5] P.L. NETO, M. ATIK, L.A. AVACA y M.A. AEGERTER, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1 (1994) 177-184.
- [6] R. DI MAGGIO, L. FEDRIZZI, S. ROSSI y P. SCARDI, *Thin Solid Films* 286 (1996) 127-135.
- [7] B.A. BOUKAMP, *AC-impittance Data Analysis System 'Equivalent Circuit' Version 4.50*, University of Twente, Twente, Holanda, 1993.