



Recubrimientos nanoestructurados $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en aleaciones de aluminio 6061-T6

Manuel Gutiérrez*, Luis Arturo Reyes*, Bárbara Bermúdez-Reyes*,
Lizángela Guerra-Fuentes*, Patricia C. Zambrano Robledo*

DOI: /10.29105/cienciauanl22.96-3

RESUMEN

Este artículo reporta el desarrollo y caracterización de recubrimientos nanoestructurados $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante la técnica de sol-gel en sustratos de aluminio 6061-T6. Se realizaron pruebas de nanoindentación y se obtuvo una dureza de 2.12 Ga y un módulo de Young de 81.17 GPa. Los resultados del estudio superficial muestran un espesor de 1.12 μm y una rugosidad promedio de 2.198 μm , las pruebas de resistencia a la corrosión mediante resistencia a la polarización (Rp) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) mostraron una resistencia de 5.53×10^{-3} mm/año y 17,270 ($\Omega \text{ cm}^2$), respectivamente. Los efectos de las pruebas electroquímicas son reportados mediante microscopia electrónica de barrido. Esta investigación genera conocimiento acerca del desempeño de metales recubiertos con materiales cerámicos nanoestructurados.

Palabras clave: nanopartículas, aluminio 6061-T6, Sol-Gel, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Las aleaciones de aluminio muestran una excelente resistencia a la corrosión en diversos ambientes atmosféricos, incluyendo agua salada y petroquímica. La aleación 6061-T6 posee una excelente resistencia a la corrosión en condiciones atmosféricas estándar, cuenta con una buena resistencia a la corrosión en agua de mar, y es utilizada en carcasas de naves espaciales, siendo éstas formadas y soldadas; asimismo, esta aleación se emplea en aplicaciones ferroviarias y estructurales debido a su excelente resistencia a la corrosión y su buena soldabilidad. Uno de los principales sistemas que mejoran la protección contra la corrosión son los recubrimientos de SiO_2 y TiO_2 (Shanaghi, 2009), desarrollados mediante el proceso sol-gel, estos recubrimientos proporcionan mejoras en propiedades químicas y mecánicas. Capas delgadas de TiO_2 son empleadas en una gran variedad de aplicaciones, como filtros ultravioletas para materiales ópticos y de embalaje, recubrimientos antirreflectantes para celdas fotovoltaicas, colectores solares pasivos, entre otras.

ABSTRACT

This article reports the development and characterization of nano-structures of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings by the sol-gel technique on 6061-T6 aluminum substrates. Nanoindentation tests report a value of 2.128 GPa and a Young's modulus of 81.171 GPa for the coated samples. In addition, a thickness of 1.12 μm and an average roughness of 2.198 μm were obtained by surface analysis. Corrosion resistance was analyzed by polarization resistance (PR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showing a resistance of 5.53×10^{-3} mm / year and 17,270 ($\Omega \text{ cm}^2$) respectively. Finally, effects of electrochemical test were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). This research generates knowledge of the performance of metals coated with ceramic materials.

Keywords: nanoparticles, coatings, aluminum 6061-T6, sol-gel, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Diferentes técnicas han sido utilizadas en la preparación de recubrimientos delgados de TiO_2 (Shanaghi, 2008): deposición de arco catódico, deposición de láser y el proceso sol-gel. La técnica sol-gel posee ventajas sobre otros procesos en virtud de su excelente control sobre la composición y su homogeneidad debido a la mezcla en líquido precursor y bajas temperaturas de cristalización. Diversas investigaciones describen las propiedades de los recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; Soklic (2015) utilizó recubrimientos con nanopartículas TiO_2 en aplicaciones ambientales, éstas han mostrado un buen efecto antiempañamiento, superficie autolimpiante y antimicrobiana debido a sus propiedades fotocatalíticas y superhidrofilicidad fotoinducida. Çomakli (2017) desarrolló películas compuestas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante sol-gel para investigar el comportamiento del tiempo de envejecimiento solar y sus posibles efectos en revestimientos compuestos de propiedades estructurales y electroquímicas.

* Universidad Autónoma de Nuevo León.
Contacto: luis.reyessr@uanl.edu.mx

En pruebas de corrosión como EIE, RP y curvas de Tafel, los recubrimientos compuestos muestran un mejor rendimiento que aquellos sin recubrimiento. Asimismo, las propiedades de corrosión de las películas compuestas se vieron considerablemente afectadas por el tiempo de envejecimiento de tres a diez semanas. Gobara (2015) utilizó nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 que se introdujeron en gel de sílice híbrido, sol-gel/epoxi, para mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos, este recubrimiento se aplicó superficialmente en la aleación Al 3003, los resultados de corte transversal mostraron una mejora significativa del rendimiento de adhesión del recubrimiento híbrido sol-gel de sílice debido a la adición de TiO_2 y las mediciones de ángulo de contacto por el método de caída colgante demostraron superioridad en hidrofobicidad del revestimiento de sol-gel por la adición de nanopartículas de SiO_2 . Por otro lado, los recientes avances en técnicas de pruebas mecánicas a microescala, incluida la nanoindentación, han permitido determinar propiedades como módulo de Young y dureza de este tipo de recubrimientos submicrométricos (Pharr, 2004); con estas técnicas es posible medir el comportamiento mecánico en diversos recubrimientos. El objetivo de esta investigación es mejorar las propiedades mecánicas y químicas de la aleación Al 6061-T6 mediante el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados SiO_2 - TiO_2 .

EXPERIMENTACIÓN

Preparación de las muestras

Las muestras de Al 6061-T6 fueron maquinadas y seccionadas a tamaños de 25mmx25mm y 7mm de espesor; posteriormente fueron pulidas hasta obtener un adecuado acabado final. Se utilizó espectroscopia de energía dispersa para obtener la composición de los principales elementos de la aleación de aluminio 6061-T6, Al 85.45%, Mg 3.1%, Zn 6.15%, Cu 5.25%. El sustrato fue caracterizado mediante microscopia óptica a través de un microscopio óptico ZEISS observer Z1 y microscopia electrónica de barrido, JEOL JSM-6510LV, en la caracterización morfológica de los recubrimientos.

Recubrimiento

Las muestras fueron preparadas utilizando el proceso sol-gel. Tetraetoxisilano (TEOS) de sigma Aldrich y etanol (EtOH) de Baker se usaron en una relación de 1:1, posteriormente, agua desionizada y ácido nítrico fueron añadidos como catalizador con 3% en peso de nanopartículas de SiO_2 - TiO_2 previamente funcionalizadas. La mezcla se agitó hasta completar la hidrólisis. El recubrimiento fue depositado en sustratos de aluminio 6061-

T6 por la técnica de inmersión-remoción a una velocidad de remoción de 0.125mm/s. Después de la deposición, las muestras recubiertas fueron secadas a 180°C por diez minutos para eliminar solventes, realizando un tratamiento térmico a 300°C por dos horas para densificación y eliminación de poros en el recubrimiento.

Análisis superficial

El análisis superficial se llevó a cabo obteniendo un valor promedio de rugosidad (Ra) medido en micrómetros entre los puntos analizados. Los recubrimientos SiO_2 - TiO_2 fueron medidos en las muestras de aluminio, las mediciones se obtuvieron con base en la técnica de escalón para medir el espesor del recubrimiento y obtener un valor promedio. Las medidas de rugosidad y espesor de los recubrimientos se realizaron con un perfilómetro Brucker Contour Gt, el cual permite medir el grosor de cada punto en el campo de visión destacando las variaciones de grosor y uniformidad en un área de hasta 50 mm².

Nanoindentación

Se realizaron pruebas de nanoindentación en un nanoindentador CSM instruments, con una punta de diamante tipo Berkovich a una resolución de 0.04 μm , los parámetros utilizados fueron: carga aplicada 5 mN, velocidad de nanoindentación 10 mN/min y tiempo de estancia dos segundos. Los parámetros fueron seleccionados considerando que las indentaciones no excedieran más de 20% del espesor del recubrimiento, evitando así la interferencia con el sustrato.

Pruebas de corrosión

Se realizaron pruebas para evaluar la resistencia a la corrosión: resistencia a la polarización (Rp) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los parámetros para la prueba de resistencia a la polarización se obtuvieron a una velocidad de 0.1 mV/s y un barrido de potencial de -0.015 a 0.015 V. Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas en un equipo Solartron SI 1260 (Impedance/Gain-Phase analyzer), se utilizó una celda electrolítica con una solución de 3.5% en peso de NaCl después de 20 horas de inmersión. Las pruebas de EIE fueron realizadas bajo un sistema de tres electrodos; el aluminio 6061-T6 fue empleado como electrodo de trabajo, un electrodo de Calomel fue utilizado como electrodo de referencia y una malla de platino fue utilizada como electrodo auxiliar. El área de contacto fue de 1 cm². Las mediciones fueron realizadas en un rango de frecuencia de 50 kHz to 0.01 Hz (diez puntos década de frecuencia). La amplitud del voltaje de perturbación fue de 10 mV.

RESULTADOS

Caracterización microestructural

La caracterización de la muestra de aluminio 6061-T6 presentó una microestructura dendrítica equiaxial, se observaron regiones con predominio de precipitados, principalmente en los límites de grano y en el contorno de los brazos dendríticos, los precipitados identificados con morfología de bastón suelen ser denominados precipitados metaestables semicoherentes (Ortiz, 2000). Ambos tipos de precipitados tienden a incrementar en tamaño después del tratamiento térmico T6, por lo que se localizan en toda la región de análisis de la muestra (Valadez, 2010).

EDS y mapeo químico del recubrimiento

La figura 1a presenta una micrografía del recubrimiento donde se puede observar que éste es uniforme y homogéneo y con cierto grado de transparencia. La figura 1b muestra el análisis EDS del recubrimiento, éste se filtró de tal manera que sólo se observaran los componentes principales del recubrimiento y el sustrato. Se pueden observar altos contenidos de silicio y oxígeno debido a la base del recubrimiento de SiO_2 . Además, una pequeña cantidad de Ti puede ser observado debido a las nanopartículas TiO_2 contenidas en la matriz sol-gel de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

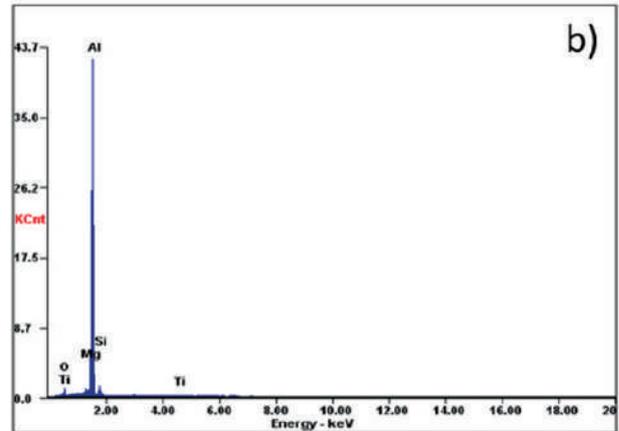
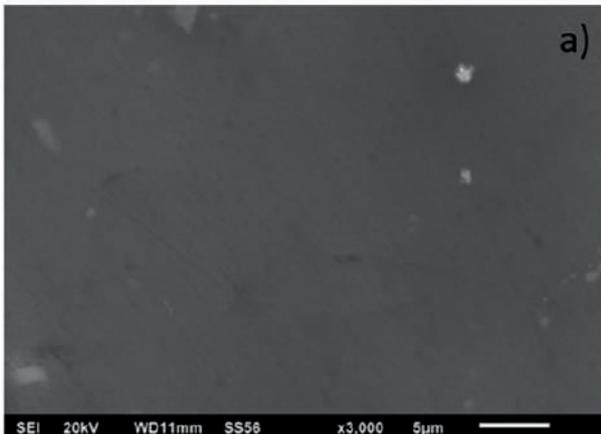


Figura 1. a) MEB micrografía de muestra recubierta a 3000X; b) análisis EDS del recubrimiento.

El mapeo químico de los principales elementos del recubrimiento es observado en la figura 2a, la cual muestra la distribución de silicio en el área seleccionada, mientras que la figura 2b muestra la distribución de titanio. Se puede apreciar en ambas imágenes una distribución uniforme de los elementos del recubrimiento, una distribución más densa de silicio y una concentración menor de titanio. El mapeo químico demostró que el recubrimiento fue aplicado con éxito y se encuentra uniformemente distribuido en el sustrato.

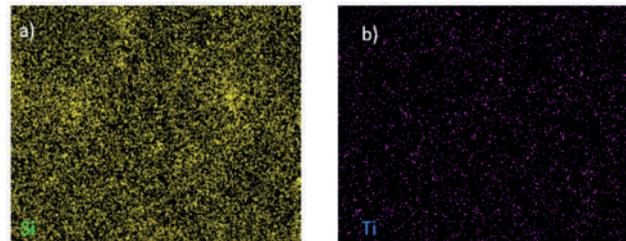


Figura 2. Mapeo químico de la distribución de los elementos del recubrimiento.

Rugosidad y espesor del recubrimiento

El estudio superficial de las muestras recubiertas mostró una baja rugosidad y un espesor delgado, la rugosidad obtenida fue de $2.198 \mu\text{m}$. Trabajos previos (Krzak-Roś, 2009) reportan valores de rugosidad de 630 nm a $2.5 \mu\text{m}$ para recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. El espesor promedio para las muestras recubiertas fue de $1.12 \mu\text{m}$, trabajos previos reportan valores de $0.5 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$ para recubrimientos similares, siendo congruentes con investigaciones reportadas (Pharr, 1992; Ortiz, 2000).

Dureza y módulo de Young

El aluminio 6061-T6 tiene un módulo de Young estándar de 69 GPa, y una dureza de 0.124 GPa (Lin, 2010; Lefebvre, 2002). Las pruebas de nanoindentación registraron un módulo de Young promedio de 81.171 GPa, y una dureza promedio de 2.128 GPa para los recubrimientos. Acorde con Ohiring (2002), estos recubrimientos pueden incrementar 60-120%. El recubrimiento incrementó su módulo de Young en 17.60%. Se puede apreciar finalmente una dureza y módulo de Young mayor por parte de las muestras recubiertas.

Rp y EIE

En las pruebas de Rp se observó que el promedio de la velocidad de corrosión del aluminio recubierto es de 5.53×10^{-3} mm/año, mientras que la velocidad de corrosión del aluminio sin recubrimiento fue de 7.92×10^{-2} mm/año, lo que muestra que existe una menor velocidad de corrosión en el aluminio recubierto contra el aluminio desnudo, esto se refleja en el promedio de la resistencia a la corrosión en el aluminio recubierto de 5.13×10^5 ($\Omega \text{ cm}^2$), mientras que en el aluminio sin recubrimiento la resistencia fue de 3.59×10^3 ($\Omega \text{ cm}^2$), mostrando una resistencia superior a la corrosión del aluminio recubierto contra el aluminio desnudo.

Las figuras 3 y 4 presentan el comportamiento a corrosión, resultados obtenidos de las pruebas de EIE. Los diagramas de Nyquist y de Bode fueron desarrollados para determinar la velocidad a la corrosión de ambas muestras. En el de Nyquist, la línea roja representa el comportamiento del recubrimiento y la línea negra el comportamiento del aluminio sin recubrimiento, el recuadro agregado indica el comportamiento a altas frecuencias; se observa un valor de 1257.8 ($\Omega \text{ cm}^2$) para muestras sin recubrimiento y de 2200 ($\Omega \text{ cm}^2$) para muestras con recubrimiento, el valor de impedancia a baja frecuencia fue de 15702 ($\Omega \text{ cm}^2$). La velocidad de corrosión es determinada por el diámetro de los semicírculos, los cuales están relacionados con la resistencia a la corrosión, diámetros grandes indican una baja velocidad de corrosión, los gráficos de Bode y ángulo de fase con respecto a la frecuencia se observan en la figura 4. La gráfica de fase en baja y mediana frecuencia muestran los procesos de transferencia de carga entre el recubrimiento y la solución. Altos valores en estas regiones son asociados principalmente con porosidad o procesos de difusión.

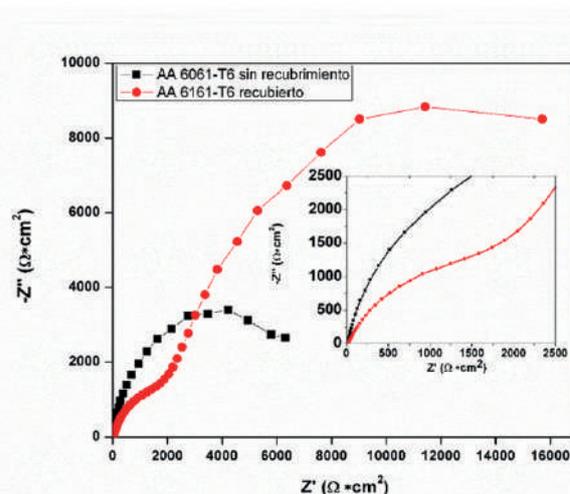
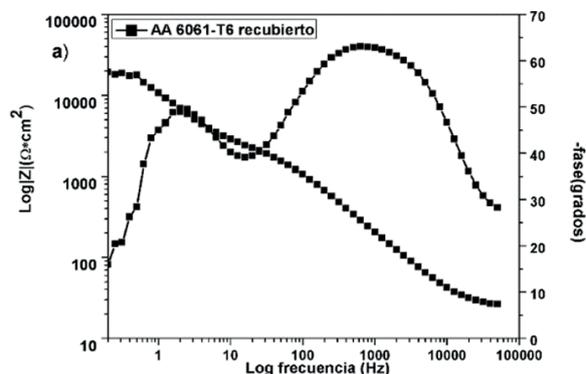


Figura 3. Diagrama de Nyquist para aluminio recubierto y aluminio sin recubrimiento.

El diagrama de Nyquist muestra el comportamiento del recubrimiento a diferentes frecuencias, donde un alto valor de Z a baja frecuencia indica una mejor resistencia a la corrosión (Uruchurtu-Chavarin, 2016). Una sola constante de tiempo puede ser observada, lo que muestra comportamiento capacitivo a baja frecuencia en la muestra sin recubrimiento. Por otra parte, en la muestra recubierta se observan dos constantes de tiempo, lo cual indica un comportamiento capacitivo a alta frecuencia. La constante de alta frecuencia representa la resistencia a la corrosión ejercida por el recubrimiento $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, después, el comportamiento comienza a ser inductivo, subiendo y proporcionando una segunda constante a baja frecuencia, lo que representa la resistencia de transferencia de carga ejercida por la interacción entre el sustrato y la solución NaCl, implicando una alta resistencia a la corrosión debido a los elementos presentes en la aleación de aluminio.



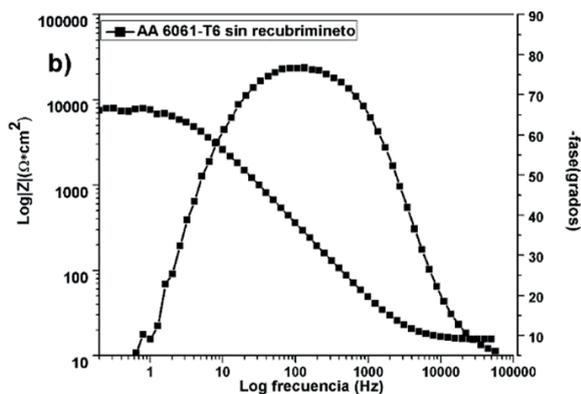


Figura 4. Diagrama de Bode y fase, a) aluminio recubierto, b) aluminio sin recubrimiento.

En el diagrama de Bode de la figura 4 se observa que la impedancia es mayor en el material recubierto, comparado con la muestra sin recubrimiento, reflejando superior resistencia a la corrosión; además se observa (figura 4b) que posee una constante de tiempo y que el aluminio recubierto presenta dos constantes de tiempo (figura 4a). La constante de tiempo en la región de alta frecuencia es atribuida a la protección $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, la constante de tiempo a baja frecuencia se debe al proceso de corrosión en la interface $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /aluminio (Curkovic, 2013). En el aluminio recubierto puede observarse que la constante de tiempo a baja frecuencia es más pequeña y que en la zona capacitiva el ángulo de fase tiende a cero, lo que indica que la resistencia de la barrera está siendo alcanzada. La constante de tiempo a alta frecuencia se presenta a un ángulo de fase de -65 , sin embargo, la constante de tiempo a baja frecuencia alcanza un valor de ángulo de -45 , lo cual es probable que sea inducido por algunas imperfecciones en el recubrimiento debido a fracturas o picaduras, mismas que fueron apreciadas en el MEB. En las pruebas de EIE fueron utilizados circuitos equivalentes. De los circuitos equivalentes se obtuvieron las siguientes resistencias: una resistencia de $7,126.32 (\Omega \text{ cm}^2)$ para el material sin recubrimiento, y para el material con recubrimiento se obtuvo un valor de $17,270 (\Omega \text{ cm}^2)$, mostrando una clara superioridad en el aluminio recubierto. Trabajos previos (Gutiérrez, 2018) indican que este tipo de recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato con valores de 2.8×10^5 a $5.85 \times 10^5 (\Omega \text{ cm}^2)$. De manera similar, Huang (2016) reportó recubrimientos en aluminio 6061-T6 a diferentes temperaturas de operación, mostrando una resistencia de entre $10000 (\Omega \text{ cm}^2)$ a $35000 (\Omega \text{ cm}^2)$.

Análisis MEB

La figura 5 muestra los resultados del ataque realizado al aluminio recubierto. En la figura 5a se pueden observar bajas concentraciones de sodio y altos contenidos de óxido de silicio en forma

de cristales fracturados (círculo), ubicados principalmente en los límites de la muestra, estos cristales representan el recubrimiento, y presentan deterioro a causa del ataque corrosivo. La figura 5b presenta uno de los pocos puntos de corrosión localizada, en el que existe presencia de compuestos como NaCl, azufre y alúmina (recuadrado rojo).

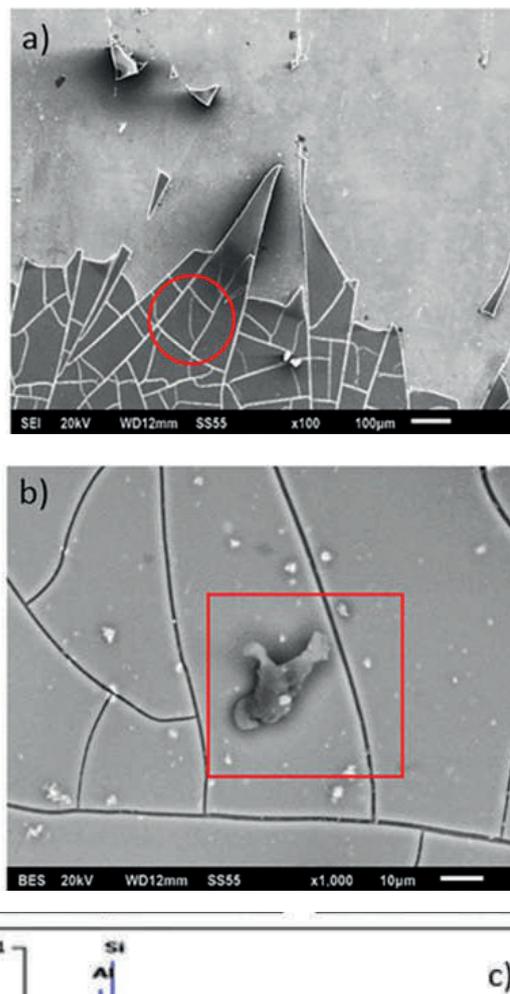


Figura 5. Micrografía de aluminio recubierto y atacado, a) 100x b) 500x, c) análisis EDS.

CONCLUSIÓN

Se observaron recubrimientos homogéneos, poco rugosos y sin presencia de fracturas; el mapeo químico confirmó la presencia del recubrimiento sobre los sustratos, revelando la presencia de nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Las pruebas de nanoindentación realizadas indican que el recubrimiento $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ presentó un módulo de Young promedio de 81.171 GPa y una dureza de 2.128 GPa. En contraste, el aluminio sin recubrimiento tuvo un módulo de Young de 69 GPa y una dureza con un valor de 0.124 GPa, lo que indica una clara superioridad y un incremento de 17% en el módulo de Young. Se estableció que los recubrimientos presentaron una buena resistencia a la corrosión, las pruebas de Rp y EIE mostraron que los recubrimientos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ poseen una resistencia a la corrosión de 5.13×10^5 ($\Omega \text{ cm}^2$), mientras que el aluminio sin recubrimiento logró una resistencia de 3.59×10^3 ($\Omega \text{ cm}^2$), presentando una resistencia cinco veces mayor y una disminución de la velocidad de corrosión de 7.92×10^{-2} a 5.53×10^{-3} mm/año, consiguiendo una reducción de la velocidad hasta de cinco veces con el recubrimiento. Las muestras recubiertas fueron observadas después de estar sometidas a 20 horas en inmersión en NaCl y presentaron algunas imperfecciones, principalmente picaduras y fracturas localizadas.

REFERENCIAS

- Çomaklı, O. (2017). The Effects of aging time on the structural and electrochemical properties of composite coatings on CP-Ti substrate. *Journal of Bionic Engineering*, 14: 532-539.
- Curkovic, L. (2013). Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by anodized sol-gel TiO₂ films. *Corrosion Science*, 77:176-184.
- Gobara, M. (2015). Effects of TiO₂/SiO₂ reinforced nanoparticles on the mechanical properties of green hybrid coating. *International Letters of chemistry, Physics and Astronomy*, 47:56-66.
- Gutiérrez, M. (2018). Characterization of SiO₂-TiO₂ Coatings on 316L Stainless Steel Substrates. *Journal of Advanced Materials and Processing*, 6(1): 3-13.
- Huang, I.W. Hurley, B.L., Buchheit, R.G., et al. Dependence on Temperature, pH, and Cl in the Uniform Corrosion of Aluminum Alloys 2024-T3, 6061-T6, and 7075-T6. *Electrochimica Acta*, 199: 242-253.
- Krzak-Roś, J., Filipiak, J., Pezowicz, C., et al. (2009). The effect of substrate roughness on the surface structure of TiO₂, SiO₂, and doped thin films prepared by sol-gel method. *Acta Bioeng. Biomech.* 11: 21-29.
- Lefebvre, D. (2002). The effect of surface treatment on interfacial fatigue crack initiation in aluminum/epoxy bonds. *International Journal of Fracture*, 114:191-202.
- Lin, G. (2010). effects of whisker surface treatment on microstructure and properties of Al18B4033w/6061 Al composites. *Transactions of nonferrous metals society of china*, 20: 349-354.
- Ohiring, M. (2002). Materials Science of thin films deposition and structure. *Academic Press*, 114: 718-720.
- Ortiz, J.L., Amigó, V., Salvador, D., et al. (2000). Microestructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz Al-Mg-Si-Cu reforzada con AlNp, procesados por extrusión de polvos. *Revista de Metalurgia*, 36: 348-356.
- Pharr, G. M., Oliver, W.C. (1992). Measurement of thin film mechanical properties using Nanoindentation. *MRS Bull.* 17: 28-33.
- Pharr, G.M, Oliver, W.C. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Material research*, 19: 3-20.
- Shanaghi, A., Rouhaghdam, A., Shahrabi, T., et al. (2008). Study of TiO₂ nanoparticle coatings by sol-gel method for corrosion protection. *Mater. Sci* 44(233-247): 305-311.
- Shanaghi, A., Sabour, A.R, Shahrabi, T., et al. (2009). Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method. *Prot. Met. Phys. Chem. surface*, 45: 305-311.
- Soklic, A. (2015). Deposition and possible influence of a self-cleaning thin TiO₂/SiO₂ film on photovoltaic module efficiency. *Catalysis Today*, 252: 54-60.
- Uruchurtu-Chavarin, J., J.R. (2016). *Experimental methods in the science of corrosion electrochemical impedance*. EAE Editorial Academia Española.
- Valadez, S., Zanatta, A., Robles, S., et al. (2010). Microstructural Analysis of Al-Mg-Si-Zn alloy. *DYNA*, 163: 9-12.

RECIBIDO: 23/10/2018
ACEPTADO: 07/03/2019