

EFFECTO DE UN RECUBRIMIENTO DEL TIPO SOL-GEL EN LA VIDA A FATIGA DE LA ALEACION DE ALUMINIO 2024-T3

A. Monsalve¹, M. Toledano², M. Páez³, A. Artigas¹, A. Castillo¹ y Y. Sepúlveda³

Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, USACH, Santiago, Chile

amonsalv@usach.cl

(1) Dpto. Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, USACH, Santiago, Chile.

(²) E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos, Universidade da Coruña, Campus Elviña, A Coruña.

mtoledano@udc.es

(3) Depto. Química de Materiales, Fac. Qca. y Biología, USACH

mpaez@usach.cl

Resumen. Se trazaron las curvas S-N-P (esfuerzo, número de ciclos, probabilidad de falla), a la aleación de aluminio 2024 T3. Previamente las probetas fueron sometidas a diversos tratamientos de protección superficial: desengrasado, decapados (tanto de acuerdo a los procedimientos industriales como decapados básicos), realizándose finalmente un tratamiento del tipo sol-gel. Los resultados obtenidos muestran que la vida útil a fatiga aumenta en aquellas probetas recubiertas con sol-gel, aunque también la rugosidad superficial generada con el tratamiento de decapado parece influir notablemente en la respuesta a fatiga. Se compararon las curvas obtenidas tomándose el límite de fatiga a 10 millones de ciclos como parámetro de comparación, obteniéndose los mejores resultados para el caso de decapado industrial y tratamiento de sol-gel. Para el caso de utilizarse decapado básico, el mejor resultado se obtuvo para el decapado con 0,5% de NaOH, que coincide con el que genera la menor rugosidad superficial. El tratamiento sol-gel se realizó mediante la aplicación de alcoholóxido de zirconio. Se comparan finalmente los resultados obtenidos con aquellos encontrados para otros tipos de recubrimientos tales como anodizado, encontrándose mejores resultados en el caso de usar tratamientos sol-gel.

PALABRAS CLAVE: Fatiga, Fractura, Curvas S-N, Aluminio.

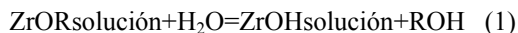
Abstract. The S-N-P (stress, number of cycles, failure probability) curves for 2024 T3 aluminium alloy, have been obtained. Previously, samples were submitted to different pickling treatment such as degreasing and pickling after which a sol-gel surface treatment was applied. The results obtained shown an increase in the fatigue life in those samples submitted to a sol-gel treatment, although it seems that the surface rugosity produced by different pickling process can influence the fatigue life. The obtained curves were compared using the fatigue limit to 10 millions of cycles as the comparison parameter. The best results corresponded to the case of industrial pickling followed by sol-gel treatment. For the case of basic pickling, the best result corresponds to a 0,5% of NaOH process, which produces the lower rugosity. The sol-gel treatment was applied through zirconium alcoholoxide. Finally, the results obtained for other surface treatments are compared, such as anodizing, finding best results in the case of sol-gel.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio utilizadas en aeronáutica se endurecen mediante el empleo de elementos aleantes capaces de formar precipitados del tipo G-P (Guinier y Preston) con el aluminio, lo que se denomina envejecimiento. El efecto de incrementar la resistencia mecánica va acompañado de una disminución en la resistencia a la corrosión debida a la formación de sitios anódicos, asociados a la presencia de estos precipitados [1]. Este comportamiento hace necesaria la aplicación de tratamientos de protección superficial con el fin de contrarrestar el deterioro en la resistencia a la corrosión [2]. Algunos de estos tratamientos de protección superficial, como el denominado *conversion coating* están bastantes consolidados a nivel industrial, en tanto otros, como los tratamientos de anodizado, requieren de algo más de investigación, fundamentalmente

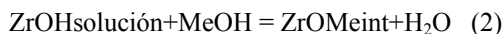
relacionada con el empleo de electrolitos apropiados. No obstante todas las ventajas asociadas al empleo de recubrimientos anticorrosivos, la resistencia a la fatiga se ve afectada en mayor o menor medida por cada uno de estos tratamientos [3]. En trabajos anteriores se ha estudiado la influencia que ejercen diversos tipos de tratamientos de protección superficial en la vida útil a fatiga [4,5]. Recientemente la investigación en este tema apunta al empleo de recubrimientos basados en la técnica de sol-gel, aplicados con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión [6-10]. En el presente trabajo, se analiza la influencia del recubrimiento sol-gel en comparación con otros tratamientos, analizándose de manera detallada, la influencia de diversas rugosidades superficiales en la respuesta a fatiga, logradas a través de diversos tratamientos de decapado.

Los recubrimientos sol-gel investigados están basados en zirconoles [11]. Las reacciones asociadas a ese tipo de recubrimientos se pueden escribir como:



Esta reacción transforma el alcóxido de zirconio en zircanol (ZrOH), generando el alcohol ROH.

A partir de la reacción anterior, es posible que el zircanol reaccione con el hidróxido del metal a proteger de acuerdo a:



En esta reacción de condensación, el hidróxido del metal (MeOH), se encuentra sobre la superficie del metal debido a que previamente, dicha superficie ha sido tratada con una solución alcalina (NaOH). Esta reacción genera ZrOMe en la interfase metal-solución, que corresponde a un sol (es decir una dispersión coloidal de partículas finas). Al aplicar temperatura, se produce secado de la película de sol, generando una estructura tridimensional de zircoxanos (ZrOZr) denominada gel, de acuerdo a la reacción:



Antes de la condensación, las moléculas de zircanol (ZrOH) son adsorbidas en la superficie del metal hidroxilado, a través de enlaces de hidrógeno formados entre los grupos ZrOH y MeOH del metal hidroxilado. Después de la condensación y durante el secado, se forman los enlaces covalentes MeOZr y ZrOZr en la interfase. Con esto, se obtiene un excelente enlazado de una película de óxido de zirconio sobre la superficie de los metales tratados.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Caracterización del Material y Tratamientos Superficiales

La aleación de aluminio seleccionada en esta investigación es la aleación 2024-T3, ampliamente utilizada en la industria aeronáutica en la fabricación de componentes estructurales por su elevada tenacidad y resistencia a la corrosión bajo tensión.

La composición química de esta aleación se determinó por espectrometría de emisión óptica y coincide con las descritas en la literatura [3]. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante el ensayo de tracción. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

El tratamiento térmico T3 corresponde a un tratamiento de solubilización cercano a 490°C, seguido de temple, trabajo en frío y envejecimiento natural [3].

Tabla 1. Propiedades mecánicas de la aleación 2024 T3. [12].

Aleación	E (GPa)	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	Elong. %
2024 T3	72	345	485	18

La aleación base se obtiene a partir del proceso de laminación del aluminio. Las probetas son extraídas de las chapas con orientación T-L con respecto a la dirección del laminado, según la muestra B en la Fig.1. Con esta orientación se garantiza que las condiciones con las que va a fatigar sean las más críticas, favoreciendo la etapa de crecimiento subcrítico de las fisuras. En esta figura se observa además que la orientación de los granos en el corte transversal coincide con la dirección de laminación y, por tanto, se puede asegurar que los resultados que se obtengan de los ensayos de fatiga corresponderán a la situación en servicio más desfavorable para el componente.

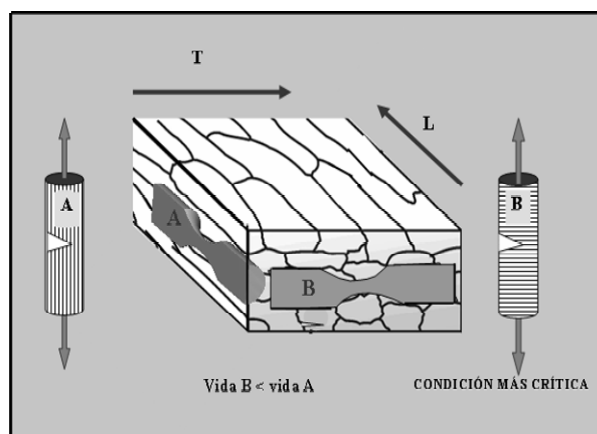


Fig. 1. Orientación de las probetas según el sentido de laminación del material.

Las probetas son mecanizadas con sección circular y con rebaje en el centro, variando el diámetro entre 9 mm en los extremos, donde se produce el amarre de la probeta y 4 mm en la zona central rebajada. Con esta geometría se consigue que las mayores tensiones superficiales se produzcan en el centro de la probeta, y se generen las primeras fisuras de fatiga que promuevan la fractura inestable.

El decapado industrial utilizado en el presente trabajo corresponde al utilizado por la Empresa Nacional de Aeronáutica (ENAER) previo al anodizado de las piezas de aluminio. Este decapado está principalmente basado en soluciones de ácido crómico y fosfórico (H₂CrO₄-H₃PO₄). Para el desengrase se emplea tricloroetileno a 84° C por 5 min, inmersión en solución comercial TURCO 4215-S a 60°C por 10 min con agitación y enjuague con agua bidestilada a temperatura ambiente por 5 min. Luego se procede al decapado que consiste en la inmersión en solución comercial SMUT-GO#4 (30-45 g/l al 10% de ácido nítrico a temperatura ambiente por 5 min con

agitación) y enjuague con agua bidestilada a temperatura ambiente [8].

En el caso del recubrimiento sol-gel, las probetas fueron sometidas a un proceso de desengrase basado en Turco 4215-S. A continuación, las probetas fueron sumergidas en una solución de NaOH al 0,03% con una gota de Triton X100, que es un agente tensoactivo, cuya función es lograr una completa mojabilidad en la superficie de la probeta. A continuación las probetas son sumergidas en la solución de propóxido de zirconio al 5% en 1-propanol por 60 segundos, con agitación mecánica y a temperatura ambiente. Luego que se retiran las probetas de la solución de propóxido de zirconio y se espera 60 segundos a que se seque a temperatura ambiente. Posteriormente se llevan las probetas a un horno a 60 °C y se dejan secar por 30 minutos. Al retirar las probetas se retira el exceso de precipitado que queda en la superficie. El proceso de sol-gel se repite por segunda vez, desde la inmersión en la solución en sol-gel, hasta el proceso de secado en el horno. Se cuidó que el tiempo transcurrido entre el decapado básico y el tratamiento superficial de sol-gel no fuera superior a 2 min, con el fin de evitar el deterioro de la superficie.

Ensayos de Fatiga

Para la caracterización de la vida a fatiga se utilizó una máquina de fatiga en flexión rotativa, a una frecuencia de 100 Hz y con razón de carga $R = -1$.

Los resultados experimentales de estos ensayos dan pares de valores S-N, dicho de otro modo, se relaciona la resistencia (S) a la rotura del material, normalmente expresada en función de la tensión máxima del ciclo (σ_{max}), con la vida esperada (N), a este nivel constante de tensión cíclica. Es conocido, que este tipo de ensayos arrojan una dispersión de los resultados muy elevada, por lo que es preciso utilizar un método estadístico, que permita interpolar los resultados, para manejar datos fiables. La metodología estadística que se ha utilizado es la propuesta por W. Maening, descrita por los autores en artículos anteriores [4-6]. Mediante esta metodología probabilística se obtienen curvas S-N-P, incluyendo la probabilidad de fractura como un tercer parámetro.

3. RESULTADOS

Curvas S-N-P

En la figura 2 se muestran las curvas S-N-P de la aleación 2024 sometida al proceso de desengrasado, de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

En la figura 3 se muestra la curva de Wohler correspondiente a la aleación sometida sólo al tratamiento superficial de decapado de acuerdo al procedimiento industrial, esto es, decapado ácido.

Con el fin de estudiar la influencia que ejerce el tratamiento de sol-gel sobre la respuesta a fatiga, en la

figura 4 se muestra la curva de S-N correspondiente a la aleación sometida al decapado industrial y posteriormente al tratamiento de sol-gel. La comparación entre ambas curvas se muestra a su vez en la figura 5, pudiéndose apreciar una mejora en la respuesta a fatiga en el caso de aplicar el recubrimiento de sol-gel. Esta mejora en la respuesta a fatiga puede explicarse debido a una mejora en la terminación superficial del material.

Con el fin de estudiar el efecto que ejercen distintos tratamientos de decapado sobre la respuesta a fatiga de esta aleación, en la figura 6 se muestra la curva de Wohler de la aleación sometida a un tratamiento de decapado básico (0,03% de NaOH) y en la figura 7 se muestra la curva correspondiente a un decapado básico con 0,5% de NaOH. A su vez, en la figura 8 se muestra la comparación entre ambas curvas, pudiendo apreciarse una mejora en la respuesta a fatiga en el caso de utilizar un decapado 0,5% NaOH. Esto se puede explicar a partir de la medida de rugosidad que se muestra en la tabla 2, donde puede apreciarse que la menor rugosidad corresponde al decapado 0,5% NaOH.

Tabla 2. Medidas de rugosidad obtenida para diversos tratamientos de decapado.

Tipo de decapado	Indus trial	0.03% NaOH	0.5% NaOH	1% NaOH	2% NaOH	5% NaOH
Rugosidad (μm)	0.186	0.166	0.150	0.180	0.188	0.195

En esta tabla también se muestran los resultados de la rugosidad superficial para los casos de 1, 2 y 5% de NaOH, pudiendo apreciarse que la menor rugosidad en el caso de decapados básicos se obtiene para el decapado con 0,5% de NaOH.

Tabla 3. Límites de fatiga de las aleaciones estudiadas.

Tratamiento	S _{FL1%} (MPa)	S _{FL50%} (MPa)	S _{FL99%} (MPa)
Desengrasado	84	125	176
Decapado Ind.	108	161	209
Sol Gel (Dec. Ind.)	119	168	224
Sol Gel (Dec. Bás. 0.03%)	110	138	179
Sol Gel (Dec. Bás. 0.5%)	100	150	215

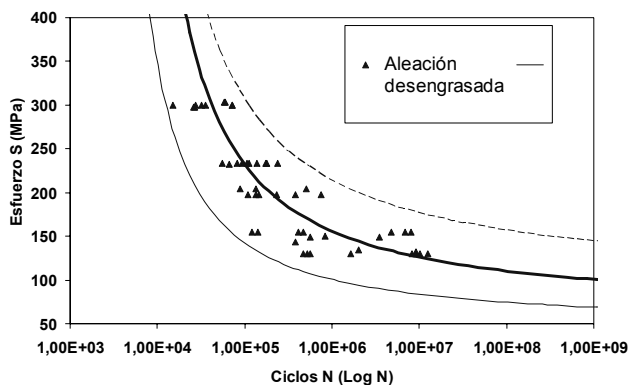


Fig. 2. Curvas S-N-P para la aleación sometida al tratamiento de desengrasado.

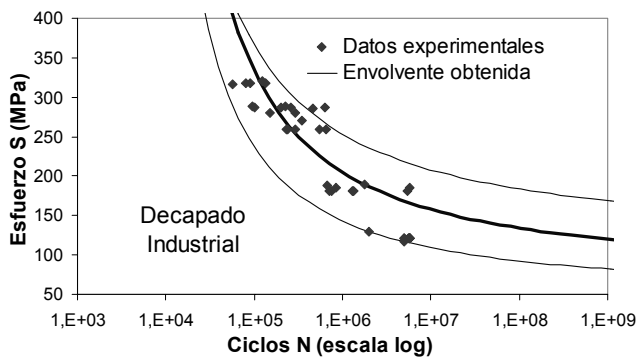


Fig. 3. Curvas S-N-P para la aleación sometida al tratamiento de decapado industrial.

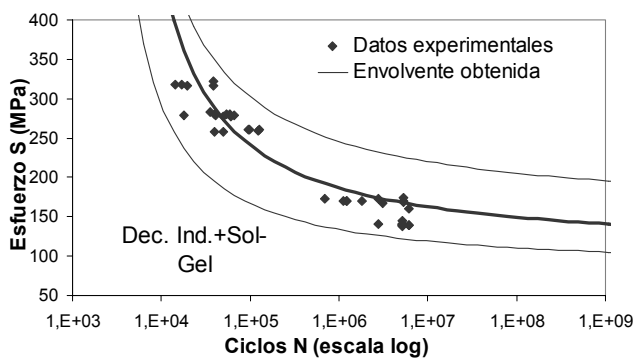


Fig. 4. Curvas S-N-P para la aleación de aluminio 2024 sometida al tratamiento de decapado industrial seguido de sol-gel.

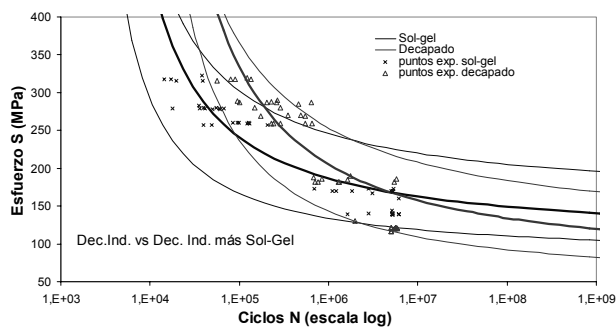


Fig. 5. Curvas S-N-P para la aleación sometida al tratamiento de decapado industrial comparada con el decapado industrial seguido del tratamiento de sol.gel.

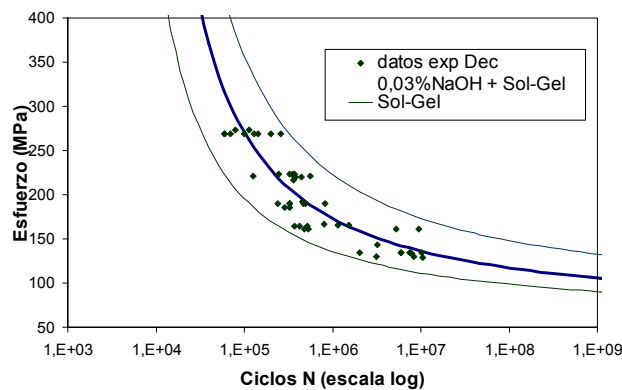


Fig. 6. Curva S-N-P para la aleación sometida a un tratamiento de decapado básico con NaOH al 0,03% seguido de sol-gel.

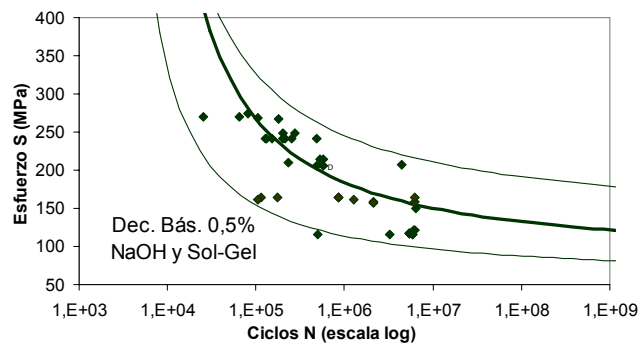


Fig. 7. Curva S-N-P para la aleación sometida a un tratamiento de decapado básico con NaOH al 0,5% seguido de sol-gel.

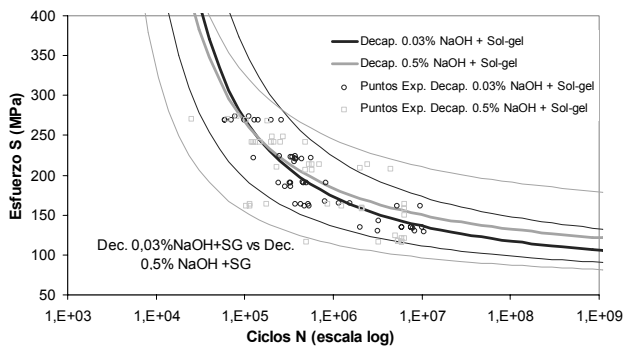


Fig. 8. Comparación entre las curvas S-N-P para la aleación sometida a un tratamiento de decapado básico con NaOH al 0,5% seguido de sol-gel y la aleación sometida a un decapado básico con NaOH 0,03% seguido de sol-gel.

A partir de las curvas de Wohler es posible calcular el límite de fatiga en cada uno de los casos estudiados. Estos resultados se muestran en la tabla 3, donde puede observarse que los mejores resultados corresponden a la aleación sometida a tratamiento de decapado industrial seguido del recubrimiento de sol-gel.

De los dos decapados básicos estudiados, el que entrega mejores resultados es el decapado basado en 0,5% de NaOH (mayor límite de fatiga a 50% y 99% de probabilidad de fractura), que a su vez corresponde al caso que genera la menor rugosidad superficial.

Por otro lado, puede observarse que el tratamiento de decapado industrial, mejora la resistencia a la fatiga en relación a la aleación desengrasada.

El peor de los resultados desde el punto de vista de la resistencia a la fatiga corresponde a la aleación sólo desengrasada. Esto puede explicarse por la rugosidad superficial resultado que está de acuerdo con la mala terminación superficial asociada a aquellas probetas sólo desengrasadas.

Finalmente, los resultados relativos a vida útil correspondientes a la aleación sometida al tratamiento de decapado básico de 0,03% NaOH son aceptables, dado que, aunque se encuentran por debajo de los correspondientes al decapado 0,5%, en general son mejores que los correspondientes al desengrasado y al decapado industrial.

En la tabla 4 se muestran los resultados correspondientes a los límites de fatiga evaluados a 10 millones de ciclos [13]. Al comparar estos resultados con los mostrados en la tabla 3, se observa que los tres tipos de tratamientos de sol-gel presentan mejores resultados que cualquiera de los tratamientos de anodizado estudiados. Esto ocurre para los límites de fatiga de 1, 50 y 99% de probabilidad de fractura.

Con el fin de establecer una correlación clara entre la rugosidad superficial y la respuesta a fatiga en esta aleación, es necesario efectuar distintos tratamientos de decapado, trazando en cada caso la curva de Wohler y evaluando el límite de fatiga en cada caso A partir de esto, será posible establecer una relación entre rugosidad superficial y límite de fatiga.

Tabla 4. Límites de fatiga de las aleaciones estudiadas y sometidas a diversos tratamientos de anodizado.

Tratamiento	S _{FL1%} (MPa)	S _{FL50%} (MPa)	S _{FL99%} (MPa)
Anodizado Crómico	105	130	148
Anodizado Sulfúrico	96	120	136
Anodizado Sulfúrico-Bórico	83	110	130

4. CONCLUSIONES

Se ha logrado determinar la influencia de distintos tratamientos superficiales sobre la vida a fatiga de la aleación 2024 T3.

El tratamiento de desengrasado es el que está asociado a la peor respuesta a fatiga, lo que puede explicarse por la terminación superficial propia de este tratamiento.

El decapado industrial y tratamiento de sol-gel es el tratamiento que mejor resultado entrega desde el punto de vista de vida útil a fatiga. Esto se manifiesta en un mayor valor del límite de fatiga.

Los tratamientos de decapado básico seguidos del tratamiento de sol-gel, entregan buenos resultados a fatiga, sin embargo, los límites de fatiga obtenidos permanecen por debajo de aquellos correspondientes a la aleación sometida al tratamiento de decapado industrial seguido de sol-gel.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto Fondecyt N° 1060050 por el apoyo dado al presente proyecto. Además, desean agradecer a la Academia Politécnica Aeronáutica, a la Empresa Nacional de Aeronáutica ENAER y a la Universidad de A Coruña por el interés y permanente compromiso mostrado por la línea de investigación.

6. REFERENCIAS

[1] E.P. Short and P. Sheasby., Trans. Inst. Metal Finish, 47, 27 (1969).

- [2] G.E.Thompson and G.C.Wood. "Corrosion: Aqueous Processes and Passive films" (Treatise on Material Science and technology), V.23, 1983.
- [3] ASM Speciality Handbook, Aluminium and Aluminium Alloys, 1998.
- [4] Parra R., Monsalve A., Páez M., Sepúlveda Y., Valencia N.y Toledano M., "Influencia de los tratamientos superficiales en la vida útil a fatiga de la aleación de aluminio 2024 T3", Jornadas Conamet-Sam, La Serena, 3-5 de noviembre, 2004.
- [5] Monsalve A., Páez M., Toledano M., Artigas A., Parra R., Sepúlveda Y., "Curvas S-N-P en aleaciones de aluminio 2024-T3 y 7075-T7351 y su dependencia con los tratamientos superficiales", XXII Encuentro del Grupo Español de Fractura, Almagro, 9-11 de marzo, 2005, España.
- [6] Parkhill R.L., Knobbe E.T., Donley M.S., *Application and evaluation of environmentally compliant pray-coated ormosil films and corrosion resistant of treatments for aluminium 2024 T3*, Progress in Organic Coatings 41 (2001), 261-265.
- [7] Khobaib M., Reynolds L.B., Donley M.S., *A comparative evaluation of corrosion protection of sol-gel based coating systems*, Surface and Coatings Technology, 140 (2001), 16-23.
- [8] Voevoding N., Jeffcoate C., Simon L., Khobaib M., Donley M., Characterization of pitting corrosion in bare sol-gel coated aluminium 2024 T3 alloy, Surface and Coatings Technology, 140 (2001), 29-34.
- [9] Yang X.F., Tallman D.E., Gelling V. J., Bierwagen G.P., Kasten L. J., Berg J., *Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection*, Surface and Coatings Technology, 140 (2001), 44-50.
- [10] Monsalve, A., Toledano M., Segovia C., Artigas A., Sepúlveda Y. y Páez M., "Efecto de un recubrimiento sol-gel en la resistencia a la fatiga de la aleación de aluminio 2024 T3", III Congreso Internacional de Materiales, Simposio Materia 2005, Cartagena de Indias, Colombia. 12 al 16 de septiembre 2005.
- [11] Segovia C., "Influencia de los tratamientos superficiales, alodine y sol-gel, en la vida útil a fatiga de la aleación de aluminio aeronáutico 2024-T3" Tesis de Ingeniería Metalúrgica, USACH, 2004. A. Monsalve, Corrosión y Selección de Materiales, Apuntes de Curso, Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Ingeniería, 2005.
- [12] Parra R., "Influencia de los tratamientos superficiales en la vida útil a fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico", Tesis de Ingeniería, Chile, 2004.
- [13] Monsalve, A., Toledano, Segovia C., Artigas A., Sepúlveda Y. y Páez, M., "Estudio comparativo entre diversos tratamientos de protección superficial en la aleación de aluminio 2024 T3", Jornadas SAM-CONAMET 2005, Mar del Plata, Argentina, Octubre 2005.