

## **Influencia de la Modificación de la Estructura Cristalina Superficial de un Aluminio en el Valor de su Energía Superficial, al ser Atacado con Diferentes Tratamientos Mecano-Químicos**

JULIÁN J. NARBÓN \*, CRISTINA ALÍA, J. MANUEL ARENAS, CRISTINA MORENO, ROSA OCAÑA

Universidad Politécnica de Madrid

### **Abstract**

En el presente trabajo se analizan las modificaciones que diferentes ataques superficiales empleados para modificar la topografía superficial inducen en la estructura cristalina del sustrato y sus consecuencias en las características termodinámicas de la superficie con vistas a la adhesión. Se han considerado cuatro tipos diferentes de ataques superficiales y se han analizado los efectos que han producido sobre la energía superficial del sustrato de aluminio. Se ha estudiado mediante XRD la modificación inducida por los distintos tratamientos en la estructura cristalina del aluminio utilizado como sustrato.

**Keywords:** Structural adhesives; Surfaces ; Laser shock processing; Spreading.

\* *Corresponding autor.*

E.U. Ingeniería Técnica Industrial  
C/ Ronda de Valencia, 3.  
28012 Madrid (España)  
Tel.: (034) 91 336 68 38  
Fax: (034) 91 336 76 77  
e-mail: jj.narbon@upm.es

### **1. Introducción**

En los últimos años, los avances en nuevos materiales de uso tecnológico han incrementado la necesidad de sistemas de unión que permitiesen su utilización en diferentes aplicaciones.

Los polímeros se utilizan como semiconductores y como componentes de mecanismos electrónicos y optoelectrónicos. Estas tecnologías han encontrado en la unión con adhesivos la solución a la necesidad de métodos de unión [1, 2]. También alcanzan gran importancia los adhesivos en biomedicina [3]. Considerando estas aplicaciones junto a la mayor importancia que adquiere la nanotecnología, se presenta la necesidad de un mejor conocimiento de las interacciones físico químicas en la interfase adhesivo-sustrato y sus consecuencias en el resultado de la unión adhesiva [4].

Son sobradamente conocidas las diversas teorías sobre los mecanismos que actúan en la adhesión y que se suelen utilizar para explicar los comportamientos de la junta adhesiva. Las más comunes son la adsorción, el anclaje mecánico, la difusión, la interacción electrostática y la teoría de rotura por capa débil. Cuando se quiere encontrar una explicación al resultado obtenido en los ensayos destructivos, se busca cuál de ellas es la más adecuada.

En cualquier caso, todas las teorías coinciden en que la adhesión tiene lugar, fundamentalmente, en la superficie de contacto entre el adhesivo y el sustrato. El espesor dentro del cual tienen lugar las interacciones que producen la adhesión tiene una magnitud del orden de las distancias intermoleculares [5-8], por lo tanto, la calidad de la adhesión depende, de manera fundamental, de las características de la superficie sobre la que se va a aplicar el adhesivo. Es por ello que una adecuada modificación de las propiedades de la superficie puede mejorar la adhesión.

Como consecuencia de lo anterior, se han realizado numerosos trabajos de investigación que se caracterizan, por una parte, por plantear tratamientos superficiales, desde la simple limpieza con MEK, hasta tratamientos químicos, pasando por diferentes procesos de mecanizado [9-12]. Por otra parte, caracterizar el acabado superficial obtenido mediante parámetros geométricos relativos a la rugosidad (Ra, etc) [16-19] permite considerar la interacción mecánica adhesivo-sustrato.

Sin embargo, la mayoría de los tratamientos superficiales al modificar la topografía superficial pueden provocar, además, cambios en la estructura cristalográfica de la superficie [20] y, como consecuencia de ello, en las características termodinámicas [17,18], modificando el mojado de la superficie por el adhesivo.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia que distintos tratamientos superficiales, tanto químicos como mecánicos, ejercen en la estructura cristalina de la superficie del sustrato metálico y la repercusión en las características termodinámicas de la superficie. Para ello, se van a caracterizar los diferentes acabados superficiales obtenidos para cada tratamiento superficial, mediante su estructura cristalina. Los tratamientos superficiales seleccionados incluyen tanto procedimientos clásicos como nuevas técnicas basadas en tratamientos con láser. Así se han considerado el lijado manual y el granallado, como tratamientos mecánicos clásicos, la inmersión en ácido clorhídrico (tratamiento químico) y la generación de ondas de choque mediante láser pulsado o Laser Shock Processing (LSP) [19, 20].

Hay que tener en cuenta que los tratamientos aplicados actúan de distinta manera. Mientras que los ataques químicos con HCl producen un ataque por corrosión por picaduras, penetrando el ion Cl<sup>-</sup> por entre los planos menos compactos, los ataques por impacto (granallado y LSP) inciden de manera indiscriminada en toda la superficie, generando tensiones internas de compresión; en estos ataques se produce una pequeña cantidad de pérdida de masa [21, 22]. Los ataques por lijado realizan desprendimiento preferente de los planos que coincidan con planos de deslizamiento, que serían los más compactos.

La caracterización de las superficies obtenidas mediante los tratamientos superficiales considerados incluye la estructura cristalina de la superficie mediante Difracción de Rayos X (XRD), encontrándose en proceso, como complemento, la caracterización microscópica mediante AFM. La determinación de la energía superficial se realizó, anteriormente, mediante el método de Zisman.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Material empleado

Para la realización de este estudio se han utilizado probetas de una aleación de aluminio laminado de la serie 6160 en dos formatos diferentes: de dimensiones 100 x 40 x 8 (en mm), para realizar los tratamientos superficiales, y discos Ø25x1.5 (en mm) para los análisis en XRD. Las probetas se han mecanizado en una fresadora Maquelec Internacional.

Los productos empleados para la determinación de la energía superficial mediante la medida del ángulo de avance se reflejan en la tabla 1 [22]

**TABLA 1.-** Compuestos de referencia y valores de sus Tensiones Superficiales

PRODUCTO	TENSIÓN SUPERFICIAL, $\gamma_{LV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Dimetilsulfóxido (DMSO)	43.5
Diodometano	50.8
Glicerol	64

### 2.2. Tratamientos Superficiales y Equipamiento empleado

Se han realizado cinco tratamientos superficiales diferentes: cuatro mecánicos y dos químicos. Los tratamientos mecánicos han sido el chorreado de arena, lijado manual con dos granulometrías diferentes y Laser Shock Processing (LSP); el tratamiento químico ha sido realizado mediante inmersión en ácido clorhídrico de dos concentraciones diferentes: 0.5N y 0.6N.

El granallado se realizó sobre dos probetas en estado de entrega. Se empleó como abrasivo corindón artificial de grano 120  $\mu\text{m}$ , realizándose una pasada a una distancia de 10 cm. El equipo empleado ha sido un Guyson, modelo Euroblast 2SFc.

La abrasión mecánica mediante lijado manual se realizó en dos probetas, utilizándose dos granulometrías distintas: papel de esmeril de 40 y de grano 1000, con los que se obtuvieron rugosidades medias ( $R_a$ ) de 2 $\mu\text{m}$  y de 0,2 $\mu\text{m}$  respectivamente.

El tratamiento mediante LSP se realizó con un equipo de láser modelo Quanta-Ray PRO 350 de Spectra-Physics de Nd:YAG pulsado con una energía máxima de 2850 mJ/pulso en el armónico fundamental.

El tratamiento químico realizado en este trabajo ha consistido en inmersión en ácido clorhídrico de sendas disoluciones de HCl de concentraciones 0'5N y 0'6N durante un tiempo de 30h 30min. Este tratamiento ha sido usado anteriormente por P.S.Desai et al. [23] en el estudio de la corrosión ácida del aluminio, así como en otros trabajos del grupo de investigación del autor [24].

### **2.3. Caracterización de la superficie tratada.**

La caracterización cristalográfica se ha realizado mediante difracción de rayos X con un difractómetro Siemens de la serie Kristalloflex, modelo D5000, con una lámpara de cobre ( $\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), y con configuración Bragg-Brentano.

La inspección visual mediante microscopía digital se ha realizado con un microscopio estereoscópico marca Leica modelo EZ4 D. El objetivo de este análisis visual es detectar si el tratamiento ha sido homogéneo o si, por el contrario, existen defectos superficiales puntuales.

## **3. Resultados y Análisis**

### **3.1. Estructura Cristalográfica Superficial.**

La distribución de planos cristalográficos se ha realizado comparando la diferencia de distribución estadística de los planos cristalinos en los que inciden los rayos X. En los gráficos de la figura siguiente (Figura 1) se reflejan los difractogramas correspondientes a los diferentes tratamientos superficiales

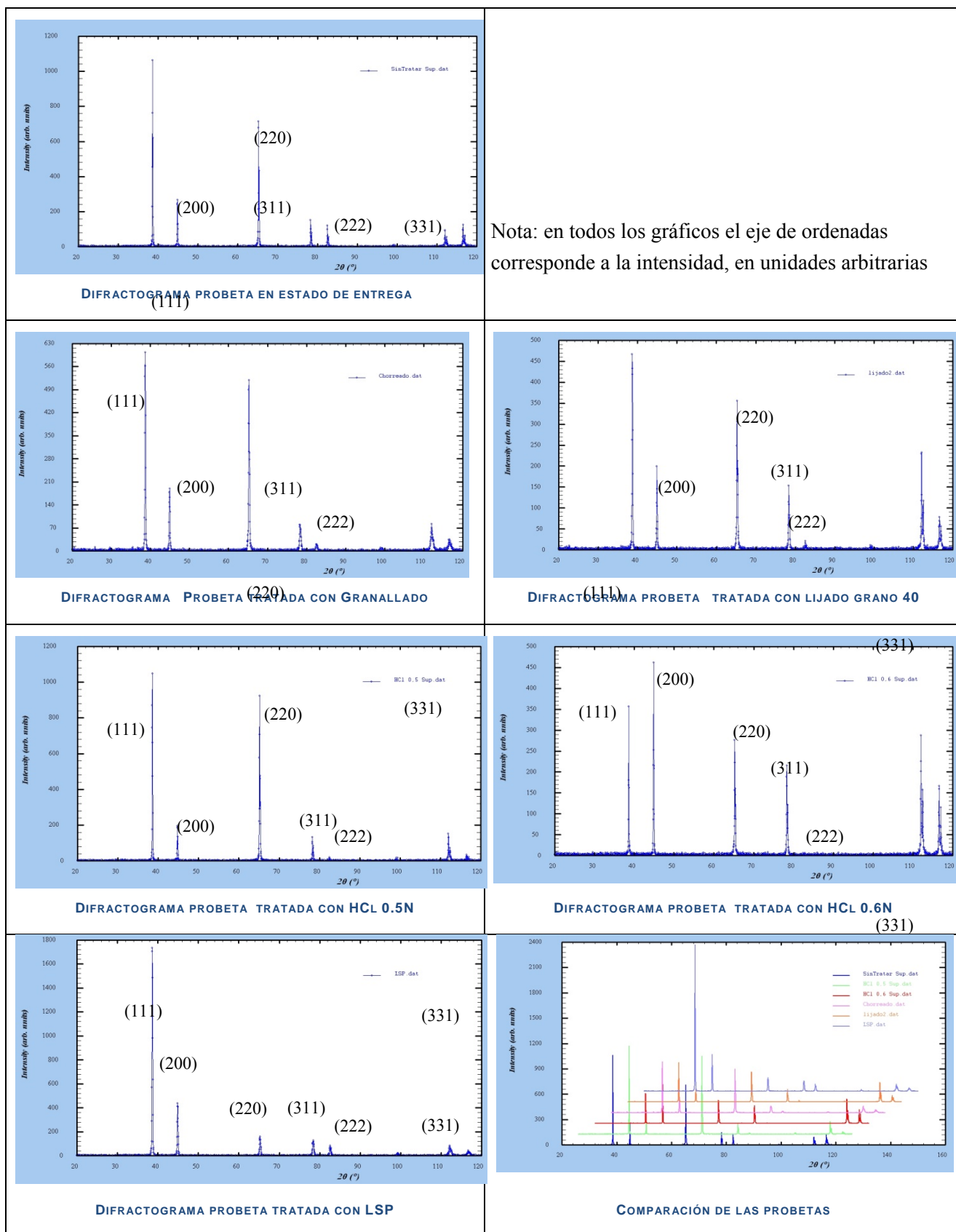


Figura 1 Difractogramas de las superficies de las probetas atacadas

En los difractogramas de las probetas consideradas se observa que se producen picos de difracción en todos aquellos casos en los que los índices de Miller cumplen los condicionantes especificados para el aluminio, con cristalización en el sistema fcc.

Se observa también que, dependiendo del tratamiento, las intensidades de los pico aumentan o disminuyen, es decir, que aumenta o disminuye la cantidad de granos con estructura cristalina orientada en los planos que representan dichos picos.

Si se analizan los difractogramas del ataque con HCl 0'6N y el lijado manual de grano 40, se observa que la distribución de planos corresponde a sendos ataques agresivos en los que se produce desprendimiento de granos cristalinos de cualquier orientación, produciendo una homogenización en la cantidad de granos orientados según distintos planos de cristalización, debido a que, si bien el HCl es selectivo en el ataque, cuando produce el desprendimiento de los granos menos compactos, penetra por los huecos dejados atacando el resto de granos; por su parte el lijado de grano grueso, produce un arranque de tantos granos como reincidente sea el pasado del papel de lija. Incluso las rugosidades medidas en el trabajo referenciado anteriormente, son muy próximas ( $R_a$  2'125 y 1'933 respectivamente para el HCl y lijado). En la imagen de la figura 2 se observa este hecho en una muestra sometida a un ataque con HCl 0'6N durante 3210 min.

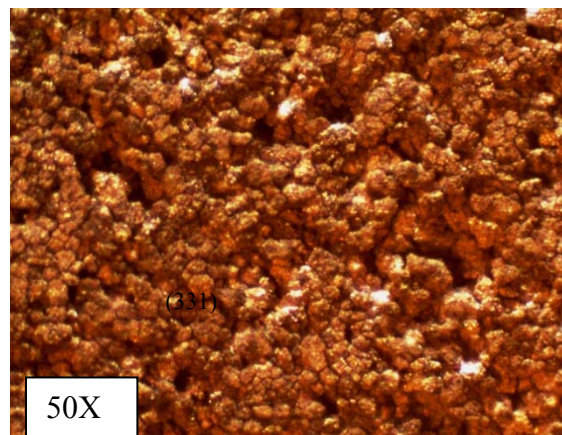


Figura 2. Probeta de aluminio sometida a un ataque de HCl 0'6N durante 3210 min

Si se compara la probeta en estado de entrega con la tratada por Laser Shock Processing, se observa que la probeta tratada mediante LSP tiene más granos con estructura cristalina orientados en el plano (111) que la original, mientras que la original tiene más granos con estructura cristalina orientados en el (220), superponiendo ambas (Figura 3):

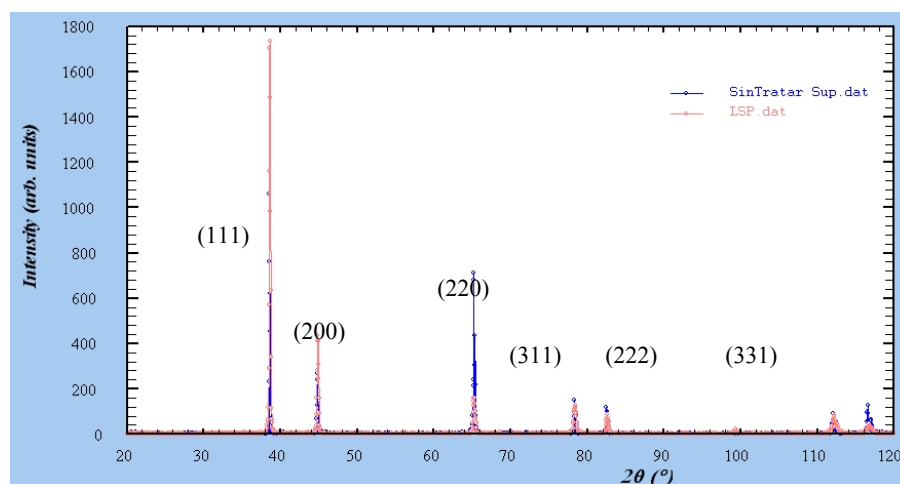


Figura3. Comparación probeta en estado de entrega con otra tratada con LSP

Si se analiza con detalle una zona concreta, se observa que, además de las intensidades la anchura de pico también varía e incluso hay desdoblamiento de picos (Figura 4) esto se podría explicar porque halla alguna impureza o, sobre todo en los casos del granallado y LSP, por la generación de tensiones residuales que modificarían la distancia entre planos en la zona atacada. En el tratamiento por impacto, tanto en este caso como en el de granallado, la modificación de la morfología superficial se realiza, más que por la eliminación del material, por la compactación que se produce con los impactos que provocan los pulsos del láser.

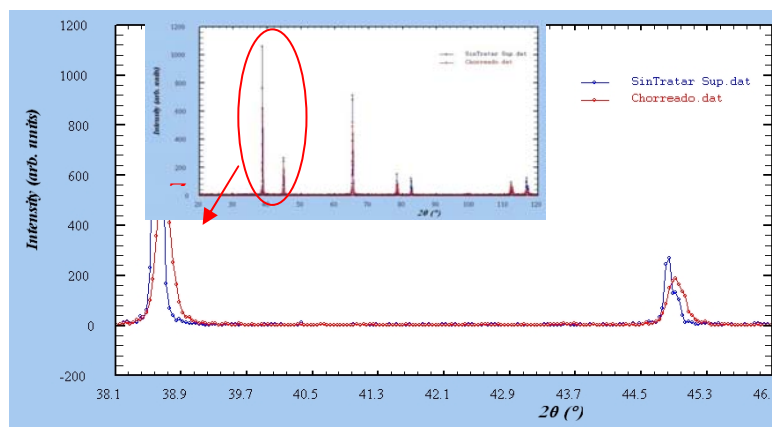


Figura4. Comparación de picos entre una probeta en estado de entrega (azul) y una tratada por granallado (rojo)

Además en todos los casos, excepto en el ataque con HCl 0.6N, el pico más intenso corresponde a los granos orientados en el plano (111), que es la familia de planos más compacta.

### 3.2. Evaluación del mojado mediante el ángulo de contacto.

En lo que se refiere a los valores de la energía superficial, obtenidos en trabajos anteriores [20], mediante el método de Zisman, figuran en la tabla siguiente:

**TABLA 2.** Energías Superficiales obtenidas mediante el método Zisman

<b>PROBETA</b>	<b><math>\gamma_c</math></b>
<b>SIN TRATAR</b>	<b>33.54</b>
<b>HCl 0.5 N</b>	<b>39.06</b>
<b>HCl 0.6 N</b>	<b>44.72</b>
<b>GRANALLADO</b>	<b>42.40</b>
<b>LIJADO (grano 1000)</b>	<b>40.47</b>
<b>LIJADO (grano 40)</b>	<b>39.70</b>
<b>LSP</b>	<b>43.06</b>

En esta Tabla se observa que el mayor valor de la energía superficial se obtiene para los tratamientos con HCl 0'6N, con granallado y con Laser Shock Processing, mientras que los valores de menor energía superficial se obtienen para los tratamientos menos agresivos, como son el lijado con grano 1000 o grano 40, o la inmersión en HCl 0.5N. EN este caso se aprecia la disparidad en la comparación del HCl 0'6N y el lijado de grano 40, que en los demás parámetros eran similares. Podría deberse a que el ataque con HCl es químico y modifica la distribución electrónica y la energía superficial.

En las fotos de las figuras 5 y 6, se observa que la superficie en las probetas tratadas con ataque con HCl 0'6N y con chorreado de alúmina la topografía es muy similar. Mirando la tabla 2, se ve que la energía superficial de estos dos tratamientos es muy similar.

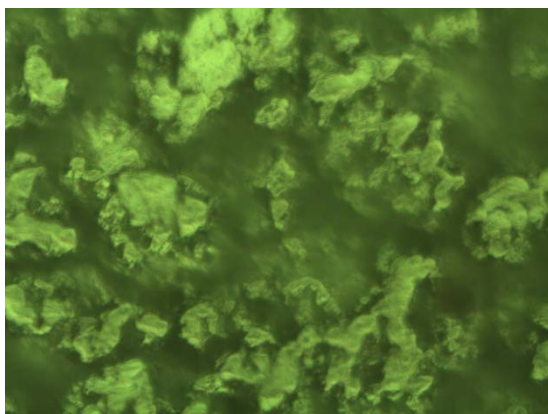


Figura 5 Imagen de microscopio 1000x de una muestra de aluminio tratada con HCl 0'6N durante 1830min

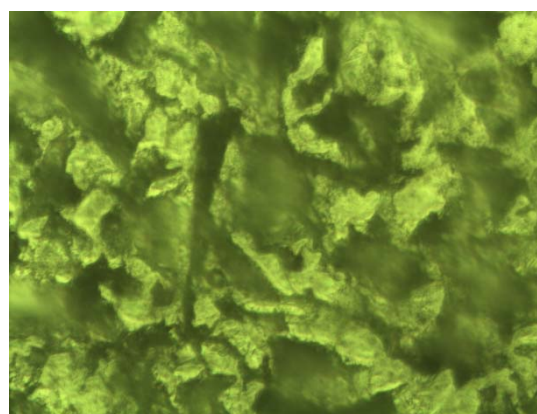


Figura 6. Imagen de microscopio 1000x de una muestra de aluminio tratada con chorreado de alúmina



### 3.3. Evaluación de la Topografía Superficial mediante AFM.

Actualmente se está trabajando sobre la caracterización nanométrica de los distintos tratamientos superficiales, con objeto de identificar de manera estadística la relación de fuerzas de adhesión y la estructura cristalográfica

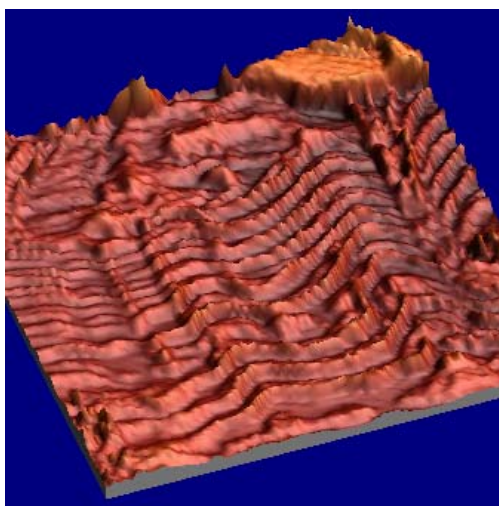


Figura5. Mapa de fuerzas de adhesión en una muestra de aluminio tratada con una solución de HCl 0'6N Dimensiones aproximadas de la zona 2000x2000 nm

## 4. Conclusiones

- Las características del ataque superficial permiten comprobar su influencia en las propiedades superficiales, tanto de rugosidad, vista en trabajos anteriores, como de parámetros termodinámicos o cristalográficos.
- Considerando el valor de las energías obtenidas por el método Zisman, se observa que los ataques más agresivos, como el LSP, Granallado o ataque químico con HCl 0.6N son los que mayor energía superficial provocan en la superficie, lo que permite pensar que una adhesión en probetas atacadas con esos tratamientos producirá una mejor resistencia de la unión.
- Del estudio de la cristalografía, parece lógico pensar que ha de estar relacionada la disposición cristalográfica de la superficie de la probeta con la energía superficial. El análisis posterior de la densidad de estados electrónicos debe permitir comprobar esta relación
- Si se determina la estructura electrónica que se configura en la superficie atacada, se puede estudiar la relación con la energía superficial y su influencia en la componente polar y dispersiva que determina la adhesión por fuerzas de van der Waals

- El análisis de la muestra con AFM permitirá comprobar, de forma empírica, la relación de la estructura cristalina con las fuerzas de atracción de corto alcance.

**Agradecimientos:** Agradecemos al Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid su colaboración en la realización de los ataques por LSP y al profesor Francisco Fernández por su colaboración en la obtención de los difractogramas DRX.

## Referencias

- [1] M.S. Weaver et al. "Recent progress in polymers for electroluminescence: microcavity devices and electron transport polymers". *Thin Solid Films* 273 (1996) 39-47
- [2] D.S. Soane, Z. Martynenko, *Polymers in Electronics: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [3] M. Katsikogianni, E. Amanatides, D. Mataras, Y.F. Missirlis "Staphylococcus epidermidis adhesion to He, He/O<sub>2</sub> plasma treated PET films and aged materials: Contributions of surface free energy and shear rate" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 65 (2008) 257–268
- [4] Marta M.D. Ramos, Judite P.P. Almeida. "Atomistic modelling of interfacial bonding at metal/polymer interface". *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 147-150
- [5] A.J. Kinloch. *Adhesion and Adhesives. Science and Technology*. Chapman and Hall. New York, London, 1987
- [6] J. M. Martín Martínez. *Conceptos básicos de la adhesión "Adhesión. Tecnología y Fundamentos"*. Editorial INESCOP y Universidad de Alicante 1992
- [7] D. Arencón. *La adhesión Matriz-Refuerzos en Materiales Compuestos*. Workshop "Adhesión y Adhesivos en Materiales Compuestos", Valladolid 2008
- [8] Antonio Pizzi, K. L. Mittal. *Handbook of adhesive technology*. M. Dekker, 2003
- [9] A. Bjørgum, F. Lapique, J. Walmsley, K. Redford "Anodising as pre-treatment for structural bonding", *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23 (2003) 401–412
- [10] A.F. Harris, A. Beevers. *The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 19 (1999) 445–452
- [11] Navaneetha Pandiyaraj, K.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, Changyou. *Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma*. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3965–3971
- [12] The Institution of Structural Engineers. *London Guide to Structural Use of Adhesives*. pág.31-36. London 1999
- [13] J.M. Arenas Reina; J.J.Narbón Prieto and C.Alía García. *Influence of the surface finish on the shear strength of Structural Adhesives Joints and Application Criteria in Manufacturing Processes*. *The Journal of Adhesion*.85, 324-340, 2009
- [14] Shahid M., Hashim S.A. *Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints*, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22 (2002) 235–244
- [15] Kunio Uehara, Mitsuru Sakurai. "Bonding strength of adhesives and surfaces roughness of joined parts". *Journal of Materials Processing Technology* 127.pp.178-181. (2002)
- [16] A.V. Pocius. *Adhesion Science and Engineering - 1 and 2*. Edited by M. Chaudhury U.S.A.(2002)
- [17] I. A. Abrikosov, P. Olsson, A. V. Ponomareva. *Correlation between Electronic Structure, Magnetism and Physical Properties of Fe-Cr Alloys: "ab Initio" modeling*
- [18] D.E. Packham. "Surface energy,surface topography and adhesion". *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23 (2003) 437–448
- [19] Narbón, J.J., Paz, E.; del Real, J.C.; Moreno,C.;Alía,C. *Estudio de las modificaciones superficiales producidas en muestras de aluminio sometidas a distintos tratamientos superficiales*. XII Congreso de Adhesión y Adhesivos. San Sebastián (2011)
- [20] Zhang Y, Zang S, Zang X, Cai L, Yang J, Ren N. *Investigation of the surface qualities of laser shock processed zones and the effect on fatigue life of aluminum alloy* *Surface and Coatings Technology* 1997;92:104–9.

[21] J. A. Porro et al, *Generación de un campo de tensiones residuales de compresión en aluminio 2024-T351 mediante tratamiento por onda de choque generada por láser (Laser Shock Processing)*. Óptica Pura y Aplicada 40 (1) 73-78 (2007)

[22] Masse JE, Barreau G..Surface modification by laser induced shock waves. Surface Engineering 1995;11:131-2

[23] P. S. Desai et al. *Inhibiting effect of anisidines on corrosión of aluminium in hydrochloric acid*. Indian Journal of Chemical Technology 16 486-491 (2009)

[25] Narbón, J.J., Paz, E.; del Real, J.C.;Alía,C. *Estudio de la influencia de la viscosidad de un adhesivo acrílico en el mojado y en las propiedades mecánicas de la unión*. XI Congreso de Adhesión y Adhesivos, Madrid (2010)

[27]UNE-EN ISO 828 Adhesivos. *Mojabilidad. Determinación por medida del ángulo de contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida* (1999)