

MÉTODOS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN LIBRES DE Cr (VI) PARA ALEACIONES DE ALUMINIO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

C. Lorente¹, R. del Olmo¹, H. Mora-Sánchez¹, E. Matykina¹, R. Arrabal¹

¹Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. crlorent@ucm.es

Resumen: En el presente trabajo se realiza una revisión bibliográfica sobre las actuales y futuras tendencias en sistemas funcionales para la protección frente a la corrosión en aleaciones de aluminio. Se están realizando numerosos estudios para encontrar tratamientos superficiales efectivos que utilicen componentes que sean respetuosos con el medio ambiente debido a las restricciones impuestas por la unión europea en la utilización de cromatos. Adicionalmente, se discuten las últimas tendencias en la protección activa, implementadas mediante la combinación de la incorporación in situ de inhibidores y post-tratamientos diseñados para sellar los poros del recubrimiento y actuar como nanocontenedores para inhibidores de corrosión.

Palabras clave: Corrosión, aluminio, anodizado, protección activa, inhibidores.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el consumo de combustibles fósiles en la industria del transporte es responsable directo de hasta la cuarta parte de emisiones de CO₂. Es por ello que durante las últimas décadas ha aumentado notablemente la utilización de aleaciones ligeras (aluminio, magnesio y titanio) con el objetivo de disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera [1].

En este sentido, las aleaciones de aluminio juegan un papel decisivo ya que son las más utilizadas en la industria aeronáutica debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su baja densidad. Por ejemplo, las aleaciones de las series Al-Cu (2024) y Al-Zn (7075) entre otras, constituyen el 61 % del peso total de un avión A-380 [2]. Sin embargo, la principal limitación de las aleaciones de aluminio es su baja resistencia a corrosión.

En el sector aeronáutico, la corrosión tiene un impacto económico muy elevado, ya que tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas y, por tanto, repercute en una menor vida útil de los componentes [2]. A modo de ejemplo, las pérdidas económicas en la Industria global por corrosión se estiman en 2.5 billones de dólares anuales.

Desde el siglo pasado se han venido utilizando recubrimientos anticorrosivos basados en cromo (Cr(III)/Cr(VI)) para proteger las aleaciones de aluminio utilizadas en el sector aeronáutico. Se utilizan tanto métodos químicos (conversión) como electroquímicos (anodizados) para formar compuestos ricos en Cr sobre la superficie del metal. Estos compuestos obstaculizan el acceso de agentes corrosivos y además proporcionan mecanismos de auto-reparación cuando el recubrimiento es dañado por un agente externo [2].

A continuación se describen las principales características de estos dos tipos de tratamientos superficiales:

-Anodizado: Es un proceso electroquímico en el que un óxido protector, en este caso alúmina, nuclea y crece por migración de iones sobre la superficie de un metal pasivable hasta obtener un recubrimiento de varios micrómetros. Durante el proceso se hace pasar corriente eléctrica a través de un electrolito (generalmente ácido sulfúrico, fosfórico, tartárico, bórico y mezclas entre ellos) donde se sumerge el metal a tratar como electrodo de trabajo o ánodo, y otro contraelectrodo como cátodo. Se suele trabajar a voltajes constantes de entre 20-100 V y densidades de corriente entre 1-10 A/dm² [3]. En función del tipo de electrolito y las condiciones de trabajo (temperatura, voltaje y tiempo del proceso), se generan recubrimientos con diferentes morfologías y, por consiguiente, con distintas propiedades [1].

Actualmente el método más utilizado para componentes críticos en aeronáutica es el anodizado en ácido crómico (*Chromic Acid Anodizing*, CAA) y que se basa en el uso de soluciones acuosas de óxido de cromo (CrO₃). Estos recubrimientos se componen por una capa barrera compacta en la parte interna, ofreciendo protección a la corrosión, y una porosa en la parte externa, la cual es óptima para post-tratamientos de sellado y pintura [1].

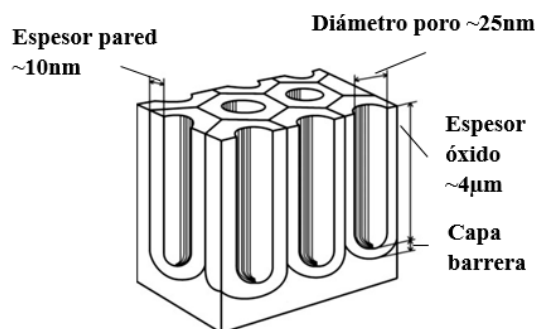


Figura 1. Estructura porosa creada mediante anodizado en ácido crómico (CAA). Adaptado de [3].

- Conversión química: Consiste en la formación de un recubrimiento mediante la inmersión de la aleación en

una disolución concreta preparada a partir de CrO_3 o mezcla de cromatos, donde se llevan a cabo reacciones químicas superficiales que provocan la transformación de la superficie en una mezcla de óxidos ricos en Cr y Al.

Sin embargo, el reglamento de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias Químicas (REACH, por sus siglas en Inglés), impuesto por la unión Europea en el año 2006, prohíbe el uso de cromatos debido a su toxicidad en la mayoría de sectores; exceptuando el sector aeroespacial donde se acepta su uso siempre y cuando no existan otras vías igual de eficientes [2]. Por ejemplo, la empresa AIRBUS, ha implementado alternativas como el anodizado en electrolitos respetuosos con el medio ambiente (TSA, mezcla de ácido tartárico y sulfúrico). Aunque se siguen usando cromatos en el proceso de sellado de poros tras la realización de tratamientos electroquímicos o en post-tratamientos en forma de pigmentos, como son las pinturas [4].

Es por ello que hoy en día se están financiando numerosos proyectos de investigación para implementar métodos de protección frente a la corrosión libres de cromatos. Una de las más novedosas estrategias es la fabricación de recubrimientos híbridos compuestos por una barrera física que impida el paso de agentes agresivos y un sistema de protección activa, similar a la de los cromatos, inhibiendo el proceso corrosivo si la barrera física es dañada (autorreparación) [5].

Entre las alternativas a los cromatos más prometedoras destacan los métodos electroquímicos como el **anodizado sin cromatos** y otros procesos de anodizado más avanzados como la **oxidación electrolítica por plasma** (*Plasma Electrolytic Oxidation*, PEO). Sin embargo, los recubrimientos obtenidos por estos métodos muestran protección pasiva, lo que significa que cuando son dañados por un estímulo externo no presentan capacidad de autorreparación. Por tanto, las líneas de investigación en este campo se centran en proporcionar una respuesta autorreparadora, similar a la de los cromatos (Figura 2), durante la vida en servicio de estos recubrimientos alternativos. Por ejemplo, desarrollando post-tratamientos con protección activa sobre estos recubrimientos y/o mediante la incorporación de inhibidores de corrosión tanto in situ desde el electrolito como por un post-tratamiento de sellado.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Tratamientos electroquímicos alternativos al CAA

Debido a la toxicidad del tratamiento superficial CAA, se ha vuelto imprescindible el estudio e implementación de otros métodos como los que se mencionan en el apartado anterior, que ofrezcan recubrimientos con buena protección frente a la corrosión, con resistencia al desgaste y que mantengan una buena adhesión con el metal base y con otros post-tratamientos como pinturas o primers.

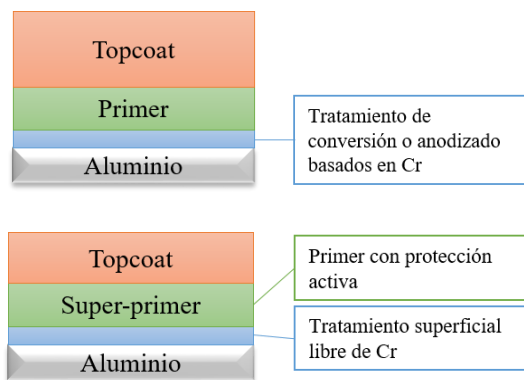


Figura 2. Diferentes sistemas de recubrimientos anticorrosión. a) Recubrimientos actuales empleados en la industria aeronáutica basados en cromatos. b) Recubrimientos futuros anticorrosión.

La **oxidación electrolítica por plasma** permite formar recubrimientos con fases cerámicas estables y metaestables mediante la aplicación de elevados voltajes en electrolitos alcalinos (sales de fosfatos, silicatos, aluminatos, boratos, etc.) [1]. El PEO permite además modificar la composición del recubrimiento mediante la incorporación de elementos derivados del electrolito. De este modo, se crean recubrimientos multifuncionales con propiedades superiores a las de los recubrimientos anódicos: resistencia a la corrosión, adhesión al sustrato y resistencia al desgaste. El espesor de estos recubrimientos puede variar entre 10 y 200 μm . Su morfología consta de tres partes diferenciadas: una *capa barrera interna* compacta, responsable de la protección frente a la corrosión; una *capa intermedia* con buenas propiedades termomecánicas y tribológicas; y una *capa externa* porosa que permite la incorporación selectiva de especies presentes en el electrolito que aporta funcionalidad al recubrimiento [1](Figura 3).

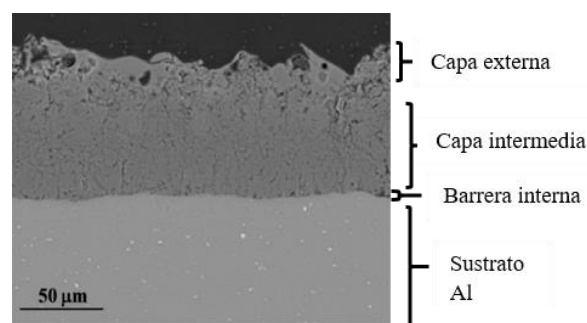


Figura 1. Sección transversal de recubrimiento OEP sobre aleación de aluminio. Adaptado de [1].

Sin embargo, el espesor de éste tipo de recubrimientos suele ser muy elevado por lo que se está trabajando en recubrimientos “flash-PEO”, utilizando tiempos de tratamiento cortos para conseguir una capa fina de óxido y convertirse en una alternativa factible al CAA.

2.2 Protección activa

La autorreparación permite la recuperación total o parcial de funcionalidades específicas del recubrimiento cuando ciertos defectos o agentes externos dañan la función del recubrimiento. Con respecto a la protección frente a la corrosión se proponen dos vías para desarrollar recubrimientos autorreparables: (a) la reparación de defectos en matrices poliméricas mediante la adición de agentes polimerizables que recuperen la propiedad barrera y (b) la inhibición de áreas corrosivas protegiendo las zonas de corrosión activa gracias a la acción de inhibidores de corrosión [5].

Estos inhibidores pueden estar **libres** o **encapsulados**. Los últimos presentan la ventaja de que pueden actuar en el momento del daño, respondiendo a diferentes estímulos así como cambios locales de pH, de temperatura, etc. [5]. Aunque hay varias formas de encapsular las especies inhibitoras, como por ejemplo en **recipientes orgánicos** o **inorgánicos** [5], destaca la técnica de encapsulamiento mediante la formación de capas de hidróxidos dobles (**Layered Double Hydroxides, LDHs**) (**Figura 4**).

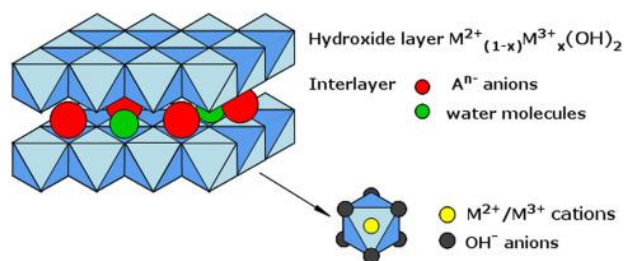


Figura 2. Estructura de LDH [6].

Este método basado en el intercambio de iones, consiste en un apilamiento de capas de hidróxidos mixtos de metales cargadas positivamente en las que se intercalan especies aniónicas y moléculas del solvente. Además, el LDH tiene la ventaja de jugar un doble papel, aportando inhibidores para proteger la superficie metálica y atrapando especies agresivas del entorno, por lo que se puede usar como recipiente o como recubrimiento mismo (**Figura 5**) [7].

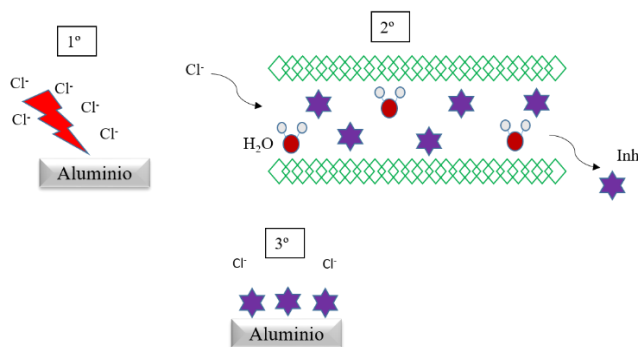


Figura 3. Mecanismo de intercambio de iones en recubrimientos con LDHs en un entorno agresivo con cloruros, entrando Cl^- a la LDH y liberando los inhibidores, quedando la superficie protegida.

Aunque existen varios métodos para sintetizar recubrimientos tipo LDH, siendo el más común la co-

precipitación, el método de crecimiento in situ destaca debido a que el proceso es sencillo, crea enlaces químicos fuertes que favorecen la adhesión y además permite controlar la formación y las propiedades del mismo ajustando los parámetros del proceso (temperatura, pH y tiempo) [6].

2.3 Sistemas dúplex: adición de protección activa en recubrimientos basados en óxidos

Entre las estrategias que actualmente se barajan para reemplazar a los cromatos con una eficacia igual o superior destacan los estudios basados en sistemas dúplex, los cuales combinan recubrimientos creados por anodizado o PEO con diferentes métodos para sintetizar estructuras LDH para el posterior sellado de los poros.

A modo de ejemplo, Bouali y col. [8] estudiaron la fabricación de un recubrimiento PEO sobre una aleación AA2024 combinado con un post-tratamiento sol-gel y que aporta una fuente de aniones extra que asegura un correcto crecimiento de la estructura LDH, la cual fue cargada posteriormente con vanadatos (VOx) como inhibidores de corrosión [8].

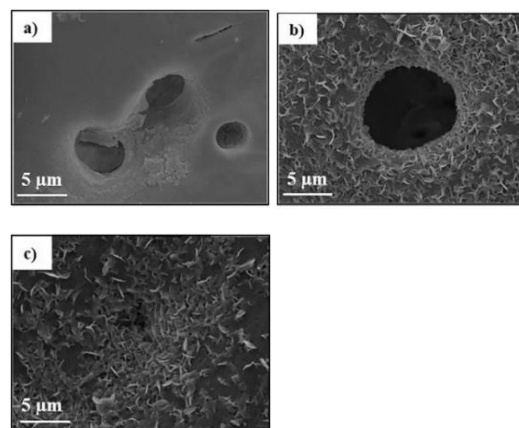


Figura 4. Micrografías en SEM de muestra (a) PEO con post-tratamiento sol-gel, (b) PEO con LDH- NO_3 (c) y PEO con LDH- VOx [8].

La eficacia del sistema frente a la corrosión fue caracterizada mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) (**Figura 7**), que mide la resistencia a la corrosión del sistema. La monitorización de la acción de la protección activa se evaluó mediante la técnica de escaneo con electrodo vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET*) (**Figura 8**) [8].

Como se muestra en la **Figura 5**, tras 168 horas de inmersión en una disolución 0,5% NaCl, el sistema que mejor actúa frente a la corrosión (mayor módulo de impedancia $|Z|$) es el sistema PEO--sol-gel--LDH, con VOx como inhibidores. Los autores argumentaron que esta mejora frente a la corrosión se debía a la formación de una fina capa protectora por parte de los VOx . El mejor resultado para tiempos cortos se obtuvo para el PEO--sol-gel. Esto es causado por un efecto barrera extra, inducido por la capa orgánica creada en el tratamiento sol-gel [8].

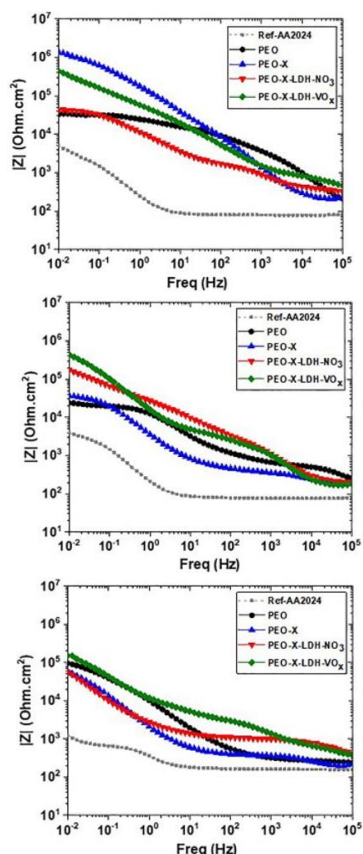


Figura 5. Muestras de los diferentes sistemas tras 1 hora (a), 24 h (b), and 168 h (c) en inmersión 0.5%NaCl [8].

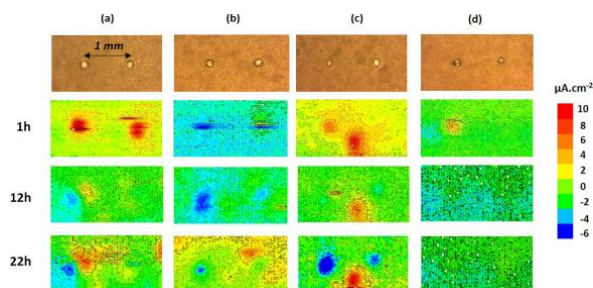


Figura 6. Mapas SVET de PEO (a), PEO-X (b), PEO-X-LDH-NO₃ (c), y PEO-X-LDH-VO_x (d) tras 1h, 12h y 22h en inmersión en 0.05M NaCl [8]

Como puede observarse en la **Figura 6**, el sistema con los vanadatos fue el que mejor resultados mostró. Se registró una menor densidad de corriente local, corroborando los resultados de EIS. Aunque esta muestra presentó signos de corrosión a tiempos de 1 hora, la actividad corrosiva no aumentó para tiempos de inmersión superiores. Esto es debido a que la presencia de cloruros provocó la actuación de los inhibidores encapsulados en el LDH. En el resto de sistemas, sí se observó una corrosión significativa que incluso se extendió a otras zonas diferentes de los defectos iniciales [8].

Como trabajo futuro, además de los avances en la fabricación de estos recubrimientos de cara a mejorar el comportamiento frente a la corrosión, es necesario evaluar sus propiedades mecánicas: dureza, módulo elástico, adhesión y desgaste.

3. CONCLUSIONES

Debido a las restricciones medioambientales impuestas por la REACH prohibiendo el uso de cromatos, las investigaciones en sistemas de protección frente a la corrosión de aleaciones de aluminio libre de estas especies han aumentado considerablemente. Actualmente, a pesar del uso de alternativas como el PEO o el anodizado en electrolitos no agresivos como el TSA, se sigue precisando el uso de cromatos en ciertos post-tratamientos aunque de manera limitada.

Entre las diferentes opciones para otorgar protección activa a los sistemas de protección, la formación de capas dobles de hidróxido en la superficie de las aleaciones de aluminio destaca por sus buenos resultados y versatilidad. Se ha demostrado que la combinación de ambas estrategias de protección frente a la corrosión es exitosa, aunque el estudio de esta metodología debe continuar para asegurar que se cumplen todos los requerimientos mecánicos, térmicos etc., de manera que se satisfagan las condiciones en servicio.

4. REFERENCIAS

- [1] Román, B.M., Corrosión de aleaciones ligeras. Procesado por vía semi-sólida, adición de Nd y tratamientos de anodizado avanzados, en Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2016, Universidad Complutense de Madrid
- [2] Snihirova D., S.V.L., Montemor M. F., "Smart composite coatings for corrosion protection of aluminium alloys in aerospace applications" in Smart Composite Coatings and Membranes, 2016.
- [3] Abrahami S. T., J.M.M.d.K., Terry H., Mol J. M. C., "Towards Cr(VI)-free anodization of aluminium alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review", in Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2017.
- [4] Flight Airworthiness Support Technology, 45, December 2009 (AIRBUS).
- [5] Montemor, M.F., "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances", in Surface & Coatings Technology, 2014.
- [6] Bukhtiyarova M.V., "A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides", Journal of Solid State Chemistry, Volume 269, 2019.
- [7] Pulikkalparambil H et al, "Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers", Nano-Structures & Nano-Objects, 2018.
- [8] Bouali A.C. et al. "Layered double hydroxide based active corrosion protective sealing of plasma electrolytic oxidation/sol-gel composite coating on AA2024", Applied Surface Science 494, 2019.