

# SISTEMAS POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A CORROSIÓN EN ALEACIONES DE MAGNESIO

*J. Rodríguez<sup>1</sup>, J. Gómez<sup>1</sup>, M. Mohedano<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, [juliar07@ucm.es](mailto:juliar07@ucm.es)

**Resumen:** El magnesio es uno de los metales más utilizados en industrias como la automotriz o aeronáutica debido principalmente a su bajo peso. Sus aleaciones presentan excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y reciclabilidad. Sin embargo, su principal inconveniente es su pobre comportamiento frente a la corrosión. Una de las formas de protección más empleadas son los recubrimientos, en especial, los orgánicos. En el presente trabajo se estudia el efecto de distintos pretratamientos sobre la aleación de magnesio AZ31 con la aplicación posterior de un barniz de base acuosa. Se caracterizan mediante perfilometría óptica, imágenes digitales, ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido, y su comportamiento a corrosión se estudia mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

**Palabras clave:** Magnesio, AZ31, Corrosión

## 1. INTRODUCCIÓN.

El magnesio es el metal más ligero empleado en aplicaciones estructurales, normalmente combinado con aleantes para mejorar sus propiedades. Sin embargo, las aleaciones de magnesio presentan una clara desventaja: su baja resistencia frente a la corrosión.

Este mal comportamiento se debe principalmente a su bajo potencial de reducción y al poco carácter protector de la capa de óxido/hidróxido formada en su superficie. El proceso de corrosión estudiado en este trabajo se da en medio acuoso, en el que la disolución del magnesio sucede mediante una reacción electroquímica con el agua para dar hidróxido de magnesio e hidrógeno gaseoso.

El método de protección más común es la formación de recubrimientos. En este trabajo se realizarán recubrimientos de conversión, entre los que se encuentran los hidróxidos dobles laminares (LDH), y recubrimientos orgánicos, siendo estos últimos una opción cada vez más considerada por ser fáciles de fabricar y tener buena mojabilidad y adhesión al sustrato.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Material.

El material utilizado fue la aleación de magnesio AZ31. Las muestras tenían unas dimensiones de 30×40×3 mm y su composición en peso era la siguiente: < 0,08% Si, < 0,01% Cu, < 0,001% Ni, 0,2 – 1,4% Mn, 2,5 – 3,5% Al, < 0,005% Fe, 0,6 – 1,4% Zn, < 0,04% Ca.

### 2.2. Pretratamientos.

Las muestras se sometieron a cuatro pretratamientos superficiales diferentes:

- **Lijado.** Se utilizaron, sucesivamente, lijas de SiC de grano 120, 600 y 1200 para desbastar las muestras.

- **Limpieza Henkel.** Procedimiento comercial de limpieza química en dos etapas desarrollado por la empresa Henkel. La primera etapa (básica) consiste en una limpieza con Bonderite C-AK 4181 L (90 g/L), mientras que la segunda (ácida) se trata de un ataque con Bonderite C-IC 3610 (10 g/L).

- **Conversión Henkel.** Consta de tres etapas, las dos primeras son las ya explicadas en el punto anterior. Para la tercera etapa, en la que se obtiene el recubrimiento, se utilizó una mezcla de Bonderite M-NT 160 (13 g/L) y Bonderite M-NT 161 (15 g/L).

- **Tratamiento LDH.** Recubrimiento de Li-Al LDH en muestras previamente sometidas a una limpieza Henkel. Se preparó una disolución con los siguientes reactivos: LiNO<sub>3</sub> (0,0625 M), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0,125 M) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,0625 M), y se añadió NaOH hasta pH 10. Finalmente, se introdujeron las muestras y disolución en un autoclave, que se mantuvo en un horno durante 24 horas a 125°C.

### 2.3. Recubrimiento orgánico.

Tras la preparación superficial, se aplicó el barniz proporcionado por el grupo POLYMAT. Este barniz está compuesto por un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de butilo y se sintetiza con un surfactante fosfatado. Se depositaron 0,25 ml con ayuda de una pipeta Pasteur y se extendieron por toda la superficie con un aplicador. Por último, las muestras se dejaron reposar durante 24 horas en una cámara de humedad, a 23°C y con humedad relativa del 60%.

### 2.4. Caracterización y ensayos de corrosión.

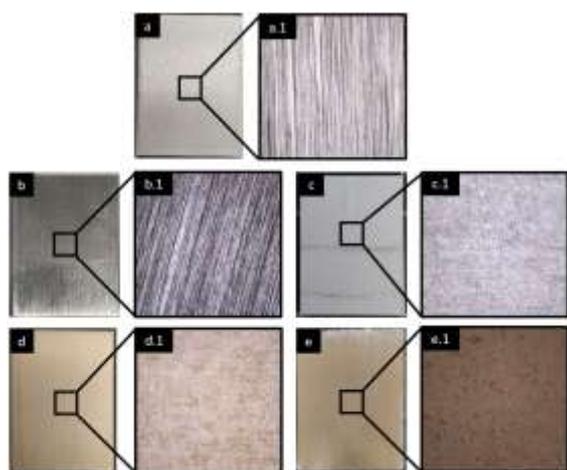
Con el objetivo de caracterizar superficialmente todos los sistemas, se utilizaron las técnicas de perfilometría óptica, ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para estudiar el comportamiento frente a la corrosión se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Como medio corrosivo se utilizó una disolución de NaCl de 0,5% en masa. El

montaje incluía un potenciostato conectado a tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo, que en este caso es la muestra de AZ31. El área de contacto fue de 1 cm<sup>2</sup>. Los tiempos de inmersión fueron 1 hora, 24 horas, 3 días, 7 días, 14 días y 21 días. En este trabajo se han representado los datos para 1 hora y 21 días por considerarse los más relevantes.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Caracterización de los pretratamientos.

Para el estudio del aspecto superficial de los pretratamientos se tomaron fotografías de la superficie, presentadas en la Figura 1 junto con micrografías obtenidas con el perfilómetro óptico como detalle y la muestra de recepción para una mejor comparación.



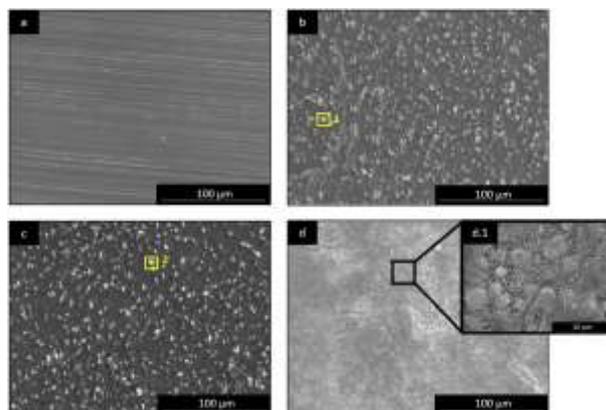
**Figura 1.** Fotografías y detalle de la superficie de la muestra de recepción y los pretratamientos: a) muestra de recepción, b) lija, c) limpieza Henkel, d) conversión Henkel, e) LDH.

La muestra lijada se vuelve más brillante y se puede observar la dirección de desbaste. Por el contrario, los otros tres pretratamientos dan a la aleación un acabado más mate, y un cambio de color a dorado en el caso de la conversión Henkel y LDH debido al cambio en la composición química de la superficie.

Con respecto a los parámetros de rugosidad, los valores de Sa obtenidos son similares entre sí (1,21 - 1,34 μm) y no difieren demasiado del valor correspondiente a la muestra de recepción (1,35 μm). Esto indica que todos los pretratamientos presentan cierta rugosidad, aunque en el caso de la lija el valor sea menor (0,54 μm). Un aumento de la rugosidad está relacionado con una mayor superficie de contacto, lo que podría mejorar la adhesión en el caso de luego aplicar un postratamiento.

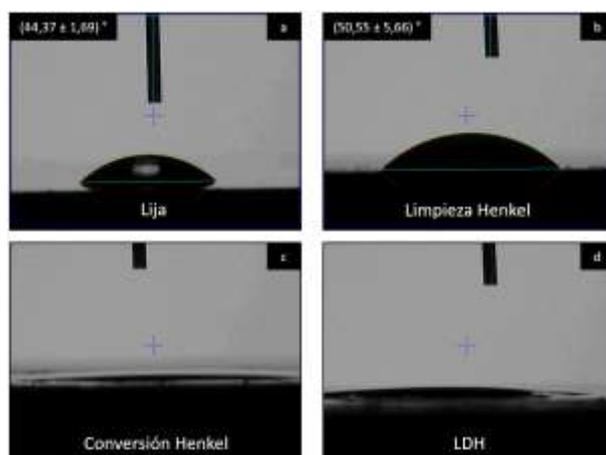
En la Figura 2 se presentan las micrografías tomadas mediante SEM de la superficie de los cuatro pretratamientos. La muestra lijada tiene una superficie bastante uniforme, en la que se puede apreciar la dirección de desbaste. En la muestra de limpieza Henkel aparecen partículas ricas en azufre (detalle 1), ya que el compuesto empleado en la etapa de limpieza contenía

ácido sulfúrico. En el caso de la conversión Henkel, se usó una disolución con ácido hexafluorozirconico, por lo que las partículas blancas (detalle 2) son ricas en zirconio. Por último, en la muestra con tratamiento LDH se observa la estructura de copos característica de este tipo de compuestos, con nanoplacas que crecen perpendiculares a la superficie de la muestra.



**Figura 2.** Micrografías de los pretratamientos (vista longitudinal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel, d) LDH y d.1) detalle de LDH.

En la Figura 3 se observan imágenes correspondientes a las medidas de ángulo de contacto con sus valores. En todos los pretratamientos el ángulo indica una superficie hidrofílica, ya que es menor de 90°. Sin embargo, esta hidrofiliidad es mucho mayor en los casos del recubrimiento de conversión y LDH, en los que no se pudieron obtener valores mediante software debido a su elevado carácter hidrofílico. En el caso del tratamiento LDH, la alta hidrofiliidad se debe a la presencia de grupos hidroxilo que interaccionan con las moléculas de agua formando puentes de hidrógeno [1].



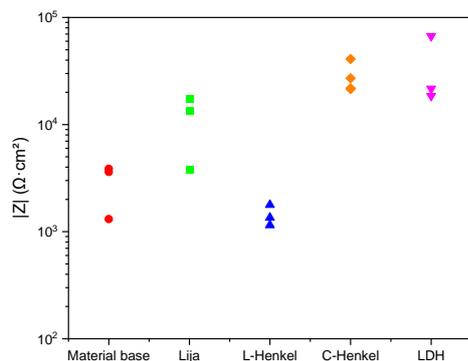
**Figura 3.** Imágenes obtenidas para el ángulo de contacto de los diferentes pretratamientos.

Se puede deducir que el barniz se podrá aplicar sin problema en todas las superficies, aunque tendrá mayor afinidad por estos dos últimos pretratamientos.

#### 3.2 Comportamiento a corrosión de los pretratamientos.

En la Figura 4 se recogen los valores del módulo de impedancia a bajas frecuencias (0,01 Hz) para el material

base y los cuatro pretratamientos tras 1 hora de inmersión. Hay que señalar que el módulo de impedancia a bajas frecuencias sirve como un indicativo del comportamiento a corrosión del sistema [2].

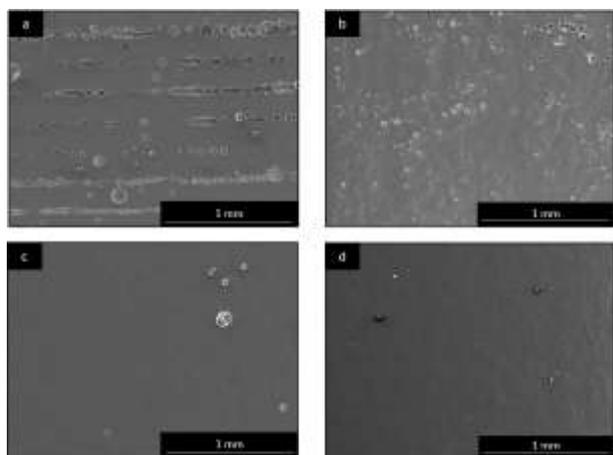


**Figura 4.** Módulo de impedancia después de 1 hora de inmersión en disolución NaCl 0,5% en masa.

Se observa que las muestras con menor módulo de impedancia y, por lo tanto, peor comportamiento a corrosión, son el material base y las sometidas a la limpieza Henkel. Los resultados de este pretratamiento pueden deberse a que los productos de corrosión creados durante el ataque químico no formen una capa lo suficientemente protectora. Las que presentan una mejor protección contra la corrosión son las muestras con conversión Henkel y tratamiento LDH, lo cual está relacionado con la formación de una capa de carácter protector. Para estas muestras se observa un ligero aumento del módulo de impedancia, pasando del rango de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  al rango de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

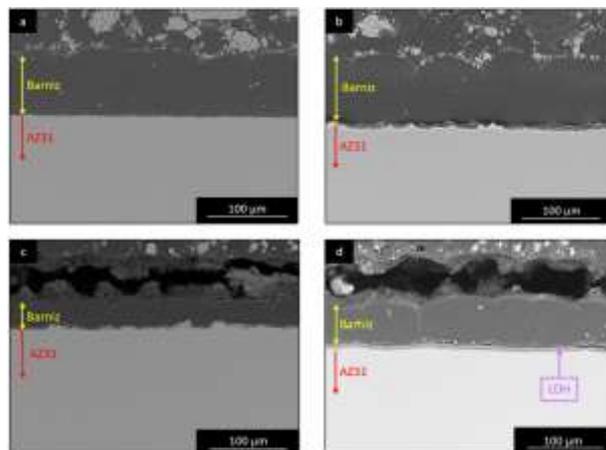
### 3.3 Caracterización de los recubrimientos orgánicos.

En la Figura 5 se observa con detalle la superficie de los sistemas con barniz aplicado sobre los diferentes pretratamientos. La cobertura es más uniforme en los sistemas de conversión Henkel y LDH. Sin embargo, en los pretratamientos con lija y limpieza Henkel se observan heterogeneidades, probablemente relacionadas con la acumulación de burbujas durante la aplicación debido a las características intrínsecas de las superficies.



**Figura 5.** Micrográficas de los sistemas con barniz (vista longitudinal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel y d) LDH.

En la Figura 6 se muestran las micrográficas de corte transversal. Se comprueba que existe una capa continua de barniz en todos los casos. Sin embargo, se observa que el espesor de capa no es homogéneo. Esta heterogeneidad también se da entre las diferentes muestras.



**Figura 6.** Micrográficas de los sistemas con barniz (vista transversal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel y d) LDH.

Los espesores medios de la capa de barniz en cada sistema fueron:  $29,3 \pm 4,3 \mu\text{m}$  para el sistema con lija,  $20,0 \pm 4,6 \mu\text{m}$  para el sistema con limpieza Henkel,  $20,8 \pm 6,9 \mu\text{m}$  para el sistema con conversión Henkel y  $23,12 \pm 3,1 \mu\text{m}$  para el sistema con LDH. Las heterogeneidades en el espesor pueden deberse a que la composición del barniz es demasiado acuosa.

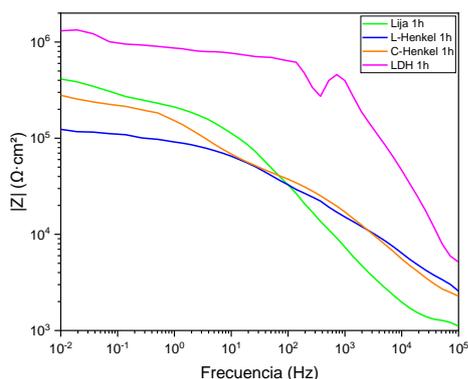
Los valores de ángulo de contacto obtenidos son muy similares entre sí ( $69-70^\circ$  en todos los sistemas), por lo que se deduce que el barniz se aplicó regularmente en todas las muestras. En todos los casos se obtiene un ángulo mayor que en cualquiera de los pretratamientos. Esto significa que la hidrofiliidad es menor, lo cual es deseable a la hora de someter los sistemas a un entorno corrosivo acuoso.

### 3.4 Comportamiento a corrosión de los recubrimientos orgánicos.

En la Figura 7 se recogen los valores del módulo de impedancia para los cuatro sistemas (pretratamientos + barniz) tras 1 hora de inmersión en NaCl 0,5% en masa. En esta figura se observa que:

- Todos los sistemas mejoran el comportamiento a corrosión con respecto al material base hasta dos órdenes de magnitud, llegando a tres órdenes de magnitud en el caso del sistema con LDH.
- La tendencia con respecto a los pretratamientos se mantiene. Esto se debe a que el electrolito puede penetrar por el barniz. Las posibles discrepancias pueden estar relacionadas con las heterogeneidades en el espesor.
- El sistema con limpieza Henkel obtiene los peores resultados, por lo que se descarta para las etapas posteriores de optimización.
- Los sistemas con lija y conversión Henkel obtienen resultados similares y proporcionan más protección. Sin embargo, se decide descartar también el sistema con lija,

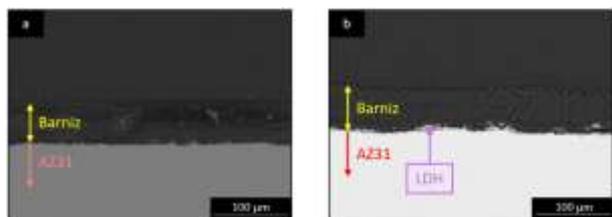
ya que, desde el punto de vista industrial, la preparación superficial mecánica es un proceso lento, laborioso y difícil de aplicar en geometrías complejas.



**Figura 7.** Evolución del módulo de impedancia tras 1 hora de inmersión.

### 3.5 Optimización de los recubrimientos: influencia del número de capas aplicadas.

En esta etapa se estudió el efecto de la aplicación de una segunda capa de barniz en los sistemas elegidos en la etapa anterior: conversión Henkel y LDH. En la Figura 8 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En este caso, se observa que el espesor de la capa de barniz es más homogéneo. Los valores medios de espesor son  $48,94 \pm 6,45 \mu\text{m}$  para el sistema con conversión Henkel y  $41,23 \pm 3,58 \mu\text{m}$  para el sistema con LDH.

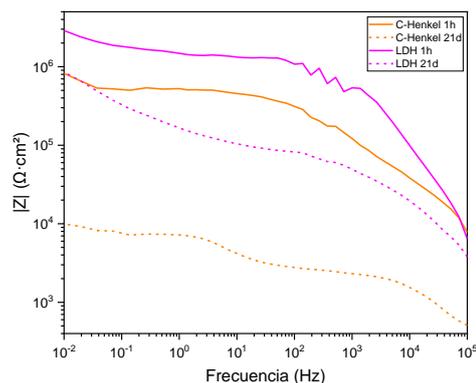


**Figura 8.** Micrografías transversales de los sistemas con dos capas de barniz: a) conversión Henkel y b) LDH.

En cuanto al ángulo de contacto, los valores son similares a los obtenidos con una capa, siendo de  $65,12 \pm 0,41^\circ$  para la conversión Henkel y  $66,22 \pm 1,15^\circ$  para el sistema con LDH, por lo que los sistemas siguen presentando menor hidrofiliicidad que los pretratamientos.

Finalmente, la variación del módulo de impedancia entre el inicio y el fin del ensayo de corrosión (1 hora y 21 días) se muestra en la Figura 9. El módulo de impedancia del sistema con conversión Henkel experimentó una disminución de dos órdenes de magnitud ( $8,2 \cdot 10^5 - 9,9 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), mientras que en el sistema con LDH la diferencia fue menor, pasando de  $2,9 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $8,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Teniendo en cuenta estos resultados, se puede afirmar que el sistema dúplex con LDH es el que proporciona una mejor protección contra la corrosión. Esta protección puede deberse no sólo al carácter de capa barrera de la capa LDH sino también a su capacidad de protección activa, mediante la cual puede intercalar en sus galerías iones agresivos del medio y donde se podría

explorar también en un futuro la intercalación con inhibidores de corrosión [3].



**Figura 9.** Módulo de impedancia a 1 hora y 21 días (dos pasadas).

## 4. CONCLUSIONES.

- Se aplicaron con éxito cuatro pretratamientos diferentes (lija, limpieza Henkel, conversión Henkel y LDH) sobre la aleación de magnesio AZ31 para la posterior aplicación de un barniz de base acuosa. Todos ellos presentan una superficie hidrofílica y una rugosidad similar. Respecto al comportamiento a corrosión, los pretratamientos con los mejores resultados son los basados en conversión Henkel y LDH.
- Se han desarrollado sistemas con aplicación de una sola capa de barniz obteniéndose recubrimientos en un rango de espesor no homogéneo.
- La aplicación del barniz disminuye el carácter hidrofílico de los sistemas y mejora en todos los casos el comportamiento a corrosión, como confirman los valores del módulo de impedancia de cada sistema.
- Durante el proceso de optimización de la aplicación del barniz, se comprobó que el empleo de una segunda capa resulta en la obtención de una superficie con espesor homogéneo. Además, los sistemas con una doble pasada muestran una mayor protección contra la corrosión según las medidas de impedancia electroquímica.
- Teniendo en cuenta los diferentes estudios, el sistema LDH + barniz es el que presenta los mejores resultados desde el punto de vista tanto de caracterización como de corrosión, en concreto con la aplicación de una doble pasada del barniz.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Guo, L., Wu, W., Zhou, Y., Zhang, F., Zeng, R., Zeng, J., "Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review", *Journal of Materials Science and Technology* 34 (9): 1455-66, 2018.
- [2] Pillado, B., Mingo, B., del Olmo, R., Matykina, E., Kooijman, A. M., Gonzalez-García, Y., Arrabal, R., Mohedano, M., "LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy", *Journal of Magnesium and Alloys* 11(1): 201-16, 2023.
- [3] Bouali, A. C., Serdechnova, M., Blawert, C., Tedim, J., Ferreira, M. G. S., Zheludkevich, M. L., "Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review", *Applied Materials Today* 21: 100857, 2020.