

## MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MAGNESIO PURO EN SOLUCIONES AMBIENTALMENTE AMIGABLES

A. A. Zuleta, E. Correa, C. Villada, M. Sepúlveda, J. G. Castaño, F. Echeverría  
Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Medellín, COLOMBIA

Email: eaazg873@udea.edu.co

### RESUMEN

*En este trabajo se evaluaron diferentes pretratamientos de modificación superficial del magnesio puro empleando soluciones ambientalmente amigables, dentro de las cuales se encuentran los óxidos de conversión a partir de sales de cerio, la formación de compuestos carbonatados y el crecimiento de capas anódicas a partir de soluciones de fosfatos. Los tratamientos superficiales fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDX), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y ensayos de Polarización Potenciodinámicos. Para los óxidos de conversión se pudo observar que el crecimiento del óxido a partir de sales de  $Ce(NO_3)_3$  es irregular conduciendo a la formación de grietas y facilitando el contacto del magnesio con el electrolito. Tanto para los recubrimientos carbonatados como para el anodizado se obtuvieron recubrimientos más compactos.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Aleaciones ligeras, magnesio, óxidos de conversión, resistencia a la corrosión.

## 1. INTRODUCCIÓN

El magnesio es un material sumamente atractivo para la fabricación de dispositivos livianos gracias a su baja densidad y a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas. Gracias a esto, la demanda del magnesio y sus aleaciones se ha incrementado en los últimos años, empleándose en sectores como la industria automotriz, electrónica, aeroespacial, entre otras [1-3]. Desafortunadamente, debido a su alta reactividad química, el magnesio presenta una pobre resistencia a la corrosión, siendo este el mayor obstáculo en su utilización [1-4].

Numerosos métodos han sido empleados para mejorar la resistencia a la corrosión del magnesio mediante la obtención de nuevas aleaciones y del desarrollo de diversas tecnologías de modificación superficial [4]. Los tratamientos superficiales comúnmente empleados involucran el uso de sustancias tóxicas como el cromo, que afectan al medio ambiente y posee efectos adversos sobre la salud humana [5, 6] de manera tal que este tipo de tratamiento superficial ha sido estrictamente restringido alrededor del mundo [5, 7].

Con el fin de minimizar el impacto ambiental se han investigado diferentes métodos de modificación superficial entre los cuales se incluye el uso de sales de cerio [8-10], donde se han estudiado los mecanismos de formación de los óxidos sobre el magnesio [8, 9], así como el carácter protector del recubrimiento formado [10, 11]. En trabajos recientes con aleaciones de magnesio [6, 12-14], se ha aprovechado su composición química para formar sobre el material recubrimientos de compuestos de magnesio estables como la *hidrotalcita*, mejorando así su resistencia a la corrosión.

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo de diferentes capas de oxido formadas sobre la superficie del magnesio a partir de sales de cerio, carbonatos y anodizado a partir de fosfatos, evaluando su morfología y su resistencia frente a la corrosión.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos fueron formados sobre sustratos de magnesio puro (99.9%) embebidos en resina de poliéster insaturado dejando expuesta un área de 1 cm<sup>2</sup>. Las superficies fueron pulidas hasta papel abrasivo número 600. Posteriormente, los sustratos fueron lavados ultrasónicamente en etanol por 10 minutos a temperatura ambiente y finalmente decapadas durante 10 minutos en una solución alcalina compuesta por 37 g/L de NaOH y 10 g/L de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 2.1 Sales de cerio

Para la preparación de los óxidos de conversión de cerio fueron utilizados dos métodos. Uno de ellos a partir de CeCl<sub>3</sub> [15] y el segundo a partir de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [8]. En el primer método, el óxido de conversión fue obtenido mediante la inmersión de las muestras en una solución acuosa conformada por 0.05 mol/L de CeCl<sub>3</sub> y 25 mL/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%) a temperatura ambiente, en la cual se realizaron 6 inmersiones consecutivas de 30 segundos cada una. Luego de cada inmersión, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas con aire. Es importante anotar que las 6 inmersiones para este pretratamiento fueron realizadas sobre la base de que este tipo de baños son corrosivos para el magnesio cuando este es expuesto por tiempos prolongados en este ambiente, además, en estudios previos se encontró que éste es el número óptimo de inmersiones para la cual se presenta una mejor relación entre daño de la superficie y comportamiento frente a la corrosión [16].

El segundo método consistió en la inmersión de los sustratos en una solución acuosa de 0.05 mol/L de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a temperatura ambiente, por un periodo de 1 hora [8]. A continuación, las muestras fueron lavadas en agua desionizada y secadas en aire.

### 2.2 Carbonatos

Para la preparación de los óxidos de conversión a partir de carbonatos se realizó la inmersión de las muestras en una solución de 1 g/L de CaCO<sub>3</sub> en agua carbonatada a 50 °C durante un periodo de 24 h [6, 17].

### 2.3 Anodizado

La capa anódica fue formada sobre la superficie del magnesio puro mediante una fuente KEPCO BHK 400 - 0.5MG, de acuerdo al procedimiento descrito en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición de los electrolitos y condiciones de operación empleadas para la formación de la capa anódica

<b>Proceso anodizado</b>	
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100 g/L
Voltaje	180 V
Temperatura	25 ± 1 °C
Corriente	50 mA/cm <sup>2</sup>
Tiempo	800 seg
Contra electrodo	Acero inoxidable

## 2.4 Caracterización de los tratamientos

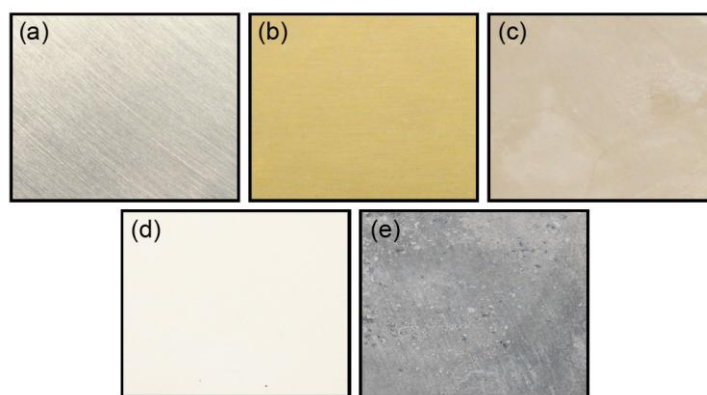
La resistencia a la corrosión de los tratamientos se evaluó mediante ensayos de Polarización Potenciodinámicos usando un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302, una celda con un volumen de 400 cm<sup>3</sup>, un contra-electrodo de platino, NaCl al 3.5% como electrolito y un Electrodo Saturado de Calomel (SCE). Se permitió que el potencial de circuito abierto (OCP) se estabilizara durante 30 minutos. La velocidad de barrido de potencial fue de 1 mV/s desde -0.200 V hasta 0.600 V con respecto al OCP.

Los diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron obtenidos en un Potenciostato-Galvanostato BAS-ZHANER IM6e a potencial de circuito abierto, las condiciones de la celda y el electrolito son las mismas anteriormente mencionadas. El barrido en frecuencias se realizó desde 5 mHz hasta 10 kHz con una amplitud de 5 mV.

Adicionalmente, los pretratamientos fueron caracterizados en un espectrómetro Raman HORIBA-Jobin-Yvon equipado con una laser de He-Ne de 632.81 nm. Todos los espectros fueron registrados con un pin hole de 1000 μm y un slit de 400 μm durante 120 segundos. Para estudiar la morfología y composición elemental se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL JSM 6490LV y una Microsonda de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) OXFORD INCAPentaFET-x3.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

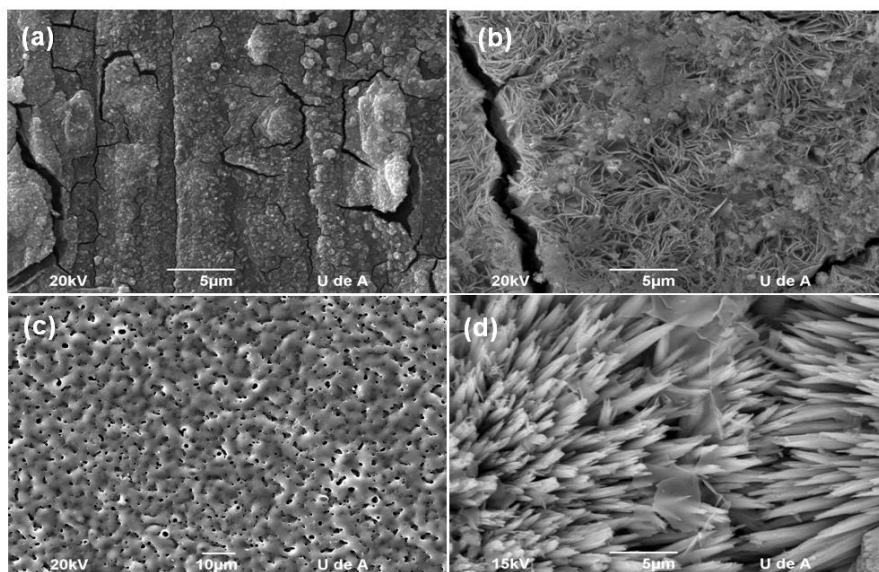
La apariencia de las muestras antes y después de los tratamientos se observa en la Figura 1. En todos los casos es evidente el cambio en la apariencia debido a la formación de diferentes óxidos sobre la superficie del metal. El caso más notorio es el del tratamiento realizado con sales de cerio, en donde se observa una superficie de color amarillo, relacionada con la presencia de especies de Ce(IV) en el recubrimiento [17-19].



**Figura 1.** Fotografías de la superficie del magnesio puro antes y después del cada tratamiento.  
(a) magnesio puro, (b) CeCl<sub>3</sub>, (c) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (d) anodizado y (e) carbonatos

En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM de los tratamientos realizados. La Figura 2(a) corresponde al tratamiento realizado luego de la inmersión en CeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en donde se observa que la superficie del magnesio se encuentra cubierta por un recubrimiento con numerosas microgrietas, compuesto principalmente de granos distribuidos de manera uniforme en la superficie del magnesio

y que siguen las líneas de pulido, sugiriendo así un recubrimiento relativamente delgado y formado predominantemente por la coalescencia de partículas de óxidos de cerio.

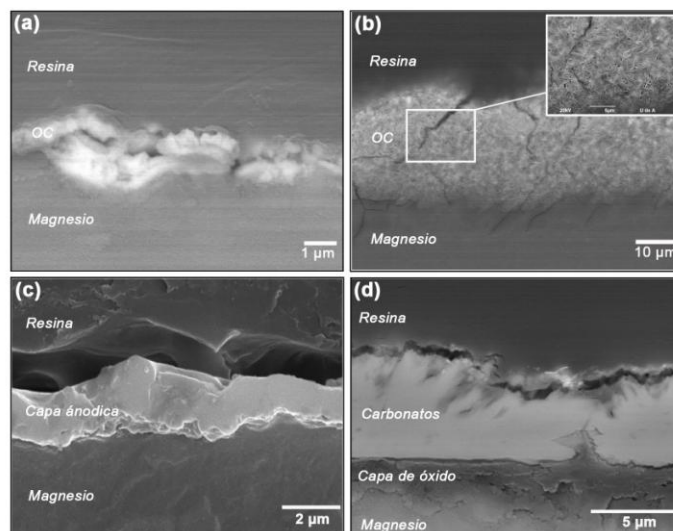


**Figura 2.** Micrografías SEM de los depósitos formados sobre la superficie del magnesio. (a)  $\text{CeCl}_3$ , (b)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , (c) anodizado y (d) carbonatos

La presencia de estas microgrietas obedece a factores inherentes al proceso de formación del óxido de conversión en la superficie, en donde la evaporación de las moléculas de agua produce la contracción del recubrimiento sumado a los procesos de secado sucesivos causados por las múltiples inmersiones aplicadas para obtener el óxido de conversión (OC) [16]. Este comportamiento es también evidente en los recubrimientos de conversión formados a partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , en donde se observa un recubrimiento con una morfología en forma de fibras que se entrelazan, tal y como se puede observar en la Figura 2 (b), y que sólo son separadas por las microgrietas presentes en el recubrimiento. La Figura 2 (c) muestra las micrografías de la superficie del magnesio anodizado, en donde se observa que la morfología de los poros es bastante regular y carente de estructuras tipo “volcán”, lo que indica que el mecanismo de formación de los mismos no se da por la fusión del material que los rodea. En la micrografía SEM del tratamiento realizado con carbonato de calcio mostrada en la Figura 2 (d) se observa una superficie totalmente cubierta por un recubrimiento con morfología en forma de agujas, típica del  $\text{CaCO}_3$  aragonítico [6], tal y como se confirmó posteriormente por espectroscopia Raman. El cubrimiento total de la superficie se debe a que la formación de compuestos carbonatados es favorecida cuando la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  en el medio es lo suficientemente alta [6, 12, 13].

Para los tratamientos realizados con sales de cerio es importante anotar que si bien, ambos procedimientos favorecen la formación de recubrimientos que presentan microgrietas que permiten el paso de la solución de NaCl hacia el interior, los sustratos recubiertos por óxidos de conversión formados en la soluciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ofrecen una mayor cantidad de rutas de acceso para la solución de NaCl debido a la gran cantidad de grietas pasantes y a la morfología misma de los óxidos formados, sobre cuyo corte transversal se puede observar una gran cantidad de grietas y poros a lo largo de la sección transversal que presenta el recubrimiento, tal y como se observa en la Figura 3 (b) debido, como se mencionó anteriormente, a factores inherentes al proceso de formación del óxido de conversión en la superficie, en donde la evaporación de las moléculas de agua produce

la contracción del recubrimiento [16]. La sección transversal correspondiente a los óxidos de conversión formados a partir de  $\text{CeCl}_3$ , mostrados en la Figura 2 (a), muestran un recubrimiento de aproximadamente 1 - 2  $\mu\text{m}$  de espesor que, aunque fracturado, presenta menos vías de acceso para el paso de la solución de cloruros al sustrato.



**Figura 3.** Secciones transversales de los recubrimientos formados sobre la superficie del magnesio luego de los diferentes tratamientos superficiales. (a)  $\text{CeCl}_3$ , (b)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , (c) anodizado y (d) carbonatos

La gran cantidad de grietas y fracturas sugieren además una mala adherencia de estos óxidos de conversión. Según esto, se puede considerar que este es un procedimiento desfavorable para actuar como barrera entre la solución contaminante y el magnesio, pues una gran cantidad del sustrato puede quedar expuesto directamente a la solución. Así mismo, aquellas zonas que no se encuentran expuestas actuarían como regiones catódicas, por lo cual se tendría una relación entre áreas anódicas y catódicas muy desfavorable, pues las áreas anódicas serían muy pequeñas, produciendo un fuerte incremento en la velocidad de disolución de las zonas que se encuentran en contacto con especies agresivas. En contraste, se observa para las muestras anodizadas y tratadas con carbonatos, que se obtuvieron recubrimientos más compactos sobre la superficie del material (Figura 3 (c) y (d)), lo cual restringe el contacto directo entre la solución de  $\text{NaCl}$  y el sustrato. Estas afirmaciones son corroboradas por los ensayos de impedancia electroquímica (EIS).

En los espectros Raman mostrados en la Figura 4 se observa que la superficie del magnesio se encuentra cubierta de especies de  $\text{Ce}(\text{IV})$  en forma de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , observándose en particular que para el tratamiento realizado con  $\text{CeCl}_3$  puede notarse la aparición de un pico en  $842\text{ cm}^{-1}$  relacionado con las vibraciones de estiramiento del enlace del oxígeno  $\text{O}-\text{O}$  correspondientes a la especie  $\text{O}_2^{-2}$  del peróxido [9, 20, 21]. De igual forma, para el magnesio anodizado se observan las bandas características correspondientes al  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}$  y especies  $\text{PO}_4^{-3}$ , sugiriendo que la capa anódica se encuentra conformada por óxido de magnesio y fosfato de magnesio. Por otro lado, para el recubrimiento formado mediante el tratamiento con carbonatos los espectros Raman muestran que el recubrimiento obtenido se encuentra conformado principalmente por  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgO}$ .

En la Figura 5 se muestran los diagramas Nyquist del magnesio puro y de las muestras tratadas en donde se observan cambios en el comportamiento frente a la corrosión del magnesio a causa de los diferentes tratamientos realizados.

El arco a altas frecuencias describe las características de la doble capa eléctrica, mientras que el arco a bajas frecuencias está relacionado con la adsorción de productos de corrosión sobre la superficie del sustrato.

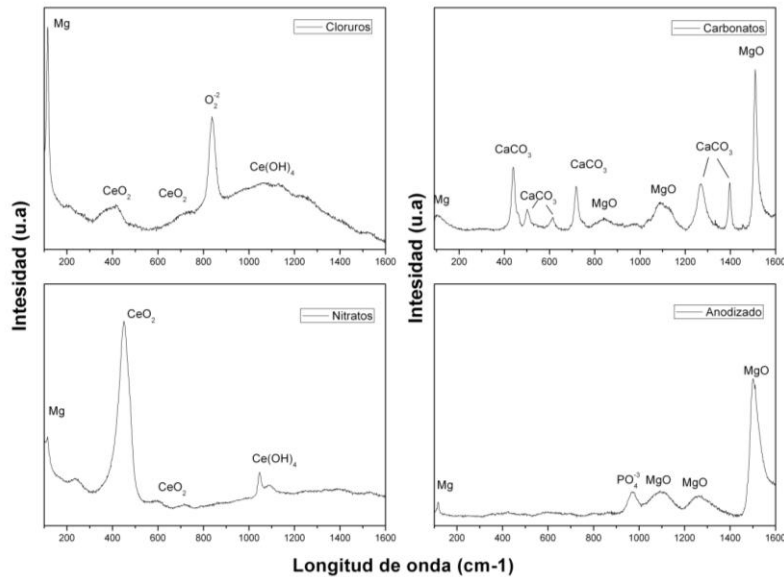


Figura 4. Espectros Raman de los diferentes tratamientos realizados

Con el objeto de comparar el comportamiento de los diferentes pretratamientos se consideró el valor de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) como una medida de la resistencia a la corrosión [22, 23]. Para el magnesio puro el valor de  $R_p$  es de  $1.02 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , mientras que para los óxidos de conversión a partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  el valor de resistencia a la polarización es de  $2.46 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Por otro lado, para las muestras recubiertas en la solución de  $\text{CeCl}_3$  el valor de  $R_p$  arrojado fue de  $3.59 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  el cual es muy similar al del magnesio anodizado que arrojó un valor de  $R_p$  de  $3.51 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . El valor más alto de  $R_p$  se observó para los recubrimientos obtenidos en carbonatos ( $7.16 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), por lo cual este último tratamiento es el que ofrece el mejor comportamiento frente a la corrosión en el medio evaluado. Este mejor comportamiento se debe probablemente a la formación de la capa carbonatos mostrada en la Figura 3, que es compacta, relativamente estable y adherente.

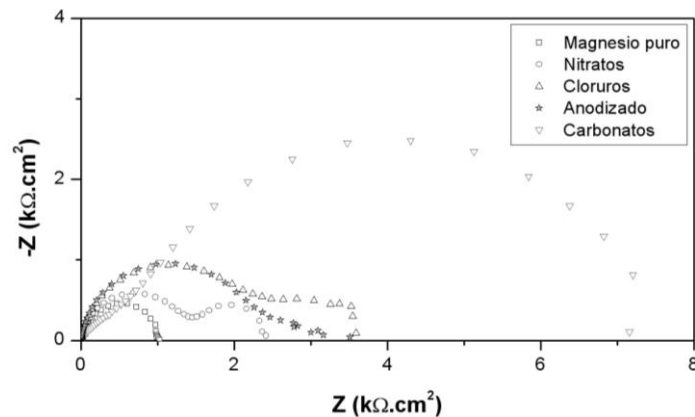


Figura 5. Diagramas de Nyquist para el magnesio puro y para los diferentes tratamientos realizados

#### 4. CONCLUSIONES

1. En la comparación realizada de los distintos recubrimientos obtenidos formados sobre la superficie del magnesio puro a partir de soluciones no tóxicas se puede concluir que todos los recubrimientos obtenidos mejoran el comportamiento frente a la corrosión del magnesio puro.
2. El recubrimiento obtenido a partir de carbonatos exhibió las mejores características protectoras contra la corrosión, debido a la formación de una capa compacta, relativamente estable y con buena adherencia.
3. Si bien los recubrimientos de conversión obtenidos a partir de sales de  $\text{CeCl}_3$  poseen un espesor menor (entre 1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ , aproximadamente), el desempeño de este recubrimiento es mejor que el obtenido a partir de sales de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y muy similar al de capa anódica.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo expresan sus agradecimientos al Departamento Nacional de Ciencia y Tecnología – COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero al proyecto 111545221131.

#### 5. REFERENCIAS

1. Agnew, S.R. and J.F. Nie, *Preface to the viewpoint set on: The current state of magnesium alloy science and technology*. Scripta Materialia, 2010. **63**(7): p. 671-673.
2. Li, L.-l., et al., *Anodization of AZ91 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and corrosion properties of anodized films*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. **18**(3): p. 722-727.
3. Chen, X., et al., *An organic chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy*. Applied Surface Science, 2008. **255**(5, Part 1): p. 2322-2328.
4. Ghali, E., *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys*. First ed, ed. R.W. Revie. 2010, New Jersey: Wiley.
5. Elbetieha, A. and M. Al-Hamood, *Long-term exposure of male and female mice to trivalent and hexavalent chromium compounds: effect on fertility*. Toxicology, 1997. **116**(1-3): p. 39-47.
6. Uan, J., B. Yu, and X. Pan, *Morphological and Microstructural Characterization of the Aragonitic  $\text{CaCO}_3/\text{Mg}$ , Al-Hydrotalcite Coating on Mg-9 Wt Pct Al-1 Wt Pct Zn Alloy to Protect against Corrosion*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. **39**(13): p. 3233-3245.
7. Hara, N., et al., *Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions*. Corrosion Science, 2007. **49**(1): p. 166-175.
8. Li, L., et al., *Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy*. Journal of Rare Earths, 2008. **26**(3): p. 383-387.
9. Scholes, F.H., et al., *The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings*. Applied Surface Science, 2006. **253**(4): p. 1770-1780.
10. Zhang, Y., C. Yan, and F. Wang, *Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance*. Corrosion Science and Protection Technology(China), 2001. **13**: p. 467-470.

11. Jin, H., X. Yang, and M. Wang, *Chemical conversion coating on AZ31B magnesium alloy and its corrosion tendency*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2009. **22**(1): p. 65-70.
12. Lin, J.K., C.L. Hsia, and J.Y. Uan, *Characterization of Mg,Al-hydrotalcite conversion film on Mg alloy and Cl- and anion-exchangeability of the film in a corrosive environment*. Scripta Materialia, 2007. **56**(11): p. 927-930.
13. Lin, J.K. and J.Y. Uan, *Formation of Mg,Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and corresponding protection against corrosion by the coating*. Corrosion Science, 2009. **51**(5): p. 1181-1188.
14. Yu, B.L., X.L. Pan, and J.Y. Uan, *Enhancement of corrosion resistance of Mg-9 wt.% Al-1 wt.% Zn alloy by a calcite (CaCO<sub>3</sub>) conversion hard coating*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1874-1878.
15. Brunelli, K., et al., *Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys*. Corrosion Science, 2005. **47**(4): p. 989-1000.
16. Lin, C. and S. Fang, *Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**: p. B54.
17. Dabalà, M., et al., *Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2003. **172**(2-3): p. 227-232.
18. Dabalà, M., et al., *Cerium-based conversion layers on aluminum alloys*. Applied Surface Science, 2001. **172**(3-4): p. 312-322.
19. Wang, C., et al., *Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloy in ethanol solution and its corrosion resistance*. Corrosion Science, 2009. **51**(12): p. 2916-2923.
20. Guzman, J., S. Carretin, and A. Corma, *Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>*. J. Am. Chem. Soc, 2005. **127**(10): p. 3286-3287.
21. Pushkarev, V. and V. Kovalchuk, *Probing defect sites on the CeO<sub>2</sub> surface with dioxygen*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**(17): p. 5341-5348.
22. Epelboin, I., et al., *Electrochemical Corrosion Testing*. ASTM SRP. **727**: p. 150.
23. Hu, J., et al., *Microstructure evolution and corrosion mechanism of dicalcium phosphate dihydrate coating on magnesium alloy in simulated body fluid*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **119**(1-2): p. 294-298.