

UNIVERSIDAD NACIONAL

Campus Omar Dengo

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE QUÍMICA

Trabajo sometido a consideración del Tribunal Examinador de la Escuela de Química, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química Industrial

DISEÑO DE UNA COBERTURA ANTICORROSIVA AMIGABLE CON EL AMBIENTE PARA ALEACIONES DE MAGNESIO CON APLICACIONES EN DISPOSITIVOS DE VIDEO

Ruth Guido Guido

Tutor:

Diego González Flores, Ph.D

Asesores:

Oscar Rojas Carrillo, Ph.D

Gerald Torrentes Espinoza, M.Sc

Heredia, Costa Rica

Abril, 2025

RESUMEN

En respuesta a la problemática global de la corrosión en el sector metalúrgico, se desarrolló un proyecto de investigación en colaboración con la empresa VIDENDUM en Costa Rica. Este trabajo surgió de la necesidad de la empresa por mejorar la calidad de sus productos mediante soluciones anticorrosivas innovadoras y ambientalmente responsables, aprovechando el talento técnico costarricense.

El proyecto se ejecutó mediante una alianza estratégica entre el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), ANODYSA, la Universidad de Costa Rica (UCR) y la Universidad Nacional (UNA). El objetivo principal fue desarrollar recubrimientos anticorrosivos ecológicos para proteger una aleación de magnesio utilizada por VIDENDUM en sus procesos productivos.

La investigación inició con un estudio de los recubrimientos comerciales existentes, evaluando tanto su eficacia como su impacto ambiental. Este análisis se centró particularmente en identificar alternativas innovadoras que eliminaran el uso de cromo en todas sus especies. Posteriormente, se procedió a optimizar las condiciones de deposición de tres diferentes recubrimientos sobre el magnesio utilizado por VIDENDUM: el producto comercial SURTEC 650[®] y dos capas anticorrosivas compuestas por mezclas binarias y ternarias, incluyendo una con tierras raras.

Para evaluar la efectividad de estos recubrimientos, se realizaron diversos análisis técnicos. Se emplearon mediciones electroquímicas a través de curvas de polarización para obtener el respectivo modelo de Tafel, lo que permitió determinar el potencial de corrosión y la densidad de corriente. Adicionalmente, se examinó la superficie mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva para caracterizar su composición elemental.

Los resultados demostraron que las tres propuestas desarrolladas son efectivas en la protección contra la corrosión, superando en casos específicos el desempeño de la capa comercial con Cr (VI) DOW7[®] siendo la muestra N5 la mejor capa anticorrosiva con menor densidad de corrosión. Esta investigación, actualmente en proceso de patente, proporciona a VIDENDUM soluciones viables que no solo resuelven su problemática de corrosión, sino que también alinean sus procesos con las tendencias globales de sostenibilidad ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a la vida por permitirme entenderla mejor desde la ciencia. Al Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional y todo su personal, por decirle que sí, a una estudiante que deseaba aprender. Gracias por cada explicación y por siempre ser mi inspiración al Dr. Diego González Flores, además por recibir a una desconocida en su laboratorio durante pandemia y enseñarle de cero lo lindo de la Electroquímica, tener tanta paciencia y calidad humana. Al Dr. Oscar Rojas Carrillo por enviarme al CELEQ y guiarme durante mis años universitarios.

A la empresa ANODYSA, Guillermo y todo su personal que nos abrió las puertas y facilitaron la cámara salina junto a su colaboración en la toma de datos.

Dayatri, Mari Fer, Edwin, Bertha y Gerald, por ser dos compañeras de investigación y tres amigos incomparables que me impulsaron a seguir y no desistir.

DEDICATORIA

*A mi madre,
me diste todo para llegar hasta aquí.*

*A mis hermanos,
por ser parte fundamental de mi inspiración.*

*Al Dr. Piedra,
por creer en mí y enseñarme tanto.*

*A mí misma,
a la incrédula que pensaba que no podía.*

Tabla de Contenido

Página

RESUMEN.....	2
AGRADECIMIENTOS	3
DEDICATORIA.....	4
ÍNDICE DE CUADROS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	10
1.1. Antecedentes y Justificación	10
1.1. Marco Teórico	12
1.1.2. Corrosión en aleaciones de magnesio.....	13
1.1.3. Coberturas anticorrosivas	15
1.1.4. Coberturas basadas en grafenos.....	16
1.1.5. Coberturas basadas en fosfatos	16
1.1.6. Coberturas basadas en elementos de tierras raras.....	16
1.1.7. Coberturas basadas en permanganato	17
1.1.8. Coberturas basadas en compuestos orgánicos	18
1.1.9. Medición electroquímica para el estudio del fenómeno corrosivo: curva de polarización	18
1.1.10. Estudio visual bajo condiciones corrosivas simuladas: Cámara salina.....	20
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	21
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	22
3.1. Obtención de las muestras metálicas de magnesio	23
3.2. Selección de las capas anticorrosivas alternativas.....	24
3.3. Pretratamiento: Lavado alcalino y ácido.....	25
3.4. Aplicación de las coberturas anticorrosivas	25
3.5. Análisis de la capa SURTECH bajo condiciones recomendadas del fabricante y propuesta de optimización.....	26
3.6. Evaluación de las capas anticorrosivas	29
3.6.1 Análisis de Tafel.....	29

3.6.2.	Resistencia a condiciones corrosivas en cámara salina.....	30
3.6.3.	Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman.	
	31	

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS 32

4.1.	Estudio de la línea base para SURTECH: Análisis de Tafel para las s tipo S ..	32
4.2.	Estudio de optimización para SURTECH: Análisis de las muestras tipo A	34
4.3.	Estudio de nuevos anticorrosivos: Propuestas de capas libres de especies de cromo.....	36
4.3.1.	Estudio electroquímico para las muestras tipo G.....	36
4.3.2.	Estudio electroquímico para las muestras tipo N.....	38
4.4.	Estudio general de la densidad de corrosión y el potencial de corrosión	40
4.5.	Estudio de cámara salina	43
4.7.	Análisis de datos: Estudio estadístico sobre el efecto en la corriente de corrosión por parte de las capas anticorrosivas propuestas	49
4.7.1.	Análisis estadístico dentro de los grupos de muestras	49
4.7.2.	Análisis estadístico entre los grupos de muestras	52

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES..... 56

CAPÍTULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 58

CAPÍTULO VII: APÉNDICES..... 62

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
Cuadro 1. Composición química y condiciones para la etapa de pretratamiento apliado a todas las muestras metálicas estudiadas.	25
Cuadro 2. Muestras analizadas para estudio de nuevas coberturas anticorrosivas	26
Cuadro 3. Composición química y condiciones para la etapa de pretratamiento aplicado a las muestras del análisis 1 y 2 de SURTECH para optimización.....	27
Cuadro 4. Condiciones de preparación para el primer análisis de SURTECH	28
Cuadro 5. Condiciones de preparación de muestras para el segundo análisis	28
Cuadro 6. Resultados del análisis de Tafel para muestras S para la línea base de SURTECH.	32
Cuadro 7. Resultados del análisis de Tafel para muestras A para la optimización de SURTECH.	34
Cuadro 8. Resultados del análisis de Tafel para muestras G.	37
Cuadro 9. Resultados del análisis de Tafel para las muestras N.....	39
Cuadro 10. Estudio de siete días en cámara salina para muestras seleccionadas	44
Cuadro 11. Estudio de doce semanas en cámara salina para todas las muestras analizadas.	46

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Tendencia global de la producción de acero en tonelada métrica.....	10
Figura 2. Serie galvánica para algunos metales y aleaciones comunes.....	12
Figura 3. Mecanismo de conversión del magnesio a una especie más estable en medio acuoso.....	14
Figura 4. Mecanismo de corrosión de una aleación de magnesio.....	14
Figura 5. Construcción de una curva de polarización del hierro en disolución alcalina	19
Figura 6. Baño de inmersión.....	22
Figura 7. Sistema de medición electroquímico para las curvas de polarización en un potencióstato Interface 5000 del fabricante Gamry Instruments.....	24
Figura 8. Diagrama de un modelo de Tafel para una muestra metálica de magnesio..	30
Figura 9. Resultados del análisis de Tafel del tipo S tratadas bajo la recomendación comercial de SURTECH, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.....	33
Figura 10. Resultados electroquímicos del análisis de muestras A optimizadas recubiertas con SURTECH, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.....	35
Figura 11. Resultados electroquímicos del análisis de muestras tipo G, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.	37
Figura 12. Resultados electroquímicos del análisis de muestras tipo N, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.	39
Figura 13. Tipo de protección según la tendencia del potencial de corrosión en comparación con el blanco.....	40
Figura 14. Diagrama de barras del comportamiento de la densidad de corrosión para los distintos tipos de tratamientos anticorrosivos estudiados.....	42
Figura 15. Morfología del metal blanco y una representación de las muestras G conteniendo DA y DB, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	48

Figura 16. Composición elemental porcentual para el metal blanco y la capa DA+DB en las muestras tipo G, mediante Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva.....	49
Figura 17. Reducción porcentual en la corriente de corrosión con respecto al blanco.	51
Figura 18. Efecto de la capa DC sobre la corriente de corrosión.....	52
Figura 19. Distribución de la densidad de corriente por grupo.....	53
Figura 20. Regresión lineal para el estudio en corriente de corrosión de las capas DA, DB, DC y SURTECH.	54
Figura 21. Análisis de relevancia entre las variaciones de cada capa anticorrosiva estudiada y su tiempo de deposición.....	55

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y Justificación

El mercado mundial metalúrgico ha crecido con el paso de los años; desde el 2017 este sector ha tenido un gran crecimiento y sus precios aumentan como consecuencia de los requerimientos industriales e innovaciones tecnológicas¹. La tendencia, sobre todo en acero, es creciente y para otros metales como cobre, aluminio, zinc, entre otros, es similar al mostrado en la Figura 1¹

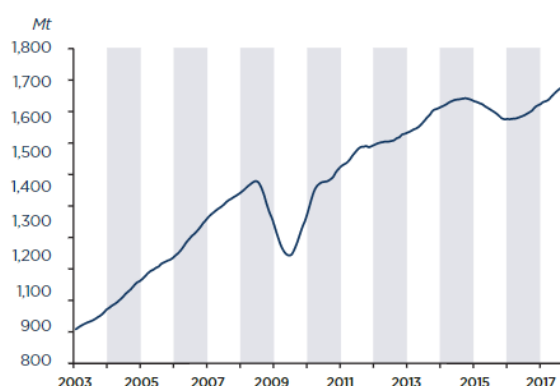


Figura 1. Tendencia global de la producción de acero en tonelada métrica¹.

La producción de metales en Costa Rica generó en promedio US\$ 124 billones, en los años comprendidos entre el 2017 y 2019, en el último año, mostró un crecimiento de 4,5 % respecto al 2018². Además, este sector económico genera alrededor de US\$ 692 millones para la economía nacional³. Dentro de los productos que se generan, están los metales comunes, productos elaborados de metal, instalación de maquinaria y equipo y fabricación de equipo eléctrico y maquinaria³.

En general, el mercado mundial metalúrgico goza de gran estabilidad e importancia para las distintas economías de los países basados en este sector económico. Dicho esto, y de manera más específica en el caso del magnesio, en lo que respecta al mercado mundial, China es el principal exportador y posee el 86 % de la capacidad de producción a nivel mundial⁴. Además, este metal posee muchas ventajas: es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre y el tercero en mayor concentración disuelta en el mar,

es muy liviano y fácil de transportarlo, es útil en muchas aplicaciones industriales y tiene una excelente capacidad para formar aleaciones con aluminio, haciéndolo más fuerte⁴.

A pesar de que la extracción de magnesio es más costosa que la del aluminio, tiene muchas ventajas que lo hacen aplicable en muchos sectores productivos. El magnesio posee una baja densidad, lo que permite la fabricación de productos entre un 36 % y 77 % más ligeros que los fabricados con aluminio o acero. También, por su menor peso en comparación con otros metales, requiere menos energía en procesos móviles y de transporte, lo que impacta en la reducción de gases contaminantes. Cabe recalcar que su aplicación en electrónica es cada vez mayor, porque cumple los requisitos de buena resistencia mecánica, transferencia de calor apropiada, fácil conformación de piezas complejas, entre otros, lo que hace de este metal un material excelente para la fabricación de carcasas de cámaras de video, celulares, computadoras portátiles y componentes electrónicos y de instrumentación⁵.

Dado las amplias aplicaciones del magnesio, sobre todo en electrónica y dispositivos móviles, surge la necesidad de investigar sobre su corrosión bajo ciertas condiciones, sobre todo al ser expuestos a condiciones ambientales adversas que afectan la integridad del material. El acero, al ser expuesto a fluidos de distinta naturaleza inicia un proceso corrosivo⁶, de manera similar a lo que sucede con el magnesio.

Las aleaciones de magnesio presentan poca resistencia a la corrosión por dos razones principales: primero, que las películas de óxido que se forman en la superficie no son regulares ni protectoras y segundo, que la corrosión galvánica o bimetálica puede ser causada por impurezas y fases secundarias⁷. Además, es común la corrosión intergranular, que ocurre en los límites de grano debido a la precipitación de fases secundarias. Estos límites corresponden a los sitios preferidos donde la precipitación y la segregación ocurren en la aleación y por ende la corrosión⁷.

El desarrollo de una cobertura anticorrosiva libre de Cr (VI) significa una gran oportunidad de progreso para el país en el desarrollo de nuevas tecnologías anticorrosivas, que son aplicables tanto al sector privado como público, abriendo puertas a pequeñas y grandes empresas, de innovación y diversificación de mercado.

1.1. Marco Teórico

1.1.1. Generalidades de la corrosión y sus principales afectaciones

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y la Federación Europea de Corrosión (EFC) definen la corrosión como una reacción irreversible de un material con su entorno, que resulta en su desgaste o disolución, causando comúnmente disminución de su uso o vida útil⁸. Además, la corrosión es un proceso complejo, que involucra compuestos químicos, electroquímica y reacciones en estado sólido, haciéndolo un fenómeno con gran número de factores que influyen su comportamiento y sus afectaciones⁹. Por otro lado, para entender la corrosión se debe analizar el potencial electroquímico, que define la susceptibilidad o la resistencia de un material metálico a la corrosión. En la Figura 2, este valor varía dependiendo de la composición del electrolito. Entre mayor sea el potencial electroquímico, más resistente es el material, de manera contraria, entre menor sea el potencial, o cuanto más negativo sea, más susceptible es el material a la corrosión¹⁰.



Figura 2. Serie galvánica para algunos metales y aleaciones comunes¹⁰.

Uno de los sectores industriales afectados por la corrosión es el de la producción de artefactos electrónicos, dado que tiene una gran gama de componentes que constituyen los dispositivos y equipos electrónicos de plantas industriales. El uso de metales en la elaboración de dichos dispositivos requiere una mayor comprensión del proceso de

interacción de éstos con el medio ambiente al que están expuestos, particularmente, en aquellos químicamente agresivos en los que se genera el problema de la corrosión¹¹.

Las consecuencias de la corrosión recaen en pérdidas económicas y hasta en riesgos a la salud pública o de los usuarios, dado que puede ser el causante de una falla estructural a gran escala o ser la razón de la devolución de cientos de dispositivos cuyo rendimiento decae como consecuencia de la corrosión; por estas razones, ha surgido la necesidad de establecer coberturas anticorrosivas sobre la superficie de los productos metálicos para prevenir o aumentar la vida útil de éstos⁶. Tradicionalmente se ha utilizado la cobertura DOW7 a nivel industrial por muchos años; este tratamiento utiliza Cr (VI), un metal que contamina el ambiente de manera muy severa, y que ha sido prohibido su uso en Europa, lo cual ha motivado la búsqueda de alternativas verdes y eficaces contra la corrosión¹². El uso de coberturas a base de fosfato y manganeso han sido estudiadas, por ejemplo, el fosfato de zinc y permanganato fosfato, que han presentado mejor resistencia a la corrosión que las coberturas tradicionales a base de Cr (VI)¹³.

El uso de Cr (VI) se considera un riesgo ambiental, y la exposición a éste tiene consecuencias biológicas como el estrés oxidativo y efectos carcinogénicos. Se estudió el efecto del Cr (VI) en especies marinas y mamíferos donde se encontró acumulación de esta especie en los pulmones y otros órganos, permaneciendo en estos animales con una vida media de 10 años, causándoles todo tipo de trastornos a la salud⁸.

En este contexto, el mercado del metal en general, las ventajas del uso del magnesio para muchas aplicaciones, la necesidad de combatir la corrosión, y la latente oportunidad de innovación en coberturas anticorrosivas más verdes, motivan la realización de esta investigación y se manifiesta su relevancia y su pertinencia, no solo para la empresa con la que se trabaja directamente (VIDENDUM), si no para todo el sector productivo relacionado al magnesio.

1.1.2. Corrosión en aleaciones de magnesio

La pérdida de las propiedades de los metales como resultado de la interacción con elementos del ambiente, se conoce comúnmente como corrosión, problema que continúa siendo de interés global ya que representa un costo de US\$2,5 trillones¹⁴.

El magnesio es uno de los elementos más abundantes en el mundo. Dadas sus características, como su relativa baja densidad, lo hace un material ingenieril de alto interés¹⁴.

Se han estudiado muchos métodos para proteger aleaciones de magnesio contra la corrosión. Uno de ellos es el anodizado que se utiliza en una variedad de metales. Precisamente el estudio del anodizar magnesio en un amplio grado de potenciales ha sido ampliamente reportado¹⁵. Sin embargo, las coberturas anódicas que se forman en dichos metales proveen una protección muy limitada y usualmente solo son utilizadas como subcapas anticorrosivas para fines orgánicos¹⁵. Al comprender como el magnesio en aleaciones metálicas puede sufrir daños corrosivos, se pueden plantear alternativas para minimizar los efectos de este fenómeno. Generalmente, la corrosión acuosa del magnesio involucra la conversión de éste a una especie más estable, como se ilustra en la Figura 3¹⁴.



Figura 3. Mecanismo de conversión del magnesio a una especie más estable en medio acuoso¹⁴.

Ahora bien, la especie Mg^{2+} en un mecanismo donde la aleación está en un proceso corrosivo, se puede representar de la siguiente manera en la Figura 4. Donde *CHE* representa la evolución catódica del hidrógeno y *AHE* la evolución anódica del hidrógeno.

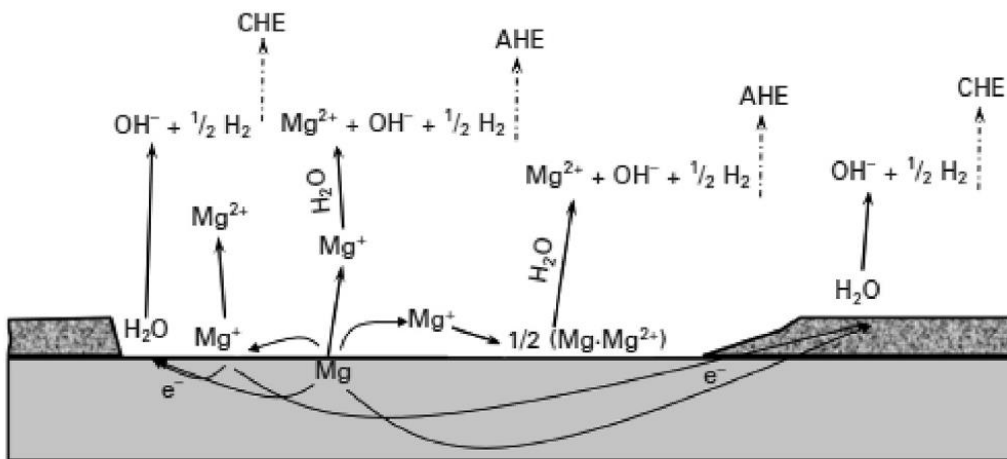


Figura 4. Mecanismo de corrosión de una aleación de magnesio¹⁴.

1.1.3. Coberturas anticorrosivas

El uso de recubrimientos para proteger metales de la corrosión es una estrategia comúnmente empleada. Estas proveen una barrera protectora entre el metal y el ambiente al que se expone¹⁶.

Existen varios tipos de recubrimientos anticorrosivos para aplicar sobre aleaciones de magnesio. Entre ellos, los sistemas más tradicionales son los basados en cromo hexavalente. Este elemento es conocido por ser carcinogénico, limitando su uso en diferentes países y solo son permitidas algunas excepciones para usos específicos en la industria militar¹⁷.

Debido a la problemática que genera el uso de Cr (IV) se han buscado alternativas de coberturas con otros elementos que tengan la misma o mejor resistencia que el cromo, entre estos se puede mencionar el silicio, Este elemento ha sido reportado en coberturas a base de silano para aleaciones de magnesio, demostrando ser efectivo, económico y ambientalmente benigno¹⁸.

En otros estudios, Chen y colaboradores han empleado coberturas de fosfato, las cuales son generalmente insolubles en disoluciones de pH neutro, pero más solubles en medios ácidos. En consecuencia, el uso de disoluciones de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, únicamente para lograr una cobertura resistente, es poco práctico, dado que es insoluble solo bajo ciertas condiciones muy específicas y no se logra un precipitado protector sobre las aleaciones de magnesio en las condiciones necesarias. Por esta razón se han utilizado otros elementos en combinación con el fosfato para aumentar la efectividad del recubrimiento, como Zn, Mn y Ca. Al aplicar esta variante se han generado coberturas muy efectivas y resistentes a la corrosión sobre aleaciones de magnesio¹⁹

1.1.4. Coberturas basadas en grafenos

Los estudios anticorrosivos relacionados a capas protectoras a base de grafenos han sido reportados por Cui, G et al²⁰. El grafeno posee una excelente conductividad, amplia área superficial y otras propiedades que juegan un papel muy importante en el mecanismo anticorrosivo²⁰.

El grafeno es una especie considerada inerte en reacción acuosa, esto la hace muy conveniente para tratamientos anticorrosivos. Se han estudiado capas protectoras con buenos resultados sobre aleaciones de níquel y cobre, logrando depositar capas muy delgadas y manejables²¹

1.1.5. Coberturas basadas en fosfatos

El fosfato ha ganado relevancia como inhibidor de la corrosión debido a su capacidad para formar películas protectoras sobre superficies metálicas. Su mecanismo de acción se basa en la formación de una capa adhesiva de sales de fosfato que se adhieren al metal y polarizan las zonas catódicas, inhibiendo así el proceso corrosivo²². Aunque el fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) ha sido utilizado tradicionalmente en recubrimientos anticorrosivos y pinturas para sustratos de magnesio¹³, estudios recientes han demostrado que otros compuestos como el tripolifosfato y el pirofosfato ofrecen una mayor efectividad. Estos reportes abren nuevas posibilidades para el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos más eficientes para aleaciones de magnesio.

El mecanismo de acción de fosfato para actuar como anticorrosivo aún no está determinado en su totalidad, pero se sabe que, para el caso del magnesio, la formación del $Mg_3(PO_4)_2$ es el responsable de la protección¹⁵.

1.1.6. Coberturas basadas en elementos de tierras raras

Las sales de tierras raras que son conocidas como inhibidores de la corrosión en sistema orgánicos e inorgánicos²³. Los elementos de tierras de raras en general son considerados como estratégicos en el desarrollo de nuevos materiales por sus propiedades físicas y químicas. Capas protectoras con estos elementos, han sido desarrolladas y aplicadas sobre aleaciones de magnesio, aluminio, acero y acero inoxidable. Estos tratamientos

anticorrosivos actúan como inhibidores catódicos para crear la barrera protectora entre el metal protegido y el medio al que se expone²⁴

1.1.7. Coberturas basadas en permanganato

Los recubrimientos anticorrosivos basados en permanganato han demostrado ofrecer un nivel de protección comparable al de la cobertura DOW7²⁵. Sin embargo, presentaban un inconveniente: la formación de grietas (craqueo) en la película protectora durante el proceso de secado²⁵. Para solucionar este problema, se desarrolló una nueva formulación que combina permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato de manganeso (II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) y fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4). El permanganato resulta particularmente efectivo en el tratamiento de aleaciones de magnesio debido a su capacidad selectiva para reducir los óxidos de manganeso sin afectar al manganeso metálico. La incorporación de estos óxidos en el recubrimiento anticorrosivo mejora significativamente la resistencia a la corrosión, ya que la eliminación de los iones metálicos de manganeso previene la corrosión galvánica tanto del recubrimiento como del sustrato metálico subyacente²⁶.

Por otro lado, para mejorar aún más la protección que dan las coberturas a base de permanganato, se han desarrollado películas súper hidrofóbicas, que aumentan la resistencia a la corrosión, porque crean una película de aire en la interfase líquido-sólido, que minimiza el área de contacto y reduce de manera efectiva la intrusión de iones corrosivos²⁷.

Los recubrimientos con permanganato se han optimizado mediante la incorporación de un elemento de tierras raras, que ofrece una alternativa efectiva a los recubrimientos basados en cromatos debido a su alta resistencia a la corrosión. Estos recubrimientos híbridos se caracterizan por su adecuado grosor y amplia cobertura superficial. Además, los óxidos e hidróxidos de manganeso formados reducen la afinidad del recubrimiento al agua, lo que resulta en una mayor protección²⁸.

Sin embargo, estos recubrimientos presentan una baja velocidad de deposición, la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) acelera la formación del recubrimiento y reduce la formación de grietas²⁸.

1.1.8. Coberturas basadas en compuestos orgánicos

Las coberturas anticorrosivas compuestas de especies orgánicas son un tipo de protección ampliamente utilizado, sobre todo en aleaciones de magnesio aplicadas como capa final o de acabado. Además de la protección que brindan, son utilizadas por su terminado estético o decorativo. Bajo las condiciones correctas, una capa anticorrosiva orgánica podría tener mejor adhesión, abrasión y propiedades hidrofóbicas superiores¹⁷.

La integración de la nanotecnología dentro de este tipo de coberturas ha jugado un rol muy importante para mejorar su rendimiento, como es el caso del grafeno²⁹ que se mencionó anteriormente. La infusión de este tipo de compuestos beneficia la resistencia mecánica de la capa, sus características como barrera y su resistencia a la luz UV²⁹.

1.1.9. Medición electroquímica para el estudio del fenómeno corrosivo: curva de polarización

La teoría moderna de la corrosión metálica en un medio acuoso se basa en la cinética de los electrodos. Para un mecanismo corrosivo que consiste en una reacción catódica y una anódica, al aplicar un potencial, el mecanismo corrosivo se polariza. De manera que se puede obtener una curva de polarización, donde esta se distorsiona alrededor del potencial de corrosión³⁰.

Al obtener corrientes parciales combinadas en un sistema, se obtiene como resultado una curva de polarización. Estas corrientes son causadas por la liberación de hidrógeno, una reacción redox, la corriente anódica en disolución, y el proceso cíclico constructivo de una capa pasiva³¹.

Todas estas interacciones en el proceso corrosivo se pueden medir y explicar por el modelo de Tafel, en el cual, uno de los resultados obtenidos es una curva de polarización como la que se presenta en la Figura 5 donde el eje x representa potencial eléctrico y el eje y la corriente o densidad de corriente, que al aplicar el potencial contra el logaritmo de la corriente se obtiene el diagrama de Tafel.

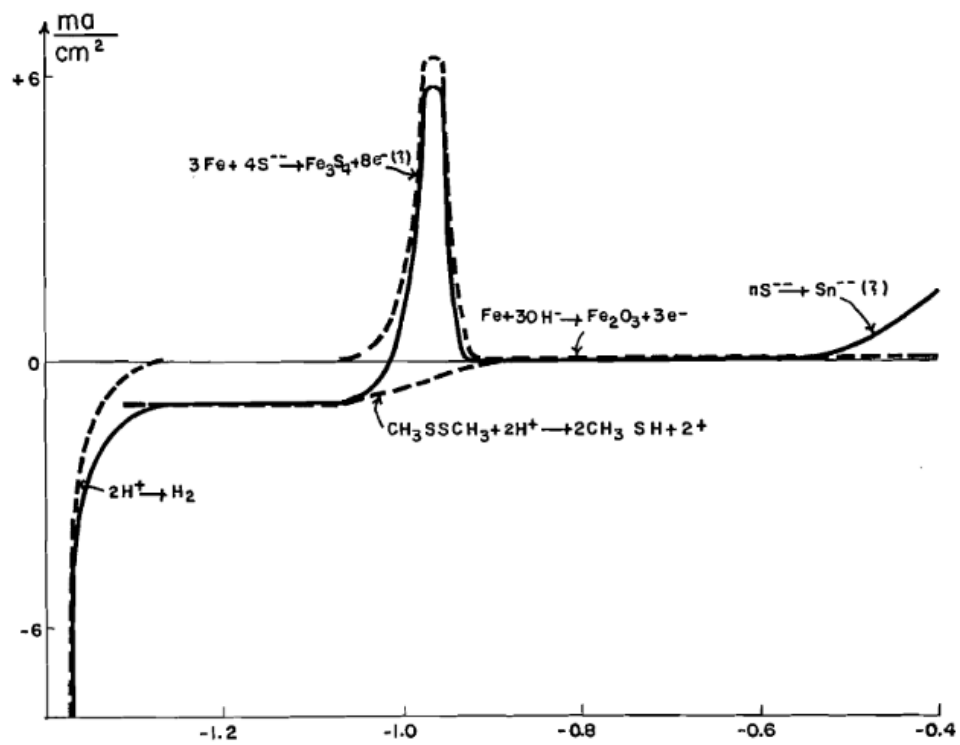


Figura 5. Construcción de una curva de polarización del hierro en una disolución alcalina³⁰.

1.1.10. Estudio visual bajo condiciones corrosivas simuladas: Cámara salina

Las pruebas aceleradas de corrosión son esenciales para el diseño de estructuras metálicas empleadas en ambientes con altas concentraciones de sal (NaCl). La cámara de niebla salina es un equipo de laboratorio que proporciona una atmósfera corrosiva controlada³².

En este equipo es posible controlar las condiciones de temperatura y humedad, que asemejan el ambiente al que el metal en estudio se requiere exponer. De manera que es posible evaluar el rendimiento de la capa anticorrosiva en el tiempo y en un ambiente muy similar al real. Esto se logra al seguir normas estandarizadas según sea el metal de estudio, que proveen las condiciones que deben ser utilizadas para que un estudio pueda ser certificado bajo la misma³³

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

1. Objetivo general

Desarrollar una cobertura anticorrosiva, amigable con el ambiente, para las aleaciones de magnesio que se utilizan en equipos de video fabricados por la empresa VIDEMDUM para incrementar la estabilidad química y vida útil de estos dispositivos.

2. Objetivos específicos y actividades

Preparar cuatro tipos de coberturas anticorrosivas en aleaciones de magnesio empleando anodizado o metodologías que forman capas de conversión. Entre las actividades realizadas se encuentran:

- Aplicación del recubrimiento permanganato-fosfato sobre muestras de magnesio
- Revisión de publicaciones relacionadas a coberturas anticorrosivas con tierras raras
- Modificación y aplicación del recubrimiento permanganato-fosfato con un elemento de tierras raras.
- Caracterización de las propiedades anticorrosivas de las superficies preparadas por medio de técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización e impedancia con el fin de determinar las capas con la mejor protección.
- Pruebas de curvas de polarización para las coberturas obtenidas
- Análisis por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Optimizar el proceso de deposición de aquella capa que haya dado mejores propiedades anticorrosivas por medio de un estudio multivariable. Entre las actividades llevadas a cabo se tienen:

- Análisis de resultados, selección de la cobertura con mejor resistencia a la corrosión.
- Definición de ruta de optimización para la cobertura seleccionada y el recubrimiento comercial SURTECH
- Análisis de los resultados optimizados para presentar a la empresa

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

Los reactivos utilizados, las disoluciones y cantidades específicas de deposición junto a sus tiempos de tratamiento, han sido codificados para preservar los derechos de propiedad intelectual que engloba este trabajo, que al momento de esta entrega se encuentra en pendiente aprobación y autenticación dentro de patente de invención en Costa Rica con número de solicitud 2024-0000433, con fecha de prioridad del 16 de octubre del 2024 y mediante secreto industrial el cual es resguardado como información confidencial. Se utilizó un factor sobre los datos, conocido solo por las personas autorizadas de manera que puedan acceder a los valores reales si es requerido.

El proceso para generar una capa anticorrosiva sobre un metal específico cuenta con varias etapas; para el caso de este estudio se realizó una etapa de corte de las piezas metálicas, seguido de un lavado alcalino, una etapa de lavado ácido (conocido como *pickling*) que también se conoce como lavado ácido; para preparar la superficie que recibe el tratamiento anticorrosivo y finalmente la deposición de las capas en estudio para generar la protección deseada contra la corrosión. Cada una de estas etapas se llevó a cabo en un sistema abierto de baños de inmersión como se muestra en la Figura 6.

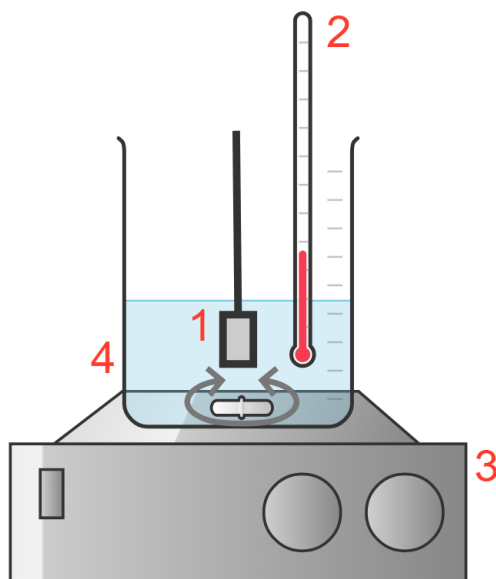


Figura 6. Baño de inmersión. Donde: (1) metal limpio y liso, (2) termómetro, (3) agitador y calentador, (4) disolución anticorrosiva de estudio.

Para preparar las muestras con distintas capas anticorrosivas, se prepararon baños de inmersión específicos. Estos deben contener solamente la disolución específica por tratar sobre el metal a una concentración, pH y temperatura conocidos y controlados. No es posible revelar dichos valores y condiciones exactas experimentales porque se encuentran bajo protección de propiedad intelectual. De igual manera para mitigar este hecho, se presentan más adelante condiciones representativas para describir la tendencia de los tratamientos. Luego de cada baño, las muestras se lavan con agua desionizada.

3.1. Obtención de las muestras metálicas de magnesio

Se trabajaron con muestras de carcasas metálicas de magnesio, utilizadas para fabricar cámaras de video de alta gama de la empresa VIDENDUM, ubicada en el Parque Industrial Zona Franca Zeta en Cartago, Costa Rica. Las muestras fueron cortadas de manera uniforme de las tapas laterales que se utilizan en el proceso de producción para protección de las cámaras. Se toman dichas tapas porque poseen zonas sin tornillos, muescas o curvaturas que intervengan en la deposición de la nueva cobertura a estudiar. La empresa facilitó muestras con dimensiones de 1 cm x 2 cm; 12 muestras para el tratamiento, 12 muestras para tratar con SURTEC y 12 muestras recubiertas con DOW7 (cobertura con Cr (VI)) para pruebas iniciales y para conocer las características que debe tener la nueva cobertura por desarrollar.

Para definir las referencias y el punto de partida, se midió un blanco que fue la medición del metal limpio (piezas de la aleación brindadas por la empresa), desengrasado por un proceso de lavado alcalino sin ningún otro aditivo, esta fue la línea base del estudio. Por otro lado, para contar con la referencia comercial, se midieron muestras metálicas de magnesio recubiertas con DOW7 para determinar la capacidad anticorrosiva que se necesitaba superar o al menos igualar para la nueva cobertura propuesta.

Todas las mediciones de curvas de polarización se realizaron en un potenciostato Gamry, con el software Gamry Instruments Framework versión 7.8.2. ilustrado en la Figura 6. Para cada muestra, primeramente, se midió el potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 min, dicho resultado de OCP fue la referencia para determinar el ámbito de voltaje que se utilizó para determinar la fluctuación de la corriente con respecto al potencial sobre el

electrodo. Esto generó una curva de polarización para cada muestra que correspondió a 1 cm^2 de la muestra metálica en estudio. Se utilizó una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y una disolución de cloruro de sodio con una concentración de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada curva de polarización realizada.

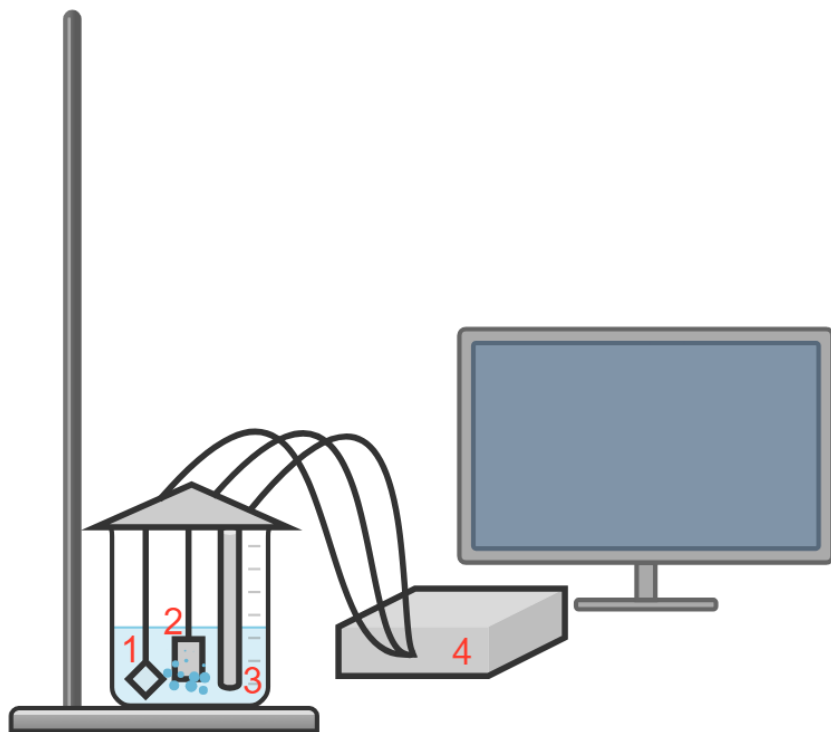


Figura 7. Sistema de medición electroquímica para las curvas de polarización en un potencióstato Interface 5000 del fabricante Gamry Instruments: Donde: (1) contraelectrodo de platino, (2) muestra con la cobertura a estudiar, (3) electrodo saturado de plata/cloruro, (4) potencióstato GAMRY y su software.

3.2. Selección de las capas anticorrosivas alternativas

El objetivo final fue formular una capa anticorrosiva que tuviera al menos una protección similar al DOW7 para reemplazarlo y hacer uso de una formulación que impacte menos al ambiente. Luego de una revisión bibliográfica relacionada a la corrosión en aleaciones de magnesio se encontraron alternativas que podían ser puestas a prueba, sobre todo, el producto comercial SURTEC que destacó por hacer uso de Cr (III), menos nocivo que la especie Cr (VI). Luego se analizaron el resto de las alternativas y se identificó que los elementos tierras raras poseen cualidades anticorrosivas que pueden ser aplicadas sobre el metal de interés, junto a otras especies en disolución; que generan una protección muy

interesante, simple y de bajo costo y peligrosidad. Se realizaron curvas de polarización con distintos compuestos encontrados en la literatura de manera que se plantearon 4 capas anticorrosivas distintas; SURTECH, DA (disolución A), DB (disolución B) y DC (disolución C).

3.3. Pretratamiento: Lavado alcalino y ácido

Todas las muestras estudiadas pasaron por dos etapas previas para preparar la superficie metálica para que los tratamientos anticorrosivos tuvieran mejor adherencia, realizados en baños de inmersión. La primera etapa es crucial ya que con el lavado alcalino se eliminan grasas e impurezas en la superficie que pueda inhibir o afectar de manera negativa el tratamiento. Seguidamente, al aplicar el lavado ácido “pickling” se genera una superficie a nivel micro, rugosa en el metal que logra captar y aferrarse mejor a la capa anticorrosiva que se aplicó inmediatamente después. En el Cuadro 1, se detalla la composición de ambos lavados.

Cuadro 1. Composición química y condiciones para la etapa de pretratamiento aplicado a todas las muestras metálicas estudiadas.

Lavado	Composición y concentración	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Alcalino	50 g/L base fuerte + 10 g/L compuesto salino hidratado	60 – 65	10
Ácido	195 mL/L ácido débil + 40 g/L compuesto salino	25	*

*Bajo propiedad intelectual

3.4. Aplicación de las coberturas anticorrosivas

Seguido del pretratamiento, se aplicaron las capas anticorrosivas alternativas. En el Cuadro 2 se describe la distribución de las muestras según su análisis, junto a la concentración codificada de cada disolución y su respectivo tiempo de aplicación, que fueron depositadas en baños de inmersión bajo un pH establecido a una temperatura dentro del ámbito de 60 °C y 65 °C.

Las muestras tipo N corresponden a una capa formulada con las disoluciones DA, DB y DC juntas en una misma muestra, donde cada capa fue depositada una sobre otra en el

orden escrito anteriormente. Las muestras tipo G solamente poseen las disoluciones DA y DB.

Cuadro 2. Muestras analizadas en el estudio de nuevas coberturas anticorrosivas

Muestra	Disolución DA (g/L)	Disolución DB (g/L)	Disolución DC (g/L)	Tiempo aplicación (min)
N1	0,4	3,8	0,6	6,6
N2	1,8	3,8	0,6	6,6
N3	0,4	5,2	0,6	6,6
N4	1,8	5,2	0,6	6,6
N5	0,4	3,8	0,6	14,7
G1	0,4	3,8	NA*	6,6
G2	13,1	3,8	NA	6,6
G3	0,4	16,5	NA	6,6
G4	13,1	16,5	NA	6,6
G5	0,4	3,8	NA	14,7
G6	13,1	3,8	NA	14,7
G7	0,4	16,5	NA	14,7
G8	13,1	16,5	NA	14,7

*NA: No aplica

3.5. Análisis de la capa SURTECH bajo condiciones recomendadas del fabricante y propuesta de optimización

SURTECH es un recubrimiento anticorrosivo donde su principal compuesto inhibidor es el Cr (III) esto lo hace una de las opciones menos nocivas para el medio ambiente. Como parte de esta investigación, se realizó la optimización de un método de aplicación de SURTECH sobre las piezas de magnesio en estudio. De manera que exista una opción complementaria y que actualmente es accesible de manera comercial.

Se realizó un estudio base de varias muestras de magnesio, tratadas con SURTECH bajo condiciones recomendadas por el proveedor del producto, estas muestras fueron parte del análisis 1. Como seguimiento a los resultados obtenidos se realizó un análisis 2, bajo

condiciones variables y límites para identificar una posible variación al procedimiento, que mejorara el rendimiento de la cobertura anticorrosiva SURTECH.

Para el análisis 1 se prepararon 6 muestras en el Laboratorio de Control de Calidad de la empresa ANODYSA. Las condiciones utilizadas pertenecen al mínimo y máximo en los rangos de concentración y tiempo que recomienda el fabricante³⁴, de esta manera se realizó un análisis base del producto.

Para el análisis 2, dado los resultados anteriores, se plantearon nuevas condiciones de concentración y tiempos de aplicación, para determinar si el cambio de éstas afecta el rendimiento de la cobertura comercial SURTECH. Se analizaron 8 tipos de muestras por duplicado.

Las muestras en ambos análisis fueron preparadas mediante una etapa de desengrasado y pickling, bajo las siguientes condiciones recomendadas por el fabricante, el detalle de los análisis se muestra en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Composición química y condiciones para la etapa de pretratamiento aplicado a las muestras del análisis 1 y 2 de SURTECH para optimización.

Lavado	Composición y concentración	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	pH
Alcalino	40 g/L - 55 g/L base fuerte + 46 g/L - 60 g/L compuesto salino hidratado	35 – 55	600	6,5 – 7,5
Ácido	208 g/L - 312 g/L ácido fuerte	25	10	1,0

Finalizadas las etapas anteriores, se aplicó el producto SURTECH 650 a distintas concentraciones y tiempos de aplicación que se muestran en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Condiciones de preparación de muestras para el primer análisis de SURTECH

Código de muestra	Tiempo del proceso pickling (s)	Concentración SURTECH (%)	Tiempo de aplicación SURTECH (min)
S1	10	25	2
S2	20	25	2
S3	30	25	3
S4	10	30	2
S5	20	30	2
S6	30	30	3

Seguidamente, se realizó el análisis 2, donde tomando en cuenta los resultados del primer análisis, se variaron las condiciones de preparación de las muestras. De igual manera éstas pasaron por un proceso de desengrasado y *pickling* detallados en el Cuadro 5.

Las variantes en la optimización fueron el tiempo del lavado alcalino, concentración de SURTECH porcentual junto a su tiempo de aplicación y la duración del *pickling*. A continuación, se presenta el Cuadro 5 donde los valores reales han sido ocultos para proteger la propiedad intelectual de este estudio.

Cuadro 5. Condiciones de preparación de muestras para el segundo análisis

Código de muestra	Tiempo del lavado alcalino*	Tiempo del proceso pickling*	Concentración SURTECH (%)	Tiempo de aplicación SURTECH*
A1	1,24	23	30	1,2
A2	1,24	23	30	1,6
A3	1,64	32,9	30	1,6
A4	1,64	43,3	30	1,6
A5	2,14	54,2	30	1,6
A6	2,14	54,2	35	1,6
A7	2,64	65,4	40	2,1
A8	2,64	65,4	40	2,6

*Unidades de tiempo protegidas por propiedad intelectual

3.6. Evaluación de las capas anticorrosivas

Finalizada la etapa de preparación y deposición de la cobertura indicada, se procedió a caracterizar cada una de las muestras, mediante la técnica de curvas de polarización, de la que se realizó un análisis de Tafel, donde se estudió el potencial eléctrico de la densidad de corriente. Seguido de una comparativa con el blanco y la referencia de DOW7, se procedió a elegir las mejores condiciones para cada una de las capas propuestas.

3.6.1 Análisis de Tafel

Con las curvas de polarización obtenidas, se realizó un estudio por medio del modelo de Tafel, utilizando el software OriginPro 2024³⁵, que brindó valores de corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendiente anódica, pendiente catódica, que determina la ecuación para comportamiento anódico y catódico. Para el interés de este estudio los valores de I_{corr} y E_{corr} fueron los más relevantes para concluir cuál muestra mostró mejor protección anticorrosiva. A manera de ejemplo, en la Figura 8, se explica de manera gráfica, como se visualizan los parámetros mencionados, modelados por el software, donde el usuario determina el punto de intersección entre las tangentes.

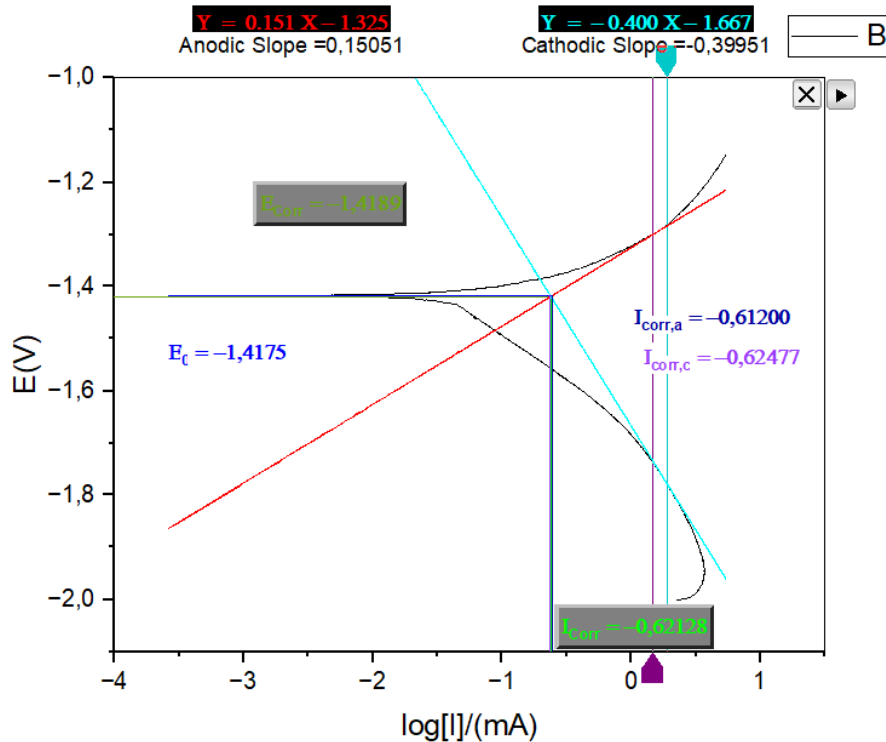


Figura 8. Diagrama de un modelo de Tafel para una muestra metálica de magnesio³⁵

3.6.2. Resistencia a condiciones corrosivas en cámara salina

Luego de ser analizados los modelos de Tafel, se seleccionaron las muestras con mejor desempeño anticorrosivo para ser evaluadas en una cámara de neblina pulverizada, simulando las condiciones corrosivas ambientales. Las condiciones utilizadas son parte de la norma ASTM B117³³, donde cada una de las muestras seleccionadas fue expuesta a una simulación de condiciones atmosféricas con 5% de NaCl en 95 % de H₂O desionizada, a una temperatura de 35 °C, durante 168 horas.

Como evidencia del proceso y poder comparar en el tiempo el deterioro de la muestra metálica, se tomó una fotografía cada día, como se establece en la normativa. A modo de blanco, se utilizaron muestras metálicas sin protección solamente pintadas y muestras protegidas con DOW7 más una capa de pintura. Esta prueba se realizó solamente en las muestras tipo A (optimización de SURTECH), G y N. Además, las muestras evaluadas fueron pintadas por la empresa VIDENDUM bajo sus estándares de producción para tener las condiciones de un acabado final al que estaría expuesto un producto terminado de su marca.

3.6.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman.

Se realizó un estudio de la estructura superficial del metal blanco y la capa realizada para las muestras G. Estos resultados contribuyen a entender la morfología de la capa depositada y ayudó a determinar si los compuestos depositados en el metal estaban presentes o no en las muestras.

Se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-300 con un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos X integrado equipado con una mira INCA x (Oxford Instruments). Se aplicó una tensión de aceleración de 15,0 kV al haz de electrones durante el análisis. El ángulo de despegue se fijó en 35° para optimizar la detección de los rayos X característicos emitidos por la muestra, y se estableció un tiempo de vida transcurrido de 100 s para la adquisición de datos de los espectros de rayos X.

Para determinar el porcentaje de los componentes claves en las capas anticorrosivas diseñadas, se realizó un estudio en un sistema de microsonda Raman WITec Alpha 300R. Se configuró el Espectrómetro Raman para una longitud de onda de excitación de 532,201 nm, una potencia del láser de 10,017 mW, con una rejilla G2: 600 g/mm y BLZ = 500 nm. Para la configuración de adquisición de datos, se estableció un número de acumulaciones de 50 y un tiempo de integración de 2 s.

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta investigación se realizaron 4 análisis de las muestras preparadas bajo la metodología anteriormente descrita. Primero se analizaron muestras (tipo S) recubiertas por SURTECH para determinar la cobertura anticorrosiva que proporciona este producto comercial y así compararlo con las nuevas capas propuestas en este estudio. Seguidamente se analizaron las muestras tipo A, G y N, donde A es una optimización al proceso recomendado por el fabricante de SURTECH y las muestras G y N son las nuevas coberturas libre de especies de cromo que se proponen como alternativa.

4.1. Estudio de la línea base para SURTECH: Análisis de Tafel para las muestras tipo S

Bajo la técnica de curvas de polarización seguido del análisis de Tafel, se encontraron los siguientes valores de I_{corr} y E_{corr} . Las curvas de polarización obtenidas se muestran en la Figura A.1. en la sección de Apéndices del proyecto. En los cuadros 6, 7, 8 y 9 se presentan los datos tabulados como otra manera de observar los puntos de las curvas mencionadas.

Cuadro 6. Resultados del análisis de Tafel para muestras S para la línea base de SURTECH.

Muestra	Corriente de corrosión (log [mA·cm ⁻²])	Potencial de corrosión (V)
S1	-1,7302	-1,3800
S2	-1,5058	-1,3164
S3	-1,4427	-1,2798
S4	-1,2935	-1,3833
S5	-1,5969	-1,1752
S6	-3,3632	-1,1598

Los datos obtenidos del análisis de Tafel se graficaron para poder analizar su tendencia y comportamiento, en la siguiente la Figura 9.

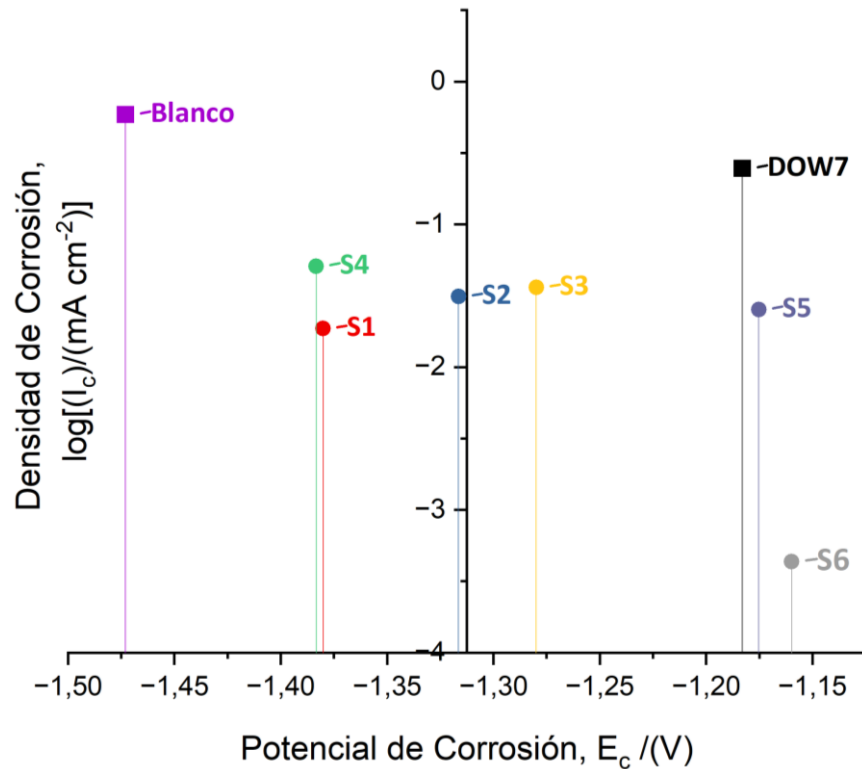


Figura 9. Resultados del análisis de Tafel del tipo S tratadas bajo la recomendación comercial de SURTECH, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.

De manera general, a partir de la Figura 9 es claro que el recubrimiento SURTECH tiene una respuesta electroquímica sobre el blanco, siendo todas las muestras tipo S desplazadas hacia la derecha en el eje de potencial de corrosión. De la misma manera, poseen una densidad de corrosión mucho más negativa que el blanco y DOW7, esto indica que el recubrimiento realmente protege y retrasa el fenómeno corrosivo en el metal estudiado. Donde las muestras S5 y S6 principalmente, llegaron a valores mucho más negativos en términos de densidad de corrosión que el DOW7, siendo entonces el producto comercial SURTECH una capa protectora realmente efectiva. Al obtener estos resultados se decidió estudiar una variación más amplia a las condiciones que recomienda el fabricante. De esta manera surge una optimización relacionada a las muestras tipo A.

4.2. Estudio de optimización para SURTECH: Análisis de las muestras tipo A

Para esta sección se tomaron como variables, la concentración de SURTECH, su tiempo de aplicación y la duración del baño alcalino y ácido, de manera que las muestras A fueron tratadas fuera de las condiciones recomendadas por el fabricante, para determinar si existía un mejor arreglo de condiciones que mejoraran la protección anticorrosiva. Se obtuvieron los siguientes resultados de Tafel para las muestras analizadas. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura A.2. en la sección de apéndices del proyecto.

Cuadro 7. Resultados del análisis de Tafel para muestras A para la optimización de SURTECH.

Muestra	Repetición	Corriente de corrosión (log [mA·cm ⁻²])	Potencial de corrosión (V)
A1	1	-1,4070	-1,3775
	2	-1,3734	-1,3254
A2	1	-1,8442	-1,3144
	2	-1,2890	-1,0882
A3	1	-1,0627	-1,3488
	2	-0,8637	-1,2905
A4	1	-1,7491	-1,2713
	2	-0,9287	-1,3429
A5	1	-1,8972	-1,2914
	2	-1,0122	-1,3348
A6	1	-1,6747	-1,2247
	2	-0,4280	-1,4011
A7	1	-1,2318	-1,1743
	2	-1,2465	-1,1811
A8	1	-1,9161	-1,1442
	2	-2,9095	-1,2526

Para facilitar el análisis de los datos del Cuadro 7 y entender su tendencia, se presenta la Figura 10.

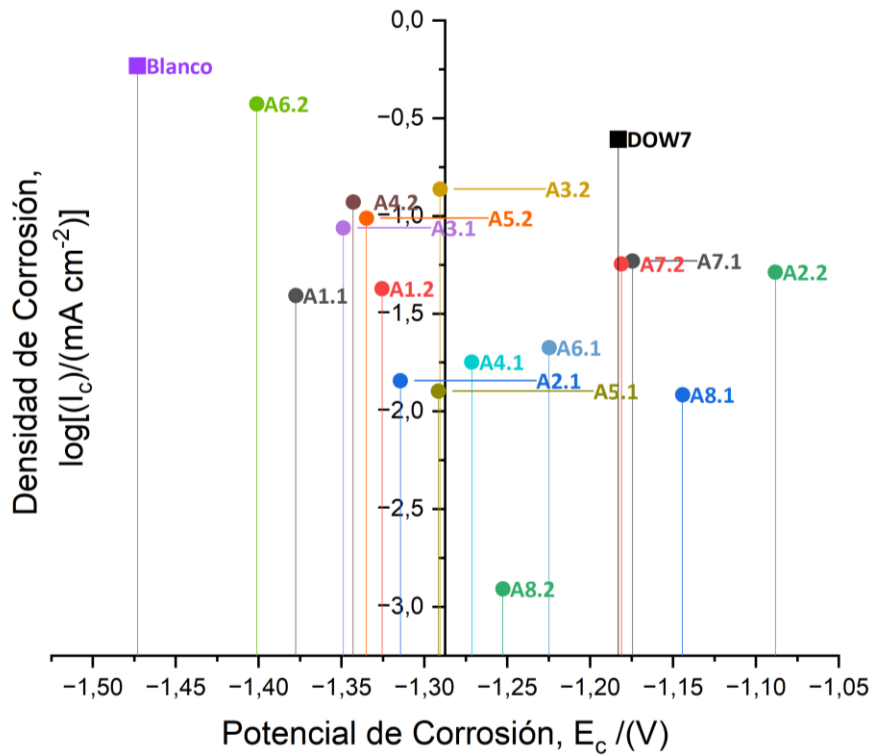


Figura 10. Resultados electroquímicos del análisis de muestras A optimizadas recubiertas con SURTECH, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.

Según los datos obtenidos en el Cuadro 7 y la Figura 10, la muestra A8.2 presenta la menor densidad de corrosión, esto la hace la muestra con el mayor efecto anticorrosivo. Al comparar con el análisis de las muestras S, se establece que este alcanzó valores menores de corriente de corrosión, siendo la S6 la muestra con mejor protección.

La muestra S6 posee la menor densidad de corrosión, con un valor de $-3,3632 \log [\text{mA cm}^{-2}]$, lo que indica que posee las mejores condiciones anticorrosivas de ambos conjuntos de muestras S y A.

Para las muestras A se realizaron duplicados, donde se puede notar que la repetibilidad entre muestras no fue la ideal, por ejemplo, al comparar los duplicados de A1 la repetibilidad parece favorable en la Figura 10, pero al aumentar las concentraciones y variar los tiempos de deposición la repetibilidad se pierde. Esto puede verse afectado por

diferentes factores, como el pH de las disoluciones ³⁶, ya que este debe ser constante en el mismo valor durante todo el tiempo de preparación de las muestras.

De la Figura 10, se puede observar que las muestras A8.2 y S6 reportan un valor de densidad de corriente de -2.8 y -3.3 (log [mA cm⁻²]), respectivamente. Comparado con el valor de referencia -0.5 (log [mA cm⁻²]) para la muestra DOW7), se demuestra ambos tratamientos presentan una mejor protección anticorrosiva.

De los resultados se comprueba que SURTECH como anticorrosivo para metales de magnesio es efectivo y tiene mejor respuesta que el DOW7 en condiciones específicas, sus propiedades anticorrosivas mejoraron en la etapa de optimización donde la reproducibilidad es un factor por mejorar.

4.3. Estudio de nuevos anticorrosivos: Propuestas de capas libres de especies de cromo

Como alternativa al uso de cromo en las coberturas anticorrosivas, se estudiaron varios compuestos conocidos por sus características de inhibir la corrosión, de manera que, al optimizar su aplicación sobre muestras de magnesio, estas pudieran ser protegidas de igual manera o mejor que el recubrimiento DOW7. A continuación se describen los análisis de las muestras tipo G y N, que tienen por objetivo la propuesta de una fórmula anticorrosiva menos nociva para el medio ambiente.

4.3.1. Estudio electroquímico para las muestras tipo G

Se obtuvieron los siguientes valores de densidad y potencial de corrosión mostrados en el Cuadro 8, obtenidos a partir de las curvas de polarización en la Figura A.3. contenidas en la sección de Apéndices del proyecto.

Cuadro 8. Resultados del análisis de Tafel para muestras G.

Muestra	Corriente de corrosión (log [mA·cm ⁻²])	Potencial de corrosión (V)
G1	-0,7534	-1,2215
G2	-1,1206	-1,3999
G3	-0,3947	-1,3817
G4	-0,5278	-1,3493
G5	-0,4605	-1,2952
G6	-0,7118	-1,3305
G7	-0,7349	-1,3826
G8	-0,2310	-1,3786

Al graficar los datos del Cuadro 8 para comprender su tendencia y evaluar la protección anticorrosiva, se obtiene la Figura 11.

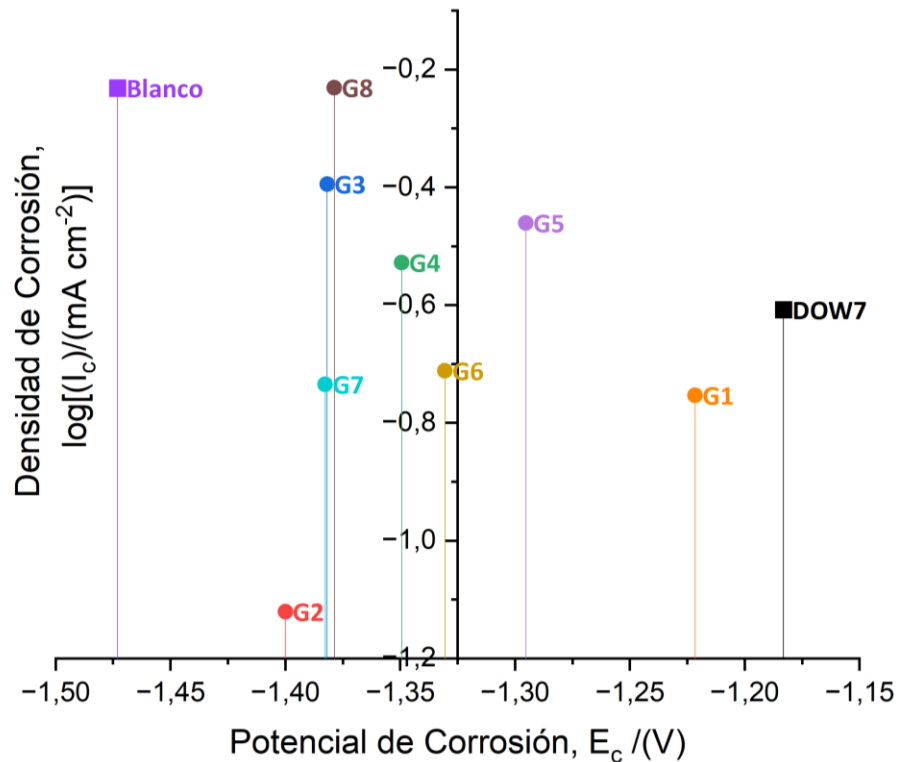


Figura 11. Resultados electroquímicos del análisis de muestras tipo G, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.

Se puede mencionar que este proceso contempla las disoluciones con menos componentes, esto fue de suma importancia ya que estas muestras evidencian que su tratamiento es mucho más manejable y accesible a nivel industrial, esta ventaja debe ser calculada en un futuro estudio económico. Se nota como la muestra G2 presentó mejor protección contra la corrosión a la que brinda el DOW7, siendo G2 la que fue expuesta a una mayor concentración de la disolución DA y baja concentración de la disolución DB, además de un bajo tiempo de aplicación.

Muy importante mencionar que su densidad de corrosión fue menor, siendo así la capa con mayor protección. Este comportamiento fue inesperado, ya que se proyectaba que la muestra con la capa más concentrada en ambas disoluciones y con mayor tiempo de aplicación fuera la más similar al DOW7. Para explicar esta tendencia, se sabe por estudios anteriores que cuando se aumenta el tiempo de deposición por más de 10 minutos se forma una capa más gruesa, pero no es necesariamente positivo, ya que aumentan la cantidad de grietas en la superficie ³⁷, lo que debilita la protección y causa una disminución en la respuesta positiva que se busca, dejando que el metal se corroa. Se conoce que los procesos de protección por capas depositadas por procesos electroquímicos, puede generar óxidos que generan dichas grietas ³⁷.

La muestra G2 consume una baja concentración de DB y necesita menos tiempo de deposición, lo que se traduce como un bajo costo en reactivos, menor cantidad de recurso humanos en el procesamiento y menos tiempo en una línea de producción, por ende, menos costos en general. Lo anterior la hace una opción anticorrosiva muy valiosa, siendo la base de muchas capas anticorrosivas que pueden ser estudiadas. Dado la excelente respuesta que tuvo esta capa, se decidió combinarla con un elemento adicional, resultando el análisis de las muestras tipo N.

4.3.2. Estudio electroquímico para las muestras tipo N

Al realizar el estudio electroquímico para las muestras tipo N, se obtuvieron los siguientes valores de densidad y potencial de corrosión tabulados en el Cuadro 9. En la sección de Apéndices se adjuntan las curvas de polarización para estas muestras (Ver Figura A.4.).

Cuadro 9. Resultados del análisis de Tafel para las muestras N

Muestra	Repetición	Corriente de corrosión (log [mA·cm ⁻²])	Potencial de corrosión (V)
N1	1	-1,6249	-1,3728
	2	-1,9458	-1,3420
N2	1	-0,9267	-1,0881
	2	-0,5375	-1,3301
N3	1	-1,1631	-1,2853
	2	-1,8740	-1,3397
N4	1	-1,6645	-1,3099
	2	-1,2330	-1,3950
N5	1	-2,7958	-1,3432
	2	-1,0243	-1,4392

Al analizar de manera gráfica los datos en el Cuadro 9, se obtiene la Figura 12 que facilita comprender la tendencia de protección anticorrosiva de las muestras N.

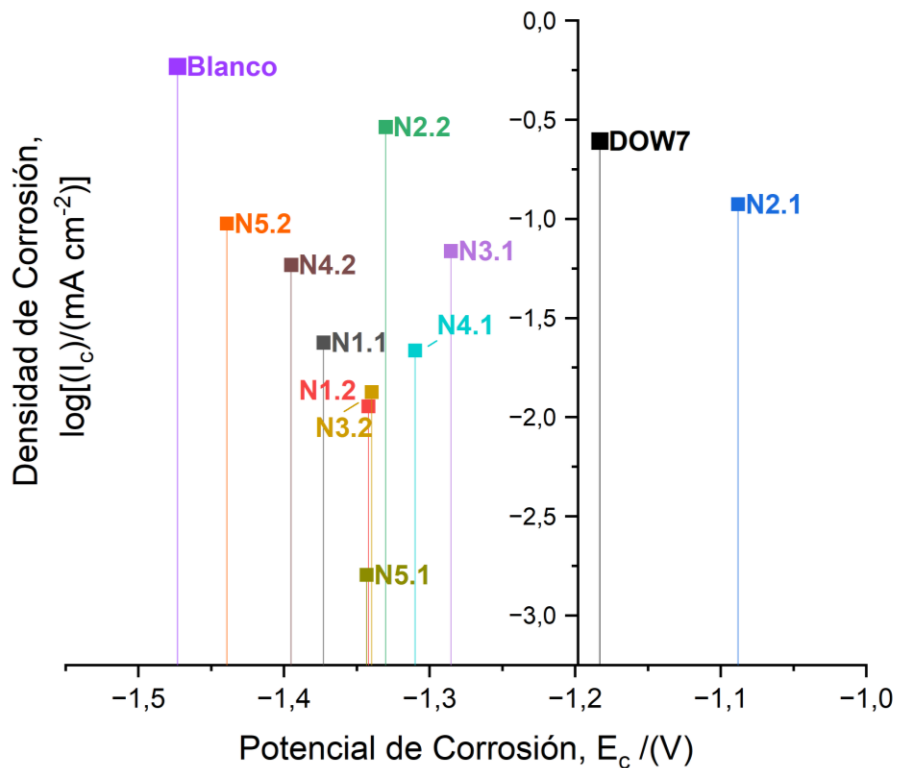


Figura 12. Resultados electroquímicos del análisis de muestras tipo N, en comparativa con el metal blanco sin cobertura y el metal protegido con DOW7.

Las muestras tipo N contienen los elementos de la capa tipo G más un elemento de tierras raras. Se destaca que la muestra N5.1, preparada con altas concentraciones de disoluciones DA, DB y DC, presenta la menor densidad de corrosión, pero una baja repetibilidad al compararla con sus duplicados. Se observó una mejor repetibilidad en las capas menos concentradas N1, específicamente en la ejecución de la deposición y la medición de las curvas de polarización. Por otra parte, al analizar todas las muestras N como conjunto, se observa un comportamiento de protección que el tratamiento DOW7, donde la mayoría poseen valores de densidad de corriente más bajos que la referencia, en especial la muestra N5.1, la cual tiene una menor densidad de corrosión que el DOW7, siendo así mucho más efectiva en protección.

4.4. Estudio general de la densidad de corrosión y el potencial de corrosión

Para comprender cómo trabajan estas capas a nivel electroquímico se presenta la Figura 13, para explicar el comportamiento catódico o anódico de cada una de las muestras analizadas.

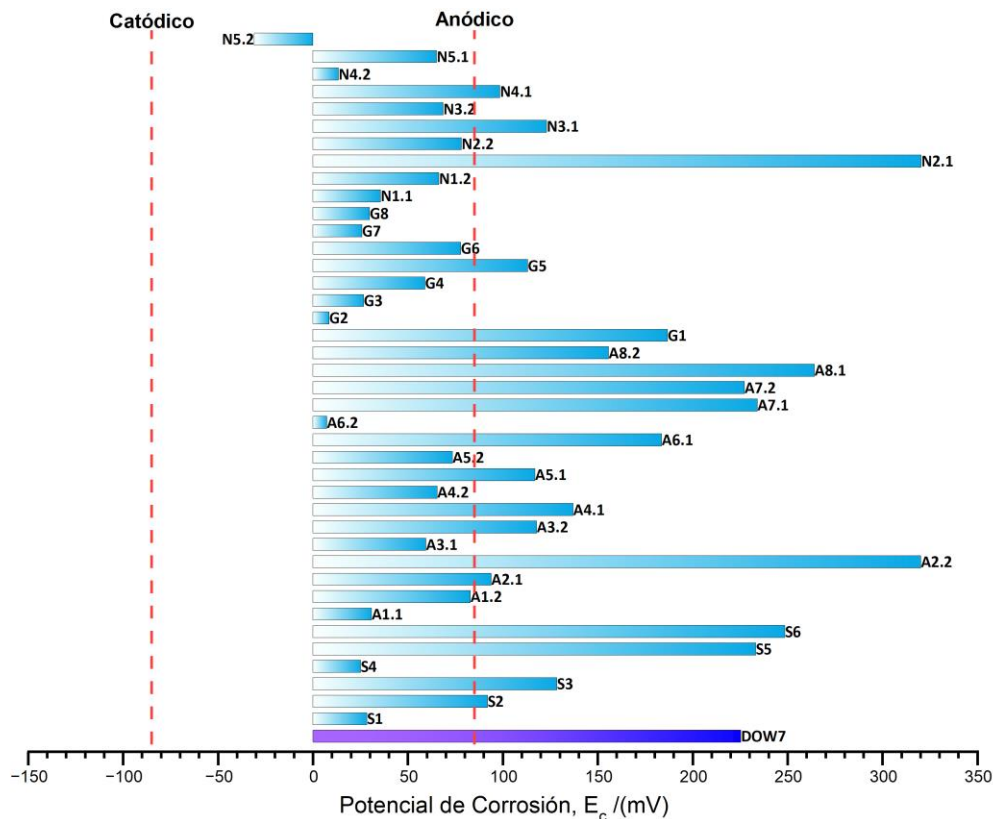


Figura 13. Tipo de protección según la tendencia del potencial de corrosión en comparación con el blanco.

Los resultados obtenidos se pueden representar de manera resumida en la Figura 13. Las líneas rojas punteadas representan los límites entre el comportamiento catódico, mixto o anódico en un ámbito de ± 85 mV, donde el cero en el centro de la escala es -1,473 V. De esta manera se evalúa el mecanismo de protección sobre el metal blanco que se utilizó.

Si la barra traspasa la línea roja punteada sea a la derecha o la izquierda, se asociará con el mecanismo respectivo. Por ejemplo, al evaluar 4 de las muestras obtenidas; N5.1, G2, A2.2 y S6, las dos primeras al no sobrepasar ninguna de las líneas punteadas y al estar en medio de ellas, presentan un sistema tipo mixto, el resto de las muestras sobrepasan la línea punteada a la derecha, indicando que su protección es de tipo anódica, al igual que el DOW7. Esto explica el mecanismo anticorrosivo que utilizan mas no demuestra que su protección sea mejor, solo indica el tipo de protección que utilizan y cómo funciona.

Sea el mecanismo anódico, catódico o mixto, el anticorrosivo inhibe distintas reacciones en el sistema. Para un mecanismo anódico, el anticorrosivo inhibe la oxidación del magnesio, para uno de tipo catódico, se minimiza la reducción de oxígeno o agua y para el caso mixto el anticorrosivo bloquea la superficie e inhibe las dos reacciones mencionadas a la vez³⁸.

Al estudiar mucho más a fondo el mecanismo de protección que aplica una capa anticorrosiva a un metal, se pueden entender las reacciones críticas que marcan la efectividad del proceso, de modo que se puede optimizar aún más la capa, agregando dopajes, o cambiando las condiciones para favorecer la protección²³. La Figura 14 muestra los resultados en términos de densidad de corrosión para todas las muestras analizadas.

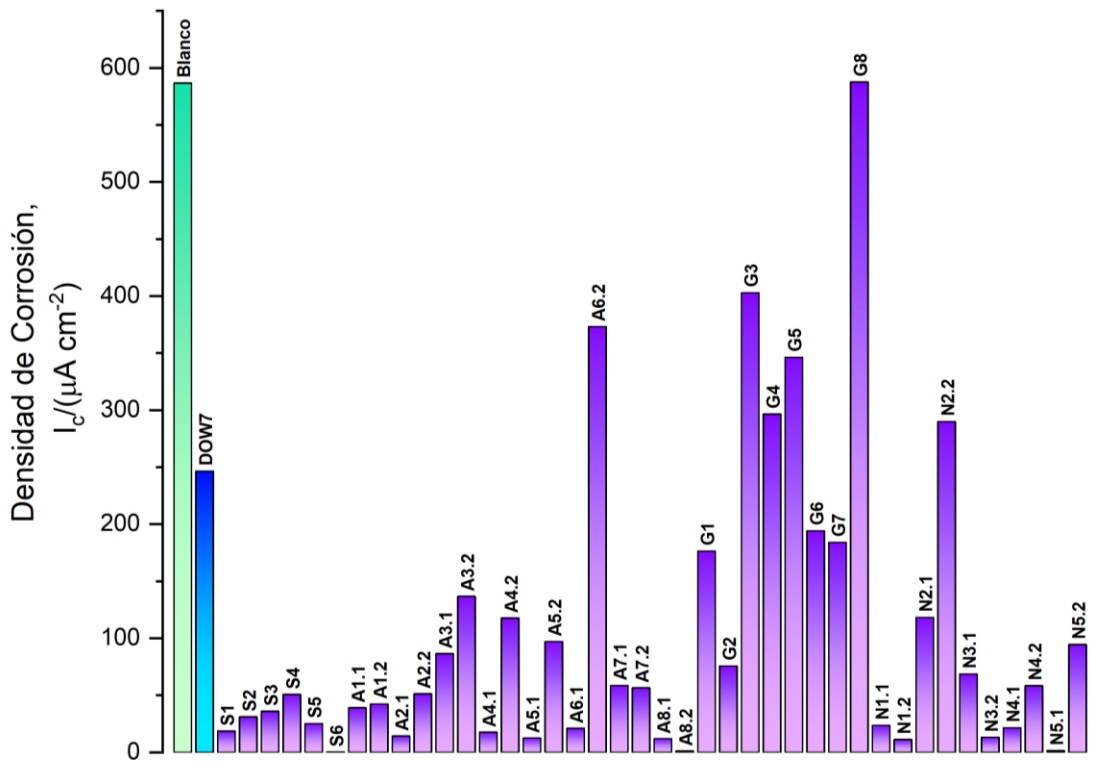


Figura 14. Diagrama de barras del comportamiento de la densidad de corrosión para los distintos tipos de tratamientos anticorrosivos estudiados.

A menor densidad de corrosión se obtiene mayor protección de la capa anticorrosiva, por ende, mejor inhibición. Se destacan las muestras S6 (SURTECH), A1 dentro del análisis de SURTECH optimizado con mejor repetibilidad, A8.2 con la menor densidad de corrosión de la serie A, seguido de G2, y la muestra N1 donde el uso de tierras raras brinda una mejoría en la inhibición de la corrosión. A modo general todas las muestras tienen densidades mucho menores que la muestra meta DOW7 y ampliamente inferiores que el metal blanco. También se destaca que algunas de las muestras N tuvieron densidades muy bajas, siendo así una de las capas más interesantes para profundizar en análisis futuros, debido a la presencia del elemento de tierras raras, las cuales son conocidos por aumentar la protección a la corrosión en distintos metales y sus aleaciones 39–41.

La repetibilidad es un aspecto de mejora en todos los análisis estudiados. A pesar de este factor, todas las capas estudiadas son mejores inhibidores que la capa DOW7. Es importante mencionar que la baja cantidad de muestras realizadas se debió,

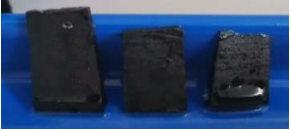

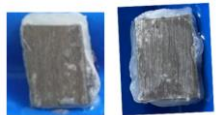





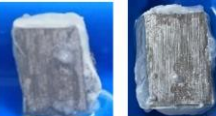
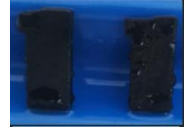


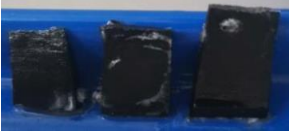

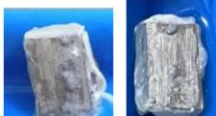
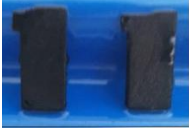


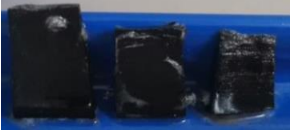





















principalmente por la baja disponibilidad de piezas metálicas para estudio, que eran brindadas por la empresa ligada a este trabajo. No fue posible obtener mayor cantidad dado su alto costo y poca disponibilidad.

4.5. Estudio de cámara salina

Las pruebas electroquímicas realizadas mostraron cómo las muestras se comportaron en el momento exacto de su medición, por lo que no permiten evaluar las muestras a largo plazo. Para este fin, el estudio en cámara salina fue realizado para evaluar el desempeño en el tiempo de las capas anticorrosivas en estudio, en un ambiente extremo que promueve la corrosión.

Se utilizó la norma ASTM B117-19³³ que describe las condiciones a seguir para cumplir con el estándar establecido. El mismo se realizó en las instalaciones de la empresa ANODYSA ubicada en Cartago, Costa Rica. El Cuadro 10 muestra la recolección de resultados fotográficos al someter las distintas muestras a un estudio de cámara salina bajo la norma citada.

Cuadro 10. Estudio de siete días en cámara salina para algunas muestras seleccionadas

Día	Blanco pintado	Blanco sin pintar	DOW7	S6	G1	N1
1						
2						
3						
4						
5						
6		*NA	*NA			
7						

*NA: No aplica. No se documentó en estos casos porque no existía personal laborando.

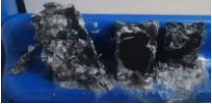
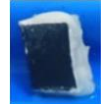

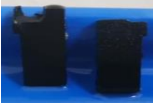
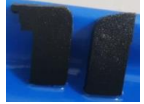


























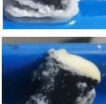




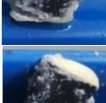




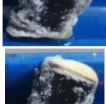




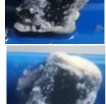




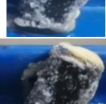



En el Cuadro 10, se muestran los resultados obtenidos para los primeros 7 días donde una muestra del blanco, DOW7, S6, G1 y N1 fueron expuestas a la cámara salina, simulando condiciones de corrosión extremas. No se logró incluir más muestras en este análisis porque al ser una prueba destructiva y dada la poca cantidad disponible, se eligieron dos para las referencias, una de SURTECH bajo las especificaciones del fabricante para comparación, G1 dado su comportamiento semejante al DOW7 tanto en potencial como densidad de corrosión y N1 por mostrar una mejor repetibilidad y baja densidad de corrosión.

Es posible notar que el blanco sin pintar y las muestras de DOW7 sin pintar, se degradaron de manera apreciable y de la misma forma. Este análisis también dejó en evidencia la importancia de la última capa de pintura para finalizar el tratamiento.

Al comparar el blanco pintado, con la muestra tipo S6, que representa la capa comercial SURTECH, es evidente la protección que genera este tratamiento sobre el metal. Además, al centrarse en las muestras G1 y N1, su resistencia fue superior y comprueba las mediciones electroquímicas donde se posicionaron de manera positiva sobre el DOW7. Al enfocarse en el día 7, se nota visualmente que las muestras tipo N1 y G1 resistieron la corrosión de mejor manera que la S6, al ser comparadas con el blanco pintado.

Se realizó un estudio con todas las muestras pintadas, igual que las referencias, de manera que fueron expuestas bajo las mismas condiciones, para poder evaluar solamente el tratamiento. Al observar el Cuadro 11 en la semana 5, tomando como referencia las manchas blancas como corrosión o quiebre del material. Se observa una diferencia entre la muestra G1 y N1, donde esta última presenta menos puntos blancos proveniente del óxido de magnesio, que indica una mayor resistencia a la corrosión. Al observar las siguientes semanas, se visualiza que ambas tienen un comportamiento similar y van cediendo a las condiciones corrosivas expuestas.

Cuadro 11. Estudio de doce semanas en cámara salina para todas las muestras analizadas.

Semana	Blanco	DOW7	S6	G1	N1
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

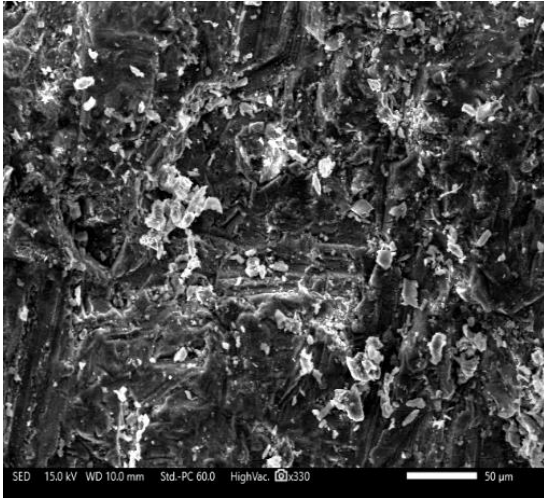
La norma ASTM B117-19³³ indica que las muestras deben permanecer por una semana, con un monitoreo diario y luego por 11 semanas más, con un monitoreo parcial de una captura fotográfica una vez por semana. Se nota que el punto en el tiempo para todas las muestras cuando la corrosión inició, rondó entre la semana 4 y 7, como se aprecia en el Cuadro 11. Existen muchos puntos blancos con crecimiento de óxido en varios sectores de las muestras en el ámbito de tiempo mencionado. Se debe recordar que estas son condiciones de corrosión extremas. Es posible apreciar como a inicios de la segunda semana las muestras G y N aún tenían secciones sin corrosión evidente, mientras que el DOW7 y SURTECH estaban totalmente desintegradas. De igual manera, el blanco al inicio del estudio prácticamente fue destruido. Por estas evidencias, las capas propuestas son clara y visualmente comprobadas como protectoras de la corrosión. Pueden cumplir de manera muy eficiente la protección de aleaciones de magnesio, brindando una opción menos tóxica y comercialmente favorable.

Es importante mencionar que, a pesar de que, la muestra N5.1 tuvo mejor inhibición, se seleccionó la muestra N1 para su estudio en cámara salina porque tiene mejor repetibilidad. Para el caso del conjunto de muestras G, fue seleccionada para este estudio la muestra G1, dado que presentó buena inhibición y corresponde a la muestra que consume menos concentración de reactivos.

4.6. Estudio microscópico

Se realizó un estudio de la estructura superficial del metal blanco y la capa realizada para las muestras G. Estos resultados contribuyen a entender la morfología de la capa depositada y conduce a comprobar que los elementos en los baños de inmersión realmente estaban presentes en la capa anticorrosiva diseñada. En la Figura 14 se ilustra una comparación de la morfología del metal blanco y la muestra G que contiene DA y DB.

Blanco



DA+DB

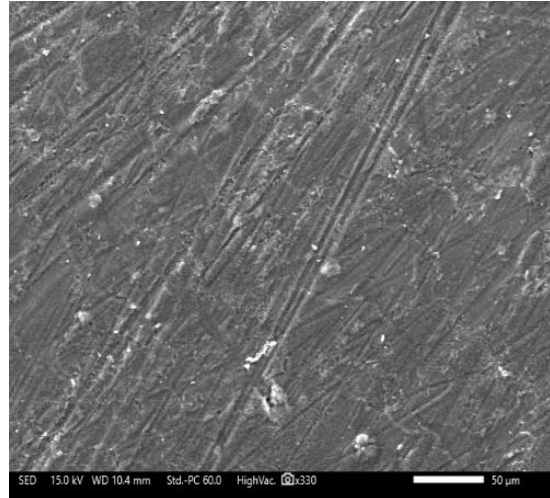


Figura 15. Morfología del metal blanco y una representación de las muestras G conteniendo DA y DB, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se muestra como la capa anticorrosiva depositada realmente difiere a la morfología de la superficie del metal, indicando que realmente hubo un cambio en la superficie de éste, donde la protección anticorrosiva realmente fue efectiva y está superpuesta sobre la superficie metálica.

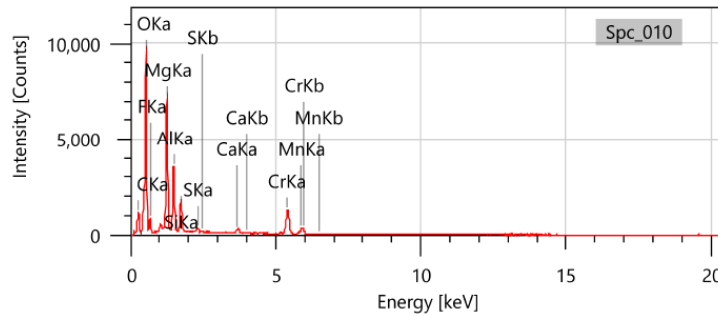
En la Figura 15 se comprueba la presencia de los compuestos en la disolución DA y DB en la capa anticorrosiva propuesta e implementada en las muestras tipo G, de manera que su composición porcentual fue de $1,93 \pm 0,05 \%$ y $1,02 \pm 0,02 \%$ respectivamente.

Muestra

EDS

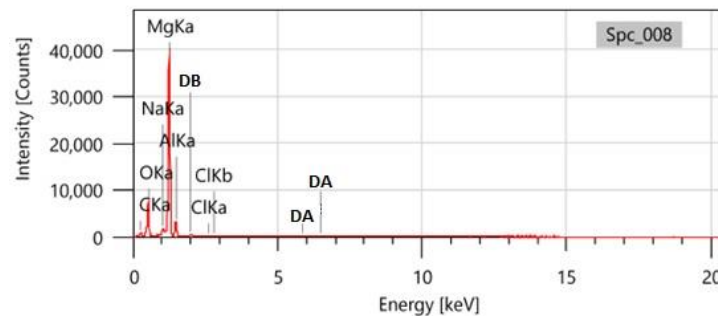
Composición porcentual

Blanco



C = $22,18 \pm 0,11$
O = $41,53 \pm 0,15$
F = $6,62 \pm 0,09$
Na = $0,77 \pm 0,02$
Mg = $14,93 \pm 0,07$
Al = $7,98 \pm 0,06$
Si = $4,06 \pm 0,04$
S = $0,63 \pm 0,02$
Ca = $1,06 \pm 0,03$
Cr = $15,25 \pm 0,13$
Mn = $2,56 \pm 0,07$

DA+DB



C = $12,73 \pm 0,07$
O = $22,74 \pm 0,09$
Na = $1,21 \pm 0,02$
Mg = $52,99 \pm 0,11$
Al = $7,27 \pm 0,06$
DB = $1,02 \pm 0,02$
Cl = $0,11 \pm 0,01$
DA = $1,93 \pm 0,05$

Figura 16. Composición elemental porcentual para el metal blanco y la capa DA+DB en las muestras tipo G, mediante Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva.

4.7. Análisis de datos: Estudio estadístico sobre el efecto en la corriente de corrosión por parte de las capas anticorrosivas propuestas

Se realizó un estudio ANOVA y una regresión lineal bajo el procesamiento de los datos en Python y su respectivo análisis en la herramienta *Google Collab*. Todos los análisis estadísticos realizados utilizaron los datos tabulados en los cuadros A.1, A.2 y A.3 presentado en los apéndices de este trabajo.

4.7.1. Análisis estadístico dentro de los grupos de muestras

Se estudiaron todos los grupos de muestras; S y A como el conjunto SURTECH, G y N por separado; como grupos, para entender su efecto sobre la corriente de corrosión, así como las capas que componen cada conjunto de muestras; DA, DB y DC. Dada la baja

linealidad de la respuesta en la corriente de corrosión, se aplicó logaritmo sobre estos datos para prepararlos y que el análisis fuera posible.

Primero, se estudiaron las muestras S y A, pertenecientes al análisis de SURTECH recomendado por el fabricante y optimizado, donde se tomaron como variables el tiempo de *pickling*, el tiempo de baño alcalino y la concentración porcentual, tomando como variable de respuesta a estas condiciones, la corriente de corrosión. Dada la baja cantidad de muestras, no fue posible completar el estudio ANOVA planteado, esto llevó a una serie de conclusiones donde no se pudo detectar que la interacción entre variables fuera significativa, en términos estadísticos no se puede construir una conclusión, pero al realizar otras pruebas que fueron presentadas en este trabajo, se pueden acotar más adelante hallazgos relevantes y de interés para las muestras S.

Para evaluar las capas DA, DB y DC, junto a su tiempo de aplicación respectivo, se realizó un estudio de 4 factores. El diseño del análisis se determinó como completo dado que se contó con una mayor cantidad de muestras. Es importante mencionar que el blanco y el DOW7 se incluyeron como muestras de control, para así obtener un diseño factorial de 2^k .

El resultado principal del análisis de la capa DC, muestra que la presencia del elemento de tierras raras disminuye la corriente de corrosión en un 79,3 %. Además, se determina que la mejor muestra con la capa DC, es la N5, donde la corriente de corrosión disminuye en un 99,73 % con respecto al blanco (ver Figura 16) y de un 99,35 % con respecto a la referencia de DOW7.

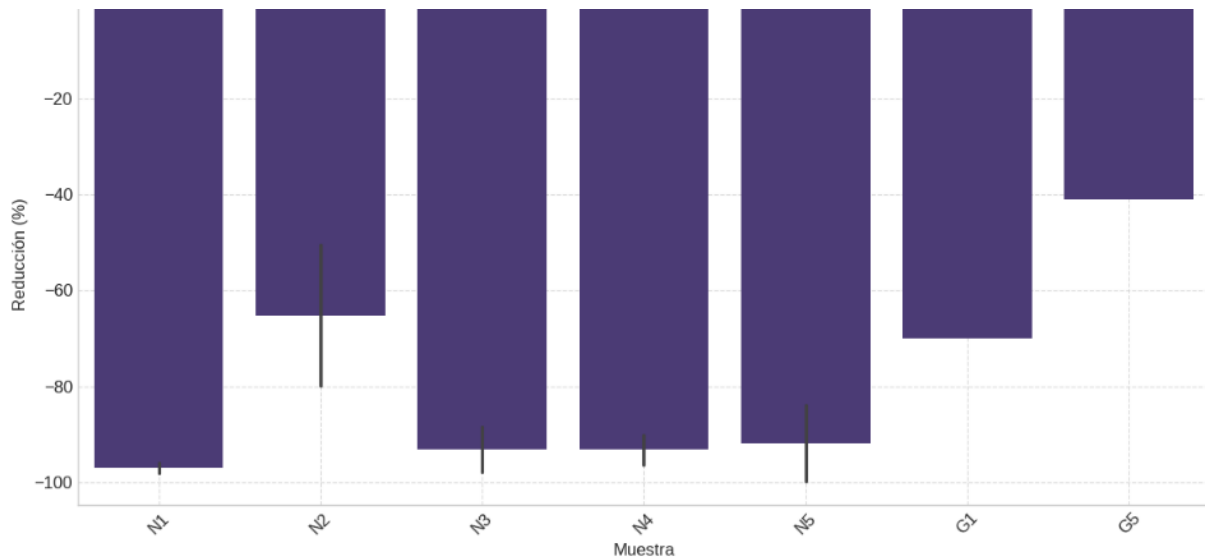


Figura 17. Reducción porcentual en la corriente de corrosión con respecto al blanco.

La muestra N1 se determinó como la más robusta, dado que posee un coeficiente de varianza menor entre duplicados, pero la N5 se seleccionó como la mejor, ya que disminuye la corriente de corrosión en un porcentaje muy alto. En promedio las muestras con la capa DC indican una reducción del 79,3 % de la corriente, siendo evidente que la inclusión de esta capa es realmente significativa. El elemento de tierras raras utilizado está presente en la combinación óptima, lo que sugiere su importancia para minimizar la corriente de corrosión y por ende ser un buen anticorrosivo para el metal que se desea proteger.

Con respecto a las capas DA y DB relacionada con DC, se encontró que existe una interacción muy importante entre las mismas. Es fundamental considerar la interacción de la capa DC con el tiempo de deposición, ya que esta interacción modifica significativamente su efectividad. Cuando el elemento de la capa DC no existe en la formulación, el efecto del tiempo de deposición es más pronunciado. Como se muestra en la Figura 17.

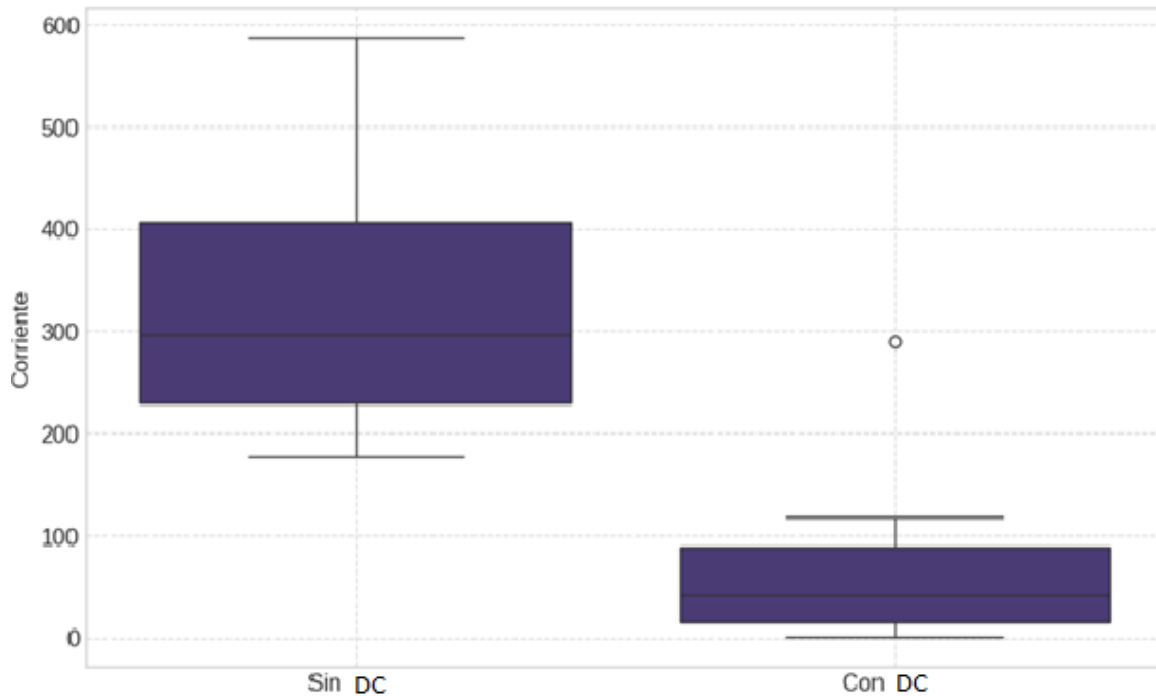


Figura 18. Efecto de la capa DC sobre la corriente de corrosión.

4.7.2. Análisis estadístico entre los grupos de muestras

Luego de estudiar cada grupo de muestras por separado, se realizó un análisis comparando los grupos completos entre sí. En la Figura 18 se muestran 5 grupos de estudio; S correspondiente a las muestras tratadas con SURTECH, A, G y N representan los grupos de muestras mencionados anteriormente. De manera que se comparó la densidad de corriente (eje y) contra el grupo de muestra, y las referencias del blanco y DOW7, para estudiar la variabilidad de los diferentes grupos entre sí con respecto a las condiciones.

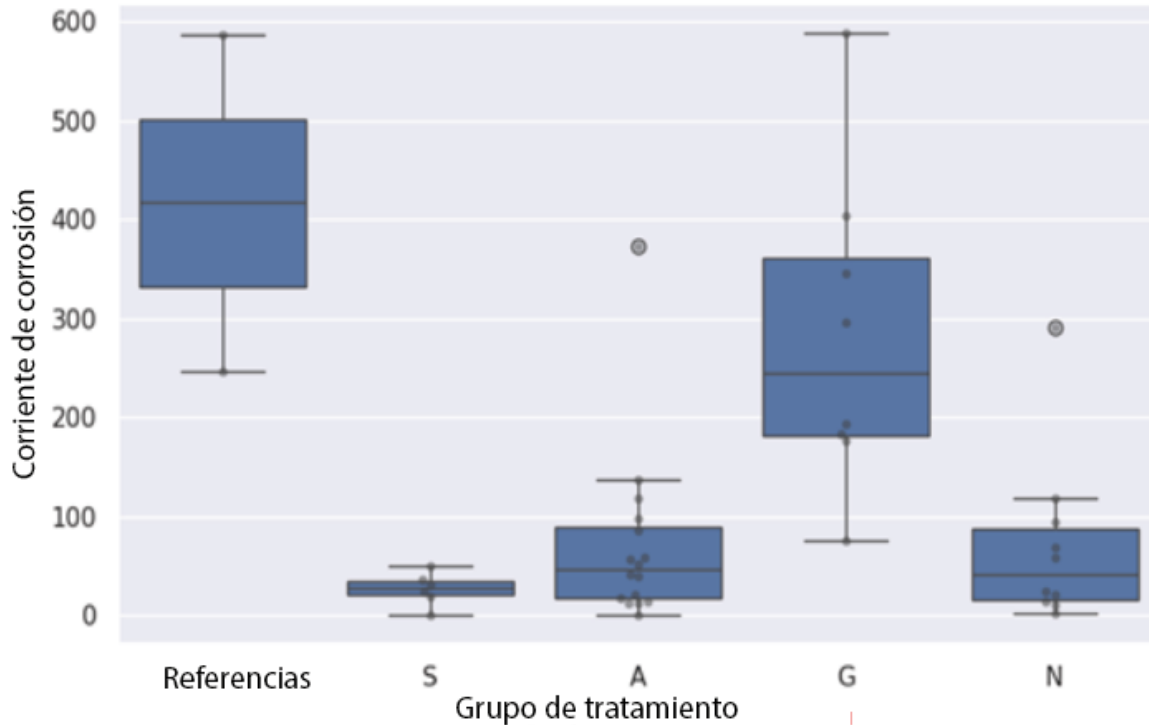


Figura 19. Distribución de la densidad de corriente por grupo.

Además, en la Figura 19 se realiza la prueba estadística donde se muestra que S, A y N son distintos del blanco, de manera que se puede comprobar que los tratamientos en general sí son efectivos. Con respecto al grupo G, este no se puede asegurar como efectivo dada la gran variabilidad por las condiciones aplicadas.

Se determinó que las muestras agrupadas son significativamente diferentes entre sí. Por medio de un análisis de pares entre todos los grupos, se encontró que hay diferencia entre las muestras. Esto se comprobó por el valor-p y el estadístico F que se calculó con la Ecuación 1.

$$F = \frac{\text{Variabilidad entre grupos}}{\text{Variabilidad dentro de los grupos}} \quad (1)$$

Al obtener un valor del estadístico F cercano a 1, indica que las diferencias entre grupos pueden ser aleatorias, en cambio si dicho valor es mayor a 1, se debe a que la variabilidad entre los grupos es mayor que la existente dentro de los grupos, lo que sugiere que al menos un grupo de muestras es significativamente distinto al resto.

Para el presente estudio, se obtuvo un valor del estadístico F de 10,78 por ende se considera que los grupos son significativamente distintos entre sí. Además, se calculó un valor-p que fue menor a 0,05, esto rechaza directamente la hipótesis nula donde se comprueba que existen diferencias significativas no solo en un grupo, si no en al menos dos de ellos. Finalmente, al tener un estadístico F alto y un valor-p bajo, se concluye que al menos uno de los grupos funciona mejor que los demás en términos de densidad de corrosión.

También el análisis ANOVA determinó que los grupos N contra A, no pueden comprobarse como significativamente distintos entre sí. En general entre los grupos existe un 53 % de variabilidad, que se explica por las diferencias entre los tratamientos, como se mencionó, no son distintos por aleatoriedad, determinando que el tratamiento S es el más efectivo en comparación con el resto de las muestras.

Como segundo análisis se realizó una regresión lineal. Se tomó en cuenta la corriente de corrosión de las capas anticorrosivas propuestas anteriormente; DA, DB, DC, SURTECH y el tiempo de aplicación para cada muestra en segundos. En la Figura 20 se detalla la regresión lineal obtenida.

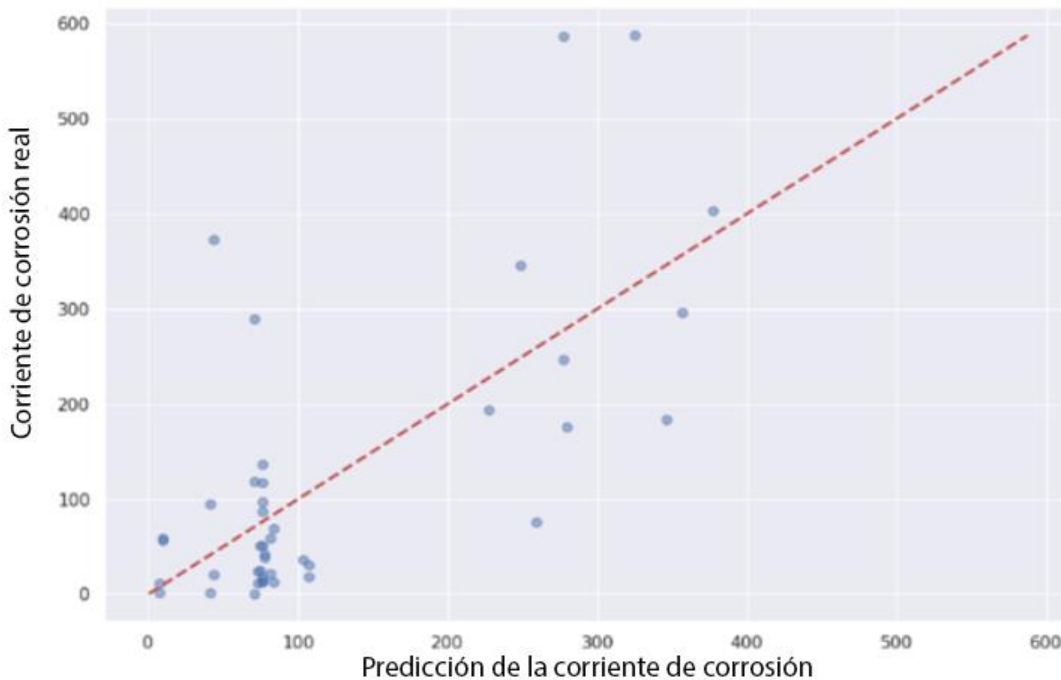


Figura 20. Regresión lineal para el estudio en corriente de corrosión de las capas DA, DB, DC y SURTECH.

De esta, se obtuvo un R^2 de 0,48, que indica una baja linealidad entre las variables estudiadas y la corriente de corrosión. Por otra parte, se obtuvo un resultado importante para determinar la significancia de las capas estudiadas, la que se muestra de manera gráfica en la Figura 21.

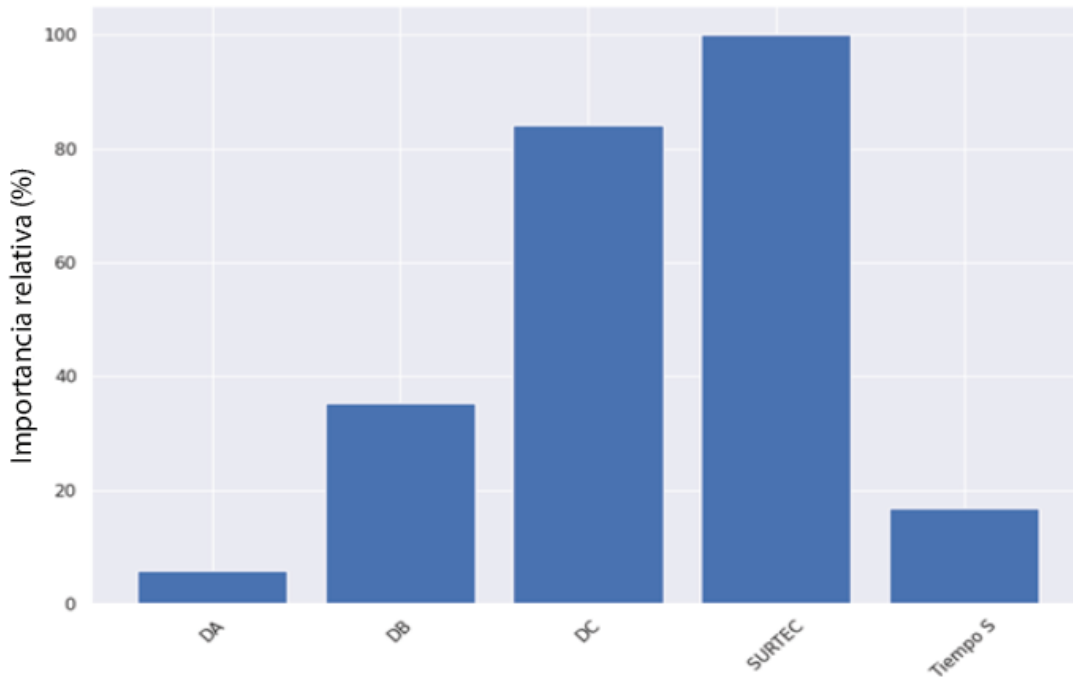


Figura 21. Análisis de relevancia entre las variaciones de cada capa anticorrosiva estudiada y su tiempo de deposición.

Dentro de las variables estudiadas las que poseen mayor peso dentro del modelo lineal para explicar las diferencias en corrosión son, SURTECH y DC, un poco menos relevante la capa DB. Vale destacar que este estudio dictó que la capa SURTECH tiene un 100 % de relación a la corriente de corrosión y la capa DC un 84 %, el resto de las capas no tienen una influencia tan fuerte. El tiempo de aplicación no tiene una correlación clara con la corrosión en este estudio.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

Se concluye que la aleación de magnesio presentada en este trabajo fue exitosamente protegida contra la corrosión gracias a tres sistemas que comprobaron dicha característica; SURTECH producto comercial optimizado, una capa tipo DA+DB y la tercera de tipo DA+DB+DC, todas con alta protección anticorrosiva, que demostraron una densidad de corrosión menor al DOW7.

Se determinó según los estudios electroquímicos que las muestras S6, A8.2, G2 y N5.1 poseen la menor densidad de corrosión, siendo N5.1 la que demostró menor densidad de corrosión y por ende mejor protección anticorrosiva. Se destaca de manera general, la falta de reproducibilidad comprobada estadísticamente, siendo el área de mejora para este trabajo.

Estadísticamente fue posible determinar que las capas estudiadas eran distintas entre sí y que realmente tienen un efecto sobre la corriente de corrosión. La muestra N5 se determinó como el mejor tratamiento anticorrosivo.

Según los estudios de cámara salina, se comprobó que las capas propuestas son ampliamente superiores a las capas comerciales DOW7 y SURTEC, dada la excelente resistencia que presentaron a las condiciones extremas de corrosión, donde en el séptimo día, las muestras G1 y N1 aún presentaban sectores superficiales sin corrosión evidente, cuando las muestras S6 y DOW7 se notaban mucho más deterioradas. Se determinó que las muestras de tipo N resistieron mejor la corrosión y esto concuerda con lo determinado en las pruebas electroquímicas.

Se concluye que una eficiente capa anticorrosiva puede no contener Cr (VI) ni Cr (III), como lo fue el caso de las muestras G y N, libres de elementos y compuestos en extremo tóxicos para el medio ambiente. Siendo la capa DA+DB la más sencilla en formulación, económica y menos compleja de implementar, con lo cual reduce los costos de protección a la corrosión y el impacto ambiental.

Se destaca la relevancia comercial de las capas anticorrosivas propuestas, dada la alta necesidad a nivel europeo de cumplir con legislaciones ambientales, donde el Cr (VI) se

busca eliminar de formulaciones industriales, siendo así lo propuesto en esta tesis una solución efectiva y de mucho interés en el mercado mundial metalúrgico.

Finalmente, se concluye que el sistema de baños de inmersión es simple y amigable con el usuario, su implementación es práctica y accesible a nivel industrial, esto facilita la implementación de las coberturas propuestas y añade interés industrial.

A modo de recomendación, al finalizar el proceso experimental se identificó que una selección inicial más definida de las capas de estudio ayuda a cortar el tiempo de la investigación y aumenta la efectividad de uso de las muestras, aprovechando al máximo los recursos disponibles. Esto se debe a que inicialmente se utilizó tiempo y muestras que pusieron ser aprovechadas para duplicados de otros análisis, para estudiar capas un poco inciertas sin tanto fundamento bibliográfico comparado con las capas definitivas.

Al ser esta investigación una colaboración con la empresa privada, se enfrentó un reto disciplinario, donde se recomienda utilizar una estrategia por medio de diálogo asertivo, donde el cliente (empresa privada) comprenda la gran necesidad del investigador por contar con todos los recursos necesarios y materias primas, requeridas para completar el estudio de manera exitosa y con fundamento estadístico.

Dicha discusión fue realizada, siendo la disponibilidad de muestras una limitante para algunas secciones de la investigación.

Con respecto al estudio de la superficie de las capas propuestas, se recomienda un análisis más profundo por medio de la técnica XRD para determinar la naturaleza cristalina, de los compuestos presentes en cada capa. Esto se podría relacionar con la composición detectada por EDS, explicando mejor su estabilidad y desempeño anticorrosivo.

Esta investigación está protegida por propiedad intelectual como se mencionó inicialmente, dicha patente protege desde la formulación de las capas anticorrosivas hasta sus condiciones de aplicación.

CAPÍTULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ait-Yahia, K.; Casanova, C. *Taking Stock of Global Metal Sector Trends and Outlook*; 2018.
- (2) Estudio Sectorial.
- (3) Apuy, E. J. *Caracterización de La Industria Metalmeccánica En Costa Rica*; 2015.
- (4) Lee Bray, E. *2018 Minerals Yearbook MAGNESIUM [ADVANCE RELEASE]*; 2021.
- (5) Berrio-Betancur, L. F.; Echeverry-Rendón, M.; Correa-Bedoya, E.; Zuleta-Gil, A. A.; Robledo-Restrepo, S. M.; Castaño-Gonzalez, J. G.; Echeverría-Echeverría, F. Desarrollo de La Industria de Aleaciones de Magnesio En Colombia - Una Oportunidad. *DYNA (Colombia)* **2017**, *84* (203), 55–64. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n203.66440>.
- (6) Chaparro, W. A.; Bautista-Ruiz, J.; Vargas Uscátegui, A. Evaluación de La Corrosión-Erosión En Aceros Austeníticos y Martensíticos Evaluation for Corrosion-Erosion in Austenitic and Martensitic Steels. *Revista Ciencia en Desarrollo* **2015**, *6* (1), 17–24.
- (7) Aperador Chaparro, W.; Rodríguez Zamora, G.; Franco Arenas, F. Estimación de La Corrosión Intergranular En La Aleación de Magnesio AZ31B Soldada Por Fricción-Agitación Estimate of Intergranular Corrosion on AZ31B Magnesium Alloy Welded by Friction STIR. *Revista de Ingeniería. Universidad de los Andes* **2013**, *39*, 39–44.
- (8) Ryl, J. Special Issue: Recent Advances in Corrosion Science. *Materials*. MDPI AG April 1, 2020. <https://doi.org/10.3390/MA13081927>.
- (9) Scully, J. R.; Balachandran, P. v. *Future Frontiers in Corrosion Science and Engineering, Part III: The Next “Leap Ahead” in Corrosion Control May Be Enabled by Data Analytics and Artificial Intelligence*; 2019. <https://www.educationdive.com/news/>.
- (10) Salazar Jiménez, J. Introducción al Fenómeno de Corrosión: Tipos, Factores Que Influyen y Control Para La Protección de Materiales (Nota Técnica). *Tecnología en Marcha* **2015**, *28* (3), 127–136.
- (11) López Badilla, G.; Tiznado Vázquez, H.; Soto Herrera, G.; de La Cruz Hernández, W.; Salas, B. V.; Wiener, M. S.; Zlatev, R. Corrosion of Electronic Devices by Atmospheric Corrosion in Indoor of Industrial Plants of Arid and Marine Enviroments. *Revista Electrónica Nova Scientia* **2010**, *3* (1), 11–28.

- (12) Umehara, H.; Takaya, M.; Terauchi, S. *Chrome-Free Surface Treatments for Magnesium Alloy*; 2003; Vol. 169.
- (13) Pommiers, S.; Frayret, J. Ô.; Castetbon, A.; Potin-Gautier, M. Alternative Conversion Coatings to Chromate for the Protection of Magnesium Alloys. *Corros Sci* **2014**, *84*, 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.021>.
- (14) Umoren, S. A.; Abdullahi, M. T.; Solomon, M. M. An Overview on the Use of Corrosion Inhibitors for the Corrosion Control of Mg and Its Alloys in Diverse Media. *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier Editora Ltda September 1, 2022, pp 2060–2093. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.021>.
- (15) Liang, J.; Hu, L.; Hao, J. Improvement of Corrosion Properties of Microarc Oxidation Coating on Magnesium Alloy by Optimizing Current Density Parameters. *Appl Surf Sci* **2007**, *253* (16), 6939–6945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.010>.
- (16) Cui, G.; Bi, Z.; Wang, S.; Liu, J.; Xing, X.; Li, Z.; Wang, B. A Comprehensive Review on Smart Anti-Corrosive Coatings. *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V. November 1, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105821>.
- (17) Predko, P.; Rajnovic, D.; Grilli, M. L.; Postolnyi, B. O.; Zemcenkovs, V.; Rijkuris, G.; Pole, E.; Lisnanskis, M. Promising Methods for Corrosion Protection of Magnesium Alloys in the Case of Mg-al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A Recent Progress Review. *Metals*. MDPI AG July 1, 2021. <https://doi.org/10.3390/met11071133>.
- (18) Liu, X.; Yue, Z.; Romeo, T.; Weber, J.; Scheuermann, T.; Moulton, S.; Wallace, G. Biofunctionalized Anti-Corrosive Silane Coatings for Magnesium Alloys. *Acta Biomater* **2013**, *9* (10), 8671–8677. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.12.025>.
- (19) Chen, X. B.; Birbilis, N.; Abbott, T. B. *CORROSION SCIENCE SECTION Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys*; 2011.
- (20) Cui, G.; Bi, Z.; Zhang, R.; Liu, J.; Yu, X.; Li, Z. A Comprehensive Review on Graphene-Based Anti-Corrosive Coatings. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. October 1, 2019, pp 104–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034>.
- (21) Kirkland, N. T.; Schiller, T.; Medhekar, N.; Birbilis, N. Exploring Graphene as a Corrosion Protection Barrier. *Corrosion Science*. March 2012, pp 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.003>.
- (22) Ehsanjoo, M.; Mohammadi, S.; Chaibakhsh, N. Long-Term Corrosion Resistance of Zinc-Rich Paint Using Functionalised Multi-Layer Graphene-Tripolyphosphate: In Situ Creation of Zinc Phosphate as Corrosion Inhibitor. *Corrosion Engineering Science and Technology* **2019**, *54* (8), 698–714. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1661132>.

- (23) Gobara, M.; Baraka, A.; Akid, R.; Zorainy, M. Corrosion Protection Mechanism of Ce⁴⁺/Organic Inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl. *RSC Adv* **2020**, *10* (4), 2227–2240. <https://doi.org/10.1039/c9ra09552g>.
- (24) An, K.; Wang, Y.; Sui, Y.; Qing, Y.; Tong, W.; Wang, X.; Liu, C. Recent Advances of Cerium Compounds in Functional Coatings: Principle, Strategies, and Applications. *Journal of Rare Earths* **2024**. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.03.017>.
- (25) Zong Chong, K.; Shih Shih, T. Conversion-Coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-Phosphate Solution. *Mater Chem Phys* **2003**, *80*, 191–200.
- (26) Jian, S. Y.; Chu, Y. R.; Lin, C. S. Permanganate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloys with Enhanced Corrosion Resistance. *Corros Sci* **2015**, *93*, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.040>.
- (27) Kuang, J.; Ba, Z.; Li, Z.; Jia, Y.; Wang, Z. Fabrication of a Superhydrophobic Mg-Mn Layered Double Hydroxides Coating on Pure Magnesium and Its Corrosion Resistance. *Surf Coat Technol* **2019**, *361*, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.009>.
- (28) Wu, X.; Liu, Z.; Liu, X.; Xie, H.; Liu, F.; Lu, C.; Li, J. Designing for the Cerium-Based Conversion Coating with Excellent Corrosion Resistance on Mg–4Y–2Al Magnesium Alloy. *Materials and Corrosion* **2021**, *72* (5), 925–935. <https://doi.org/10.1002/maco.202012166>.
- (29) Aljibori, H. S.; Alamiery, A.; Kadhum, A. A. H. Advances in Corrosion Protection Coatings: A Comprehensive Review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. Russian Association of Corrosion Engineers 2023, pp 1476–1520. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-6>.
- (30) Zhang, X. L.; Jiang, Z. H.; Yao, Z. P.; Song, Y.; Wu, Z. D. Effects of Scan Rate on the Potentiodynamic Polarization Curve Obtained to Determine the Tafel Slopes and Corrosion Current Density. *Corros Sci* **2009**, *51* (3), 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.005>.
- (31) Mueller, W. A. *THEORY OF THE POLARIZATION CURVE TECHNIQUE FOR STUDYING CORROSION AND ELECTROCHEMICAL PROTECTION*1.
- (32) Hidalgo-Leal, H. D.; May-Burgos, L. D.; Cruz-Gutiérrez, F.; Villalobos-Rodríguez, G. S. Cámara de Niebla Salina Para Pruebas de Corrosión Con Pulverizadores Piezoeléctricos. *Scientific Research Journal CIDI* **2022**, *2* (4), 24–49. <https://doi.org/10.53942/srjci.v2i4.93>.
- (33) ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals. Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM International: West Conshohocken, PA November 1, 2019. <https://doi.org/10.1520/B0117-19>.

- (34) SurTec. SurTec® 650 ChromitAL® TC Passivation of Magnesium Properties.
- (35) Origin Pro.
- (36) Salam Hamdy, A.; Hussien, H. M. *The Effect of Solution PH of Permanganate Coating on the Electrochemical Characteristics of ZE41 Magnesium Alloy in Chloride Media*; 2014; Vol. 9. www.electrochemsci.org.
- (37) Yang, K. H.; Ger, M. D.; Hwu, W. H.; Sung, Y.; Liu, Y. C. Study of Vanadium-Based Chemical Conversion Coating on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy. *Mater Chem Phys* **2007**, *101* (2–3), 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.08.007>.
- (38) Atencio, A. P.; Aviles, J. R.; Bolaños, D.; Urcuyo, R.; Montero, M. L.; González-Flores, D.; Ocón, P. Anti-Corrosive Additives for Alkaline Electrolyte in Al-Air Batteries: NH₄VO₃ and Polyoxometalates. *Electrochemical Science Advances* **2022**, *2* (4). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100125>.
- (39) Jiang, X.; Guo, R.; Jiang, S. Evaluation of Self-Healing Ability of Ce–V Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy. *Journal of Magnesium and Alloys* **2016**, *4* (3), 230–241. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.06.003>.
- (40) Mohedano, M.; Arrabal, R.; Pardo, A.; Paucar, K.; Merino, M. C.; Matykina, E.; Mingo, B.; Garcés, G. Galvanic Corrosion of Rare Earth Modified AM50 and AZ91D Magnesium Alloys Coupled to Steel and Aluminium Alloys. *Revista de Metalurgia* **2014**, *50* (1). <https://doi.org/10.3989/revmetalm.002>.
- (41) Hou, L.; Cui, X.; Yang, Y.; Lin, L.; Xiao, Q.; Jin, G. Chrome-Free Samarium-Based Protective Coatings for Magnesium Alloys. In *Physics Procedia*; Elsevier B.V., 2013; Vol. 50, pp 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.11.041>.

CAPÍTULO VII: APÉNDICES

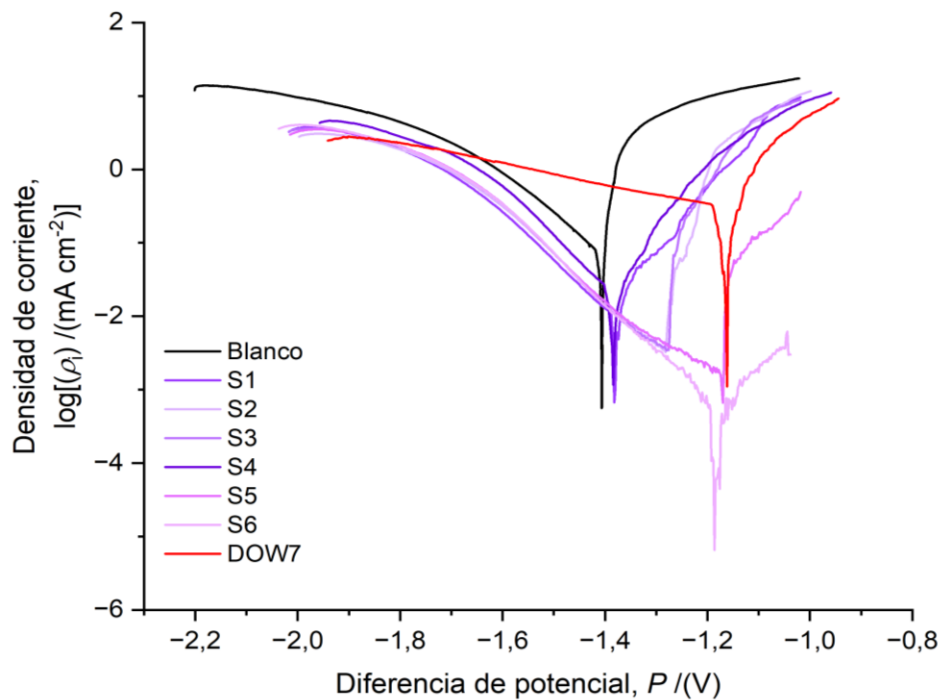


Figura A.1. Curvas de polarización de las muestras tipo S.

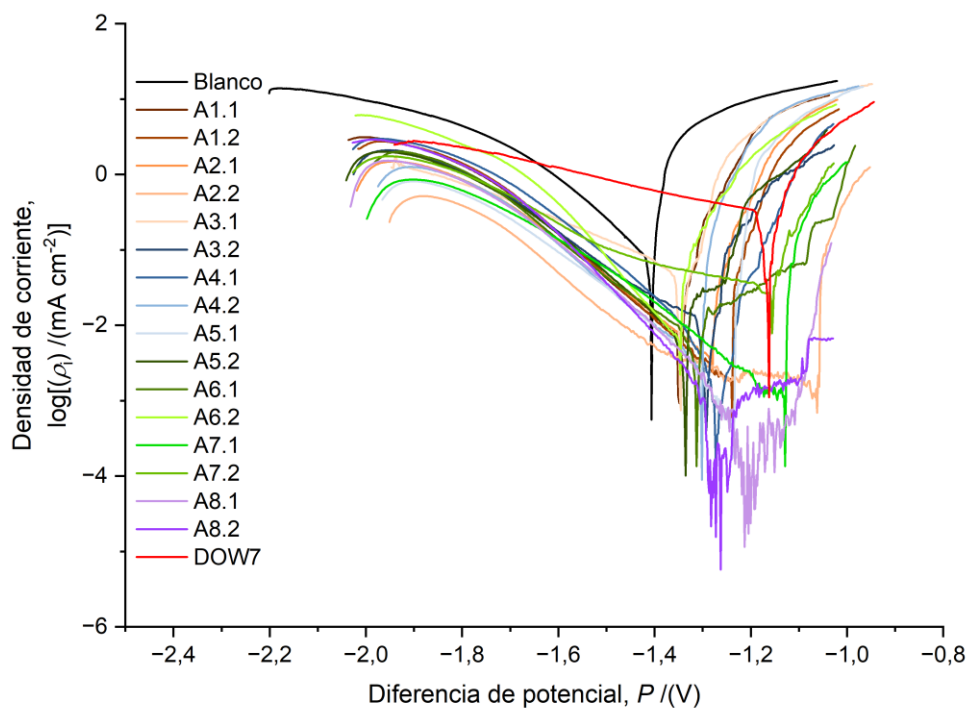


Figura A.2. Curvas de polarización de las muestras tipo A, se presentan duplicados

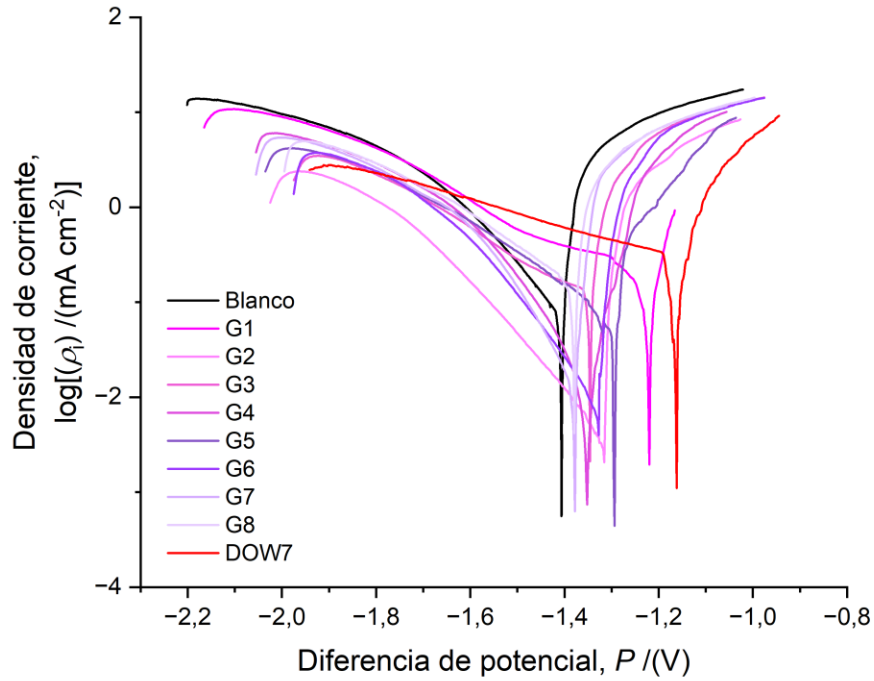


Figura A.3. Curvas de polarización de las muestras tipo G

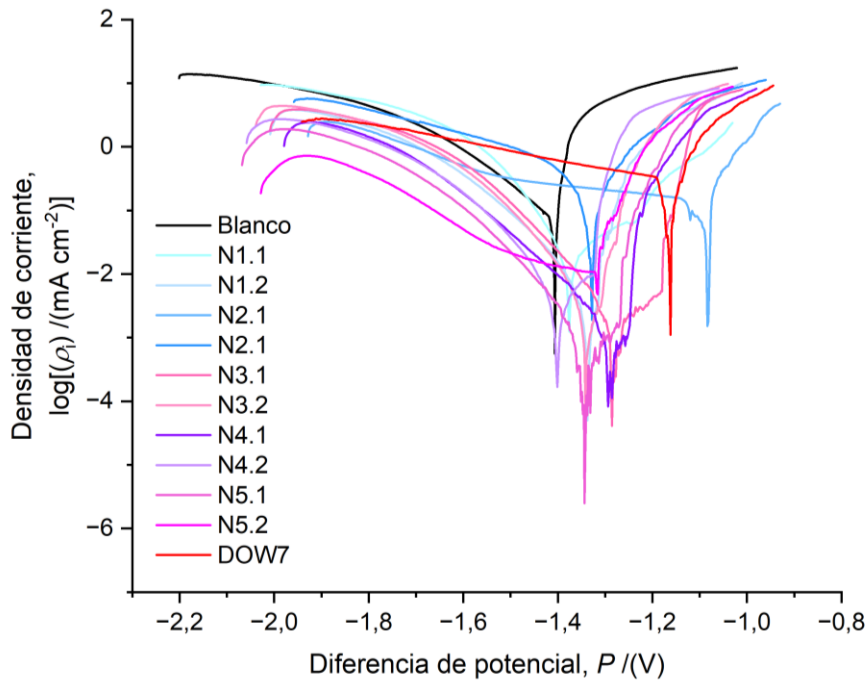


Figura A.4. Curvas de polarización de las muestras tipo N, se presentan duplicados

Cuadro A.1. Variación de la corriente con respecto al tiempo y las disoluciones DA y DB.

Muestra	V1	V2	V3	DA	DB	Tiempo (min)	Corriente (A)
G1	-	-	-	0,4	0,4	6,6	176,44
G2	+	-	-	13,1	0,4	6,6	75,75
G3	-	+	-	0,4	13,1	6,6	402,98
G4	+	+	-	13,1	13,1	6,6	296,61
G5	-	-	+	0,4	0,4	14,7	346,29
G6	+	-	+	13,1	0,4	14,7	194,16
G7	-	+	+	0,4	13,1	14,7	184,09
G8	+	+	+	13,1	13,1	14,7	587,48

Cuadro A.2. Variación de la corriente con respecto al tiempo y las disoluciones DA, DB y DC.

Muestra	V1	V2	V3	V4	DA	DB	DC	Tiempo (min)	Corriente (A)
N1	-	-	+	-	0,4	0,4	0,4	6,6	23,71
N1	-	-	+	-	0,4	0,4	0,4	6,6	11,32
N2	+	-	+	-	1,8	0,4	0,4	6,6	118,37
N2	+	-	+	-	1,8	0,4	0,4	6,6	290,04
N3	-	+	+	-	0,4	1,8	0,4	6,6	68,69
N3	-	+	+	-	0,4	1,8	0,4	6,6	13,36
N4	+	+	+	-	1,8	1,8	0,4	6,6	21,65
N4	+	+	+	-	1,8	1,8	0,4	6,6	58,47
N5	-	-	+	+	0,4	0,4	0,4	14,7	1,60
N5	-	-	+	+	0,4	0,4	0,4	14,7	94,55
G1	-	-	-	-	0,4	0,4	0,0	6,6	176,44
G5	-	-	-	+	0,4	0,4	0,0	14,7	346,29

Cuadro A.3. Variación de la corriente con respecto al tiempo de tratamiento alcalino, pickling y el recubrimiento SURTECH junto a su concentración porcentual.

Muestra	SURTECH (%)	Tiempo alcalino (min)	Tiempo Pickling (s)	Tiempo SURTECH (min)	Corriente corrosión (A)
A1	30	1,24	23,0	1,2	39,17
A1	30	1,24	23,0	1,2	42,32
A2	30	1,24	23,0	1,6	14,31
A2	30	1,24	23,0	1,6	51,40
A3	30	1,64	32,9	1,6	86,55
A3	30	1,64	32,9	1,6	136,85
A4	30	1,64	43,3	1,6	17,81
A4	30	1,64	43,3	1,6	117,83
A5	30	2,14	54,2	1,6	12,67
A5	30	2,14	54,2	1,6	97,22
A6	35	2,14	54,2	1,6	21,14
A6	35	2,14	54,2	1,6	373,25
A7	40	2,64	65,4	2,1	58,64
A7	40	2,64	65,4	2,1	56,68
A8	40	2,64	65,4	2,6	12,13
A8	40	2,64	65,4	2,6	1,23
S1	25	10,00	10,0	2,0	18,61
S2	25	10,00	20,0	2,0	31,20
S3	25	10,00	30,0	3,0	36,08
S4	30	10,00	10,0	2,0	50,87
S5	30	10,00	20,0	2,0	25,29
S6	30	10,00	30,0	3,0	0,43