



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

**EFFECTOS DE LA ADICIÓN DE HIDROQUINONA Y 8-AMINOQUINOLINA A
RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS DE CIRCONIO COMO PROTECCIÓN
CONTRA LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA2024**

L Díaz¹, P. Meneses¹, E González², E. Vargas, MA Paez²

¹ Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y Medio Ambiente,
Universidad Tecnológica Metropolitana,

² Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile,
Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.
e-mail: lesliediazj@gmail.com

Introducción:

La aleación AA2024 es ampliamente utilizada en la industria aeronáutica debido a su excelente relación resistencia mecánica: peso ^[1,2]. Generalmente el aluminio y sus aleaciones presentan una excelente resistencia a la corrosión en atmósferas agresivas debido a la generación de una delgada capa de óxido que es formada en presencia de oxígeno, la que presenta un espesor entre 5-10 nm y puede ser producida a temperatura ambiente ^[1]. Sin embargo, las aleaciones de aluminio clasificadas como 2xxx, es decir, aquellas que contienen cobre como aleante principal (2-5%), son susceptibles a corrosión localizada debido a la formación de fases secundarias y consecuente generación de pilas galvánicas en la superficie metálica que se encuentra en contacto con electrolito ^[2]. Los tratamientos térmicos de endurecimiento a los que es sometida la aleación AA2024 generan el crecimiento de granos con pequeñas partículas de Al₂Cu y como consecuencia se genera la difusión de especies hacia los bordes de grano, formando fases secundarias aun más groseras que aquellas que se forman en la aleación sin tratamiento térmico, lo que fomenta la formación de pilas galvánicas en esas zonas ^[3].

Respecto a las formas de corrosión localizada que sufre éste tipo de aleaciones, destacan:

- **Corrosión por picaduras:** Se origina debido a la naturaleza heterogénea de las aleaciones que contienen fases intermetálicas con alto contenido en cobre. El aluminio tiende a picarse en presencia de atmósferas agresivas, como por ejemplo las atmósferas que contienen iones cloruro, en las que se rompe localmente la película pasiva por efecto del ión agresivo. Los iones cloruro, difunden rápidamente a través de la capa de óxido formando canales de comunicación entre la aleación y el medio agresivo. En estas condiciones se produce el proceso de corrosión por acción de pilas galvánicas ^[4].

- **Corrosión Intergranular:** Al fundir la aleación AA2024 para su posterior solidificación, se crean núcleos al azar, los que se arreglan atómicamente para formar lo que se conoce como granos. Debido a la nucleación al azar, se forman espacios llamados bordes de grano,



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

lugar donde precipitan fases secundarias (CuAl_2 y CuMgAl_2), lo que provoca que las aleaciones de aluminio sean susceptibles a corrosión en atmósferas agresivas debido a la formación de pilas galvánicas, lo que como consecuencia puede causar el colapso mecánico de la aleación^[3,5].

Métodos de protección anticorrosión tradicionales:

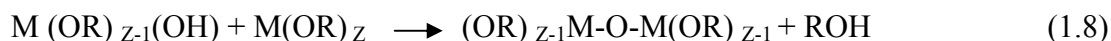
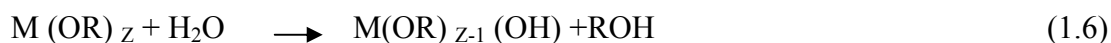
Uno de los métodos más usados en la industria moderna para la protección contra las distintas formas de corrosión es el **anodizado**; tratamiento electrolítico para producir capas de óxido de mayor espesor, uniformidad y estabilidad, que originan además una estructura diferente de la que se forma espontáneamente en la superficie del aluminio^[6]. El anodizado se efectúa en presencia de soluciones altamente oxidantes como hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico-bórico, ácido crómico, entre otros. Actualmente el anodizado crómico es el más empleado en la industria, sin embargo, su uso está siendo restringido debido a los efectos cancerígenos y contribución a la contaminación ambiental del ión Cr^{+6} ^[7,8]. La protección por anodizado en las aleaciones AA2024 además se ve disminuida por la formación de fases intermetálicas, ya que como consecuencia de la generación de estas se forman películas de óxido no uniformes^[7].

Otro método muy conocido y utilizado en especial para las aleaciones de aluminio es el **alodinado** que tiene como finalidad el engrosamiento de la capa de óxido natural presente en el aluminio utilizando mezclas de compuestos que contienen Cr^{+6} y otros. Las capas de conversión base cromato han jugado un papel importante en la protección de la corrosión de aleaciones de aluminio debido a que inhiben la corrosión localizada de manera eficiente^[7]. Como se mencionó anteriormente, se ha restringido el uso de Cr^{+6} debido a sus efectos cancerígenos y contribución a la contaminación ambiental limitando los procesos de protección anticorrosiva^[7,8].

Recubrimientos sol-gel:

Dentro de los distintos tipos de recubrimientos que pueden ser usados para proteger la superficie metálica de los procesos de corrosión, en este estudio se analizan los recubrimientos realizados por vía sol-gel. La técnica sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales cerámicos a temperaturas inferiores que las tradicionales, permitiendo incluso trabajar a temperatura ambiente^[9,10]. Esta técnica representa por lo tanto, un ahorro de energía y un beneficio en el ámbito económico.

El proceso consiste en dos reacciones: Hidrólisis (ec. 1.6) y Condensación (ec.1.7 o 1.8) de precursores, que generalmente son alcóxidos metálicos^[9]:





2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Los recubrimientos tipo sol-gel pueden ser de carácter orgánico, inorgánico o híbrido dependiendo de los precursores usados para el proceso. Se utilizarán en esta investigación recubrimientos sol-gel de carácter inorgánico realizados a partir de propóxido de circonio como precursor.

Las ventajas que ofrecen en general los recubrimientos de tipo sol-gel en cuanto a la protección contra la corrosión son:

- Generan una protección formando una barrera física inerte entre el metal y el medio agresivo^[11]
- Representan una alternativa favorable en el ámbito medioambiental y de salud a los tratamientos superficiales en base cromatos, que fueron muy utilizados en distintos tipos de aleaciones^[10,11]
- Proveen una buena adherencia al sustrato^[11]

La principal desventaja de este tipo de recubrimiento es que no ofrece una protección a la corrosión a largo plazo, debido a que durante la formación de la película se producen microporos, grietas y áreas de baja densidad, lo que favorece la difusión de especies agresivas desde el medio hacia el metal. Para generar una solución, se propone incorporar inhibidores de corrosión en las películas. La incorporación de inhibidores en los recubrimientos de tipo sol-gel une las propiedades de protección tanto de las películas sol-gel como de los inhibidores optimizando las condiciones de ambos procesos, prolongando la protección contra la corrosión^[13,14]. Los inhibidores se encuentran incorporados en la película y se vuelven activos en presencia de algún medio agresivo, liberándose de forma progresiva para así generar una protección de la aleación de aluminio 2024.^[11,12]

Para este estudio se utilizarán las moléculas hidroquinona y 8-aminoquinolina como aditivo para el recubrimiento sol-gel (fig.1)

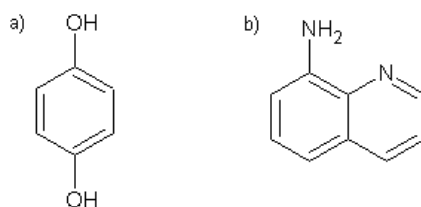


Figura 1. Estructura de a) hidroquinona b) 8-aminoquinolina

- **hidroquinona:** Es una molécula orgánica que presenta en su estructura 2 grupos funcionales hidroxilo (de gran densidad electrónica) que se encuentran asociados a un anillo aromático que le confiere gran estabilidad a la estructura en general (Fig.1a).

La hidroquinona ha sido utilizada como inhibidor de corrosión en metales que se encuentran en contacto con agua con contenido de oxígeno disuelto, debido a que actúa



2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

como agente reductor, pues al contacto con oxígeno es capaz de oxidarse a p-benzoquinona, impidiendo la formación de incrustaciones en los metales^[13].

J. D. Talati y col. han realizado estudios acerca del efecto inhibitor de corrosión de la hidroquinona en aleaciones de aluminio con alto contenido de cobre (4% de Cu) en una atmósfera agresiva de hidróxido de sodio 0.1 M, donde se señala que la hidroquinona actúa como inhibidor mixto con un efecto superior sobre la reacción anódica^[14]. Se postula en esta investigación, que al incorporar hidroquinona a un recubrimiento realizado por la técnica sol-gel, la molécula orgánica se activara en presencia de una atmósfera agresiva impidiendo la oxidación del metal en sí.

- **8-aminoquinolina:** Presenta en su estructura un grupo amino primario asociado a un anillo aromático y un anillo heterocíclico conjugado con un átomo de nitrógeno (Fig. 1b). La presencia de grupos polares en la molécula 8-aminoquinolina genera mayor facilidad de enlazarse con la superficie metálica formando una capa protectora sobre la misma. La 8-aminoquinolina ha sido utilizada como inhibidor de corrosión para el cobre, debido a la formación de complejos entre Cu (II) y la molécula orgánica impidiendo el ataque de medios agresivos^[15].

Se propone en esta investigación incorporar 8-aminoquinolina a los recubrimientos realizados por vía sol-gel para complementar las propiedades del recubrimiento con el efecto del inhibidor. Al igual que en el caso de la hidroquinona, se propone que el inhibidor se activara en presencia de un medio agresivo impidiendo el ataque hacia el metal.

La incorporación de 8-aminoquinolina e hidroquinona al recubrimiento polimérico obtenido mediante la técnica sol-gel, combinara los efectos protectores del recubrimiento con aquellos de los inhibidores y mejorará la protección a la corrosión de AA2024.

Procedimiento Experimental:

a) **Preparación del sustrato:** Se realizó pulido mecánico con papel SiC de distinta granulometría: N° 800, 1200 y 2500 para homogeneizar la superficie eliminando las posibles imperfecciones del material. Luego, las muestras se sometieron a sonicado por 2 minutos para eliminar las posibles incrustaciones del abrasivo utilizado en el proceso de pulido, y posteriormente se desengrasaron con acetona. Finalmente se lavaron con agua destilada y son secadas a temperatura ambiente.

b) **Preparación del recubrimiento sol-gel:** El recubrimiento se preparó utilizando la relación molar 1:15:1:5 de propóxido de circonio, propanol, ácido nítrico y agua^[18]. La síntesis transcurrió mediante agitación de la mezcla propóxido de circonio, propanol, con la posterior adición de ácido nítrico y agua. La adición de inhibidores de corrosión se realizó



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

en distintas etapas de la preparación del recubrimiento ambos en una concentración de 1000 ppm. Luego las placas son secadas a temperatura ambiente y a 80°C.

c) **Aplicación de los recubrimientos:** Previo a la aplicación del recubrimiento se realizó la activación de la superficie metálica con solución de NaOH 0.03% y unas gotas del tensoactivo Tritón X100. La aplicación de los recubrimientos tipo sol-gel se efectuó por inmersión de las placas de AA2024 en la preparación de sol.

Estudios Electroquímicos:

- **Celda electroquímica:** Se utilizó para las medidas electroquímicas una celda de tres compartimentos; con un electrodo de referencia de calomelanos saturado $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (ECS, $E_{\text{ENH}} = 0.211 \text{ V}$), un contra electrodo espiral de platino de gran área y un electrodo de trabajo de AA2024 con un área de exposición de 1 cm^2 .

- **Estación de trabajo electroquímico:** Para efectuar la imposición de potenciales eléctricos y las medidas posteriores de la corriente que circula en la celda electroquímica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 30.

Resultados y discusiones:

Curvas de Polarización Potenciodinámicas:

a) Recubrimientos con adición de 8-AQ e HQ secados a temperatura ambiente

La Fig. 2 muestra curvas de polarización potenciodinámicas para AA2024, sin y con recubrimientos poliméricos con los inhibidores 8-aminoquinolina e hidroquinona incorporados, expuestos a solución de Harrison diluída (SHD) como medio agresivo.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

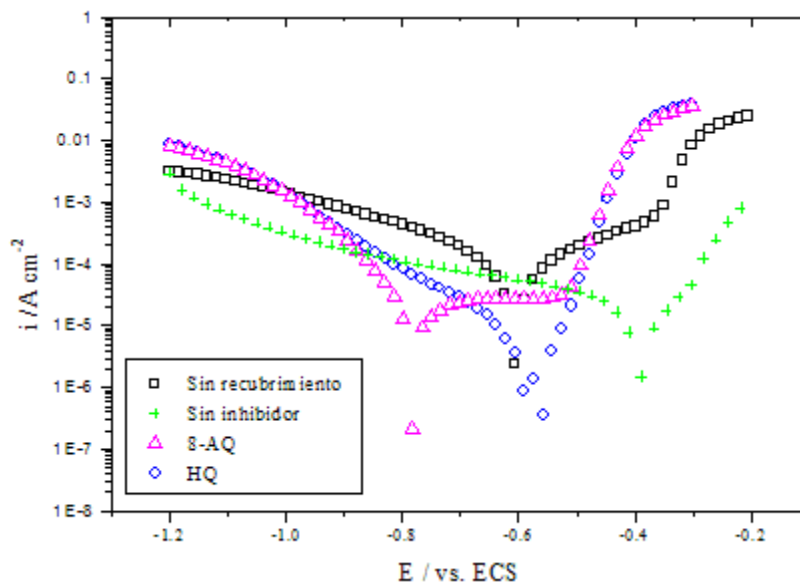


Figura 2. Curvas de polarización de AA2024 en Solución de Harrison diluida, (□) Sin Recubrimiento, (+) Sin inhibidor (Δ) 8-aminoquinolina 1000 ppm e (○) hidroquinona 1000 ppm, secados a temperatura ambiente.

Luego, en la Tabla 1 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel.

Tabla1. Parámetros electroquímicos para AA2024 en SHD asociados a las curvas de polarización potenciodinámicas de la Fig.1

Inhibidor	E (V)	$i_{\text{corr}} (\text{A cm}^{-2}) \times 10^{-6}$
Sin recubrimiento	-0.6054	21.94
Sin inhibidor	-0.37	11.03



2° ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

8-AQ	-0.7773	5.789
HQ	-0.5782	1.820

Al analizar la Fig. 2 y la tabla 1 se observa una disminución significativa en la densidad de corriente de corrosión (asociada a la disminución de la velocidad de corrosión) al utilizar un recubrimiento polimérico de circonio en la superficie de la aleación AA2024.

Cuando se adiciona 8-AQ al recubrimiento, se observa una baja en la densidad de corriente respecto al recubrimiento sin inhibidor, lo que indicaría que la 8-AQ presenta efectos sobre la velocidad de corrosión. Esta disminución puede atribuirse a la formación de enlaces entre 8-AQ y algunos componentes de la aleación (cobre y aluminio), por lo que evitaría la formación de pilas galvánicas. Respecto al potencial de corrosión, en el caso del recubrimiento con incorporación de 8-AQ existe un desplazamiento en sentido anódico, lo que indicaría mayor efecto sobre la reacción de oxidación. Al observar la curva de polarización correspondiente al recubrimiento con HQ como aditivo, se observa una disminución respecto al recubrimiento sin inhibidor, lo que indicaría que la hidroquinona presenta efectos en la velocidad de corrosión de AA2024, lo que puede atribuirse a la oxidación de hidroquinona a p-benzoquinona impidiendo así que la aleación la que se oxide al estar en contacto con una atmósfera agresiva. Respecto al potencial de corrosión, en el caso del recubrimiento con incorporación de HQ existe un leve desplazamiento en sentido anódico, respecto a la aleación sin recubrimiento lo que indicaría efectos sobre ambas reacciones (oxidación y reducción) con una leve diferencia que favorece el efecto sobre la reacción anódica.

a) Recubrimientos con adición de 8-AQ e HQ en concentración 1000 ppm, secado a 80°C.

La Fig. 3 muestra curvas de polarización potenciodinámicas para AA2024, sin y con recubrimientos poliméricos con los inhibidores 8-aminoquinolina e hidroquinona incorporados, tratados térmicamente a 80° C y expuestos a solución de Harrison diluída



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

(SHD) como medio agresivo. En la Tabla 2 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel.

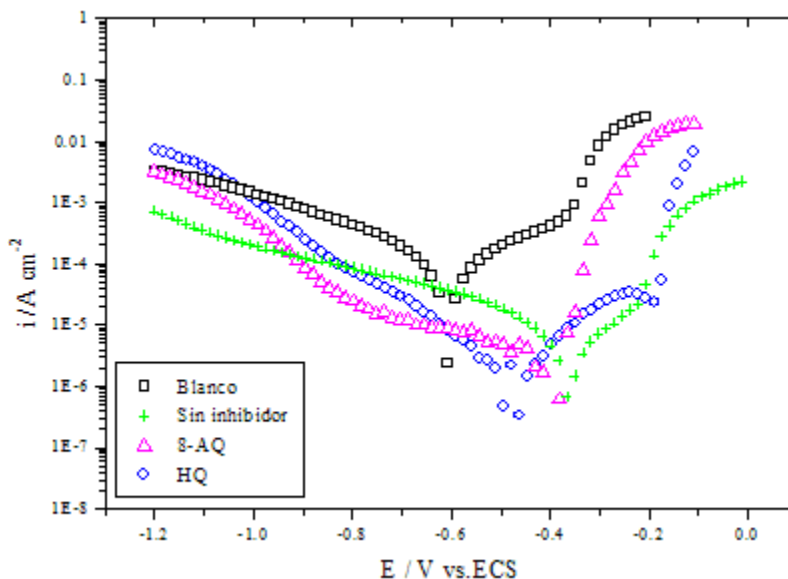


Figura 2. Curvas de polarización de AA2024 en Solución de Harrison diluida, (□) Sin Recubrimiento, (+) Sin inhibidor (Δ) 8-aminoquinolina 1000 ppm e (○) hidroquinona 1000 ppm, secados a 80°C

Tabla 2. Parámetros electroquímicos para AA2024 en SHD asociados a las curvas de polarización potenciodinámicas de la Fig.2.

Inhibidor	E (V)	$i_{\text{corr}} (\text{A cm}^{-2}) \times 10^{-6}$
Sin recubrimiento	-0.6054	21.94
Sin inhibidor	-0.3674	2.256
8-AQ	-0.5259	2.158
HQ	-0.5818	0.5728



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Al analizar la Fig. 3 y la tabla 2 se observa que existe mayor disminución en la densidad de corriente al comparar los valores de la tabla 2 (80°C) con los obtenidos anteriormente (temperatura ambiente), esto puede atribuirse a que se elimina mayor cantidad de solvente orgánico con la aplicación de temperatura al recubrimiento polimérico.

Al analizar los valores de densidad de corriente al aplicar el recubrimiento polimérico con adición de 8-AQ curado a 80°C, no se observa disminución significativa en la densidad de corriente de corrosión respecto del recubrimiento sin inhibidor, esto puede ser debido a que la 8-AQ se descompone a esta temperatura. Respecto al potencial de corrosión, en el caso del recubrimiento con incorporación de 8-AQ existe un desplazamiento en sentido catódico, lo que indicaría mayor efecto sobre la reacción catódica retrayendo todo el proceso corrosivo.

Al observar la curva de polarización correspondiente al recubrimiento con adición de HQ como aditivo y secado a 80°C, se observa una disminución significativa en la densidad de corriente de corrosión, que es aún menor que la densidad de corriente obtenida al aplicar un recubrimiento secado a temperatura ambiente, esto puede deberse a que la reacción de oxidación de HQ se ve favorecida con la aplicación de mayor temperatura. Respecto al potencial de corrosión, en el caso del recubrimiento con incorporación de HQ al igual que el recubrimiento con 8-AQ existe un desplazamiento en sentido catódico, lo que indicaría mayor efecto sobre la reacción catódica retrayendo todo el proceso corrosivo.

Conclusiones:

- La incorporación de 8-AQ e HQ a las matrices poliméricas de circonio secadas a temperatura ambiente, complementa las propiedades protectoras del recubrimiento realizado vía sol-gel disminuyendo la velocidad de corrosión de la aleación AA2024.
- El recubrimiento realizado con la incorporación de 8-AQ y posteriormente secado a 80°C, no disminuye la velocidad de corrosión significativamente, a diferencia de lo que ocurre con el recubrimiento con HQ como aditivo a la misma temperatura.
- La adición de HQ a los recubrimientos realizados vía sol-gel secados a temperatura ambiente tanto como a 80°C presentan mejores resultados que los recubrimientos con incorporación de 8-AQ.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Referencias:

- [1] J.D. Talati, J.M. Pandya, *Anti-Corrosion Methods and Materials* (1974) 7-10
- [2] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, *Progress in Organic Coatings* (2007) 46–53
- [3] E. Otero Huerta “Corrosión y degradación de los materiales” (1997) Capítulos I, II, IV, IX, X, XII, XXII
- [4] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Corrosion Science* (1999) 310-327
- [5] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* (2008).
- [6] H. Habazaki, M. A. Paez, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, X. Zhou, *Corrosion Science* (1996) 1033-1042.
- [7] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* (1998) 91–100
- [8] V. Moutarlier, B. Neveu, M.P. Gigandet, *Surface & Coatings Technology* (2008) 2052–2058.
- [9] R. L. Twite, G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* (1998) 91–100
- [10] E. Rocha-Rangel, P. Becher, E. Lara-Curzio, *Rev. Soc. Quím. Méx.* (2004), 146-150
- [11] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert , L. Ricq, *Progress in Organic Coatings* (2007) 46–53
- [12] V. Moutarlier, B. Neveu, M.P. Gigandet, *Surface & Coatings Technology* (2008) 2052–2058
- [13] S.J. Ciuba, *United state patent N° 4.282.111*, “Hydroquinone as a oxygen scavenger in aqueous medium” (1981)
- [14] J. D. Talati, R. M. Modi, *Corrosion Science* (1979) 35-48
- [15] A. M. Donia, H. A. El-Boraey, *Journal of Thermal Analysis*, (1997) 1325-1336