



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS E INGENIERÍA

“Estudio del comportamiento  
frente a la corrosión de recubrimiento  
base Cerio aplicados sobre  
la aleación de Aluminio 6061”

TESIS

Que para obtener el grado de:  
**Doctor en Ingeniería**

Presenta  
**Sayuri Kiyota Cázares**

Director  
**Dr. Benjamín Valdez Salas**

Co-Directora  
**Dra. Margarita Stoytcheva**

Mexicali Baja California  
Diciembre 2011

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



## Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos base Cerio aplicados sobre la aleación de Aluminio 6061

### TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería

Presenta:

Sayuri Kiyota Cázares

Director:

Dr. Benjamín Valdez Salas

Co-Directora:

Dra. Margarita Stoytcheva

*A mis familiares, amigos, especialmente a mis padres:*

*Lourdes y Bernesio*



## Agradecimientos

Desde que era muy pequeña siempre soñé con la química. Recuerdo que colectaba las hojas secas que caían de los árboles y las ponía en agua tibia con el afán de encontrar algo importante. Con el paso de los años me di cuenta que aquello que tanto soñaba era hacer ciencia. Hoy ese anhelo se ha convertido en realidad y lo he logrado gracias al amor, ayuda y cariño de muchas personas que han estado conmigo a lo largo de mi vida.

Mis más sinceros agradecimientos:

A *Dios* por la familia a la que pertenezco. A mis padres Lourdes y Bernesio Kiyota que han estado siempre conmigo, me han amado y apoyado incondicionalmente en cualquier paso y decisión que he tomado. Sin duda alguna, gran parte de lo que soy ahora ha sido gracias a su ejemplo.

Gracias mamá por todos tus consejos, tu preocupación y tu amor. Por motivarme e inculcar en mí el deseo de mejorar con un solo objetivo: ser feliz. Gracias por las noches en vela junto a mí. Agradezco de manera infinita toda la dedicación y devoción que has tenido para con tus hijos. Admiro tu fortaleza y la pasión con la que realizas cualquier cosa que emprendes, el afán que siempre tienes por ayudar a los demás de manera indistinta. "Cariño que Dios me ha dado sin merecerlo, cariño que a mí me quiere sin interés, el cielo me dio un cariño sin merecerlo, mirando ay esos ojitos sabrán quien es", mi cariñito, MI MADRE.

Papá: mi Betito lindo, no tengo palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí, tus palmaditas en la espalda cuando trabajo a media noche, tus palabras de apoyo en los momentos cuando más lo necesito. Saber que te sientes orgulloso de mi me hace sentir plena y que he logrado aterrizar lo que tú siempre quisiste para mí. Tu ejemplo me ha servido para crecer en lo personal y en lo profesional, eres una persona única, sencilla, proveedor incondicional de su familia. Constancia, trabajo y perseverancia son tres palabras que te



caracterizan. Soy la mujer más afortunada al ser partícipe de un matrimonio tan exitoso que se apoya y brinda amor sincero. Son el pilar de mi vida.

A mis hermanos, Harumi y Masaki Kiyota por quererme, por ser parte de mí. Haru, siempre he admirado tu inteligencia, tu belleza, eres un ser íntegro. Mi hermana mayor, la mejor que alguien podría tener. Masaki, amo tu filosofía hacia la vida. Admiro tu sencillez, sensibilidad, seguridad y los detalles que tienes hacia los que te rodean.

A Remigio Aguilar, por su amor y apoyo incondicional. Gracias por emprender a mi lado este hermoso proyecto que ahora termina. Remi, eres sin duda, una de las personas más nobles y puras de corazón que he conocido en mi vida. Siempre hay algo nuevo que aprender de ti. Hemos tenido vivencias muy hermosas y muy duras; pero en todo momento nos hemos apoyado de manera incondicional. Eres mi mejor amigo. Gracias por escucharme.

A miss Pilar Dipp, Sergio Aguilar Siono, Sergio Aguilar Dipp, Bety de Aguilar. A mis adoradas abuelas: Fuyuko Matsushita y Máxima Medina, dos mujeres admirables que sacaron adelante a sus familias, con esfuerzo, amor y fé. A Mary Velázquez: usted dice que soy como su segunda hija, para mí es un placer que me considere de ésta manera.

A mi adorada tía Jacqueline Cázares, que siempre ha sido mi fuente de inspiración. Jamás se me olvidará que al conversar conmigo un día expresó: "Yo hago química, la amo y además me pagan por hacer lo que tanto me deleita". Tía, te quiero.

A mi tutor de tesis Dr. Benjamín Valdez Salas por su gran calidad humana, disposición y profesionalismo, desde que llegué al Instituto de Ingeniería me abrió las puertas y me invitó a unirme a su grupo de trabajo conformado por excelentes personas y profesionistas a los cuales considero como mi segunda familia. Gracias mi buen Doc por alentarme, tenderme su mano en los buenos y en los malos momentos, por apoyarme, darme su amistad, orientarme y preocuparse sobremano por mí en lo profesional y en lo personal. Gracias por todas sus enseñanzas. Gracias por creer en mí y hacerme creer en mí misma.



Sin duda, me gustaría hacer extensible este agradecimiento al Dr. Roumen Zlatev y la Dra. Margarita Stoytcheva. Son personas maravillosas que siempre tienen el afán de ayudar a los demás con delicadeza extraordinaria y paciencia. Gracias por brindarme su cariño e inspirarme en cada momento.

A la Dra. Mónica Carrillo. Una mujer brillante, decidida, dedicada a su carrera y a su familia. Aun no entiendo como hace para partise en mil partes y lograr todo de una manera tan satisfactoria. Doctora Moni: gracias por sus sabios consejos, su gran entusiasmo, por recibirme siempre con una gran sonrisa, la admiro enormemente.

Al Dr. Juan Manuel Cobo, Dr. Nicola Radnev, Dra. Lidia Vargas, Dr. Juan Terrazas y Dr. José María Bastidas por brindarme su apoyo durante mi estancia en el Instituto.

A todas las personas que forman parte de esta gran familia del Instituto de Ingeniería que trabaja por amor a la ciencia. Gracias a los administrativos que siempre nos apoyan de una manera tan eficiente y atenta.

A mis amigas: Karla Agüero, Karina Ibarra, Aidé Leyva, Michelle Arredondo y Nallely Rivera. Amigas, he escuchado que a los amigos uno los escoge y la verdad es que yo escogí muy bien. Son personas con un alma hermosa, siempre dispuestas a luchar por lo que desean. Gracias por hacer de mis días cotidianos algo novedoso y divertido.

Deseo expresar mis sentimientos de amistad y cariño a mis amigos y compañeros con los cuales he pasado grandes momentos: Mafalda Argüelles, Pedro Acosta, Brenda Montiel, Irene Carrillo, Tito Herrera, Ignacio García, Mario Curiel, Ramses García, Marcos Coronado, Conrado García, Ramón Ayala, Rogelio Ballesteros, Jesús de Vega, Santiago Fajardo, Ricardo Beltrán, Ernesto Candia, Manuel Rodríguez, Melisa Carrillo, Francisco Madrid, Balvis López, Manyel Rodríguez, Gustavo Aceves, Rogelio Ramos, César Iñiguez, Betito Fernández de Córdova, Alex Lambert, Fernanda Farah, Arias León, Rigoberto Herrera, Oyuki Hirashi, maestra Lidia Toscano, Igor Nivic, Arias León, Alberto Gerardo, Tatito Ortega, César Córdova, Hugo Favela, Carlos



Salazar, Marcelo Lomelí, Diana Trasviña, Grecia Cupul, Enrique Jaimes, Joaquín Díaz, Ernesto Beltrán, Sharon Sandoval y a todos aquellos que han dejado una huella imborrable en mi vida.

Finalmente quisiera compartir un poema de Max Ehrmann que mi madre me mostró hace mucho tiempo y que llevo conmigo siempre.

### **DESIDERATA (Cosas deseadas)**

*"Camina plácidamente entre el ruido y las prisas,  
y recuerda que la paz puede encontrarse en el silencio.  
Mantén buenas relaciones con todos  
en tanto te sea posible, pero sin transigir.  
Di tu verdad tranquila y claramente;  
y escucha a los demás, incluso al torpe y al ignorante.  
Ellos también tienen su historia.  
Evita las personas ruidosas y agresivas,  
pues son vejaciones para el espíritu.  
Si te comparas con los demás,  
puedes volverte vanidoso y amargado  
porque siempre habrá personas  
más grandes o más pequeñas que tú.  
Disfruta de tus logros, así como de tus planes.  
Interésate en tu propia carrera, por muy humilde que sea;  
es un verdadero tesoro en las cambiantes vicisitudes del tiempo.  
Sé cauto en tus negocios,  
porque el mundo está lleno de engaños.  
Pero no por esto te ciegues a la virtud que puedas encontrar;  
muchas gente lucha por altos ideales  
y en todas partes la vida está llena de heroísmo. Sé tú mismo.  
Especialmente no finjas afectos.*



*Tampoco seas cínico respecto al amor,  
porque frente a toda aridez y desencanto,  
el amor es tan perenne como la hierba.  
Acepta con cariño el consejo de los años,  
renunciando con elegancia a las cosas de juventud.  
Nutre la fuerza de tu espíritu para que  
te proteja en la inesperada desgracia,  
pero no te angusties con fantasías.  
Muchos temores nacen de la fatiga y la soledad.  
Más allá de una sana disciplina,  
sé amable contigo mismo.  
Eres una criatura del universo,  
al igual que los árboles y las estrellas;  
tienes derecho a estar aquí.  
Y, te resulte o no evidente,  
sin duda el universo se desenvuelve como debe.  
Por lo tanto, mantente en paz con Dios,  
de cualquier modo que Le concibas,  
y cualesquiera sean tus trabajos y aspiraciones,  
mantente en paz con tu alma  
en la ruidosa confusión de la vida.  
Aún con todas sus farsas, cargas y sueños rotos,  
éste sigue siendo un hermoso mundo.  
Ten cuidado y esfuérate en ser feliz".*



## Acrónimos

<b>ASTM</b>	Sociedad Americana para Ensayos de Materiales American Society for Testing Materials
<b>ASM</b>	Sociedad Americana de Materiales American Society of Materials
<b>EPA</b>	Agencia de Protección al Ambiente Environmental Protection Agency
<b>HSWA</b>	Enmiendas a los Desperdicios Sólidos y Peligrosos Hazardous and Solid Waste Amendments
<b>NIOSH</b>	Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional National Institute of Occupational Safety and Health
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>OSHA</b>	Administración de Salud y Seguridad Ocupacional Occupational Safety and Health Administration
<b>RCRA</b>	Acta de Conservación y Recuperación de Recursos Resource Conservation and Recovery Act
<b>SARA</b>	Acta de Autorización y Enmiendas a Superfondo Superfund Amendments and Reauthorization Act
<b>TSCA</b>	Acta de Control de Agentes Químicos Tóxicos Toxic Chemicals Safety Act
<b>TURA</b>	Acto de Reducción del Uso de Tóxicos Toxics Use Reduction Act



## Índice temático

	Página
<b>Capítulo I: Introducción, objetivos y metas</b> .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Planteamiento del problema y motivación del proyecto .....	4
1.2.1 Antecedentes sobre el uso de los cromatos en la industria .....	5
1.2.2 Antecedentes sobre los compuestos derivados del cromo hexavalente y su impacto ambiental .....	6
1.3 Objetivo general .....	10
1.4 Objetivos específicos .....	10
1.5 Metas .....	11
<b>Capítulo II: Fundamento teórico</b> .....	12
2.1 Generalidades del aluminio .....	12
2.1.1 La industria del aluminio .....	12
2.2 Aleaciones de aluminio .....	14
2.2.1 Generalidades .....	14
2.2.2 Clasificación de las aleaciones de aluminio .....	15
2.2.3 Aleaciones fundidas .....	15
2.2.4 Designación de aleaciones fundidas .....	15
2.2.5 Aleaciones de aluminio forjado sin tratamiento térmico .....	16
2.2.6 Aleaciones de aluminio forjado con tratamiento térmico .....	16
2.2.7 Designación de las aleaciones forjadas .....	17
2.2.8 Designación de acuerdo al temple .....	18
2.2.9 Características generales y aplicaciones de las aleaciones de aluminio forjado .....	21



2.3 Corrosión del aluminio y sus aleaciones .....	27
2.3.1 Potenciales de solución .....	30
2.3.2 Corrosión atmosférica .....	30
2.3.3 Corrosión por picadura .....	32
2.3.4 Corrosión intergranular .....	34
2.3.5 Corrosión por exfoliación .....	35
2.3.6 Corrosión-erosión .....	37
2.3.7 Corrosión filiforme .....	37
2.3.8 Comportamiento frente a la corrosión en medio acuoso .....	38
2.3.9 Efectos de la composición y la microestructura de las aleaciones fundidas y forjadas en la corrosión .....	38
2.3.10 Mecanismos de la influencia de los elementos de aleación en la corrosión .....	40
2.4 Protección contra la corrosión en aleaciones de aluminio .....	43
2.4.1 Recubrimientos por conversión química de cromatos (CCC) .....	43
2.4.2 Alternativas ecológicas a los cromatos .....	44
2.4.3 Sales lantánidas en la protección contra la corrosión .....	50
2.4.4 Elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión en en aleaciones de aluminio .....	51
2.4.5 Mecanismo de inhibición de las sales de elementos lantánidos .....	53
2.4.6 Tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos .....	54
2.4.7 Optimización de la modificación superficial por tratamientos con sales lantánidas .....	55
2.4.8 Generalidades del peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) como agente oxidante .....	54
2.5 Descripción de las técnicas experimentales utilizadas para evaluar la superficie y el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos .....	61
2.5.1 Técnicas de análisis superficial .....	61
2.5.2 Técnicas electroquímicas para estudios de corrosión y mecanismos electroquímicos .....	62
<b>Capítulo III: Parte experimental .....</b>	<b>96</b>
3.1 Composición del material de referencia .....	96



3.2	Diseño experimental .....	97
3.3	Preparación de muestras y pre-tratamiento de las muestras antes del proceso de modificación superficial .....	99
3.3.1	Preparación de muestras .....	98
3.3.2	Pre-tratamiento de las muestras .....	98
3.4	Tratamientos por conversión .....	99
3.4.1	Determinación de los parámetros óptimos del experimento 1 .....	99
3.4.2	Parámetros utilizados en el tratamiento por conversión del experimento 1 .....	99
3.4.3	Determinación de la concentración óptima de aditivo del experimento 2 .....	101
3.5	Análisis de superficie .....	102
3.5.1	Análisis metalográfico.....	102
3.5.2	Microscopia de fuerza atómica (MFA) .....	103
3.5.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) .....	104
3.5.4	Microscopia óptica (MO) .....	105
3.6	Pruebas de adherencia .....	105
3.7	Estudio de la influencia de los aditivos en solución .....	106
3.7.1	Voltamperometría cíclica .....	106
3.8	Mediciones de pH .....	107
3.9	Ensayos de corrosión .....	107
3.9.1	Elección del medio electrolítico .....	107
3.9.2	Estudio del mecanismo de corrosión .....	108
3.9.3	Diseño de las celdas electroquímicas y equipo de monitoreo .....	108
3.9.4	Ensayos de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica .....	111
3.9.5	Ensayos de corrosión de corriente continua: polarización potenciodinámica .....	112
<b>Capítulo IV:</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>114</b>
4.1	Análisis de superficie .....	114
4.1.1	Caracterización metalográfica del material de referencia AA6061-T6 .....	114
4.1.2	Análisis microestructural de los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 1 .....	117



4.1.3 Análisis microestructural de los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 2 .....	121
4.2 Pruebas de adherencia para los recubrimientos .....	133
4.3 Discusión de los factores que afectan a la formación de los recubrimientos por conversión base cerio obtenidos a partir de los experimentos 1 y 2 .....	134
4.3.1 Efecto quelante de las sales y formación de complejos .....	134
4.3.2 Efecto caotrópico de los aniones de acuerdo a la serie <i>Hofmeister</i> .....	136
4.3.3 Efecto del peróxido de hidrógeno en los recubrimientos base cerio obtenidos a partir del experimento 1 .....	136
4.3.4 Influencia de los aniones $\text{SiO}_3^{-2}$ , $\text{NO}_3^-$ y $\text{NO}_2^-$ como aditivos en los recubrimientos base cerio obtenidos a partir del experimento 2 .....	139
4.3.5 Descripción del mecanismo general de formación de los CeCC .....	146
4.4 Ensayos de corrosión con técnicas de corriente alterna .....	151
4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) .....	151
4.5 Ensayos de corrosión con técnicas de corriente continua .....	170
4.5.1 Polarización potenciodinámica (PPD) .....	170
4.6 Descripción del mecanismo de corrosión de los recubrimientos .....	178
<b>Capítulo V: Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>184</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>190</b>
<b>Anexo 1 .....</b>	<b>207</b>
<b>Anexo 2 .....</b>	<b>214</b>
<b>Anexo 3 .....</b>	<b>222</b>
<b>Anexo 4 .....</b>	<b>225</b>
<b>Anexo 5 .....</b>	<b>229</b>



## Listado de figuras

	Página
<b>Figura 1-1</b> Sistema de protección del que usualmente forman parte los recubrimientos por conversión .....	2
<b>Figura 1-2</b> Esquema de los efectos del cromo hexavalente en: (a) y (c) en el ambiente laboral; (b) en efluentes y (d-f) la salud humana .....	9
<b>Figura 2-1</b> Principales productores de aluminio primario en 1995, por país, región y continente .....	13
<b>Figura 2-2</b> Principales elementos de aleación del aluminio fundido .....	15
<b>Figura 2-3</b> Aplicaciones industriales de aleaciones 6xxx:(a) automóviles; (b) bicicletas; (d) transbordadores espaciales (industria aeroespacial); (c) aviones (industria aviónica) y (e-f) construcción .....	26
<b>Figura 2-4</b> Ilustración de la capa pasiva de óxido de aluminio formada sobre el aluminio .....	29
<b>Figura 2-5</b> Diagrama de Pourbaix para aluminio con $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. Los potenciales están representados de acuerdo al electrodo estándar de hidrógeno (EEH) .....	26
<b>Figura 2-6</b> Mecanismo de corrosión en una picadura. El metal se corroe en una disolución aireada de NaCl disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes .....	32
<b>Figura 2-7</b> Metalografía de aleaciones de aluminio después de un decapado con reactivo Keller a magnitud 500x: (a) corrosión interdendritica de una estructura fundida (b) corrosión interfragmentaria de una estructura forjada y no recristalizada y (c) corrosión intergranular de una estructura forjada recristalizada .....	34
<b>Figura 2-8</b> Corrosión por exfoliación en aleación 7178-T651 expuesto a un ambiente marino. El corte transversal de la muestra indica la exfoliación	



desarrollada por la corrosión a lo largo de los límites de los granos finos y elongados .....	36
<b>Figura 2-9</b> Representación esquemática de una película de $Al_2O_3$ obtenida a través de anodizado .....	50
<b>Figura 2-10</b> Tabla periódica de los elementos, donde se indica dentro de la serie los lantánidos o tierras raras los elementos factibles en uso como inhibidores y tratamientos por conversión .....	51
<b>Figura 2-11</b> Grado de protección frente a la corrosión uniforme de la aleación AA7075 en soluciones con NaCl y 1000 ppm de diferentes cloruros metálicos .....	53
<b>Figura 2-12</b> Corte a través de la muestra que esquematiza el aspecto piriforme del volumen de excitación primaria y las zonas donde se producen las distintas señales: electrones Auger, electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y rayos X .....	62
<b>Figura 2-13</b> (a) Cuando un electrón incidente (EI) choca con el núcleo de un átomo de la muestra pierde parte de su energía cambiando de dirección y transformándose en un electrón retrodispersado; (b) cuando un electrón incidente (EI) choca con un electrón de un átomo de la muestra se libera de su órbita produciendo así un electrón secundario (ES) .....	65
<b>Figura 2-14</b> Cuando un electrón incidente choca con un electrón (a) de un átomo de la muestra, éste es liberado de su órbita produciéndose un electrón secundario (ES). El hueco dejado por el electrón liberado (a) es inmediatamente ocupado por un electrón; (b) situado en una órbita más externa y el exceso de energía liberada es en forma de rayos X .....	67
<b>Figura 2-15</b> Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra .....	69
<b>Figura 2-16</b> Respuesta en corriente sinusoidal en un sistema lineal .....	72
<b>Figura 2-17</b> Representación del diagrama de Nyquist en el plano real y complejo .....	75
<b>Figura 2-18</b> Ejemplos de la representación del digrama de Bode para un proceso de transferencia de carga (a) log base 10 de la frecuencia frente al módulo de la impedancia y (b) log base 10 de la frecuencia frente al ángulo de fase .....	76
<b>Figura 2-19</b> Esquemmatización de la doble capa eléctrica .....	78



<b>Figura 2-20</b> Circuito equivalente para sistemas puramente capacitivos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist .....	85
<b>Figura 2-21</b> Circuito equivalente para procesos de transferencia de carga y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist .....	86
<b>Figura 2-22</b> Circuito equivalente para procesos mixtos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist .....	87
<b>Figura 2-23</b> Circuito equivalente para recubrimientos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist .....	87
<b>Figura 2-24</b> Curva hipotética de polarización de Tafel catódica y anódica, de acuerdo al ASTM-G3 .....	89
<b>Figura 2-25</b> Curva hipotética de polarización catódica y anódica para determinar parámetros de corrosión localizada, de acuerdo al ASTM-G3 .....	91
<b>Figura 2-26</b> (a) Señal de aplicación de potencial triangular y (b) respuesta en corriente.....	93
<b>Figura 3-1</b> Diseño experimental para el experimento 1 (a) y 2 (b) .....	97
<b>Figura 3-2</b> Perfil de desprendimiento y aplicación de la cinta adhesiva .....	105
<b>Figura 3-3</b> Esquematación de la celda electroquímica conectada al potencióstato/galvanostato Gamry .....	109
<b>Figura 3-4</b> Celda electroquímica utilizada para los ensayos de corrosión para AA6061-T6 y m1-m4 .....	110
<b>Figura 3-5</b> Celda electroquímica utilizada para los ensayos de corrosión para AA6061-T6 y m5-12 .....	110
<b>Figura 4-1</b> Metalografía de AA6061-T6 (magnificación 5x) antes del ataque con el reactivo Keller mostrando presencia de inclusiones no metálicas .....	114
<b>Figura 4-2</b> (a-b) Metalografía de AA6061-T6 (magnificación 20x) después del ataque con el reactivo Keller después de 5 segundos y (c-d) después 30 segundos .....	115
<b>Figura 4-3</b> Espectro de difracción de rayos X utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ de AA6061-T6 .....	116
<b>Figura 4-4</b> Apariencia física del recubrimiento (m1) antes del proceso de secado a temperatura ambiente .....	117
<b>Figura 4-5</b> Apariencia física de los recubrimientos después de 24 horas de secado a temperatura ambiente .....	118
<b>Figura 4-6</b> Análisis MEB/EDS antes y después del tratamiento por conversión para (a) AA6061-T6; (b) m1; (c) m2; (d) m3 y (e) m4 .....	121



<b>Figura 4-7</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para AA6061-T6; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	124
<b>Figura 4-8</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	125
<b>Figura 4-9</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	126
<b>Figura 4-10</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ con adición de $SiO_3^{-2}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	127
<b>Figura 4-11</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ con adición de $SiO_3^{-2}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	128
<b>Figura 4-12</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ con adición de $NO_3^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	129
<b>Figura 4-13</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ con adición de $NO_3^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	130
<b>Figura 4-14</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu$ m) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ con adición de $NO_2^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	131



<b>Figura 4-15</b> Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ con adición de $\text{NO}_2^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado .....	132
<b>Figura 4-16</b> Ejemplificación del complejo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{-3}$ formado con el número de coordinación 12 de cerio .....	135
<b>Figura 4-17</b> Voltamperograma cíclico en AA6061-T6 para (a) solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5 g L <sup>-1</sup> ) y (b) solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con adición de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	137
<b>Figura 4-18</b> Variación del pH en función al tiempo para la solución 1 y 2 .....	138
<b>Figura 4-19</b> Efecto de una mayor concentración 1 g L <sup>-1</sup> de $\text{NaNO}_2$ en la solución por conversión .....	140
<b>Figura 4-20</b> Voltamperogramas cíclicos en AA6061-T6 (a) solución 3; (b) solución 4; (c) solución 5 y (d) solución 6 .....	141
<b>Figura 4-21</b> Diagramas esquemáticos de la formación de los recubrimientos base cerio: (a) interfase metal/solución; (b) reacciones catódicas y anódicas sobre la superficie; (c) iniciación del mecanismo de formación en los compuestos intermetálicos del sustrato y (d) formación del recubrimiento por conversión en toda la extensión de la superficie de AA6061-T6 por la presencia de aditivos en la solución .....	150
<b>Figura 4-22</b> Diagrama ilustrativo del efecto quelante para las sales $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	150
<b>Figura 4-23</b> Diagrama de Nyquist para AA6061-T6; m1; m2; m3 and m4 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0%, (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias .....	154
<b>Figura 4-24</b> Diagramas de Bode para AA6061-T6; m1; m2; m3 y m4 tras 1 de exposición en NaCl al 3.0% .....	155
<b>Figura 4-25</b> Diagramas de Nyquist y Bode para los valores experimentales y simulados tras 1, 72 y 168 horas de exposición en NaCl al 3.0% para: (a-b) m1; (c-d) m2; (e-f) m3 y (g-h) m4 .....	157
<b>Figura 4-26</b> Variación de $R_{ct}$ y $Y_2$ durante el tiempo de exposición en NaCl al 3.0% para m1; m2; m3 y m4 .....	159



<b>Figura 4-27</b> Diagrama de Nyquist para los sistemas tratados en soluciones de cloruro y nitrato de cerio a altas a pH 2 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0%; (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias .....	161
<b>Figura 4-28</b> Diagrama de Bode para los sistemas tratados en soluciones de cloruro nitrato de cerio a pH 2 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0% .....	162
<b>Figura 4-29</b> Análisis comparativo de $R_{ct}$ de los sistemas obtenidos a partir de cloruro y nitrato de cerio a pH 4 y 2 evaluados en NaCl al 3.0% .....	163
<b>Figura 4-30</b> Diagramas de Nyquist para AA6061-T6; m5; m7; m9; m11 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M, (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias .....	165
<b>Figura 4-31</b> Diagramas de Nyquist para AA6061-T6; m6; m8; m10; m12 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M, (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias .....	165
<b>Figura 4-32</b> Diagramas de Bode para AA6061-T6; m5; m7; m9; m11 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M .....	167
<b>Figura 4-33</b> Diagramas de Bode para AA6061-T6; m6; m8; m10; m12 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M .....	167
<b>Figura 4-34</b> Análisis comparativo de $R_{ct}$ evaluados en NaCl 0.01 M .....	168
<b>Figura 4-35</b> Medición de PCA durante 10 minutos para el sustrato sin tratamiento y las muestras tratadas y el material de referencia tras 1 hora de inmersión en NaCl al 3.0% .....	171
<b>Figura 4-36</b> Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas por conversión química con $CeCl_3+H_2O_2$ y $Ce(NO_3)_3+H_2O_2$ durante 5 y 10 minutos tras 1 hora de inmersión en NaCl al 3.0% .....	172
<b>Figura 4-37</b> Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas con $CeCl_3+H_2O_2$ (m5) y la adición de $SiO_3^{-2}$ (m7), $NO_3^-$ (m9), $NO_2^-$ (m11) y CCC durante 1 min tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0.01 M .....	175
<b>Figura 4-38</b> Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas con $CeCl_3+H_2O_2$ (m6) y la adición de $SiO_3^{-2}$ (m8), $NO_3^-$ (m10), $NO_2^-$ (m12) y CCC durante 5 min tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0.01 M .....	175



**Figura 4-39** Aspecto superficial de los materiales estudiados después de 7 días exposición en NaCl al 3.0% a temperatura ambiente: (a) AA6061-T6; (b) m1; (c) m2; (d) m3 y (e) m4 .....179

**Figura 4-40** Aspecto superficial de los materiales estudiados después de 7 días exposición en NaCl 0.01 M a temperatura ambiente: (a) m5; (b) m6; (c) m7; (d) m8; (e) m9; (f) m10, (g) m11 y (h) m12 .....181

**Figura 4-41** Ilustración del mecanismo de corrosión por picadura en la aleación AA6061-T6 una vez que el recubrimiento ha fallado .....183



## Listado de tablas

	Página
<b>Tabla 2-1</b> Designación de las aleaciones fundidas de aluminio de acuerdo a sus componentes principales .....	16
<b>Tabla 2-2</b> Designación de las aleaciones forjadas de aluminio de acuerdo a sus componentes principales .....	17
<b>Tabla 2-3</b> Composición nominal y propiedades mecánicas típicas de algunas aleaciones forjadas al aluminio .....	20
<b>Tabla 2-4</b> Algunas propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y de procesamiento de AA6061-T6 .....	25
<b>Tabla 2-5</b> Posición de algunos metales conforme su tendencia a corrosión, basada al valor del potencial estándar ( $E_p$ ) <sup>o</sup> <sub>Me</sub> frente EEH a 25 °C.....	28
<b>Tabla 2-6</b> Potenciales en solución salina de aleaciones de aluminio tratadas térmicamente frente al electrodo de calomelanos saturado (ECS) .....	31
<b>Tabla 2-7</b> Ejemplos de compuestos intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio .....	41
<b>Tabla 2-8</b> Poder oxidante del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	60
<b>Tabla 2-9</b> Permitividades eléctricas relativas de algunas sustancias .....	83
<b>Tabla 2-10</b> Elementos comunes utilizados en los circuitos equivalentes.....	84
<b>Tabla 3-1</b> Composición química de AA6061-T6.....	96
<b>Tabla 3-2</b> Parámetros de las soluciones utilizadas para el tratamiento por conversión del experimento 1.....	100
<b>Tabla 3-3</b> Identificación de las muestras para el experimento 1 .....	100
<b>Tabla 3-4</b> Parámetros de las soluciones utilizadas para los recubrimientos por conversión química.....	101
<b>Tabla 3-5</b> Identificación de muestras para el experimento 2 .....	102



<b>Tabla 3-6</b>	Clasificación de las pruebas de adherencia de acuerdo a la norma ASTM D3359-08 .....	106
<b>Tabla 4-1</b>	Resultados arrojados a partir de la prueba de adherencia conforme a ASTM D3359-08 para el experimento 1 .....	133
<b>Tabla 4-2</b>	Resultados arrojados a partir de la prueba de adherencia conforme a ASTM D3359-08 para el experimento 2 .....	133
<b>Tabla 4-3</b>	Constantes de formación de complejos de $\text{NO}_3^-$ y $\text{Cl}^-$ con $\text{Ce}^{+3}$ .....	135
<b>Tabla 4-4</b>	Variación del pH en función del tiempo para las soluciones 1 y 2 .....	139
<b>Tabla 4-5</b>	Tendencia de la variación de pH en las soluciones 3; 4; 5 y 6 .....	146
<b>Tabla 4-6</b>	Transición de color de las soluciones por conversión de acuerdo al tiempo .....	149
<b>Tabla 4-7</b>	Circuitos equivalentes utilizados en los diferentes ensayos de EIE para AA6061-T6 con y sin tratamiento por conversión química .....	152
<b>Tabla 4-8</b>	Simulación de los datos obtenidos experimentalmente a través de EIE a través del circuito equivalente $R_{\text{sol}} + (\text{CPE}_1 \parallel [R_{\text{rec}} + (R_{\text{ct}} \parallel \text{CPE}_2)])$ para AA6061-T6, m1, m2, m3 y m4 después 168 horas de exposición en NaCl al 3.0% .....	157
<b>Tabla 4-9</b>	Simulación de los sistemas a partir del modelo 1: $R_{\text{sol}} + \text{CPE}_1 \parallel R_{\text{ct}}$ .....	169
<b>Tabla 4-10</b>	Simulación de los sistemas a partir del modelo 2: $R_{\text{sol}} + (\text{CPE}_1 \parallel [R_{\text{rec}} + (R_{\text{ct}} \parallel \text{CPE}_2)])$ .....	169
<b>Tabla 4-11</b>	Simulación de los sistemas a partir del modelo 3: $R_{\text{sol}} + (\text{CPE}_1 \parallel [R_{\text{po}} + (R_{\text{ct}} + Z_W \parallel \text{CPE}_2)])$ .....	170
<b>Tabla 4-12</b>	Parámetros electroquímicos obtenidos por extrapolación de Tafel .....	173
<b>Tabla 4-13</b>	Poder de inhibición de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 .....	173
<b>Tabla 4-14</b>	Parámetros electroquímicos obtenidos por extrapolación de Tafel .....	176
<b>Tabla 4-15</b>	Poder de inhibición de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 .....	178



## Resumen

Los recubrimientos por conversión son uno de los métodos más comunes para la protección del aluminio y sus aleaciones debido a su fácil aplicación, bajo costo y efectividad. Generalmente, estos recubrimientos se utilizan para combatir la corrosión en ambientes marinos donde existen altas concentraciones de iones cloruro y para mejorar la adhesión de pinturas. Tradicionalmente, se han utilizado los recubrimientos por conversión química de cromatos (CCC), ya que exhiben una alta eficiencia en la inhibición de la corrosión localizada de diferentes sustratos metálicos. Aunque los CCC poseen características únicas, la utilización de estos recubrimientos, está siendo restringida por la alta toxicidad de los compuestos de cromo hexavalente, con efectos carcinogénicos y contaminantes frente a la salud humana y el medio ambiente.

Varias opciones están siendo estudiadas para sustituir a los cromatos como recubrimientos anticorrosivos. Una alternativa ecológicamente sustentable, es la utilización de sales de elementos lantánidos como el Ce, Y, La, Pr y Nd debido a que forman productos insolubles, tienen baja toxicidad y se encuentran de forma abundante en la naturaleza. Los sistemas que han demostrado ser más prometedores, son aquellos que utilizan sales de cerio, cuyo mecanismo de protección está asociado a la formación de óxidos e hidróxidos del elemento lantánido sobre sitios catódicos del metal. De esta manera, las películas formadas suelen tener buena adherencia y bloquean los sitios catódicos retrasando o disminuyendo los procesos de corrosión.

Los estudios reportados sobre diferentes tecnologías, manifiestan ciertas incertidumbres en cuanto a las condiciones del tratamiento, como lo son: el tiempo de deposición y la eficiencia anticorrosiva en función del medio salino. Esta situación promueve a estudiar el mecanismo de protección de tratamientos de modificación superficial que impliquen la adición de diferentes aditivos y la variación de parámetros durante los mismos. Para ello, el



estudio que presenta ésta investigación, comprende dos grupos de ensayos utilizando soluciones de cloruro de sodio como electrolito y aluminio AA6061-T6:

1. Obtención de recubrimientos con soluciones no tamponadas utilizando  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionadas con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
2. Obtención de recubrimientos con una solución base  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  adicionada con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y diferentes aditivos tales como  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaSiO}_3$ .

En cada uno ellos, las propiedades anticorrosivas de las películas depositadas sobre la aleación AA6061-T6 fueron caracterizadas a través de las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica (PPD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Subsecuentemente, la microestructura y la composición de los recubrimientos fueron examinados a partir de microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia de fuerza atómica (MFA) y espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS). Los mecanismos de actuación de los distintos aditivos fueron estudiados a partir de voltamperometría cíclica (VC).

Los resultados obtenidos clarifican el grado de protección frente a la corrosión de los recubrimientos estudiados, así como el mecanismo de deposición que tiene lugar para cada caso específico. Se encontró que las formulaciones que consisten en la adición del ion nitrito y las soluciones no tamponadas de cloruro de cerio y peróxido de hidrógeno, mejoran los tiempos de tratamiento y ofrecen una alta resistencia a la corrosión localizada del material de referencia. Adicionalmente, se observó una mejora en los parámetros electroquímicos, reflejada en el ennoblecimiento del potencial de corrosión  $E_{corr}$ , disminución de la corriente anódica y catódica y un aumento considerable en los valores de la resistencia a la transferencia de carga o polarización ( $R_{ct}$  o  $R_p$ ).



# Capítulo I

## Introducción, objetivos y metas

---

“La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad”

**Julio Verne (1828-1905)**

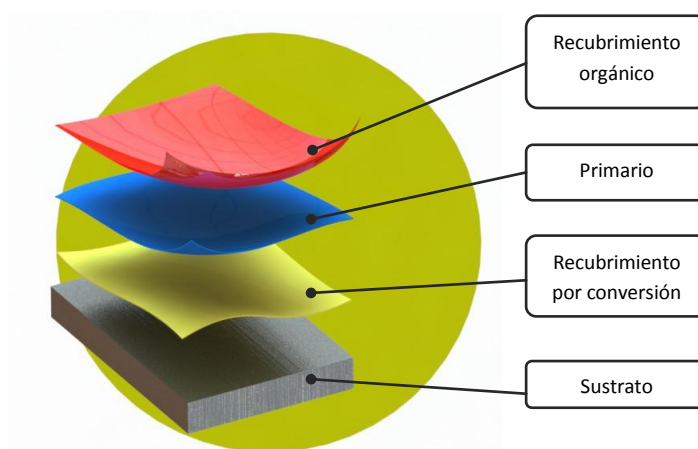
### 1.1 Introducción

El aluminio y sus aleaciones son ampliamente utilizados como materiales estructurales debido a su bajo costo, excelente proporción fuerza-peso, buenas propiedades mecánicas y su alta resistencia a varios tipos de corrosión<sup>[1]</sup>. La microestructura heterogénea de las aleaciones de aluminio las hace particularmente susceptibles a la corrosión localizada cuyo mecanismo tiene lugar mediante la adsorción de los iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) sobre la capa de óxido nativo formado en el metal de manera instantánea al contacto con el aire<sup>[2]</sup>. De ésta manera, la formación de picaduras viene dada por la descomposición de la película pasiva en presencia de éstos iones, resultando en la formación de una película más soluble, la cual, eventualmente induce a la rápida disolución localizada del metal afectando en gran escala el funcionamiento de éstos materiales en diversos ambientes<sup>[3]</sup>, especialmente en los marinos y en condiciones atmosféricas de agresividad elevada. En aplicaciones aeroespaciales, la corrosión puede ser promovida por el ataque externo de la salinidad presente en la humedad del aire sobre todo dentro de cavidades estructurales<sup>[4]</sup>.

La protección a la corrosión es uno de los requerimientos clave en los aviones de las fuerzas aéreas de Estados Unidos, lo anterior para extender el tiempo de vida de las piezas que los constituyen<sup>[4-6]</sup>. Por esta razón es que para incrementar la resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades de adhesión de recubrimientos orgánicos en aleaciones de aluminio,



los tratamientos por conversión química son comúnmente aplicados a la superficie. En la mayoría de los casos, la corrosión es un proceso electroquímico que, generalmente, consiste en dos o más reacciones parciales. En las zonas anódicas tiene lugar la disolución del metal y en las zonas catódicas ocurren reacciones como la reducción de oxígeno y la evolución del hidrógeno. Por tanto, la inhibición de la corrosión mediante la aplicación de un recubrimiento por conversión estará dada si una de estas reacciones se puede parar o reducir en velocidad. En particular, la protección frente a la corrosión de componentes de aleaciones de aluminio dentro de la industria militar, aeroespacial y aviónica es provista por sistemas que consisten en recubrimientos por conversión, primarios y pinturas donde cada película tiene un rol específico en todo el mecanismo de inhibición (Figura 1-1). El proceso de conversión más popular y efectivo para producir capas protectoras sobre las superficies de metales como acero, zinc, aluminio y sus aleaciones, está basado en la inmersión del sustrato en baños que contienen iones cromato (CCC: chromate conversion coatings)<sup>[1, 7]</sup>.



**Figura 1-1** Sistema de protección del que usualmente forman parte los recubrimientos por conversión.

No obstante, el uso de estas tecnologías ha sido progresivamente restringido debido a la alta toxicidad y carcinogenicidad de los compuestos de cromo hexavalente. En años recientes, la búsqueda de procesos amistosos con el ambiente y la salud, han permitido el desarrollo de varios procesos por conversión. Algunas alternativas que han sido investigadas como reemplazos potenciales de los recubrimientos de cromatos incluyen al anodizado<sup>[5]</sup>, inhibidores, recubrimientos de tierras raras<sup>[8]</sup>, recubrimientos sol-gel<sup>[9]</sup>, entre otros. Un gran



número de investigaciones revelan que los tratamientos en soluciones acuosas de sales de tierras raras, como el cerio ( $\text{Ce}^{+3}$ ), itrio ( $\text{Y}^{+3}$ ), lantano ( $\text{La}^{+3}$ ), praseodimio ( $\text{Pr}^{+3}$ ) y neodimio ( $\text{Nd}^{+3}$ ), inhiben efectivamente la corrosión de distintos metales y sus aleaciones dado a la protección anticorrosiva atribuida a la formación de una película de óxido hidratado de tierra rara en la superficie del metal<sup>[6, 10, 11]</sup>. Los óxidos de cerio depositados por procesos de inmersión sobre aleaciones de aluminio son capaces de cumplir con la especificación militar de corrosión MIL-DTL-81706, inhibiendo la corrosión por dos semanas por medio de la prueba ASTM B-117 por rocío de una solución concentrada de sal neutra<sup>[5]</sup>. Los elementos de tierras raras o de la serie de los lantánidos presentan tres principales ventajas<sup>[7]</sup>:

1. Baja toxicidad, por lo que su inhalación o ingestión no es considerada peligrosa para la salud.
2. Son relativamente abundantes en la naturaleza.
3. Han sido utilizados exitosamente en superficies de varios metales y aleaciones como el aluminio, magnesio, estaño y zinc, gracias a su tendencia a formar óxidos e hidróxidos sobre zonas catódicas promoviendo un efecto barrera que evita la reacción de reducción de oxígeno.

Dos clases diferentes de recubrimientos por conversión han sido investigadas<sup>[11]</sup>:

1. La primera clase incluye la deposición del recubrimiento por conversión en las superficies metálicas como resultado de la inmersión por varios días en soluciones de sales de la serie de los lantánidos a pH casi neutros.
2. La segunda clase son formulaciones que incluyen soluciones que contienen sales de cerio (regularmente acidificadas) y peróxido de hidrógeno al 30%, que resulta en deposiciones relativamente rápidas (~10 min). En general estas soluciones consisten en sales como el nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ), perclorato de cerio ( $\text{Ce}(\text{ClO}_3)_3$ ) y cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ), con temperaturas de operación (ambiente-calientes) y acidificadas con ácido clorhídrico (HCl) debido a la complejación mínima de iones cloruro con iones de cerio en la solución.



El estado actual de la investigación en cuanto a los tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos se encuentra en que consiguen proteger de forma efectiva a la mayoría de aleaciones de aluminio, incluso puede combinarse con otros tratamientos como el anodizado para mejorar aun más la resistencia a la corrosión. El mayor reto que presentan estos tratamientos es la reducción del tiempo de tratamiento y la mejora del nivel de protección en comparación con los cromatos. También, cabe recordar que existen otras muchas alternativas capaces de competir con los elementos lantánidos, por lo que con el tiempo será posible sustituir por completo a los tratamientos que emplean cromo.

## 1.2 Planteamiento del problema y motivación del proyecto

Los recubrimientos por conversión de cromatos han sido ampliamente utilizados en la industria desde los años 1950 para mejorar la resistencia a la corrosión para aleaciones de aluminio y aceros galvanizados. El cromo hexavalente, sin embargo, es bastante tóxico y carcinógeno. En resumen, atendiendo a estas propiedades y debido al uso industrial extendido del cromo y sus compuestos, las actividades antropogénicas asociadas a su empleo han llegado a ser uno de los mayores contribuyentes a la contaminación ambiental actual. Por lo tanto, alternativas y tratamientos de superficie más amigables con el ambiente necesitan ser extensivamente desarrollados. Desde que los cromatos han sido utilizados en el pretratamiento de aleaciones de aluminio, casi toda la investigación ha estado enfocada en la aplicación de tratamientos de tierras raras para la protección anticorrosiva de diversas aleaciones. No obstante, aunque de los trabajos realizados hasta el momento se han derivado algunas patentes, son escasos los tratamientos que consiguen alcanzar el nivel de protección aportado por los tratamientos basados en cromatos. Por otro lado, los datos analizados sugieren que los sistemas de protección anticorrosiva diseñados hasta la fecha, a partir del uso de compuestos alternativos al  $\text{Cr}^{+6}$ , presentan obstáculos como su efectividad, problemas ocasionados por los componentes utilizados para tamponar las soluciones de tratamiento, tiempo de tratamiento, etc., que limitan su aplicación a escala industrial<sup>[12]</sup>.



### 1.2.1 Antecedentes sobre el uso de los cromatos en la industria

Como ya se ha mencionado, el ion cromato es uno de los inhibidores acuosos más efectivos para un gran número de metales y sus aleaciones. Esta inhibición es debida a la formación en la superficie del metal de una capa protectora consistente en una mezcla cromo/óxido del metal, de un espesor de 0.1-1  $\mu\text{m}$ , la cual se forma como resultado de una reducción electroquímica del ion cromato<sup>[13]</sup> favoreciendo al proceso de conversión. Una de las ventajas del cromatizado es que la mezcla cromo/óxido de sustrato aporta mejor resistencia a la corrosión que el óxido del metal por sí solo. Una protección frente a la corrosión adicional, viene dada por los iones atrapados en la capa. Otra propiedad del recubrimiento con iones cromato es su habilidad de favorecer la adherencia para otro tipo de recubrimientos. Esto probablemente, se debe a la estructura<sup>[14]</sup> de la capa de óxido mixto. Desde el punto de vista de su mecanismo de protección, los cromatos son considerados como inhibidores oxidantes o pasivantes<sup>[15, 16]</sup>. El color de la capa varía según el sustrato utilizado, desde amarillo claro, oro, marrón oscuro, o negro.

El cromo puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes:  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+5}$  y  $\text{Cr}^{+6}$ . De entre todas las formas, los compuestos de cromo hexavalente (cromatos) han sido extensamente utilizados para prevenir la corrosión de diferentes metales y sus aleaciones<sup>[17-20]</sup>. Su alta relación eficiencia-costo hace que, en la actualidad, sean una de las sustancias más utilizadas como inhibidores de la corrosión<sup>[21]</sup>. Debido a su naturaleza oxidante, la concentración del ion cromato, debe controlarse periódicamente cuando se utiliza como inhibidor, con el fin de evitar fenómenos de corrosión imprevistos. Así, concentraciones inferiores a un valor crítico y en presencia de iones cloruros pueden favorecer los procesos de corrosión localizada. Igualmente, si la cantidad de cromatos añadida es la óptima, la presencia de reductores en la solución puede trasladar sus concentraciones fuera del intervalo crítico, por la reducción de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ , provocando la aparición del problema anteriormente mencionado. Por otra parte, no se debe exceder de un límite de concentración superior, con vistas a mantener sus propiedades inhibidoras.



Esta facilidad para generar capas protectoras ha sido aprovechada para diseñar tratamientos anticorrosivos aplicables a diversas aleaciones metálicas. De esta forma, su empleo se encuentra ampliamente extendido en diferentes sectores industriales, desde el aeroespacial al automotriz, o las aplicaciones marinas. Así, los cromatos se han utilizado como pigmentos en pinturas, capas de conversión, baños de anodizado, preparación de soluciones decapantes y el sellado de capas anódicas. En la mayor parte de estas aplicaciones, el resultado final es que sobre la superficie del metal se forma una capa protectora que incorpora cromo. Estas películas suelen proporcionar una protección efectiva frente a la corrosión y, además, mejoran la posterior aplicación de otras capas de acabado. A pesar de que la aplicación de cada uno de los procedimientos citados puede presentar distintos inconvenientes de tipo tecnológico, no son estos los que limitan el empleo futuro de los cromatos, sino aspectos relacionados con la toxicidad y el impacto medio ambiental que generan, los que hacen que estas sustancias sean consideradas como inaceptables en el marco de la actual legislación de normativas medio ambientales<sup>[22]</sup>.

### 1.2.2 Antecedentes sobre los compuestos derivados del cromo hexavalente y su impacto ambiental

Los procesos metalúrgicos de acabado superficial fueron testigos de una revolución, en la que se vivió la introducción de nuevas tecnologías en los recubrimientos de pintura, electrodeposición y la investigación sobre cómo los recubrimientos metálicos afectan al medio ambiente. La EPA ha identificado a la industria de recubrimientos metálicos como una de las que más contribuyen a la contaminación ambiental. Esto no es de sorprender cuando los materiales más comúnmente utilizados en la protección metálica son metales como el cromo, cadmio, zinc, plomo, cobre, níquel y muchos compuestos orgánicos volátiles, los cuales son reconocidos como altamente tóxicos y serios contaminantes. Como se ha comentado anteriormente, el cromo puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes, de los cuales, el cromo hexavalente es el más tóxico. Los productos de  $\text{Cr}^{+6}$  son solubles en agua y, por tanto, se incorporan con facilidad a las aguas residuales. Una vez disuelto, el cromo hexavalente puede atravesar con facilidad la membrana biológica de los organismos vivos. Por



tanto, para impedir su acumulación en los organismos, se podría pensar en llevar a cabo un proceso de reducción a  $\text{Cr}^{+3}$ , antes de ser liberados al medio, con objeto de formar compuestos insolubles. Sin embargo, se han descrito distintos procesos biológicos en los que el  $\text{Cr}^{+3}$  se acompleja con facilidad con distintos compuestos<sup>[23]</sup> llegando a inhibir algunos sistemas metaloenzimáticos; por lo que, la toxicidad de ambos iones puede llegar a ser de la misma magnitud.

Por otra parte, el ion  $\text{Cr}^{+6}$  se utiliza como tóxico de referencia para el ensayo de fitotoxicidad acuática<sup>[24]</sup> y se ha investigado su toxicidad sobre peces y otros organismos marinos. El cromo es particularmente peligroso por su efecto de bioacumulación en muchos organismos. Algunas algas acuáticas han mostrado concentraciones 4000 veces superiores al nivel de su entorno inmediato. Esta acumulación puede afectar a los procesos fotosintéticos del alga y, por tanto, a su crecimiento y afectar directamente al resto de la cadena trófica<sup>[25]</sup>. A lo largo de las dos pasadas décadas, se ha reconocido que los cromatos son sustancias altamente tóxicas y carcinógenas. Como resultado de esta toxicidad, los niveles de concentración de cromatos han sido regulados por las autoridades sanitarias. En 1993, un listado de productos químicos peligrosos estableció que: "las sales de cromo producían tumores cancerígenos en pulmones, cavidades nasales y senos paranasales". La lista indicaba que algunos datos de mutaciones eran reportados como consecuencia de la exposición a los compuestos de cromo, donde los derivados de  $\text{Cr}^{+6}$  son aparentemente los más severos aunque otras sales de  $\text{Cr}^{+3}$  se clasifican también como "posibles carcinogénicos al hombre". Como ejemplo, se ha comprobado que la ingestión oral de 1-2 gramos de ácido crómico o de 6-8 gramos de dicromato de potasio es causa de trastorno en el riñón, desorden en la sangre y eventualmente la muerte<sup>[26-28]</sup>. La exposición prolongada de la piel a cromatos puede causar erupción cutánea, ampollas y úlceras. Los cromatos también pueden introducirse en el cuerpo por inhalación y, consecutivamente, pueden causar cáncer.

Una de las necesidades más grandes que envuelven al uso futuro de los recubrimientos por conversión (para aluminio) en aplicaciones aeroespaciales, es encontrar sustitutos no-tóxicos para estas soluciones químicas de procesamiento que se catalogan como contaminantes. Solo



se mencionan las aplicaciones aeroespaciales, debido a la importancia que juegan por la serie de estándares establecidos por el gobierno federal de Estados Unidos para la manufactura de aviones. En años recientes muy pocos tratamientos base cromo han sido reemplazados por tecnología ambientalmente más segura, y las restricciones continúan siendo aplicadas a efluentes de aguas residuales, residuos sólidos, y los ambientes al que están expuestos los trabajadores<sup>[4]</sup>.

En México existen cerca de 600 empresas de galvanoplastia que generan entre dos mil y tres mil litros de agua contaminada con cromo hexavalente al mes, y sólo unas pocas cumplen con la norma oficial (NOM-001-ECOL-1996), que establece que las aguas residuales provenientes de esta industria no deben tener concentraciones mayores a  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[29]</sup>. De éstas 600 empresas, pocas son las que cumplen con la norma oficial ya que no poseen sistemas eficientes de reducción del contaminante y, otras, simplemente vierten sus efluentes a los sistemas de drenaje o al medio ambiente sin tratarlas.

En los Estados Unidos, las regulaciones acerca de la disposición de residuos peligrosos y su monitoreo proliferó a mediados de las décadas de los 1970 y 1980. Se implementaron una gran cantidad de leyes propuestas por la EPA para establecer un mayor control de residuos peligrosos. Entre las legislaciones principales promulgadas se encuentran: el RCRA en 1976, SDWA en 1974, TSCA en 1976, HSWA en 1984, entre otras. La mayoría de éstas leyes han sido corregidas por lo menos una vez desde su promulgación. Como resultado de éstas leyes, el cromo y sus compuestos se volvieron objetivos específicos en el control regulatorio. En 1975 la NIOSH, recomendó un estándar para la exposición ocupacional al cromo hexavalente. El documento describía una serie de estudios que detallaban los problemas médicos observados en trabajadores expuestos al cromo. Debido a las regulaciones de RCRA, todos los servicios relacionados con el electroplatinado se vieron forzados a cumplir desde 1984 con los estándares en materia de pre-tratamiento. Estos estándares, posteriormente incluyeron a las industrias de anodizado y recubrimientos por conversión, siendo mucho más estrictos en la regulación del terminado de metales.



**Figura 1-2** Esquema de los efectos del cromo hexavalente en: (a) y (c) en el ambiente laboral; (b) en efluentes y (d-f) la salud humana<sup>[30-33]</sup>.

Se establecieron límites de descarga para varios metales, tales como el cromo, y otras sustancias como el cianuro. El cromo total estaba limitado a  $2.77 \text{ mg L}^{-1}$  al día, con un promedio mensual de  $1.71 \text{ mg L}^{-1}$  al día; el cianuro total estaba limitado a  $1.20 \text{ mg L}^{-1}$  al día,



con un promedio mensual de  $0.65 \text{ mg L}^{-1}$  al día. En 1994, el congreso de los Estados Unidos decidió hacer una segunda reautorización del "Acto de limpiar agua" (promulgado en 1972 y reautorizado por primera vez en 1986). La intención de esta reautorización era proveer financiamientos para la realización de proyectos relacionados con el control de la contaminación del agua. Cinco grupos de contaminantes son sujetos a impuestos basados en su toxicidad. El cromo pertenece al Grupo 4, el Cianuro en el Grupo 5, donde estos dos grupos poseen los más altos valores de impuestos. Varias dependencias de EPA han promulgado sus propias restricciones, que en algunos casos, restringen el uso de químicos de tratamiento peligrosos.

En 1989, Massachussets y Oregon promulgaron leyes que requerían de la industria la preparación de planes para la reducción del uso de sustancias tóxicas y la recuperación o rehúso de los materiales tóxicos de sus efluentes. El "Acto de reducción del uso de tóxicos" (TURA por sus siglas en inglés) de Massachussets logró la reducción del 50% de los tóxicos residuales de su estado en 1997. Aunque no se puede predecir si los compuestos de cromo y aceleradores como el ferricianuro de potasio serán completamente reemplazados, las legislaciones actuales tienen como mayor prioridad la investigación de alternativas viables con tecnología actual<sup>[4-6]</sup>.

### 1.3 Objetivo general

Obtener y caracterizar el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos base cerio por conversión química en la aleación de aluminio AA6061-T6 en solución salina, para su aplicación en la industria aeroespacial como sustitutos de los recubrimientos de conversión química convencionales base cromo.

### 1.4 Objetivos específicos

1. Desarrollar diferentes formulaciones de recubrimientos por conversión química base cerio en la aleación AA6061-T6.



2. Evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cerio aplicados en AA6061-T6, así como la caracterización superficial del recubrimiento por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) y microscopia de fuerza atómica (MFA).
3. Contribuir al conocimiento de los mecanismos de precipitación de los recubrimientos, estableciendo las condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento adecuados para optimizar las propiedades mecánicas de la aleación de trabajo. También se pretende conocer la resistencia a la corrosión localizada de dicha aleación en solución salina a partir de técnicas electroquímicas como la polarización potenciodinámica (PPD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).
4. Estudiar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos formados a partir de soluciones que contienen peróxido de hidrógeno como agente oxidante en soluciones no tamponadas de cerio.
5. Estudiar el efecto de la combinación de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) con otros aditivos tales como el nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ), nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y metasilicato de sodio ( $Na_2SiO_3$ ) en la cinética de formación del recubrimiento protector con el fin de reducir los tiempos de tratamiento (<10 min), de tal manera que éstas tecnologías sean más acordes y sustentables a los tiempos requeridos en sus respectivas aplicaciones industriales.
6. Recomendar la formulación más adecuada para sustituir los recubrimientos convencionales de cromo.

### 1.5 Metas

1. Formulación de recubrimientos de cerio por conversión química con las mismas virtudes que ofrecen los recubrimientos por conversión química de cromatos.
2. Determinación de las condiciones óptimas de tratamiento para la obtención de recubrimientos de calidad y eficientes sobre sustratos de aluminio AA6061-T6.
3. Determinación de los mecanismos involucrados con la formación del recubrimiento de cerio por conversión química sobre el sustrato AA6061-T6.



# Capítulo II

## Fundamento teórico

---

“A los hombres les encanta maravillarse. Esto es la semilla de la ciencia”

**Ralph Waldo Emerson (1803-1882)**

### 2.1 Generalidades del aluminio

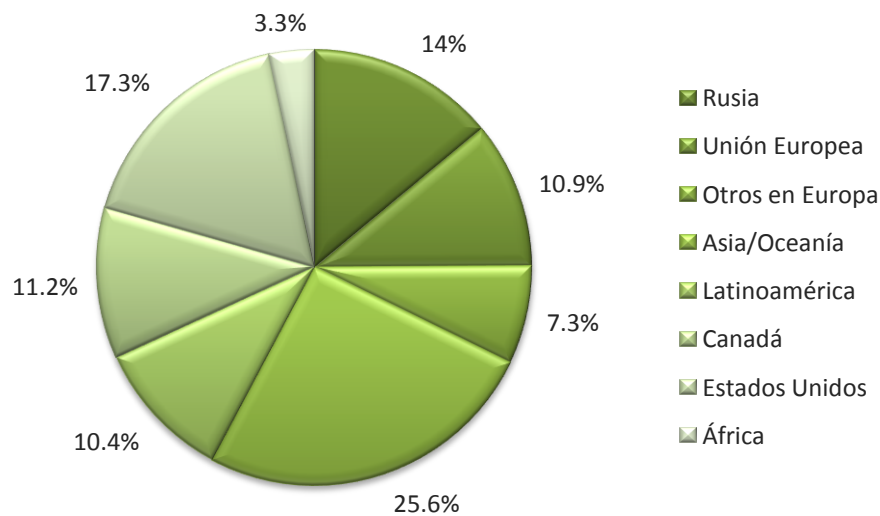
El aluminio (Al) es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, sólo el oxígeno y el silicio se encuentran en mayores cantidades. Se estima que después del oxígeno, los elementos con mayor presencia en la corteza terrestre, son el silicio con 27.5%, seguido por el aluminio con 8% y después el hierro con el 5%. Los átomos de aluminio están ordenados en celdas unitarias de orden cúbica centrada en las caras. La característica más conocida del aluminio es su peso ligero cuya densidad es una tercera parte la del hierro y el cobre, además posee buena conductividad térmica y eléctrica, es dúctil, presenta buena resistencia a la corrosión, tiene la ventaja de ser fácilmente reciclable y ofrece ventajas técnicas y económicas. Todas las virtudes que aporta el aluminio lo convierten en un material muy atractivo en la industria de la construcción, empaque, transporte, aplicaciones eléctricas, entre otras. Con el tiempo el aluminio ha podido reemplazar en algunas aplicaciones a diferentes materiales como el cobre, zinc, estaño, acero, acero inoxidable, papel, madera, concreto y materiales compuestos<sup>[34-36]</sup>.

#### 2.1.1 La industria del aluminio

El aluminio es el metal no ferroso de mayor consumo en el mundo, con un consumo promedio anual de 24 millones de toneladas métricas. De las 24 millones de toneladas, el 75% es aluminio primario, también llamado aluminio puro, es decir que ha sido extraído



directamente de la bauxita (aluminio crudo); el resto o aluminio secundario, se obtiene a partir del aluminio reciclado. Para producir aluminio primario a partir de aluminio secundario sólo se requiere del 5% de la energía total requerida para producir aluminio a partir de la alúmina. De 1981 a 1991, la producción de aluminio primario se incrementó cada año un promedio de 2% hasta llegar a 18056 millones de toneladas métricas para 1991. Para 1995, las industrias dedicadas a la producción de aluminio primario a partir de bauxita en Estados Unidos, produjeron 3375 millones de toneladas métricas, lo cual tuvo un impacto del 17.3% del total producido en el mundo, que fue de 19442 millones de toneladas métricas<sup>[37]</sup> (ver Figura 2-1).



**Figura 2-1** Principales productores de aluminio primario en 1995, por país, región y continente.

El aluminio reciclado o aluminio secundario puede provenir de distintas fuentes, como la chatarra nueva que se genera como desperdicio durante la fabricación del algún producto de aluminio, de chatarra vieja de productos que fueron desechados por haber alcanzado el límite de su vida útil. En 1990, Estados Unidos, consumió 1076564 toneladas métricas de chatarra nueva y 2561377 toneladas métricas de chatarra vieja<sup>[38]</sup>. En 1995, tan solo en Estados Unidos, se produjeron 3188 millones de toneladas métricas de aluminio primario a partir de aluminio secundario. Por otra parte, México tiene un papel modesto en la producción de aluminio. De 1986 a 1990, pasó de producir 3700 toneladas métricas a 6800 toneladas métricas de aluminio primario<sup>[39]</sup>.



## 2.2 Aleaciones de aluminio

### 2.2.1 Generalidades

La adición de elementos de aleación al aluminio se hace principalmente para mejorar sus propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tensión, dureza, maquinabilidad, rigidez y algunas veces para mejorar la fluidez y propiedades de vaciado. Uno de los defectos a los que tienden las aleaciones de aluminio, es la porosidad, que se debe a gases disueltos durante el proceso de fusión. Las aleaciones de aluminio se usan tanto en la condición vaciada como estirada. Si bien las propiedades mecánicas de muchas de ellas, pueden mejorarse por el proceso conocido como endurecimiento por precipitación, muchas otras se usan sin aplicación de este tratamiento<sup>[40]</sup>.

Las aleaciones de aluminio son candidatos atractivos a aplicaciones estructurales en muchos sectores industriales, con el objetivo de reducir el peso-coste y mejorar el rendimiento de los componentes. En los últimos treinta años, la industria del transporte (especialmente la aeroespacial y automotriz) ha sido muy activa en el campo de la investigación y desarrollo de aleaciones de aluminio, con el objeto de demostrar la viabilidad técnica de utilizar dichas aleaciones para manufacturar componentes estructurales, reemplazando a los más pesados como titanio y acero, usando procesos de conformado estandar (reducción de ruido y vibraciones, reducción de consumo de combustibles fósiles y emisiones de CO<sub>2</sub> y mejora de la eficacia de los vehículos). Los principales elementos utilizados para alear con el aluminio son el cobre, zinc, magnesio, silicio, manganeso y litio. En cantidades pequeñas se adicionan elementos como el cromo, titanio, zirconio, plomo, bismuto y níquel. El hierro se encuentra en cantidades pequeñas pero regularmente mayores que el segundo grupo de elementos mencionados. Existe una amplia gama de aleaciones de aluminio, que se diferencian por sus composiciones química y en consecuencia sus propiedades y aplicaciones. En Estados Unidos se definió una clasificación para poder identificar las aleaciones de aluminio y es mundialmente aceptada<sup>[41]</sup>.



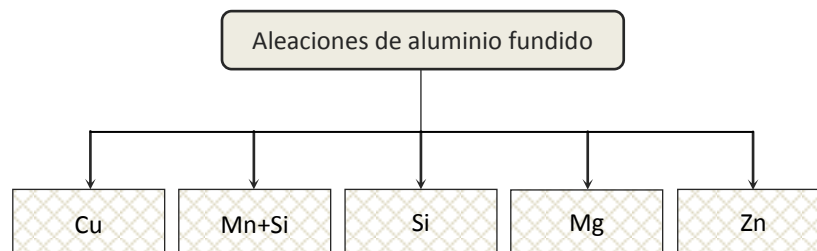
### 2.2.2 Clasificación de las aleaciones de aluminio

Las aleaciones de aluminio usualmente tienen considerables mejoras en sus propiedades mecánicas en comparación al metal original, como lo son: gran resistencia a la tensión, dureza, rigidez, maquinabilidad e importantes propiedades de fundición. A continuación se nombran las dos principales clasificaciones de las aleaciones de aluminio:

- (a) Aleaciones fundidas.
- (b) Aleaciones forjadas (con y sin tratamiento térmico).

### 2.2.3 Aleaciones fundidas

Son aquellas aleaciones que se utilizan en fundición para la fabricación de piezas obtenidas por colada en moldes de arena, en moldes de acero (colado en coquilla) y mediante inyección. Aunque se han desarrollado una gran cantidad de aleaciones de aluminio de colado, existen seis tipos de aleaciones principales: aluminio-cobre, aluminio-manganeso-silicio, aluminio-silicio, aluminio-magnesio y aluminio-zinc (Figura 2-2).



**Figura 2-2** Principales elementos de aleación del aluminio fundido.

### 2.2.4 Designación de aleaciones fundidas

Para designar aleaciones de aluminio de colado, se utiliza un sistema numérico de cuatro dígitos que incorpora un decimal. El primer dígito indica el elemento de aleación mayoritario o grupo y los dos dígitos siguientes no tienen un significado importante, simplemente sirven



para identificar las diferentes aleaciones de este grupo. En el caso del grupo 1xx.x, indican el grado de pureza del aluminio. Finalmente, el último dígito indica en qué forma se encuentra el producto<sup>[40, 42]</sup>.

**Tabla 2-1** Designación de aleaciones fundidas de aluminio de acuerdo a sus componentes principales.

Mayor elemento aleante	Serie
Ninguno (99% como mínimo de aluminio)	1xx.x
Cobre	2xx.x
Manganeso + silicio	3xx.x
Silicio	4xx.x
Magnesio	5xx.x
Zinc	7xx.x
Serie no utilizada	9xx.x

### 2.2.5 Aleaciones de aluminio forjado sin tratamiento térmico

Estas consisten en aluminio y cobre o aluminio, magnesio y cobre, con pequeñas adiciones de hierro, silicio y manganeso. Son endurecidas para dar una adecuada resistencia y todas tienen buena resistencia a la corrosión. Las aleaciones pueden ser clasificadas como *suaves*, *cuarto de dureza* y *duras*. El único tratamiento térmico posible es el recocido. Dentro de las principales aleaciones de aluminio forjado tratado térmicamente se encuentran:

- 1) Aleaciones 1xxx
- 2) Aleaciones 2xxx
- 3) Aleaciones 3xxx

### 2.2.6 Aleaciones de aluminio forjado con tratamiento térmico

Las principales aleaciones son aluminio-silicio-cobre y manganeso-magnesio con pequeñas adiciones de hierro. Las propiedades sobresalientes de estas aleaciones es que después de un



tratamiento térmico, deben quedar suaves y dúctiles en un periodo corto. Su dureza y resistencia aumentan y su ductibilidad decrece. Para trabajar estas aleaciones en caliente, primero se debe elevar la temperatura hasta 400 °C y 450°C; y solo puede realizarse trabajo en frío cuando la temperatura ha bajado considerablemente. Después de la fabricación, el metal es otra vez tratado térmicamente a 480-500°C por un tiempo de 1 a 3 horas y después enfriado por inmersión en agua. El metal puede trabajarse de nueva cuenta en frío para pasar por un proceso de endurecimiento por envejecimiento. Las principales aleaciones dentro de ésta clasificación son<sup>[40, 42, 43]</sup>:

- 1) Aleaciones 2xxx
- 2) Aleaciones 6xxx
- 3) Aleaciones 7xxx

#### 2.2.7 Designación de las aleaciones forjadas

La designación de las aleaciones forjadas al aluminio fue estandarizada por la *Asociación de Aluminio* en 1954. Consta de un sistema de numeración de cuatro dígitos.

**Tabla 2-2** Designación de las aleaciones forjadas de aluminio de acuerdo a sus componentes principales.

Mayor elemento aleante	Serie
Ninguno (99% como mínimo de aluminio)	1xxx
Cobre	2xxx
Manganeso	3xxx
Silicio	4xxx
Magnesio	5xxx
Magnesio y silicio	6xxx
Zinc	7xxx
Litio	8xxx
Serie no utilizada	9xxx



El primero indica el grupo de aleación, el segundo señala el cambio de la aleación original o límites de impureza, el cero se utiliza para la aleación original, y los enteros del 1 al 9 indican las modificaciones de la aleación. De este modo, una aleación 1060 indica un material de 99.60% mínimo de pureza de aluminio y ningún control especial sobre las impurezas individuales. Los dos dígitos siguientes no tienen un significado importante, simplemente sirven para identificar las diferentes aleaciones de este grupo. En los grupos de aleación del 2xxx al 8xxx, los dos últimos dígitos sirven para identificar las diferentes aleaciones de aluminio en el grupo. Lo anterior se puede visualizar de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 2-2<sup>[42]</sup>.

#### 2.2.8 Designación de acuerdo al temple

Esta designación sigue a la de aleación y se halla separada de ésta por un guión. La asociación de aluminio para la designación de acuerdo al temple (Aluminum Association Temper Designation System, por su nombre en inglés), adoptada en 1948, se utiliza para el aluminio y aleaciones al aluminio forjadas y fundidas. Se basa en las secuencias de los tratamientos básicos utilizados para producir los diversos temple. El sistema estándar de designación de temple consta de una letra que indica el temple básico. Excepto para los temple en condición de recocido y aquellos en condición de fabricado sin tratamiento térmico que se definen más específicamente por la adición de uno o más dígitos. Hay cuatro temple básicos: F condición de fabricado; O, recocido, H, endurecido por deformación y T, tratado térmicamente<sup>[42]</sup>.

(a) F: Condición de Fabricado

Aplicado a productos que adquieren algún temple como resultados de las operaciones de manufactura. No hay garantía de propiedades mecánicas.

(b) O: Recocido, recristalizado

Es el temple más suave de los productos de aleación forjados.



(c) H: Endurecido por deformación

Se aplica a productos susceptibles de incrementar sus propiedades mecánicas mediante trabajado en frío solamente. La –H siempre es seguida por dos o más dígitos. El primero indica la combinación específica de las operaciones básicas como sigue.

(d) W: Tratados térmicamente en solución

Es un temple inestable que se aplica sólo a aleaciones que envejecen espontáneamente a temperatura ambiente después del tratamiento térmico en solución. Debido al envejecimiento natural, esta designación es específica sólo cuando se indica el periodo de envejecimiento).

(e) T: Tratado térmicamente

Se aplica a productos tratados térmicamente, con o sin endurecimiento por deformación suplementario, para producir temple estables. La –T sigue de los números 1 al 10, designando una combinación específica de operaciones básicas. Las variaciones deliberadas de las condiciones, que dan lugar a características significativamente distintas para el producto, se indica añadiendo uno o más dígitos a la designación básica:

- T2. Recocido (sólo para aleaciones fundidas).
- T3. Tratamiento térmico en solución, trabajado en frío (para mejorar la resistencia) y envejecimiento natural.
- T4. Tratamiento térmico en solución y envejecimiento en forma natural hasta una condición sustancialmente estable. Aplica a aleaciones que no son trabajadas en frío después del tratamiento por solución.
- T5. Envejecimiento artificial. Se aplica a aleaciones envejecidas artificialmente después de un proceso de fabricación a alta temperatura seguido por enfriamiento rápido. (Ej. fundición o extrusión).
- T6. Tratamiento térmico en solución y envejecimiento artificial, para aleaciones de fundición y forja.
- T7. Tratamiento térmico en solución y sobre-envejecimiento.



Se aplica a aleaciones que son envejecidas artificialmente después del tratamiento por solución llegando a un punto más allá del máximo de dureza proporcionando control de crecimiento y/o esfuerzos residuales.

**Tabla 2-3** Composición nominal y propiedades mecánicas típicas de algunas aleaciones forjadas al aluminio<sup>[44]</sup>.

Aleación y temple	Composición nominal (% en peso)							Propiedades mecánicas típicas		
	Si	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ni	Resistencia a la tensión (kPa)	Resistencia a la cedencia (kPa)	Porcentaje de elongación en 5.08 cm muestra de 1.27 cm de diámetro
2024	0.8	4.4	0.8	0.4						
-O	...	...	...	...	...	...	...		670.32	18
-T4	...	...	...	...	...	...	...	1292.77	2010.97	20
-T6	...	...	...	...	...	...	...	3351.62	2872.82	13
2024	0.5	4.5	0.6	1	0.1					
-O	...	...	...	...	...	...	...	1292.77	526.68	22
-T4	...	...	...	...	...	...	...	3255.86	2250.37	19
2218	0.2	4.0	...	1.5	...	...	2.0			
-T61	...	...	...	...	...	...	...	2824.94	2106.73	13
3003	0.6	...	1.2							
-O	...	...	...	...	...	...	...	766.08	287.28	40
-H14	...	...	...	...	...	...	...	1053.37	1005.49	16
5050	0.4	...	...	1.2						
-O	...	...	...	...	...	...	...	1005.49	383.04	24*
-H34	...	...	...	...	...	...	...	1340.65	1149.13	8*
5052	...	...	...	2.5	0.25					
-O	...	...	...	...	...	...	...	1340.65	622.44	30
-H34	...	...	...	...	...	...	...	1819.45	1484.29	14
6061	0.6	0.2	...	1.0	0.25					
-O	...	...	...	...	...	...	...	861,84	383.04	30
-T6	...	...	...	...	...	...	...	2154.61	1915.21	17
6063	0.4	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1				
-O	...	...	...	...	...	...	...	622.44	335.16	...
-T6	...	...	...	...	...	...	...	1675.81	1484.29	12*
7075	0.5	1.5	...	2.5	0.3	5.5				
-O	...	...	...	...	...	...	...	1580.05	718.2	16
-T6	...	...	...	...	...	...	...	3974.06	3495.26	11

\*Muestras laminares de 0.15875 cm de espesor.



- T8. Tratamiento térmico en solución, trabajado en frío y envejecimiento en forma artificial.
- T9. Tratamiento térmico en solución, envejecimiento artificial y trabajado en frío.
- T10. Envejecimiento artificial y trabajado en frío.

### 2.2.9 Características generales y aplicaciones de las aleaciones de aluminio forjado

#### (a) Aleaciones aluminio-cobre (serie 2xxx)

La máxima solubilidad del cobre en aluminio es de 5.65% a 547.77 °C y luego decrece hasta 0.45% a 300°C, por tanto las aleaciones que contienen entre 2.5 y 5% de cobre responderán al tratamiento térmico endureciéndose por envejecido. La fase theta ( $\theta$ ) es una fase intermedia de la aleación, cuya composición corresponde estrechamente al compuesto  $\text{CuAl}_2$ . El tratamiento de solución se lleva a cabo al calentar la aleación hasta la región unifásica kappa ( $\kappa$ ), seguida por rápido enfriamiento. El envejecimiento subsecuente, ya sea natural o artificial, permitirá precipitar la fase  $\theta$ , incrementando así la resistencia de la aleación. Estas aleaciones pueden contener menores cantidades de silicio, hierro, magnesio, manganeso, cromo y zinc. Las aleaciones de aluminio-cobre forjado más utilizadas son las 2014, la 2017 y la 2024. La más antigua de estas aleaciones tratables térmicamente es la duraluminio- 2017, que contiene 4% de cobre. Este tipo de aleaciones se utilizan en piezas forjadas, diseñadas para soportar trabajo pesado, en accesorios para avión y en estructuras para camión. Entre las aplicaciones típicas de la aleación 2024 están estructuras para avión, remaches, ferretería, ruedas y productos de máquina para hacer tornillos.

Las aleaciones cobre-aluminio que contienen 2% de níquel (2218) se han diseñado para aplicaciones que implican altas temperaturas, como cabezas de cilindro y pistones forjados. La única aleación binaria aluminio-cobre fundida es la 195, y contiene 4% de cobre. Se han producido varias aleaciones de fundición (112, 113 y 212) que contienen aproximadamente 8% de cobre y pueden contener grandes adiciones de silicio controladas, así como hierro y zinc. La presencia de silicio incrementa la fluidez, de manera que las aleaciones 113 y 212 se



prefieren para piezas fundidas de secciones delgadas, como cajas, placas para cubierta y pistones para frenos hidráulicos. Las series de aleaciones de fundición 85, 108, 319 y 380, son clasificadas como aleaciones aluminio-cobre-silicio, que contienen menos del 5% de cobre y de 3 a 8% de silicio. El cobre proporciona mayor resistencia y mejores propiedades de maquinado que las aleaciones puras aluminio-silicio, en tanto que el silicio da mejores propiedades de fundición y resistencia a pérdidas de presión que las aleaciones aluminio-cobre. Entre las aplicaciones típicas se incluyen ménsulas, estructuras para máquinas de escribir, múltiples, cuerpos para válvula, recipientes, y tanques para gasolina y aceite<sup>[43]</sup>.

(b) Aleaciones aluminio-manganeso (serie 3xxx)

En este tipo de aleaciones la máxima solubilidad del manganeso en la solución sólida  $\alpha$  es 1.82 a la temperatura eutéctica de 657.77°C. Aunque la solubilidad decrece con la disminución de temperatura, las aleaciones de este grupo suelen no ser susceptibles a endurecimiento por envejecimiento. Debido a la limitada solubilidad, el manganeso no se emplea como principal elemento de aleación en ninguna aleación de fundición y sólo se utiliza en algunas aleaciones forjadas. Una de las aleaciones de este grupo es la 3003, que tiene buena formabilidad, gran resistencia a la corrosión y buena capacidad de soldado. Entre las aplicaciones típicas están los utensilios, el equipo de manejo, el almacenamiento de alimentos y sustancias químicas, tanques para gasolina y aceite, los recipientes para altas presiones y la tubería<sup>[43]</sup>.

(c) Aleaciones aluminio-silicio (serie 4xxx)

Estas aleaciones presentan una máxima solubilidad de silicio en la solución sólida de  $\alpha$  1.65% a la temperatura eutéctica de 577.22 °C. La aleación forjada 4032, que contiene 12.5% de silicio, tiene gran capacidad de forjado y bajo coeficiente de expansión térmica. Se utiliza para pistones forjados para automóvil. Las aleaciones aluminio-silicio de fundición tienen excelente capacidad de fundido y resistencia a la corrosión. Las aleaciones 13 (12% silicio) y 43 (5% silicio) se utilizan para piezas fundidas complicadas, equipo para manejo de alimentos y accesorios marinos<sup>[43]</sup>.



(d) Aleaciones aluminio-magnesio (5xxx)

La mayoría de las aleaciones comerciales forjadas de este grupo contienen menos del 5% de magnesio y, con bajo contenido de silicio, no se pueden tratar térmicamente. Las aleaciones forjadas se caracterizan por tener gran capacidad de soldado, buena resistencia a la corrosión y moderada resistencia en general. La aleación 5005 (0.8% de magnesio) se utiliza para piezas extruidas con fines arquitectónicos; la 5050 (1.2% magnesio) para tuberías y conductos de gas y aceite para automóviles, la 5052 (2.5% magnesio) para conductos de combustible y aceite para avión; la 5083 (4.5% magnesio) para aplicaciones marinas y estructuras soldadas, y la 5056 (5.2% magnesio) para rejillas para insectos y remaches para emplearlos con aleaciones de magnesio. Las aleaciones aluminio-magnesio de fundición incluyen la aleación 214 (3.8% magnesio), la 218 (8% magnesio) y la 220 (10% magnesio). Las dos primeras se emplean para equipo de manejo de leche y alimentos, accesorios para utilizarlos con sustancias químicas y drenaje, accesorios confines marinos y zapatas para frenos de avión. La aleación 220 es la única de este grupo que puede endurecerse por envejecimiento, dando como resultado las más altas propiedades de fundición de las aleaciones de este grupo son deficientes y requieren cuidadosa práctica de fundición<sup>[43]</sup>.

(e) Aleaciones aluminio-silicio-magnesio (6xxx)

En las aleaciones de aluminio comerciales de la serie 6xxx además de las adiciones intencionales de elementos de aleación, también se encuentran metales de transición como el Fe y Mn. La composición exacta de la aleación y la condición de fundición influirá directamente en la selección y fracción volumétrica de las fases intermetálicas. Durante la fundición de aleaciones de aluminio de la serie 6xxx se forman entre las dendritas de aluminio una amplia variedad de intermetálicos que contienen Fe, como Al-Fe, Al-Si-Fe y Al-Fe-Mn-Si. El tipo de estas fases depende principalmente de la velocidad de enfriamiento y la relación entre el Fe y Si en la aleación. Estas fases intermetálicas tienen diferentes estructuras de celda unidad, morfologías, estabilidad y propiedades físicas y mecánicas. El magnesio y el silicio se combinan para formar siliciuro de magnesio ( $Mg_2Si$ ), que a su vez forma un sistema eutéctico



simple con aluminio. La presencia de  $Mg_2Si$  debido a su precipitación después del envejecimiento artificial (temple T6), permite que estas aleaciones alcancen su resistencia total. Las aleaciones forjadas incluyen la 6053, 6061, y la 6063<sup>[43]</sup>.

#### *Aplicaciones de las aleaciones 6xxx*

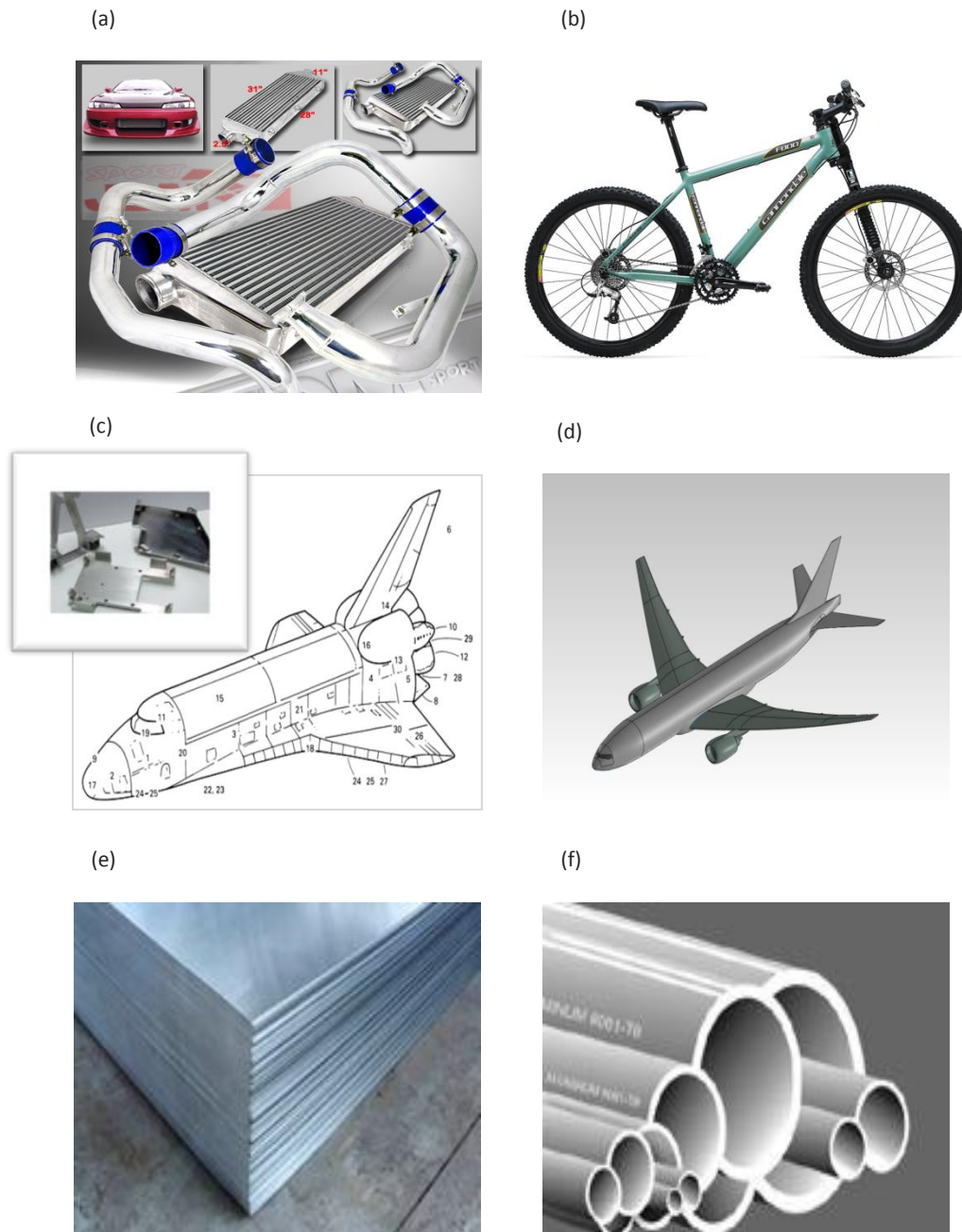
Entre las aplicaciones típicas se incluyen: estructuras en general, mallas de refuerzo en pistas de aterrizaje para aviones, estructuras de aviones, canoas, muebles, partes para bicicletas, aplicaciones arquitectónicas y pasamanos para puentes<sup>[43]</sup>, uso naval, tuberías y transductores de ultrasonidos para limpieza, manufactura de estructuras que requieren de buena resistencia a la corrosión, componentes marinos, aplicaciones generales estructurales a altas presiones, alambres, tuberías. En particular, la aleación de aluminio 6061-T6 se utiliza en la construcción de estructuras para aviones experimentales, ultralivianos, autogiros, motores, etc. La variedad de tubos y perfiles existente de ésta aleación brinda la posibilidad de realizar construcciones altamente resistentes y de muy bajo peso<sup>[45]</sup> (Figura 2-3).

#### *Características de la aleación 6061*

La aleación 6061 suele ser endurecida por precipitación, y sus principales elementos de aleación son el magnesio y silicio; éstos suelen estar presentes en la razón adecuada para formar siliciuro de magnesio. La estructura de la aleación 6061 en forma de placa laminada en caliente, muestra partículas de  $Fe_3SiAl_{12}$  (grises, tipo cursivo) y  $Mg_2Si$  (negras) en una matriz de solución sólida rica en aluminio. Estas aleaciones se caracterizan por la excelente resistencia a la corrosión y se pueden trabajar más que otras de su misma clasificación, tratables térmicamente. Posee buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y exhibe buena soldabilidad. Es una de las aleaciones más comunes de aluminio para uso general. Comúnmente se encuentra en grados pre-tratamiento tales como 6061-O (elementos de aleación en solución sólida en la matriz), 6061-T6 (solubilizado y envejecido artificialmente) y 6061-T651 (solubilizado, estabilizado y envejecido)<sup>[3, 40, 42, 43, 46]</sup>. En la Tabla 2-4 se enuncian de manera más detallada algunas propiedades de la aleación 6061-T6.

**Tabla 2-4** Algunas propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y de procesamiento de AA6061-T6<sup>[47]</sup>.

Propiedades	Unidades métricas y adimensionales	Comentarios
<b>Físicas</b>		
Densidad	2.7 g cm <sup>-3</sup>	Típica
<b>Mecánicas</b>		
Dureza, Brinell	95	Convertida de valores de dureza Brinell
Dureza, Knoop	120	Convertida de valores de dureza Brinell
Dureza, Rockwell A	40	Convertida de valores de dureza Brinell
Dureza, Rockwell B	60	Convertida de valores de dureza Brinell
Dureza, Vickers	107	Convertida de valores de dureza Brinell
Fuerza a la tracción	310 MPa	
Elongación al quiebre	12%	AA; típica, (1.6 mm) de espesor
Módulo de elasticidad	68.9 GPa	AA típica; promedio de tensión y compresión.
Relación de Poisson	0.33	Estimada de la tendencia de aleaciones similares de aluminio
Maquinabilidad	50%	0-100 en la escala de aleaciones de aluminio
Módulo de rigidez	26 GPa	AA; típica
Esfuerzo de cizalla	207 MPa	AA; típica
<b>Propiedades eléctricas</b>		
Resistencia eléctrica	3.99x10 <sup>-6</sup> ohm cm	AA, típica a 20 °C.
<b>Propiedades térmicas</b>		
Coeficiente de expansión térmica, lineal 20 °C	23.6 μm (m °C) <sup>-1</sup>	AA; típica, promedio sobre 20-100 °C
Coeficiente de expansión térmica, lineal 250°C	25.2 μm (m °C) <sup>-1</sup>	Estimada de la tendencia de aleaciones de aluminio similares. 20-300 °C.
Capacidad específica calorífica	0.896 J (g °C) <sup>-1</sup>	
Conductividad térmica	167 W (m K) <sup>-1</sup>	AA; típica a 20°C.
Punto de fusión	582-652 °C	AA; rango típico basado en la composición típica para productos forjados
<b>Propiedades de procesamiento</b>		
Temperatura de solución	276.11 °C	
Temperatura de envejecimiento	160-170 °C	Productos en enrollados, mantenidos por 18 h y extrusiones o piezas forjadas, se mantiene la temperatura por 8 h.



**Figura 2-3** Aplicaciones industriales de aleaciones 6xxx: (a) automóviles; (b) bicicletas; (d) transbordadores espaciales (industria aeroespacial); (c) aviones (industria aviónica) y (e-f) construcción<sup>[45]</sup>.

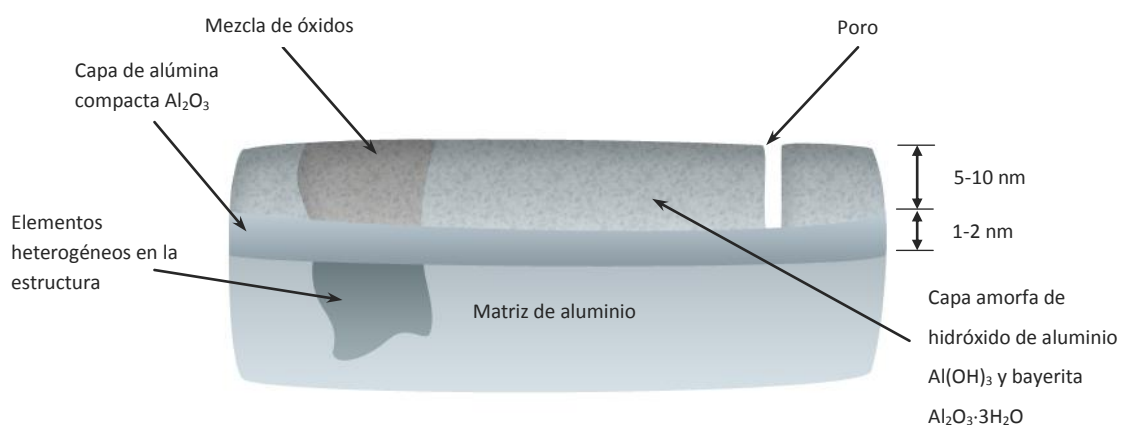
(f) Aleaciones de aluminio-zinc (serie 7xxx)

Las aleaciones comerciales forjadas de la serie 7xxx contienen zinc, magnesio y cobre, y pequeñas adiciones de manganeso y cromo. Las aleaciones 7075 (5.5% zinc, 2.5% magnesio y

1.5% cobre), 7079 (4.3% zinc, 3.3% magnesio y 0.6% cobre) y 7178 (6.8% zinc, 2.7% magnesio y 2.0% cobre) desarrollan las más altas resistencias a la tensión sobre todas las aleaciones de aluminio. Mediante la adición de cromo y el tratamiento térmico adecuado, la susceptibilidad de estas aleaciones a la corrosión por esfuerzo se ha minimizado. Tienen aplicaciones en las que se requiere alta resistencia en general y buena resistencia a la corrosión, tales como piezas de estructuras para aviones. La aleación de fundición aluminio-zinc, conocida como 40E, que contiene 5.5% de zinc, 0.6% de magnesio, 0.5% de cromo y 0.2% de titanio, proporciona altas propiedades mecánicas sin tratamiento de solución. Esta aleación también tiene regulares características de fundición, buena resistencia a la corrosión y muy buena maquinabilidad. Se emplea en accesorios para avión, cubiertas para torres y equipo de radio<sup>[43]</sup>.

### 2.3 Corrosión del aluminio y sus aleaciones

El aluminio es un metal altamente reactivo y dentro de los metales con aplicaciones estructurales solamente el berilio y el magnesio tienen mayor reactividad y tendencia a la corrosión como se muestra en la Tabla 2-5. Sin embargo, la alta resistencia a la corrosión del aluminio se debe a la formación de una película compacta y adherente de óxido sobre su superficie, que es capaz de regenerarse inmediatamente en la mayoría de los ambientes.



**Figura 2-4** Ilustración de la capa pasiva de óxido de aluminio formada sobre el aluminio<sup>[48]</sup>.



Así por ejemplo, para superficies recién desbastadas en pocos minutos se forma una capa inicial de óxido de aluminio de 1 nm de espesor con una alta capacidad de protección y que puede llegar a alcanzar varias decenas de nanómetros con el paso de los años si se encuentra en contacto con la atmósfera.

**Tabla 2-5** Posición de algunos metales conforme su tendencia a corrosión, basada al valor del potencial estándar ( $E_p$ )<sub>Me</sub> frente EEH a 25 °C<sup>[49]</sup>.

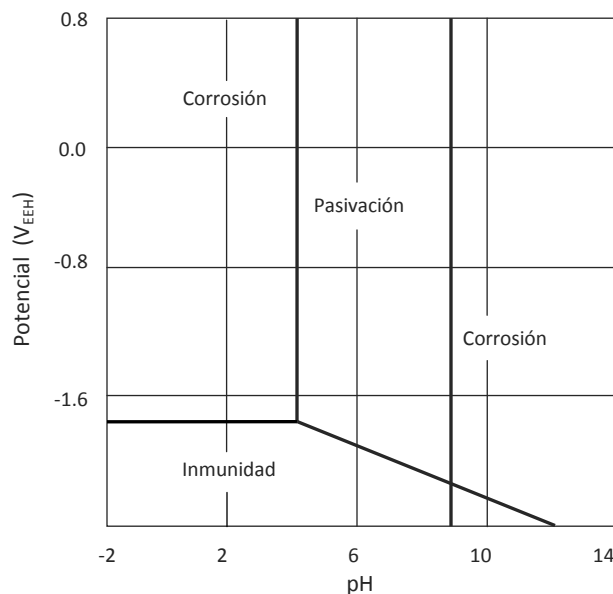
Nivel de energía del metal después de su extracción de los minerales de origen	Metales	Potencial estándar (V) a 25 °C
		Más negativo (-)
	Potasio (K)	-2.93
	Magnesio (Mg)	-2.37
	Berilio (Be)	-1.85
<b>Alto exceso de la energía de Gibbs</b> (Alta tendencia a la corrosión)	Aluminio (Al)	-1.66
	Manganeso (Mn)	-1.18
	Zinc (Zn)	-0.76
	Cromo (Cr)	-0.74
	Hierro (Fe)	-0.44
	Cadmio (Cd)	-0.40
	Cobalto (Co)	-0.28
	Níquel (Ni)	-0.25
	Estaño (Sn)	-0.14
<b>Menor exceso de energía de Gibbs</b> (Baja tendencia a la corrosión)	Plomo (Pb)	-0.13
	$2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2 \uparrow$	0.00
	Cobre (Cu)	0.34
	Plata (Ag)	0.80
	Paladio (Pd)	0.83
	Platino (Pt)	1.2
	Oro (Au)	1.42
		Más positivo (+)

El carácter compacto y adherente se debe a que tiene un volumen molecular aproximado de 1.5 veces el del aluminio, por lo que está en un estado de compresión y puede resistir una



cierta deformación del sustrato sin romperse. El espesor de esta película (Figura 2-4) aumenta en presencia de aire húmedo llegando a existir dos tipos de capas. Una capa interna compacta y amorfa, cuyo grosor viene dado en función de la temperatura del entorno a pesar de que el aluminio esté expuesto a oxígeno, aire seco o aire húmedo. Y por encima de esta capa interna, hay una capa más gruesa y permeable formada por un óxido hidratado, cuya morfología depende principalmente de la temperatura<sup>[42]</sup>.

La mayoría de interpretaciones sobre procesos de corrosión han sido desarrolladas en términos de las propiedades químicas de estas dos capas de óxido. Por tanto, el proceso de corrosión vendrá dado en función de la estabilidad de esta capa pasiva, la cual viene reflejada por el diagrama de Pourbaix (Figura 2-5), según el cual, el aluminio permanece pasivado o protegido por esta película en el intervalo de pH entre 4 y 8.5 siendo únicamente posibles fenómenos de corrosión localizada (picaduras y corrosión intergranular).



**Figura 2-5** Diagrama de Pourbaix para aluminio con  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C. Los potenciales están representados de acuerdo al electrodo estándar de hidrógeno (EEH)<sup>[50]</sup>.

Fuera de dicho intervalo, la capa de óxido se disuelve por corrosión uniforme, resultando más grave en medio ácido que en medio alcalino. Estos límites de pH pueden variar con la temperatura, con la naturaleza específica del óxido presente y por la presencia de sustancias



que puedan formar complejos con el aluminio. Fuera de estos límites en medios ácidos y alcalinos, el aluminio se corroe debido a que su óxido se disuelve dando lugar a iones  $Al^{+3}$  y  $AlO^{-2}$  [4, 51].

### 2.3.1 Potenciales de solución

Debido a la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, las relaciones entre los potenciales de solución del aluminio y las de otros metales son de considerable importancia en su comportamiento a la corrosión. Las composiciones de las soluciones sólidas y de fases adicionales, así como las cantidades y la distribución espacial de las fases adicionales puede afectar el tipo y grado de corrosión<sup>[52]</sup>. En concreto, el potencial de solución de una aleación de aluminio está determinado principalmente por la composición de la solución rica en aluminio, que constituye la fracción predominante en volumen y la fracción de área de la microestructura de la aleación como se muestra en la Tabla 2-6.

### 2.3.2 Corrosión atmosférica

La mayoría de las aleaciones de aluminio tienen una excelente resistencia a la corrosión atmosférica, por lo que tales aleaciones rara vez requieren de aislamiento al medio, capas protectoras, o mantenimiento. Sin embargo, la corrosión de aleaciones de aluminio a la intemperie se limita a picaduras superficiales, pero en ausencia a un ataque general. Las aleaciones con un contenido de cobre superior son escasamente utilizadas para aplicaciones al aire libre sin contar con algún tipo de protección.

La corrosividad de la atmósfera varía mucho de un lugar geográfico a otro, debido a distintos factores climáticos tales como la dirección del viento, precipitación, cambios de temperatura, cantidad y tipo de zonas urbanas e industriales, contaminantes y la proximidad a los cuerpos naturales de agua. El tiempo de servicio de las aleaciones puede verse afectado por el diseño estructural del material; por ejemplo, si las condiciones climáticas causan condensación de humedad en grietas en donde no hay posibilidad de drenaje de fluido<sup>[53-56]</sup>.

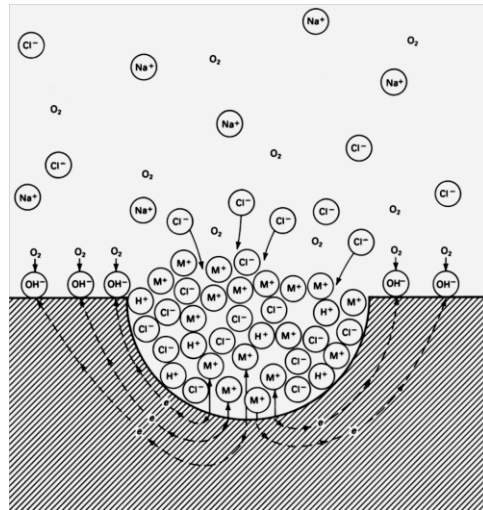


**Tabla 2-6** Potenciales en solución salina de aleaciones de aluminio tratadas térmicamente frente al electrodo de calomelanos saturado (ECS)<sup>[4]</sup>.

Aleación	Temple	Potencial (V)
2014	T4	-0.69
	T6	-0.78
2219	T3	-0.64
	T4	-0.64
	T6	-0.80
	T8	-0.82
2024	T3	-0.69
	T4	-0.69
	T6	-0.81
	T8	-0.82
2036	T4	-0.72
2090	T8E41	-0.83
6009	T4	-0.80
6010	T4	-0.79
6151	T6	-0.83
6351	T5	-0.83
6061	T4	-0.80
	T6	-0.83
6063	T5	-0.83
	T6	-0.83
7005	T6	-0.94
X7016	T6	-0.86
X7021	T6	-0.99
X7029	T6	-0.85
X7146	T6	-1.02
7049	T73	-0.84
	T76	-0.84
7050	T73	-0.84

### 2.3.3 Corrosión por picadura

El fenómeno de corrosión más importante para el aluminio y sus aleaciones no es la corrosión general sino la corrosión por picadura, ya que el ataque se localiza en un área muy reducida profundizando con mucha mayor rapidez como se ejemplifica en la Figura 2-6. Este tipo de ataque sólo se produce cuando el material opera a un potencial (potencial de corrosión,  $E_{corr}$ ) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), por debajo del cual la picadura pierde su actividad. Su valor depende de varios factores tales como: tipo de anión agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie.



**Figura 2-6** Mecanismo de corrosión en una picadura. El metal se corroe en una disolución aireada de NaCl disolviéndose. El oxígeno se reduce en las superficies catódicas adyacentes<sup>[4]</sup>.

Normalmente el anión agresivo es un ión haluro, concretamente el ión  $\text{Cl}^-$ , muy habitual en aplicaciones próximas al agua de mar, ya que con otro tipo de aniones no se produce el desarrollo de picaduras debido a que no se llega a superar el potencial de picadura. El mecanismo de ataque por picadura se suele dividir en las siguientes cuatro fases como se enuncia a continuación:



- 1) Procesos que ocurren en la capa pasiva que está en contacto con el medio.
- 2) Procesos en el interior de la capa pasiva.
- 3) Formación de picaduras metaestables por debajo del potencial de picadura que se repasivan al poco tiempo.
- 4) Crecimiento de picaduras estables por encima del potencial de picadura.

Las dos primeras etapas conllevan la rotura de la capa protectora y dependen principalmente de la composición y estructura de la capa de óxido, de la composición del electrolito y de la temperatura. Sin embargo, el mecanismo por el cual se produce esta rotura no es del todo conocido existiendo diferentes justificaciones al respecto<sup>[57]</sup>. Así por ejemplo, algunos autores han tratado de relacionar la susceptibilidad a la corrosión por picadura con las propiedades eléctricas de la capa pasiva<sup>[51]</sup>. Esto se puede justificar mediante un modelo de defectos puntuales, según el cual se asume que los iones cloruro se incorporan a la capa pasiva ocupando vacantes aniónicas, disminuyendo su número y aumentando el de vacantes catiónicas. De tal forma que cuando se acumulan suficientes vacantes catiónicas se produce la rotura de la capa protectora. Por tanto, este mecanismo explica la picadura por incorporación del cloruro en la capa pasiva. Otras hipótesis sugieren que los iones cloruro se adsorben sobre la película de óxido favoreciendo su posterior rotura<sup>[58]</sup>. En cualquier caso, está claro que los iones  $\text{Cl}^-$  participan directamente en la formación de picaduras.

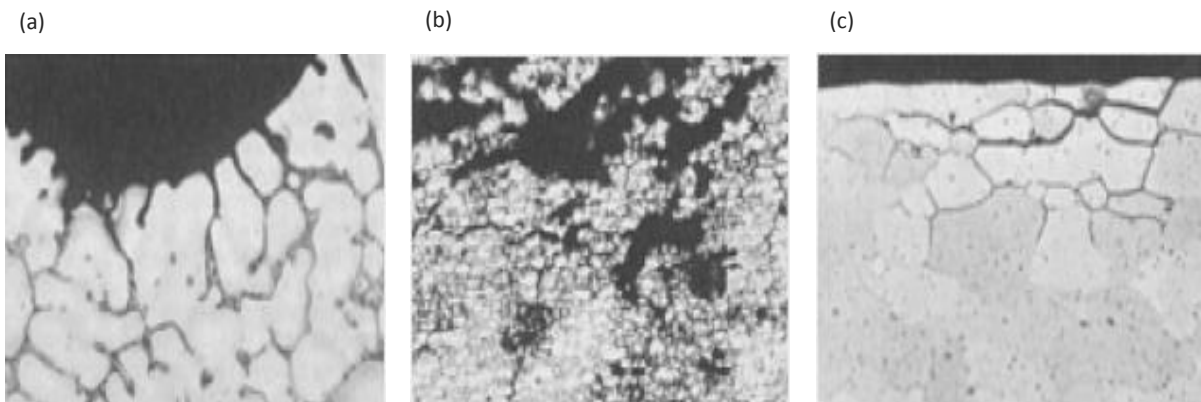
Por otro lado, se ha establecido la existencia de dos tipos de picaduras: estables y metaestables en función del potencial aplicado. A potenciales inferiores pero próximos al potencial de picadura nuclean y crecen picaduras metaestables que pueden ser repasivadas en pocos segundos. Su nucleación aumenta con la concentración de anión  $\text{Cl}^-$  y con la polarización anódica hasta el potencial de picadura. Superado este potencial las picaduras se convierten en estables y se favorece su crecimiento. Su valor define, por tanto, el potencial máximo al que puede operar un material sin que se formen picaduras de carácter estable y se favorezca la propagación del ataque hacia el interior del material. Respecto a los procesos químicos involucrados en la picadura se sabe que en el interior de ésta se forma una sal durante el periodo de crecimiento de la picadura, algunos autores hablan de la formación de



$AlCl_3$  y otros de oxiclорuros  $Al(OH)_2Cl$  y  $Al(OH)Cl_2$ <sup>[51]</sup>. Respecto al pH en el interior de la picadura se han realizado diferentes medidas obteniéndose valores comprendidos entre 1 y 3 debido a los protones generados por la hidrólisis de los cationes  $Al^{+3}$ <sup>[59]</sup>. Mientras que alrededor de la picadura se ha observado un aumento del pH debido a los  $OH^-$  generados por la reacción de reducción del oxígeno.

### 2.3.4 Corrosión intergranular

La corrosión intergranular (intercristalina) es el ataque selectivo de los límites de grano o regiones en las inmediaciones sin un ataque apreciable de los mismos granos. La corrosión intergranular es un término genérico que incluye algunas variaciones asociadas a diferentes estructuras metálicas y tratamientos termomecánicos (Figura 2-7).



**Figura 2-7** Metalografía de aleaciones de aluminio después de un decapado con reactivo Keller a magnitud 500x: (a) corrosión interdendrítica de una estructura fundida (b) corrosión interfragmentaria de una estructura forjada y no recristalizada y (c) corrosión intergranular de una estructura forjada recristalizada<sup>[5]</sup>.

Habitualmente, es causada por diferencias de potencial que existen entre la región de grano y el límite de grano<sup>[60]</sup>. La ubicación de la ruta anódica varía en función de los sistemas de aleación. En aleaciones de la serie 2xxx, la zona anódica es una banda estrecha a ambos lados de la frontera de grano dada por el agotamiento de cobre; en aleaciones de la serie 5xxx, la zona anódica está dada por la presencia de  $Mg_2Al_3$  formando una trayectoria continua



a lo largo del límite de grano; por otra parte, en aleaciones de la serie 7xxx libres de cobre, generalmente se considera que el componente anódico es la zona zinc-magnesio. En las aleaciones de la serie 7xxx, las zonas anódicas son aquellas en donde hay empobrecimiento de cobre a lo largo de los límites de grano<sup>[61, 62]</sup>. Las series 6xxx son generalmente resistentes a este tipo de corrosión, aunque en ambientes muy agresivos si se observa un ligero ataque intergranular. El mecanismo electroquímico para la corrosión intergranular fue propuesto por E.H. Dix<sup>[60, 63]</sup> y está relacionado con los potenciales de picadura del aluminio<sup>[64]</sup>.

La corrosión intergranular que implica mecanismos de corrosión bajo tensión (CBT) en aleaciones de aluminio, es por lo general considerada más perjudicial que la corrosión por picadura o la corrosión general. Sin embargo, las aleaciones que no son susceptibles a corrosión bajo tensión, por ejemplo las aleaciones de la serie 6xxx la corrosión intergranular no es más severa que la corrosión por picadura. La evaluación del ataque intergranular es más complicada que la evaluación de un ataque por picadura ya que generalmente las inspecciones visuales no son confiables. Para las series 5xxx, se aceptan métodos gravimétricos aceptados por la Sociedad Americana para Ensayos de Materiales (ASTM)<sup>[65]</sup>. Las pruebas electroquímicas proveen de cierta guía para determinar la susceptibilidad de las aleaciones o de la microestructura hacia la corrosión intergranular, además estas técnicas pueden ser complementadas con análisis metalográficos.

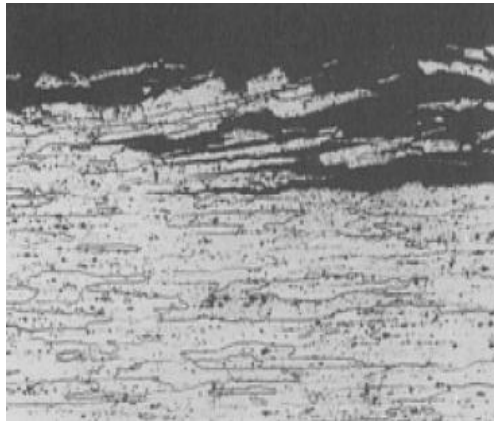
### 2.3.5 Corrosión por exfoliación

En ciertos temple, los productos forjados de las aleaciones de aluminio son sujetos a la corrosión por exfoliación. En este tipo de corrosión, el ataque procede a lo largo de caminos de subsuperficies selectivos paralelos a la superficie. Las capas no corroídas del metal entre las zonas selectivas se dividen y son empujadas por encima de la superficie original por voluminosos productos de corrosión formados a lo largo de las zonas atacadas. Debido a que este tipo de corrosión puede ser detectada en sus primeras etapas, la exfoliación no provoca fallas estructurales inesperadas tal y como es el caso de CBT. La exfoliación ocurre predominantemente en los productos que tienen estructuras en las cuales granos altamente



elongados forman placas delgadas en relación a su longitud y su ancho (Figura 2-8). La susceptibilidad a este tipo de corrosión puede resultar de la presencia de precipitados intergranulares. La intensidad de la exfoliación incrementa en medios ligeramente ácidos o cuando el aluminio es unido catódicamente a un metal distinto.

Las aleaciones más susceptibles a la exfoliación son las tratadas térmicamente 2xxx y 7xxx y algunas aleaciones tratadas en frío como la 5xxx, tal como 5456-H321. En este tipo de aleaciones, la exfoliación es causada principalmente por una distribución desfavorable de los precipitados. El procesamiento para eliminar esta forma de ataque promueve una precipitación más uniforme en la precipitación. En consecuencia, es necesario incrementar el tiempo de tratamiento térmico de precipitación, para reducir la susceptibilidad a la exfoliación y a la corrosión bajo tensión (CBT).



**Figura 2-8** Corrosión por exfoliación en aleación 7178-T651 expuesto a un ambiente marino. El corte transversal de la muestra indica la exfoliación desarrollada por la corrosión a lo largo de los límites de los granos finos y elongados<sup>[4]</sup>.

A través de largos tratamientos térmicos de precipitación, se obtiene una máxima resistencia a la exfoliación y a la CBT. Los tratamientos utilizados para producir temple T76 en aleaciones 7xxx, utilizan temperaturas intermedias a comparación de aquellas empleadas para tratamientos T6 y T73, los cuales proveen una excelente resistencia a la exfoliación pero solo una resistencia media a la CBT. Los tratamientos térmicos T73 proveen máxima resistencia



para ambos tipos de corrosión pero sacrifican la fuerza con respecto a los tratamientos T76. Dentro de los tratamientos estándar para evaluar la resistencia a la exfoliación de las aleaciones 2xxx, 5xxx y 7xxx se encuentran aquellos que requieren inmersión total en soluciones agresivas salinas y ácidas o bien a pruebas de cámara salina ácida.

### 2.3.6 Corrosión-erosión

En ambientes no corrosivos, tales como agua altamente pura, las aleaciones de aluminio más fuertes tienen la mayor resistencia a la corrosión-erosión, debido a que la resistencia está controlada mayormente por los componentes mecánicos del sistema. En ambientes corrosivos, tales como agua de mar la erosión-corrosión, la componente de corrosión se vuelve el factor principal, por lo que la resistencia será mayor para las aleaciones altamente resistentes a la corrosión aunque estas sean poco fuertes. Los inhibidores de corrosión y la protección catódica han sido utilizados para minimizar la corrosión-erosión y la cavitación en aleaciones de aluminio<sup>[66]</sup>.

### 2.3.7 Corrosión filiforme

La corrosión filiforme, ocurre en el aluminio cuando es recubierto con un recubrimiento orgánico y expuesto a atmósferas calientes y húmedas. La corrosión aparece como filamentos filiformes que inician en los defectos de los recubrimientos orgánicos y se activan por la presencia de cloruros con un crecimiento a lo largo de la interfase metal/recubrimiento a velocidades aproximadamente de  $1 \text{ mm d}^{-1}$ . El extremo final del filamento se conoce como cabeza y el resto se conoce como cola.

Este tipo de de ataque no es común en humedades relativas menores a 55% o mayores a 95%. En atmósferas naturales, el ataque puede ocurrir a humedades relativas entre 85 y 95%. Aunque la temperatura y el espesor del recubrimiento orgánico son factores minoritarios, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad del crecimiento de los filamentos si es que la humedad relativa se mantiene dentro de un rango crítico. Esencialmente, la corrosión filiforme es un tipo de celda de aireación diferencial en donde el área anódica se encuentra en



la cabeza del filamento y el área catódica rodea a la zona anódica, incluyendo a la cola<sup>[67]</sup>. Una acidez considerable es generada en el borde delantero de la cabeza. El pH es bajo y puede fluctuar entre 1.5 y 2.5, con un electrolito en la cabeza conteniendo altas concentraciones de cloruros<sup>[68]</sup>. Por lo general se emplean recubrimientos por conversión química de fosfatos o de cromatos, antes de la aplicación de recubrimientos orgánicos para proteger contra la corrosión filiforme al sustrato metálico.

### 2.3.8 Comportamiento frente a la corrosión en medio acuoso

Las aleaciones de aluminio de las series 3xxx, 5xxx, 6xxx y 1xxx son resistentes a la corrosión en aguas naturales. Para prevenir su corrosión es importante tener un control sobre factores que pueden volver agresivo al medio e incluyen: la temperatura del agua, el pH, la conductividad, presencia o ausencia de metales pesados, los potenciales de corrosión y potenciales de picadura de las aleaciones específicas<sup>[44, 56]</sup>.

### 2.3.9 Efectos de la composición y microestructura de aleaciones fundidas y forjadas en la corrosión

#### (a) Aleaciones forjadas 1xxx

La resistencia a la corrosión de todas las composiciones 1xxx es muy alta, pero bajo ciertas condiciones, la resistencia disminuye ligeramente de acuerdo al contenido de impurezas atribuidas a porcentajes mayores de hierro (Fe), silicio (Si) y cobre (Cu) presentes en la solución sólida<sup>[4]</sup>.

#### (b) Aleaciones forjadas 2xxx y aleaciones de fundición 2xx.x

Debido a que el cobre es el mayor componente, estas aleaciones presentan una menor resistencia a la corrosión con respecto a otras series que contienen cantidades menores de cobre. Los efectos de la corrosión electroquímica puede ser más evidente en estas aleaciones



debido a dos factores: existe un mayor cambio en el potencial de electrodo de acuerdo a las variaciones de cobre en solución sólida y bajo ciertas condiciones, la presencia de heterogeneidades en la concentración dentro de la solución sólida. La disminución de la resistencia a la corrosión se da al aumentar el contenido de cobre debido a la presencia de celdas galvánicas generadas por la formación de partículas de cobre depositadas sobre la superficie de la aleación como resultado del proceso de corrosión<sup>[4]</sup>.

(c) Aleaciones forjadas 2xxx con contenido de litio

Las adiciones de litio tienden a disminuir la densidad y aumentar el módulo elástico de las aleaciones de aluminio, lo que hace de éstas aleaciones buenos candidatos para sustituir a las aleaciones de alta resistencia existentes, principalmente para aplicaciones aeroespaciales<sup>[4]</sup>.

(d) Aleaciones forjadas 3xxx

Las aleaciones forjadas de la serie 3xxx (aluminio-manganeso y aluminio-magnesio-manganeso) poseen una alta resistencia a la corrosión. El manganeso está presente en solución sólida de aluminio en forma de partículas de precipitado submicroscópicas y en partículas de mayor tamaño como  $Al_6(Mn,Fe)$  o bien en fases de  $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$ , las cuales tienen un potencial de solución similar al de la solución sólida de la matriz<sup>[4]</sup>.

(e) Aleaciones forjadas 4xxx y aleaciones de fundición 4xx.x y 3xx.x

El silicio elemental es el componente principal de las partículas de las fases presentes en las aleaciones forjadas de la serie 4xxx y en las aleaciones de fundición 3xx.x y 4xx.x. La resistencia a la corrosión de las aleaciones fundidas 3xx.x se ve fuertemente afectada por el contenido de cobre, el cual puede ir hasta en un 5% en composición. Aleaciones modificadas de estas series conllevan a ciertos límites más restrictivos en cuanto a impurezas, beneficiando así a la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas<sup>[4]</sup>.



(f) Aleaciones forjadas 5xxx y aleaciones de fundición 5xx.x

Las aleaciones forjadas de la serie 5xxx (aluminio-magnesio-manganeso, aluminio-magnesio-cromo y aluminio-magnesio-manganeso-cromo) y las aleaciones de fundición de la serie 5xx.x (aluminio-magnesio) tienen alta resistencia a la corrosión principalmente en medios corrosivos con presencia de halógenos.

(g) Aleaciones forjadas 6xxx

Las aleaciones de la serie 6xxx (aluminio-magnesio-silicio) presentan alta resistencia a la corrosión principalmente en medios marinos tal como en el caso de las aleaciones forjadas 5xxx y las aleaciones de fundición 5xx.x.

(h) Aleaciones forjadas 7xxx y aleaciones fundidas 7xx.x

Debido a su alto contenido de zinc, éste tipo de aleaciones son más susceptibles a la corrosión por fatiga. La resistencia a la corrosión general de las aleaciones forjadas libres de cobre es considerablemente buena, y considerablemente próxima a la que presentan las aleaciones forjadas de las series 3xxx, 5xxx y 6xxx. Las aleaciones de la serie 7xxx con contenido de cobre, tales como 7049, 7050, 7075 y 7178 tienen una menor resistencia a la corrosión en general que las de la misma serie que no contienen cobre. En general, todas las aleaciones 7xxx son más resistentes a la corrosión general en comparación a las aleaciones 2xxx, pero a su vez son menos resistentes a las aleaciones forjadas de otros grupos. Aunque la presencia de cobre reduce la resistencia a la corrosión general, es particularmente beneficioso desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión por esfuerzos.

### 2.3.10 Mecanismos de la influencia de los elementos de aleación en la corrosión

Como se ha mencionado anteriormente en las secciones 2.2.3 y 2.2.4, los principales elementos de aleación en las aleaciones de aluminio son el Cu, Si, Mg, Zn y Mn y en menores



porcentajes existen frecuentemente como impurezas o aditivos el Fe, Cr y Ti y para aleaciones especiales el Ni, Co, Ag, Li y Be. Su adición favorece la formación de compuestos intermetálicos como fases secundarias precipitadas que permiten obtener unas determinadas propiedades mecánicas o que simplemente actúan como impurezas, afectando en cualquier caso al comportamiento frente a la corrosión del material. Dependiendo de la composición de la aleación estos compuestos intermetálicos pueden variar (Tabla 2-7). El comportamiento de estos compuestos depende principalmente de la diferencia de potencial entre ellos y la matriz, de este modo, aquellas fases que son electroquímicamente más nobles que la matriz juegan el papel de cátodos mientras que la matriz circundante se disuelve al actuar como ánodo. Algunos de estos compuestos intermetálicos disminuyen significativamente la resistencia al ataque localizado, especialmente aquellos que contienen cobre y/o hierro debido a su marcado carácter noble.

**Tabla 2-7** Ejemplos de compuestos intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio<sup>[41]</sup>.

Aleación	Compuestos intermetálicos
1xxx	$\text{Al}_2\text{Fe}$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ , $\text{Al}_6\text{Fe}$
2xxx	$\text{Al}_2\text{Cu}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg(S)}$ , $\text{Al}_3\text{Zr}$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$ , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
3xxx	$\text{Al}_6(\text{Fe,Mn})$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
4xxx	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
5xxx	$\text{Mg}_2\text{Al}_3$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$ , $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ , $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$
6xxx	$\text{Mg}_2\text{Si} (\beta)$ , $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$
7xxx	$\text{MgZn}_2$ , $\text{Mg(Zn,Cu,Al)}_2$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$
8xxx	$\text{Al}_3\text{Li}$ , $\text{Al}_2\text{CuLi}$ , $\text{Al}_2\text{LiMg}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$

Por tanto, debido a la naturaleza electroquímica de la mayoría de procesos de corrosión, es de vital importancia conocer los potenciales de corrosión de las diferentes aleaciones de aluminio y dentro de una aleación los diferentes potenciales de corrosión de las fases presentes. Así por ejemplo, Buchheit<sup>[69]</sup> calculó valores de potencial para varios compuestos intermetálicos sumergidos en NaCl con el fin de poder hacer predicciones sobre la formación de celdas galvánicas en aleaciones de aluminio. Por otra parte, Nisancioglu<sup>[70]</sup>, demostró que



compuestos intermetálicos ricos en Fe, tales como  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\alpha\text{-Al}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}$  y  $\delta\text{-AlFeSi}$  actúan como zonas catódicas donde se produce la reducción del oxígeno. Golubev<sup>[71]</sup> también encontró que para potenciales próximos a  $E_{\text{corr}}$  se produce la disolución selectiva del aluminio enriqueciéndose en hierro los cristales de  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . También observó que la presencia de Mn o Si en estos compuestos reduce el efecto del hierro sobre las reacciones anódicas y catódicas. En los compuestos intermetálicos con cobre, Mazurkiewicz<sup>[72]</sup> observó que, a pesar de su carácter catódico, el  $\text{Al}_2\text{Cu}$  se disolvía formando  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ , con posterior reducción de este último sobre la superficie de la aleación dando lugar al proceso de corrosión un carácter autocatalítico que acelera la degradación del material.

Buchheit<sup>[69]</sup> estudió el comportamiento de dos tipos de intermetálicos presentes en la aleación AA2090, encontrándose dos tipos de picaduras. Las del primer tipo estaban asociadas a la disolución del compuesto intermetálico  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ , mientras que las del segundo tipo se debían a la disolución de la matriz próxima al compuesto intermetálico  $\text{AlCuFe}$ . Hay otros muchos compuestos intermetálicos que parecen no tener ningún efecto sobre la corrosión, como por ejemplo  $\text{AlMgMn}$ ,  $\text{AlMnCr}$  y  $\text{AlMnSi}$  los cuales no son catódicos respecto a la matriz. Sin embargo, se espera que sean zonas preferentes para la aparición de picaduras, ya que la disolución de estas partículas produciría pequeñas oquedades donde se puede producir la concentración de especies agresivas.

El silicio está presente como fase secundaria en aleaciones de forja de la serie 4xxx y en aleaciones de moldeo de las series 3xxx y 4xxx. El silicio es catódico respecto a la matriz rica en aluminio por varios cientos de milivoltios. Sin embargo los efectos en la corrosión son mínimos debido a la baja densidad de corriente como resultado de una alta polarización de las partículas de silicio. Las aleaciones 3xxx están fuertemente influenciadas por el contenido en cobre, el cual alcanza hasta el 5% en algunos casos, ya que favorece la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos con respecto a la matriz. También es habitual encontrar níquel en estos compuestos intermetálicos, el cual tiene, al igual que el cobre, un elevado carácter noble, ya que en las aleaciones 3xxx se suele añadir para mejorar el comportamiento en aplicaciones a elevadas temperaturas. Algunos autores justifican la



aparición de picaduras por una alcalinización localizada alrededor de los compuestos intermetálicos con comportamiento catódico respecto a la matriz<sup>[70]</sup>, ya que para un pH por encima de 8.5 la capa pasiva se disuelve. Además la reducción catódica se confina en la proximidad de estas áreas ya que la capa pasiva que exhibe el aluminio presenta baja conductividad electrónica. Por tanto, aún son necesarios más estudios sobre el tema, ya que por lo visto no basta con conocer el carácter electroquímico de los compuestos intermetálicos, sino que también existen otros factores, como la geometría de estas fases secundarias, que puede influir notablemente en la susceptibilidad a la picadura de la aleación y que no se ha tenido muy en cuenta hasta el momento<sup>[73]</sup>.

## 2.4 Protección frente a la corrosión en aleaciones de aluminio

### 2.4.1 Recubrimientos por conversión química de cromatos (CCC)

Los compuestos de  $\text{Cr}^{+6}$ , fundamentalmente los cromatos, se emplean como inhibidores anódicos oxidantes en medios acuosos para una gran cantidad de metales y aleaciones como el hierro, aceros, aleaciones de aluminio, zinc, cobre, plomo y otros, debido a su excelente relación eficiencia-costo<sup>[15, 21]</sup>. Además de su uso como inhibidores, los compuestos de cromo también se emplean en pre-tratamientos anticorrosivos como los anodizados y tratamientos de conversión para aleaciones metálicas cuyas aplicaciones se centran en las industrias aeroespacial, automovilística y naval<sup>[74]</sup>. Estos pre-tratamientos además de conseguir una protección efectiva facilitan la aplicación de otros tratamientos superficiales como son las pinturas, mejorándose el acabado final. Dentro de los tratamientos por conversión con cromatos existen muchos estudios relativos al crecimiento de la película protectora<sup>[75]</sup>.

Aun no está del todo claro pero se piensa que el mecanismo que tiene lugar es el siguiente: reducción de los iones cromato con formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hidratado sobre las zonas catódicas del material y oxidación del aluminio sobre el resto de la superficie hasta que el recubrimiento cubre toda la superficie y aumenta de espesor hasta unos pocos micrómetros.



Esta barrera inicial de carácter amorfo mejora su carácter protector si se expone al aire y es posible acelerar su crecimiento si se añaden iones fluoruro al tratamiento. Pero lo que realmente hace que este tipo de recubrimientos sean tan efectivos en la lucha contra la corrosión es la presencia de  $\text{Cr}^{+6}$ , ya que permite regenerar zonas de la película protectora que hayan sido dañadas. La norma ASTM B449-93 regula los tratamientos de conversión con cromatos en aleaciones de aluminio y por lo general la composición del baño empleado en estos tratamientos es la siguiente: 3.5 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 4 g  $\text{CrO}_3$  y 0.8 g NaF en un litro de agua destilada a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[76]</sup>. Desafortunadamente, a pesar de los buenos resultados que presentan los cromatos, las industrias deben ir sustituyéndolos por otras formas de protección, debido a su elevada toxicidad y daño en el medio ambiente<sup>[77]</sup>.

#### 2.4.2 Alternativas ecológicas a los cromatos

Debido a que los cromatos tienen mayormente aplicaciones para la protección de aleaciones de aluminio, muchas de las alternativas ambientalmente amigables que se están investigando en la actualidad se centran en este tipo de aleaciones<sup>[78]</sup> y en menor proporción a aceros y aleaciones de magnesio. De acuerdo con Cohen y colaboradores<sup>[1]</sup>, el desarrollo de alternativas que no conlleven la utilización de  $\text{Cr}^{+6}$  todavía se encuentra en sus primeros pasos, por lo que existe una gran variedad de métodos que se encuentran en fase de experimentación.

En la literatura se encuentran una amplia gama de alternativas a los cromatos, muchas líneas de investigación se orientan al estudio de oxoaniones con estequiometría análoga a la de los cromatos, aplicados como inhibidores anódicos, como por ejemplo los molibdatos, permanganatos, wolframatos, vanadatos ( $\text{MoO}_4^{-2}$ ,  $\text{MnO}_4^{-2}$ ,  $\text{WO}_4^{-2}$ ,  $\text{VO}_4^{-3}$ ) entre otros<sup>[79]</sup>. De estos, los más investigados han sido los molibdatos por su naturaleza no tóxica<sup>[80]</sup>. Por otra parte, también se han probado inhibidores catódicos y mixtos, por ejemplo, elementos como el Zn, el Ca, el Ba y elementos lantánidos. En las siguientes secciones se describe de manera detallada los distintos sistemas estudiados actualmente que han mostrado tener mejores resultados.



(a) Molibdatos ( $\text{MoO}_4^{-2}$ )

Los molibdatos han revelado un buen comportamiento como inhibidores en la corrosión del acero<sup>[81]</sup>, acero galvanizado<sup>[82]</sup>, zinc<sup>[83]</sup> y aluminio<sup>[84]</sup>. Se han estudiado ampliamente como posibles sustitutos a los cromatos debido a su poder oxidante y estabilidad de los productos a los que da lugar, capaces de formar una capa pasiva. Al igual que los cromatos también se emplean en tratamientos de modificación superficial y como aditivos en pinturas. Breslin y colaboradores<sup>[85]</sup> compararon los efectos de los inhibidores  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en aleaciones de aluminio sumergidas en soluciones salinas y observaron la formación de  $\text{Mo}$ ,  $\text{Mo}^{+3}$  y  $\text{MoO}_2$  seguidas de la aparición de varios óxidos de molibdeno con diferentes estados de oxidación dependiendo del sustrato. De ésta manera determinaron que la efectividad de las soluciones con molibdatos se veía limitada por el tamaño, solubilidad del  $\text{MoO}_2$  y por su escaso poder oxidante. En resumen, se puede decir que el efecto inhibitor de los molibdatos se atribuye a su adsorción sobre el sustrato, actuando como una barrera a los iones cloruro, siendo su capacidad protectora inferior a la de los cromatos. Muchos estudios recomiendan emplear películas de óxidos de molibdeno como capas de conversión, ya que según diversos autores, con estas se consigue mejorar el comportamiento frente a la corrosión del metal base<sup>[82]</sup>. Sin embargo, existe poca información sobre la eficacia con la que estas capas se adhieren al sustrato metálico o sobre su compatibilidad con los recubrimientos de pintura.

(b) Silanos ( $\text{SiH}_4$ )

En la década de los cincuenta del siglo pasado, se utilizaron los silanos en los pre-tratamientos de fibra de vidrio para aumentar la adherencia de resinas fenólicas. Posteriormente, Plueddeman extendió este concepto e investigó la capacidad de los silanos para mejorar la adherencia de diferentes pinturas. De esta forma, los estudios realizados con los silanos se han vinculado a la mejora de las propiedades de adherencia en pinturas e imprimaciones depositadas sobre ellas. En muchos casos se han conseguido resultados comparables a los obtenidos con los cromatos. El mecanismo de protección no está del todo establecido, pero se asocia a la naturaleza hidrofóbica de los grupos organofuncionales de los



silanos. Las capas obtenidas con silanos presentan un buen comportamiento, tanto en ensayos realizados en cámara de niebla salina como en ensayos electroquímicos, obteniéndose una disminución de la velocidad de corrosión en más de cuatro órdenes de magnitud, aunque, también se ha observado que el grado de protección que confieren disminuye significativamente a largo plazo<sup>[86]</sup>.

#### (c) Inhibidores orgánicos

La gran cantidad de moléculas orgánicas y sus derivados han dado lugar a una gran cantidad de inhibidores. Normalmente se trata de ácidos débiles que forman sales insolubles en la superficie metálica y que en ocasiones pueden llegar a unirse químicamente a la superficie metálica<sup>[87]</sup>. A pesar de sus posibles ventajas siempre se verán limitados por su volatilidad y en algunos casos por su carácter contaminante.

#### (d) Películas orgánicas (pinturas)

La calidad y eficacia de una pintura depende de la selección y formulación adecuada de sus componentes, el método empleado en su aplicación y curado, y la preparación superficial del sustrato. El esquema de protección de una pintura se debe principalmente a dos efectos: 1) efecto barrera: la pintura debe mostrar un comportamiento aislante frente al paso de iones, oxígeno y agua. 2) Efecto inhibidor: la protección está proporcionada por la presencia de inhibidores o pigmentos anticorrosivos los cuales actúan mediante acción directa (compuestos solubles) o indirecta (compuestos insolubles), mitigando el proceso de corrosión una vez que el electrolito ha difundido a través del recubrimiento<sup>[88]</sup>. Habitualmente en aplicaciones aeroespaciales se utilizan películas orgánicas del tipo epoxi, ya que presentan una alta resistencia a la corrosión y excelente adherencia. En muchas ocasiones se aplican sobre materiales anodizados previamente, ya que el sellado del anodizado suele dar peores resultados que la película orgánica. El principal problema de estos recubrimientos es su pobre resistencia a las altas temperaturas, aunque son efectivos en ambientes marinos<sup>[89]</sup>.



### (e) Deposición por plasma

La deposición con plasma de tipo catiónico a baja temperatura se usa habitualmente para crear una barrera hidrofóbica de pequeño espesor sobre la superficie metálica. Los recubrimientos por plasma tienen dos características que hacen que sean excelentes sistemas de protección: 1) forman una barrera con gran cantidad de enlaces y 2) poseen excelente adhesión al sustrato metálico. El sistema consiste en partir de un monómero en forma gaseosa el cual se ioniza mediante una corriente eléctrica. La ionización acelera la polimerización y favorece también la unión entre polímero y matriz<sup>[90]</sup>. Este tipo de tratamientos suelen ir precedidos de una preparación superficial que favorezca la unión con el sustrato. Actualmente todavía se están buscando las condiciones óptimas para proteger a las aleaciones de aluminio aunque se ha visto que pueden llegar a conseguirse niveles de protección superiores a los obtenidos con los cromatos<sup>[91]</sup>.

### (f) Tratamientos sol-gel

El tratamiento sol-gel es un método en el cual una capa de óxido puede ser depositada en un sustrato a temperaturas mucho más bajas que las de los métodos cerámicos tradicionales. El uso del sol-gel para tratamientos anticorrosivos es relativamente nuevo y existe una amplia variedad de alcóxidos, sales y nitratos que pueden usarse como precursores de los óxidos a depositar<sup>[92, 93]</sup>. Posterior a la deposición del precursor se produce la hidrólisis y condensación de la película continua de óxido. Esta película actúa como una barrera inerte e hidrofóbica, aunque las condiciones del tratamiento y tensiones intrínsecas impiden que supere el micrómetro de espesor. Por esta razón en muchas ocasiones el tratamiento sol-gel se utiliza como un pretratamiento previo al depósito de otro recubrimiento<sup>[94]</sup>. La mayoría de los primeros trabajos sobre tratamientos sol-gel como recubrimientos protectores se han realizado sobre aceros inoxidables<sup>[95]</sup>. Se han conseguido películas de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}$ , su comportamiento se ha evaluado a altas temperaturas, temperatura ambiente y bajo la acción de distintos electrolitos. En general, han dado resultados prometedores pero se encuentran limitados por su pobre adhesión, fragilidad y facilidad de



oxidación del sustrato. Cabe mencionar que también se han estado estudiando en aleaciones de aluminio e independientemente del óxido depositado, la capacidad de protección depende principalmente del espesor de la capa<sup>[96]</sup>.

(g) Recubrimientos electrodepositados

Se utilizan en la industria automovilística desde 1960 y básicamente consisten en la deposición de una resina orgánica cuyo espesor puede llegar a ser de varios milímetros. La película obtenida es continua y relativamente uniforme, con una buena adhesión incluso en zonas poco accesibles. El proceso permite la deposición catódica o anódica en función del tipo de resina, aunque habitualmente se utiliza el proceso catódico debido a las desventajas inherentes al proceso anódico. Normalmente van seguidos de otro tratamiento para mejorar el acabado estético de la superficie.

(h) Tratamientos por conversión

Consisten en la conversión de la superficie metálica en una superficie más adecuada para recubrimientos posteriores y/o para proporcionar una mayor resistencia a la corrosión. Generalmente no superan los 600 nm de espesor, se forman de manera rápida y sencilla, aunque también se eliminan fácilmente de la superficie y si se utilizan para mejorar la adhesión de pinturas es necesario aplicarlas poco después del tratamiento de conversión para evitar así su degradación. Existen diferentes productos en el mercado:

- Óxidos e hidróxidos de cromo.
- Fosfatos y óxidos de metales pesados.
- Polímeros sintéticos, con o sin fosfatos u óxidos de metales pesados.
- Permanganatos: poseen propiedades químicas muy parecidas a las del cromo.

Con estos tratamientos se puede mejorar la adhesión de pinturas, eliminar contaminantes e introducir elementos capaces de proteger la superficie de forma activa<sup>[97]</sup>.



(i) Fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ )

El mecanismo de inhibición de los fosfatos es semejante al de los cromatos, en el sentido de que mediante la adición al medio se forman capas superficiales que incorporan iones del metal base junto con el propio ion fosfato. Esta propiedad ha permitido desarrollar diversos métodos de obtención de estos recubrimientos que van desde los tratamientos de inmersión hasta el depósito mediante aerosoles o rocío. La principal ventaja que presentan los métodos propuestos es su bajo costo y la rapidez en la que se forman los depósitos protectores ( $10\text{-}20 \text{ mg s}^{-1}$ ). En un estudio reciente, Pebere y colaboradores trabajaron con recubrimientos por conversión de fosfatos sobre aleaciones de aluminio, y consiguieron resultados con eficiencias similares a los cromatos<sup>[98]</sup>. Los resultados muestran un buen comportamiento de este compuesto como inhibidor de la corrosión, siempre que se supere una concentración crítica, por debajo de la cual el fosfato puede favorecer el ataque con formación de picaduras. Los tratamientos basados en el empleo de fosfatos facilitan también el anclaje de la pintura<sup>[99]</sup>.

(j) Recubrimientos de conversión con soluciones conteniendo  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Al}^{+3}$

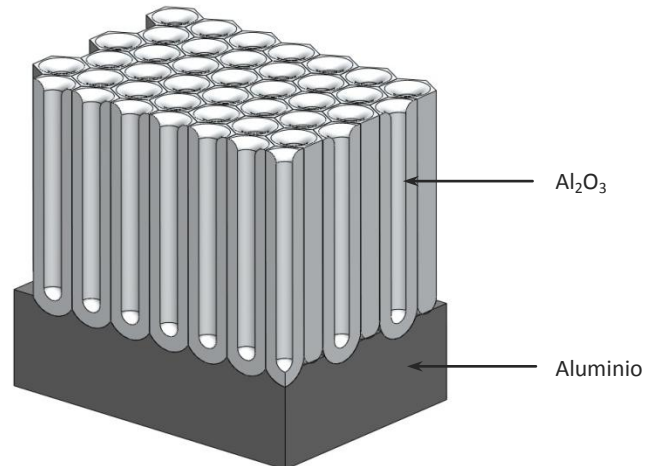
Otra alternativa propuesta para la obtención de recubrimientos protectores sobre determinadas aleaciones de aluminio se basa en el empleo de soluciones de cromo (III). Estos recubrimientos tienen propiedades protectoras semejantes a aquellos obtenidos a partir de soluciones de cromo (VI). Estas películas se depositan tras dos minutos por polarización catódica de las probetas.

(k) Anodizado

El anodizado consiste en un método electroquímico por el que se forma una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de aluminio mediante la aplicación de densidad de corriente en una celda electroquímica como se muestra en el detalle de la Figura 2-9. Industrialmente se utilizan el ácido crómico y el ácido sulfúrico como electrolitos, encontrándose significativas mejoras en la resistencia a la corrosión. No obstante, debido al carácter tóxico del ácido



crómico se ha tratado de sustituir por diversos ácidos<sup>[97, 100, 101]</sup>, aunque el ácido sulfúrico sigue siendo el más prometedor de todos ellos<sup>[101]</sup>. El espesor de la alúmina depende de la corriente aplicada, el voltaje y el tiempo de anodizado. Las características de la película dependen de la naturaleza y composición del electrolito y, naturalmente, de la composición de la aleación de aluminio.



**Figura 2-9** Representación esquemática de una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida a través de anodizado<sup>[48]</sup>.

Una limitación que presenta el anodizado en la protección de aleaciones es que no se consiguen niveles de protección adecuados para materiales con elevados contenidos en silicio y/o cobre y su costo suele ser bastante superior al de los tratamientos por conversión<sup>[87]</sup>, por este motivo en la actualidad se está tratando de incorporar inhibidores en el anodizado para conseguir niveles de protección superiores<sup>[102]</sup>.

#### 2.4.3 Sales lantánidas en la protección contra la corrosión

La alta reactividad de las tierras raras permite su empleo para controlar la corrosión de metales. De este modo, pueden usarse para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de aleaciones ricas en cromo o aluminio, y también para mejorar la resistencia a la corrosión en medios acuosos<sup>[96]</sup>. La mejora de la resistencia a la oxidación se puede conseguir mediante la adición de tierras raras a la composición del material o en forma de óxidos sobre la superficie, siendo la forma iónica de cerio en estado elemental la más



comúnmente utilizada. En cuanto a la mejora de la resistencia a la corrosión en medios acuosos se conoce que los iones lantánidos o de tierras raras forman hidróxidos insolubles<sup>[103]</sup>, lo que les permite actuar como inhibidores catódicos, poseen una baja toxicidad, su inhalación o ingestión no perjudican la salud<sup>[104]</sup> y poseen un precio competitivo<sup>[105]</sup> ya que algunos de ellos son abundantes en la naturaleza<sup>[106]</sup>. Su uso como inhibidores y en tratamientos de conversión se ha venido desarrollando hasta las tres últimas décadas como consecuencia de la necesidad de sustituir el cromo por otras alternativas más ecológicas.

1 <b>H</b> Hydrogen 1.00794																	2 <b>He</b> Helium 4.003
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Beryllium 9.012182											5 <b>B</b> Boron 10.811	6 <b>C</b> Carbon 12.0107	7 <b>N</b> Nitrogen 14.00674	8 <b>O</b> Oxygen 15.9994	9 <b>F</b> Fluorine 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797
11 <b>Na</b> Sodium 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.3050											13 <b>Al</b> Aluminum 26.981538	14 <b>Si</b> Silicon 28.0855	15 <b>P</b> Phosphorus 30.973761	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chromium 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29
55 <b>Cs</b> Cesium 132.90545	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57 <b>La</b> Lanthanum 138.9055	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.9479	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.217	78 <b>Pt</b> Platinum 195.078	79 <b>Au</b> Gold 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98038	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89 <b>Ac</b> Actinium (227)	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> Dubnium (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (263)	107 <b>Bh</b> Bohrium (262)	108 <b>Hs</b> Hassium (265)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				
58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93421	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.04	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967				
90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03588	92 <b>U</b> Uranium 238.0289	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)				

**Figura 2-10** Tabla periódica de los elementos, donde se indica dentro de la serie los lantánidos o tierras raras los elementos factibles en uso como inhibidores y tratamientos por conversión<sup>[107]</sup>.

#### 2.4.4 Elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión en aleaciones de aluminio

Además de inhibir la corrosión en aleaciones de aluminio, los elementos lantánidos, también protegen al zinc, bronce, níquel, aceros y aceros inoxidable<sup>[79]</sup>. El pionero en utilizar los elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión en éstas aleaciones fue Hinton<sup>[105, 106, 108, 109]</sup> y colaboradores. Estudió el efecto de la concentración de CeCl<sub>3</sub> (0-1000 ppm) en la corrosión uniforme y por picadura específicamente en la aleación AA7075 sumergida en un



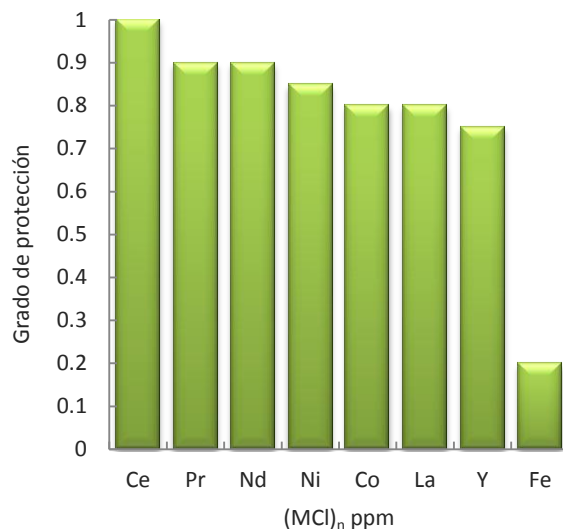
medio clorurado. Mediante ensayos gravimétricos y medidas electroquímicas de polarización observó una disminución de la velocidad de corrosión manteniéndose estable para concentraciones de inhibidor superiores a 100 ppm. Respecto a la corrosión por picadura, las curvas de polarización mostraron muy poca diferencia entre el potencial de picadura y el de corrosión en ausencia de cerio en la solución, indicando poca resistencia a la nucleación de picaduras. Sin embargo, a medida que se aumentaba la concentración de cerio se pudo diferenciar a ambos potenciales aumentando por tanto la resistencia a la generación de picaduras. También se ha investigado el efecto inhibitor de las sales lantánidas  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  y  $\text{NdCl}_3$ , y de otras sales como  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$ <sup>[106, 108-112]</sup> como se muestra en la Figura 2-11.

Los mejores resultados los proporcionaba la sal de cerio, siendo incluso similares a los obtenidos con cromatos, lo que muestra que las sales lantánidas, y concretamente el cerio, pueden ser consideradas como alternativas eficientes y ecológicas a los cromatos<sup>[110]</sup>. Hinton se centró en la aleación AA7075 la cual es muy utilizada en la industria aeroespacial, pero también se pueden encontrar en la literatura estudios similares con otras aleaciones de aluminio. De este modo, Liu y colaboradores<sup>[113]</sup> estudiaron el efecto de la concentración de inhibidor en la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Zn-Mg. Estudió el efecto del pH y del tipo de anión de la sal lantánida, observando al igual que otros investigadores<sup>[114]</sup>, que en las sales  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  la presencia de aniones oxidantes enmascara el efecto del cerio. Bethencourt, Botana y colaboradores<sup>[115-119]</sup> hicieron estudios donde redujeron la velocidad de corrosión en más de un 90% para la aleación Al-Mg AA5083, la cual es muy común en aplicaciones marinas, al añadir 500 ppm de sal lantánida al medio corrosivo, trabajaron con sales de cerio, lantano y samario, observando mediante técnicas electroquímicas que los mejores resultados se obtenían con la combinación de las dos primeras sales. Otros estudios demostraron que con la aleación AA2024-T4 empleando cloruro de cerio como inhibidor existe la formación de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre, lo que demostraba la naturaleza catódica de estos inhibidores<sup>[120]</sup>.

En breve, se puede haber comprobado que las sales lantánidas, particularmente el  $\text{CeCl}_3$ , reducen la corrosión generalizada y por picadura de una gran variedad de aleaciones de



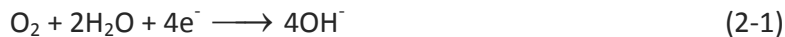
aluminio cuando se utilizan como inhibidores. Por tanto, es factible pensar en el desarrollo de técnicas de protección basadas en estos elementos que permitan sustituir a los clásicos, pero a la vez altamente tóxicos, cromatos.



**Figura 2-11** Grado de protección frente a la corrosión uniforme de la aleación AA7075 en soluciones con NaCl y 1000 ppm de diferentes cloruros metálicos<sup>[106, 108-112]</sup>.

#### 2.4.5 Mecanismo de inhibición de las sales de elementos lantánidos

Recientemente, se ha confirmado la naturaleza catódica de los inhibidores lantánidos, al observar la deposición de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre en la aleación AA2024, que se caracteriza por presentar un par galvánico entre el aluminio y el cobre. Para aleaciones como la AA5083 también se ha observado que el cerio aparece principalmente sobre los compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico como el  $Al_6(MnFe)^{[119]}$ . El mecanismo de protección consistente básicamente en dos etapas: en la primera de ellas se generan iones  $OH^-$  sobre los compuestos intermetálicos con mayor carácter catódico debido al proceso de corrosión localizada, tal y como confirman Davenport, Isaacs y colaboradores<sup>[120-124]</sup>, que detectaron incrementos locales de pH en los sitios catódicos de la aleación AA2024 debido a la reducción del oxígeno (ecuación 2-1).



En la segunda etapa, los grupos  $\text{OH}^-$  reaccionan con los iones lantánidos presentes en la disolución dando lugar a precipitados formados por óxidos y/o hidróxidos que bloquean las zonas catódicas y por tanto el proceso global de corrosión. En el caso del cerio el estado de oxidación en el que se encuentra durante todo este proceso ha dado lugar a la aparición de dos teorías diferentes basadas en estudios por XPS<sup>[125, 126]</sup>. En la primera de estas teorías se considera que primero precipita hidróxido de  $\text{Ce}^{+3}$ , tal y como se ha descrito en el mecanismo anterior, y después este se oxida a  $\text{CeO}_2$  hidratado<sup>[127, 128]</sup>. Aldykiewicz y colaboradores<sup>[120]</sup> sugieren que el  $\text{Ce}^{+3}$  presente en disolución se oxida a  $\text{Ce}^{+4}$ , que a su vez puede precipitar como  $\text{CeO}_2$  debido al aumento localizado de pH causado por la reacción catódica. En cualquier caso es necesario tener en cuenta el diagrama de Pourbaix para las condiciones particulares de cada tratamiento<sup>[129]</sup>.

#### 2.4.6 Tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos

Los primeros tratamientos de este tipo también fueron ideados por Hinton y colaboradores<sup>[109]</sup> y al igual que en su uso como inhibidores los mejores resultados los conseguían con las sales de cerio. El tratamiento ideado por Hinton consistía en la inmersión de la aleación AA7075 en una solución con la sal lantánida a temperatura ambiente durante varias horas. El mayor nivel de protección lo obtuvo para una concentración de 1000 ppm de  $\text{CeCl}_3$  y 90 horas de tratamiento<sup>[108]</sup>. De acuerdo con los autores y basándose en estudios por microscopía electrónica de barrido (MEB), se consigue un nivel de protección significativo para tratamientos de 20 horas, aunque se trata de un periodo de tiempo demasiado largo como para que dichos tratamientos se utilicen industrialmente. De igual manera, Garrad<sup>[130]</sup> y colaboradores consiguieron cierta protección para las aleaciones AA2090 y AA8090 en medios aireados 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 3.5% NaCl y en medios desaireados 3.5% NaCl. Aunque la protección contra la corrosión por picadura no era muy duradera y los tiempos de tratamiento demasiado largos. Mansfeld<sup>[131]</sup> también intentó proteger a los materiales AA2091, AA6061, AA6061/SiC y AA6061/grafito mediante tratamientos de inmersión a temperatura ambiente,



previo estudio mediante medidas de corriente alterna del comportamiento de las sales de cerio como inhibidores de la corrosión de estos materiales en 3.5% NaCl. Mansfeld empleaba tratamientos a temperatura ambiente en soluciones con 1000 ppm de  $\text{CeCl}_3$  durante periodos de siete días. Observó una mejora en la resistencia a la corrosión y también detectó que los tratamientos mejoraban la adherencia de películas epoxi depositadas sobre la superficie metálica. Combinando los tratamientos de cerio con los recubrimientos orgánicos consiguió disminuir la corrosión filiforme en todos los materiales, especialmente en los materiales compuestos, que no presentaron signos de corrosión hasta pasados 83 días en el medio agresivo. A la vista de los primeros resultados obtenidos se deduce que los tratamientos de inmersión a temperatura ambiente consiguen mejorar la resistencia a la corrosión de diversas aleaciones de aluminio de uso comercial. Sin embargo, son necesarias mejoras en dichos tratamientos para solventar las limitaciones que se plantean en una posterior aplicación industrial; tales como el excesivo tiempo de tratamiento y un nivel de protección todavía inferior al conseguido por los cromatos.

#### 2.4.7 Optimización de la modificación superficial por tratamientos con sales lantánidas

Desde un enfoque industrial y comercial no resulta atractivo utilizar tratamientos tan largos como los mencionados anteriormente, por este motivo es que se han desarrollado nuevos tratamientos que puedan sustentarlos a ésta escala<sup>[127, 128]</sup>. Uno de los métodos más sencillos para conseguir esta mejora es la activación térmica. Mansfeld fue de los primeros en trabajar con soluciones calientes de sales lantánidas<sup>[132-135]</sup>. Consiguió elevados niveles de protección para las aleaciones AA2024, AA7075 y AA6061, trabajando con cloruros, nitratos y sulfatos de cerio e itrio<sup>[135]</sup>. Dabalà<sup>[136]</sup>, al igual que Mansfeld, utilizó disoluciones de sales de cerio a 100°C consiguiendo en algunos casos un nivel de protección superior al obtenido con los tratamientos de conversión con cromo para las aleaciones AA6061 y AA2018, donde las condiciones de cada tratamiento fueron las siguientes:

- 1) Ce1: 2h 100°C  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  5 mM; 2h 100°C  $\text{CeCl}_3$  5 mM.
- 2) Ce2: 40 min 100°C  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0.1 M; 40 min 100°C  $\text{CeCl}_3$  0.1 M.



- 3) Ce3: 10 min  $T_{amb}$   $CeCl_3$  40 mM 3.3 %  $H_2O_2$  pH 2.
- 4) Cromatizado: 30 g  $L^{-1}$  disolución comercial Bonder AL710 que consiste en  $CrO_3$  12-15%,  $HF < 1\%$ ,  $HNO_3 < 1\%$ ,  $H_2SiF_6$  8-10%.

Desde el punto de vista de su aplicación comercial, estos tratamientos siguen siendo demasiado largos. Un factor clave en estos tratamientos es el tipo de aleación que se pretende proteger, así por ejemplo Bethencourt y colaboradores<sup>[137]</sup> obtuvieron excelentes resultados con tratamientos de 15 minutos a 90°C para la aleación AA5083 empleando  $Ce(NO_3)_3$  0.005 M. Gorman<sup>[138]</sup> también consiguió reducir el tiempo de tratamiento para una gran variedad de aleaciones de aluminio utilizando una disolución a 95-100°C de  $CeCl_3$  10 mM durante 1 hora, aunque se centró más en el crecimiento de la capa de óxido de aluminio que en el nivel de protección alcanzado. Los resultados mostraron que es posible reducir el tiempo de tratamiento mediante activación térmica, aunque es necesario tener en cuenta el tipo de aleación de aluminio, tipo de sal lantánida, pH, etc., para poder optimizar estos tratamientos y poder competir con los cromatos.

Otra de las opciones que se han implementado para optimizar los tratamientos con elementos lantánidos es el empleo de agentes oxidantes. De esta manera Hinton y Wilson<sup>[139]</sup> patentaron, para aleaciones ricas en cobre, un nuevo método de deposición más rápido al que denominaron *cerating*, que consiste en la adición de peróxido de hidrógeno y aditivos orgánicos a la disolución de sales lantánidas, lo que reduce el tratamiento a tan sólo 10 min. Este efecto acelerador se debe a la reducción del  $H_2O_2$  que conlleva un rápido incremento del pH y por tanto la precipitación del óxido/hidróxido de cerio. Una consecuencia adicional de la presencia de  $H_2O_2$  es la oxidación de  $Ce^{+3}$  a  $Ce^{+4}$  en la disolución, apareciendo  $Ce^{+4}$  en forma de hidróxido sobre la superficie, tal y como se demuestra mediante estudios de XPS<sup>[140]</sup>. Recientemente, los mismos autores han conseguido reducir el tiempo de tratamiento<sup>[141, 142]</sup>; este método patentado recibe el nombre de *cerate coating* (por su nombre en inglés). Básicamente, consiste en un tratamiento con las siguientes condiciones: a) preparación de la superficie, b) tratamiento de conversión: 0.035 M  $CeCl_3$ , 0.12 M  $H_2O_2$ , 1 mM  $Cu(\text{glicinato})_2$  1 mM  $Ti(O_2)^{+2}$  a pH 2 y 45°C, c) sellado posterior con una solución de silicatos<sup>[142]</sup>.



La combinación de la activación térmica con la adición de peróxido de hidrógeno, mejora el nivel de protección y también reduce el tiempo de tratamiento, ya que por una parte el  $H_2O_2$  acelera la formación de depósitos del elemento lantánido y por otra el aumento de temperatura además de reducir el tiempo de inmersión favorece un mayor crecimiento de la capa de alúmina mejorando así la resistencia a la corrosión por picadura<sup>[112]</sup>. Varios estudios sugieren el uso de otros agentes oxidantes, pero también es cierto que sólo se han conseguido buenos resultados para aleaciones ricas en cobre, 7xxx y 2xxx principalmente, ya que parece ser que se forma una película rica en cobre que favorece la posterior deposición de los óxidos lantánidos<sup>[136, 143-145]</sup>. En otras aleaciones de aluminio el empleo de oxidantes como el  $H_2O_2$ , da peores resultados ya que el recubrimiento es más heterogéneo, no cubre toda la superficie como en el caso de las aleaciones ricas en cobre e impide un crecimiento adecuado de la capa de alúmina protectora ya que es necesario ajustar el pH de la disolución a valores para los cuales se favorece la disolución de la capa pasiva (pH 2)<sup>[146]</sup>. A esto se suma que los componentes de soluciones tampón pueden interactuar con el  $Ce^{+3}$  afectando el proceso de deposición.

Además de la activación térmica y la adición de oxidantes, se ha trabajado con un tercer método que consiste en la electrodeposición o activación electroquímica. De esta manera se pueden obtener depósitos de elevada pureza y espesor controlado operando a baja temperatura. De este modo, Hinton y colaboradores propusieron un método basado en un tratamiento galvanostático con corrientes catódicas desde 0 a  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  en soluciones con  $CeCl_3$ <sup>[108]</sup>. Los mejores resultados los obtuvieron con:  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 1000 ppm  $CeCl_3$ ; 30 min;  $25^\circ\text{C}$ . Con este método conseguían reducir un orden de magnitud la velocidad de corrosión para menores tiempos que los tratamientos de inmersión a temperatura ambiente, sin embargo, no conseguían mejorar la resistencia a la corrosión por picadura de forma tan eficaz. Los mismos autores obtuvieron un mejor comportamiento desarrollando tratamientos con  $Ce(NO_3)_3$  aplicando 90 mV por debajo del potencial de corrosión durante 150 segundos en la aleación AA7075. Consiguieron reducir la velocidad de corrosión en un orden de magnitud y mejorar la resistencia a la nucleación de picaduras en más de 300 mV. Sin embargo, los autores reconocen que el procedimiento presenta dificultades prácticas para su utilización a



gran escala, debido a que se requiere aplicar altos potenciales y es necesario utilizar un disolvente orgánico muy volátil.

Mansfeld<sup>[10]</sup> también propuso un método basado en la activación electroquímica. Dicho método consistía en dos pasos; en el primero de ellos la aleación AA6061 se sumergía durante dos horas en soluciones a ebullición de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{CeCl}_3$ . En el segundo paso se polarizaba anódicamente en una disolución  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.1 M. De este modo se conseguía una capa de óxido estable que inhibía el proceso de corrosión. Con este procedimiento también protegió de forma efectiva otras aleaciones de aluminio como la AA7075 y la AA2024<sup>[10, 147]</sup>. Kendig y Thomas<sup>[146]</sup>, partiendo del tratamiento empleado por Mansfeld, investigaron la contribución del cerio y del molibdeno por separado mediante medidas de corriente alterna, observando indicios de una posible sinergia Ce-Mo ante el proceso de corrosión. Independientemente del método de deposición, el fenómeno por el cual se modifica la superficie es de naturaleza electroquímica, ya que se produce un aumento del pH provocado por la reacción catódica del  $\text{O}_2$  o del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en aquellos casos en los que esté presente. Así, la efectividad del recubrimiento con elementos lantánidos depende en gran medida de la naturaleza de los compuestos intermetálicos presentes en la aleación, puesto que, aquellos que actúan catódicamente aceleran la velocidad de las reacciones catódicas y por tanto reducen el tiempo del tratamiento.

Hoy en día se piensa en una precipitación preferencial sobre los compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico. En aleaciones sin cobre también se ha visto que es sobre este tipo de compuestos donde mayores depósitos se producen. Normalmente, la mayoría de los investigadores trabajan con compuestos de cerio<sup>[148-152]</sup>, ya que de acuerdo con los primeros estudios de Hinton y colaboradores es el elemento lantánido que otorga un mayor nivel de protección, debido a su capacidad oxidante y a que posee dos estados de oxidación (3 y 4). Sin embargo, otros elementos como el lantano, samario, neodimio e itrio han mostrado buenos resultados para diversas aleaciones de aluminio. Otros estudios<sup>[153, 154]</sup> han demostrado que tratamientos basados en  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  son más efectivos que los basados en  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ .



#### 2.4.8 Generalidades del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agente oxidante

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante comúnmente utilizado en aplicaciones de decapado y generación de recubrimientos inorgánicos, cuyas ventajas residen en que no provoca emisiones tóxicas, reduce el tiempo en los baños de tratamiento, y adicionalmente permite operar a bajas temperaturas, incluso a temperatura ambiente. Además, disminuye los costos operación en los procesos donde se ve involucrado. No obstante, presenta inconvenientes como lo es, su descomposición espontánea, acelerada por lo presencia de metales pesados en solución, aspecto que es frecuente en baños de decapado.

##### (a) Estabilidad del peróxido de hidrógeno

El grado de descomposición del peróxido de hidrógeno depende de la temperatura y su concentración, así como la presencia de impurezas y catalizadores. El peróxido de hidrógeno se puede descomponer de manera exotérmica formando agua y oxígeno:



También, puede sufrir descomposición catalizada por la luz,



En función de las condiciones del medio en que se encuentre, puede actuar como ácido, base, nucleófilo, electrófilo y oxidante o reductor. En todos los casos es necesario que pase a través de productos intermedios más reactivos y, concretamente, la oxidación se produce a partir de la formación de radicales con elevado potencial de oxidación<sup>[155]</sup>.

##### (b) Influencia del pH

La descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se acelera con la elevación del pH y la temperatura.



En estos casos ocurre una descomposición lo suficientemente exotérmica como para evaporar el agua que contienen las soluciones de peróxido y se convierte en autocatalítica. En medio ácido, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin catalizar es un oxidante moderado. Si se cataliza, es un poderoso agente oxidante. En medio alcalino el poder oxidante es semejante al del hipoclorito como se muestra en la Tabla 2-8:

**Tabla 2-8** Poder oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Especie	Poder oxidante relativo
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1.0
Radical $\text{OH}^\cdot$	2.06
$\text{H}_2\text{O}_2$	1.31

Las soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son estables en medios ácidos o ligeramente ácidos; de hecho las soluciones comerciales estabilizadas suelen mostrar un pH de 2. En medios alcalinos, aparece la posibilidad de la descomposición catalizada por iones  $\text{OH}^-$ , formando el ion perhidróxilo ( $\text{HOO}^-$  o  $\text{HO}_2^-$ , la base conjugada del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



En medio ácido, esta reacción está completamente desplazada hacia la izquierda. Además, tiene lugar la solvatación de un protón al  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ :  $\text{HOOHH}^+$ ). Esta estructura cambia la naturaleza del enlace peróxido, confiriendo a la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  un carácter electrófilo que aumenta su estabilidad. El equilibrio de la Ecuación (2-4), con un  $\text{pK}_a$  de 11.6 a  $20^\circ\text{C}$ , está desplazado hacia la derecha a medida que la basicidad del medio aumenta. El principal efecto de la reacción, consiste en el carácter nucleófilo del peróxido de hidrógeno asociado a la formación del ion perhidroxilo ( $\text{HOO}^-$ ). De esta manera el ion  $\text{HOO}^-$  puede reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}$  para dar  $\text{OH}^-$  y la reacción continúa formando agua y oxígeno de acuerdo a las siguientes reacciones:





(c) Influencia de la temperatura

La descomposición del peróxido de hidrógeno está muy influenciada por el aumento de la temperatura. De modo que entre 20 y 100°C la velocidad de reacción se duplica cada vez que se produce un aumento de 10°C en la temperatura. A esto se añade el hecho que la descomposición del agua oxigenada es exotérmica como se indicó en la reacción de la Ecuación (2-2); con una energía de activación  $\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -23 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Esta reacción de descomposición se cataliza por presencia de iones metálicos. La habilidad del peróxido de hidrógeno de coexistir con una sustancia se denomina compatibilidad; así, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es compatible con muchas sustancias, incluyendo la mayor parte de los metales de transición (aluminio, hierro, cobre, plata, cobalto, etc.), transición interna y sus compuestos, compuestos orgánicos, etc.<sup>[155]</sup>

## 2.5 Descripción de las técnicas experimentales utilizadas para evaluar la superficie y el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos

### 2.5.1 Técnicas de análisis superficial

(a) Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

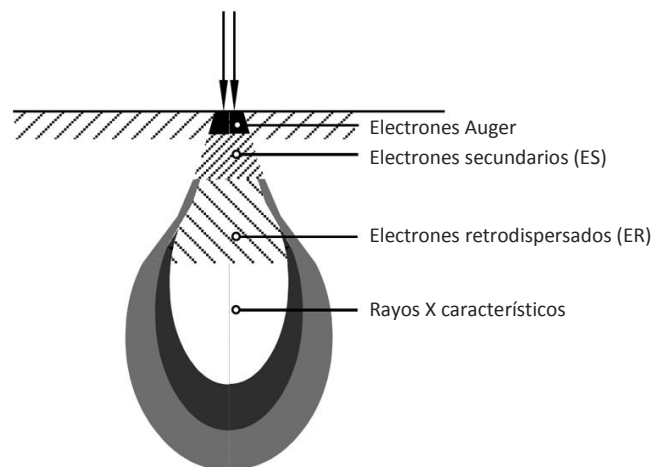
El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia



tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: detectores de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (imágenes de electrones secundarios), detectores de electrones retrodispersados que permiten la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (imágenes de electrones electrodispersados), detector de energía dispersiva (espectrómetro de energía dispersiva) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos de superficies<sup>[156, 157]</sup>.

### *Interacción del haz de electrones con la muestra*

Para la formación de una imagen, el microscopio electrónico de barrido utiliza un fino haz de electrones para explorar la muestra. Concretamente, las imágenes que se pueden obtener mencionadas anteriormente, dependen básicamente de las señales que se producen por la interacción entre los electrones y la muestra como se muestra en la Figura 2-12<sup>[158]</sup>.



**Figura 2-12** Corte a través de la muestra que esquematiza el aspecto piriforme del volumen de excitación primaria y las zonas donde se producen las distintas señales: electrones Auger, electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y rayos X<sup>[159]</sup>.

Cuando un haz de electrones choca con una muestra penetra en ella; la profundidad a la que penetran es directamente proporcional al número atómico de los átomos que la



constituyen. A medida que se produce la penetración, los electrones pierden su energía. En la zona de penetración se crea una zona tridimensional donde interaccionan los electrones del haz y los átomos de la muestra llamada zona de excitación primaria. En esta zona se pueden emitir siete tipos de señales fundamentales<sup>[158]</sup>:

- Electrones transmitidos
- Electrones retrodispersados
- Electrones secundarios
- Fotones
- Electrones Auger
- Corriente de espécimen
- Rayos X

A su vez, las señales se originan por dos fenómenos de dispersión dadas por las interacciones del haz de electrones con la muestra.

- Fenómenos de dispersión elástica: Afectan las trayectorias del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica produce el fenómeno de retrodispersión electrónica.
- Fenómenos de dispersión inelástica: Dan como origen diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos de la muestra que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos, fotones, entre otros<sup>[160]</sup>.

#### *Electrones transmitidos (ET)*

Cuando la profundidad de penetración del haz de electrones es superior al espesor de la muestra algunos electrones la atraviesan y emergen a su cara inferior. A estos electrones se les conoce como transmitidos y pueden ser reconocidos para obtener una imagen



bidimensional de la estructura interna de la muestra. Aunque en el microscopio electrónico de barrido puede incorporarse un detector para este tipo de señal, no es esta su forma habitual de trabajo. Esta técnica se conoce como microscopia electrónica de transmisión (MET) y tiene la ventaja sobre la microscopia electrónica de transmisión convencional de que con ella se pueden estudiar cortes de grosor considerable<sup>[158]</sup>.

### *Electrones retrodispersados (ER)*

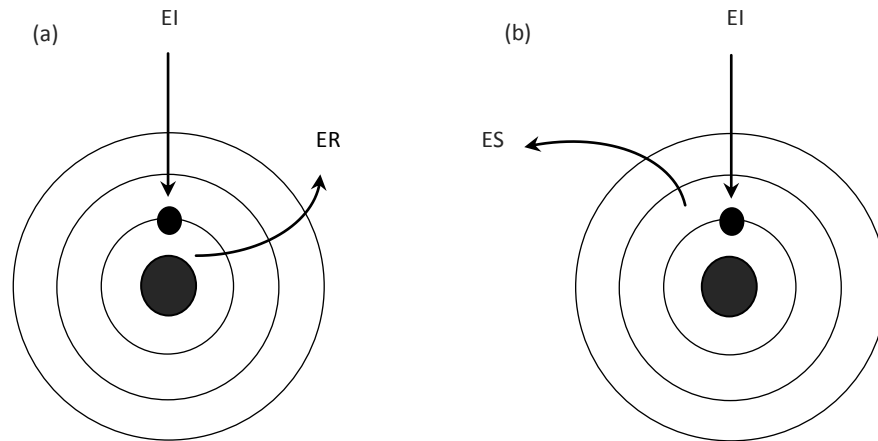
Se producen cuando los electrones incidentes que chocan con los núcleos o con los electrones de los átomos de la muestra rebotan y escapan de ella provocando una interacción elástica. Los electrones retrodispersados tienen una energía cerca a los electrones incidentes por lo que en el trayecto desde su origen hasta la superficie de la muestra pueden interactuar con sus átomos y dar lugar a otros tipos de señales (electrones secundarios, fotones, etc.). La producción de electrones retrodispersados esta en íntima relación con el número atómico de los átomos que componen la muestra, de tal manera que cuanto más alto es éste, mayor número de electrones retrodispersados se producen. Esto permite obtener información sobre la composición de la muestra. Debido a su energía, los electrones retrodispersados siguen trayectorias rectilíneas, lo que debe tenerse en cuenta para su detección. Los ER se originan no solo en la superficie, sino también en zonas profundas de la zona de excitación primaria<sup>[158]</sup>.

### *Electrones secundarios (ES)*

Este tipo de electrones se producen cuando alguno de los electrones incidentes o retrodispersados colisionan con un electrón de los átomos que constituyen la muestra (colisión inelástica) como se muestra en la Figura 2-13. Por efecto de esta colisión el átomo se ioniza y puede emitir electrones que se denominan secundarios por su forma de producirse y para separarles claramente de los electrones incidentes a lo que se les puede denominar también como primarios. Por la forma en la que se originan, existen dos tipos fundamentales de electrones secundarios. Los electrones tipo 1 son producidos por el haz incidente de



electrones, y son los que determinan la resolución de la imagen. Los electrones tipo 2 son producidos por electrones retrodispersados al escapar de la muestra. Este tipo de electrones secundarios a veces son hasta cuatro veces más numerosos que los del tipo 1 y su presencia reduce enormemente la resolución de las imágenes, por lo que generalmente es deseable eliminar su producción al máximo. Los electrones secundarios se caracterizan por tener una energía baja (menor de 50 eV, pequeña en comparación la energía de los incidentes que puede variar entre 2.55 eV y 35000 eV o más) por lo que solo pueden escapar de la muestra si se producen en su parte más superficial. La probabilidad de que los electrones secundarios escapen de la muestra disminuye de manera exponencial a medida que el punto donde se generan se aleja de la superficie<sup>[158]</sup>.



**Figura 2-13** (a) Cuando un electrón incidente (EI) choca con el núcleo de un átomo de la muestra pierde parte de su energía cambiando de dirección y transformándose en un electrón retrodispersado; (b) cuando un electrón incidente (EI) choca con un electrón de un átomo de la muestra se libera de su órbita produciendo así un electrón secundario (ES)<sup>[158]</sup>.

### Fotones

Por efecto de colisiones inelásticas, ciertos tipos de moléculas son capaces de emitir fotones. Este fenómeno se denomina catodoluminiscencia. Los fotones emitidos pueden tener diferentes longitudes de onda, desde el espectro visible hasta el infrarrojo.

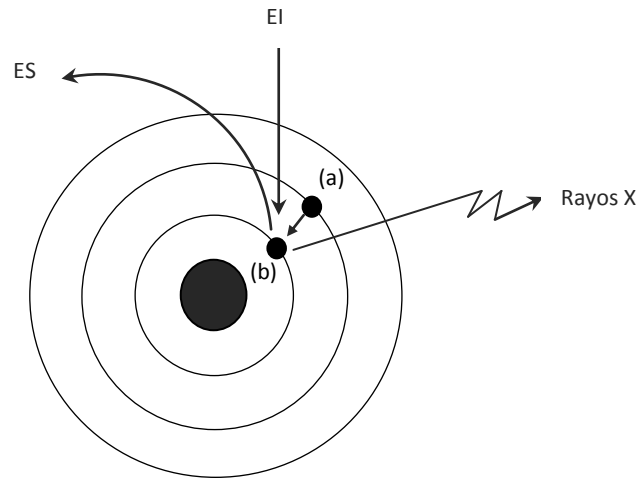


### *Electrones de Auger*

Este tipo de electrones se emiten cuando un electrón de la capa externa de un átomo de la muestra debe saltar a una capa más profunda por efecto de la interacción del átomo con los electrones incidentes o retrodispersados. La emisión de los electrones de Auger muestra tres características básicas: 1) son electrones de muy baja energía, lo que hace que sólo puedan escapar de la capa más superficial de la muestra (entre 0.5 a 2 nm), por lo que proporcionan información muy precisa de esta superficie. 2) Su energía es característica del tipo de átomo emisor, por lo que pueden ser utilizados para realizar análisis elementales de la muestra y 3) el número de electrones Auger emitidos es mayor en cuanto menor es el número atómico de los átomos que constituyen a la muestra. Aunque en teoría los electrones Auger pueden proporcionar gran información acerca de una muestra, los problemas técnicos que presentan en su detección, hace que en la práctica las imágenes obtenidas a partir de estos electrones sean poco utilizadas<sup>[158]</sup>.

### *Energía dispersiva de rayos X*

Cuando por efecto del choque de un electrón con un átomo de la muestra se produce la emisión de un electrón, el *hueco* dejado por este electrón es ocupado inmediatamente por otro electrón situado en una capa más externa al electrón desalojado y el exceso de energía es liberada en forma de rayos X. Los rayos X son una radiación electromagnética que tiene una longitud de onda entre 0.01-10 nm y una frecuencia muy alta (Figura 2-14). Los rayos X producidos por el bombardeo de electrones sobre la muestra tienen unas longitudes de onda y energías que son características de los átomos que la componen. Así el espectro de rayos X emitido por una muestra permite hacer un análisis de su composición elemental. Este análisis es relativamente sencillo, no destructivo y además permite hacer de una manera rápida y segura una correlación entre las imágenes obtenidas por medio de los electrones secundarios y su composición elemental<sup>[158]</sup>.



**Figura 2-14** Cuando un electrón incidente choca con un electrón (a) de un átomo de la muestra, éste es liberado de su órbita produciéndose un electrón secundario (ES). El hueco dejado por el electrón liberado (a) es inmediatamente ocupado por un electrón; (b) situado en una órbita más externa y el exceso de energía liberada es en forma de rayos X<sup>[158]</sup>.

#### *Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido*

Un microscopio electrónico de barrido cuenta con un cañón que genera un haz de electrones de intensidad específica producido mediante la aplicación de un voltaje de aceleración (típicamente de 1-30 keV) a un filamento de tungsteno previamente calentado. Para obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio así como la cámara donde es colocada la muestra, a un alto vacío ( $10^{-7}$  Torr). La cámara de vacío está provista de diferentes mandos mecánicos que permiten inclinar, rotar y mover la muestra en diferentes direcciones<sup>[161]</sup>. El haz de electrones es entonces enfocado para realizar un barrido en la superficie de la muestra mediante unas lentes condensadoras que disminuyen el diámetro del haz de electrones de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$  en su origen hasta valores del orden de nm al incidir sobre la muestra, unas lentes objetivas que cambian el punto focal y unas aperturas que cambian la corriente de prueba. El haz se concentra en un diámetro de prueba que puede ser desde 3 nm hasta 15 nm dependiendo en forma inversa al voltaje utilizado, es decir, es mayor conforme el voltaje es más bajo<sup>[162]</sup>.



(b) Microscopia de fuerza atómica (MFA)

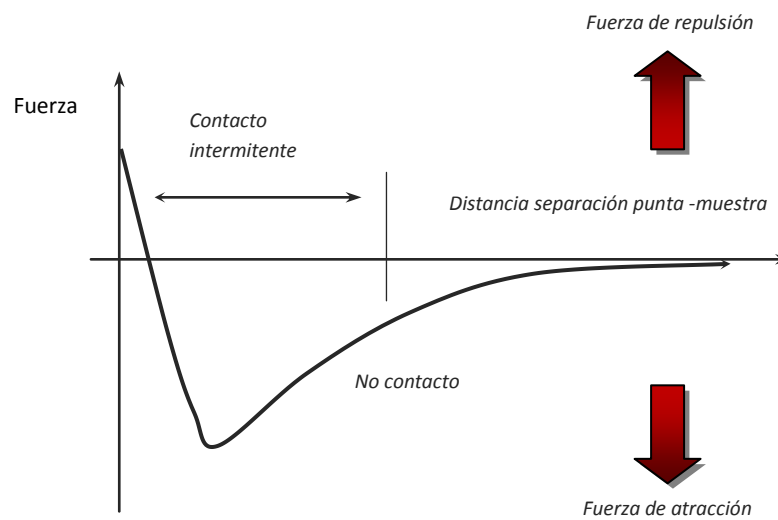
El microscopio de fuerza atómica (MFA), ha sido una pieza fundamental desde la década de 1980 en el estudio de la microestructura de los materiales. Se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra y proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución en tiempo real. Gracias a éstas características que ofrece el equipo, es que su uso permite la obtención de la topografía de la superficie de una muestra y adicionalmente la determinación de algunas propiedades físicas de los materiales<sup>[163]</sup>.

*Componentes básicos de un MFA*

- Ménsula: La ménsula de un MFA es un voladizo micromaquinado que en uno de sus extremos tiene a la punta que interactúa con la muestra, mientras que el otro extremo se encuentra fijo. La interacción entre ambos componentes se ve reflejada en deflexiones que ocurren por fuerzas de atracción y repulsión. Existen ménsulas de distintos materiales dependiendo de las características de la muestra a analizar.
- Unidades de barrido: Se encargan del desplazamiento de la muestra empleando piezoeléctricos que permiten movimientos precisos de manera micrométrica.
- Sistema de nivel óptico: La interacción entre la punta y la muestra provoca la deflexión de la ménsula debido a fuerzas mecánicas y se mide mediante un sistema de nivel óptico, en el que un láser (por lo general  $\lambda=670$  nm) se hace incidir sobre el revés de la ménsula en la que se refleja para llegar finalmente a un fotodetector. La luz que llega al fotodetector se convierte a una señal eléctrica para ser procesada, amplificada y realimentada al sistema.
- Equipo electrónico: Para la retroalimentación de la información obtenida, control de las unidades de barrido y el procesamiento de imágenes el microscopio consta de componentes electrónicos que ejecutan dichas funciones<sup>[164]</sup>.

### Modos de operación del microscopio de fuerza atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio con curvatura que va de los 20 a los 60 nm y se localiza al final de la ménsula. Las fuerzas de atracción y repulsión (fuerzas intermoleculares de Van der Waals) entre la punta y la muestra provocan una deflexión en la ménsula. Esta, se mide simultáneamente con un detector a medida que la punta se desplaza sobre la superficie generando la topografía de la misma<sup>[163, 165]</sup>.



**Figura 2-15** Magnitud de deflexión del cantilever como función de la distancia entre la punta y la muestra<sup>[163]</sup>.

La Figura 2-15 muestra la magnitud de deflexión de la ménsula como una función de la distancia entre la punta y la muestra. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo, la ménsula se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica es de repulsión. Para el segundo, la ménsula se mantiene a decenas de angstroms de distancia de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica que tiene lugar entre la punta y la muestra es de atracción. Los modos de formación de imágenes del MFA pueden clasificarse como de *contacto* y *no contacto* dependiendo de la fuerza neta entre la sonda y la muestra. Los tres tipos de contacto más utilizados para evaluar superficies son:



### *MFA de no-contacto*

La sonda opera en la región de fuerzas de atracción. La punta se hace oscilar sobre la superficie y se mide el cambio en amplitud, fase o frecuencia de la ménsula oscilante en respuesta a los gradientes de fuerzas provenientes de la muestra. En modos de no-contacto, pueden visualizarse superficies muy blandas que no tienen buena adherencia a los sustratos.

### *MFA de contacto*

Este es el modo estándar de formar imágenes en un MFA. La sonda opera en la región de fuerzas de repulsión. La ménsula se deflecta mientras la punta encuentra variaciones en la topografía de la superficie. Este modo es muy efectivo cuando se visualizan muestras sumergidas y es particularmente útil con muestras blandas.

### *MFA de contacto intermitente*

El modo fue desarrollado como un método para lograr alta resolución sin la ocurrencia de fuerzas de fricción. La ménsula se hace oscilar cerca de su frecuencia de resonancia a la vez que se barre sobre la superficie de la muestra. En algún punto al acercar la punta a la muestra se logra el contacto intermitente (golpetear con la superficie). Este contacto con la muestra causa que la amplitud de la oscilación se reduzca. Una vez que la punta está golpeteando sobre la superficie, la amplitud de la oscilación en general es directamente proporcional a la distancia promedio del punzón de la muestra. El nivel de oscilación se coloca debajo de su amplitud en el aire y un sistema de realimentación ajusta la separación ménsula-muestra para mantener esta amplitud constante a la vez que la punta se barre lateralmente a través de la superficie. Ya que el contacto con la muestra es sólo intermitente, el punzón ejerce fuerzas de fricción despreciables sobre la muestra<sup>[165-168]</sup>.



## 2.5.2 Técnicas electroquímicas para estudios de corrosión y mecanismos electroquímicos

### (a) Espectroscopia de impedancia electroquímica<sup>[169, 170]</sup>

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), es un método comúnmente utilizado para estudiar procesos de corrosión, adsorción y transporte de masa. Además de lo anteriormente mencionado, su importancia radica en que permite cuantificar tres parámetros que definen a un proceso de corrosión: (a) la velocidad de corrosión ( $R_p$  o  $R_{ct}$ ,  $\Omega \text{ cm}^2$ , y mediante la ley de Faraday se calcula la penetración de la corrosión,  $\mu\text{m año}^{-1}$ ); (b) el transporte de materia, difusión ( $\sigma$ ,  $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ ); y (c) la interfase metal/medio agresivo, es decir, la capacitancia de la doble capa eléctrica ( $C_{dl}$ ,  $\text{F cm}^{-2}$ ). En el caso de un material metálico que se corroe, es de interés realizar medidas del comportamiento que existe en la interfase metal/solución acuosa ya que la medida de las propiedades eléctricas del material es uno de los procedimientos más empleados para su caracterización. De ésta manera, se puede separar la contribución de los distintos fenómenos que tienen lugar en la mencionada interfase como la corrosión del material, procesos de difusión que acontecen en la superficie del electrodo, etc., en un amplio intervalo de frecuencias, típicamente entre  $10^{-3}$  y  $10^5$  Hz.

La técnica se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) generando una respuesta en corriente. Generalmente, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, se pueden procesar las mediciones de potencial: tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina *espectro de impedancias*. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan ésta técnica, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos conocidos como *circuitos equivalentes*, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias, entre otros.



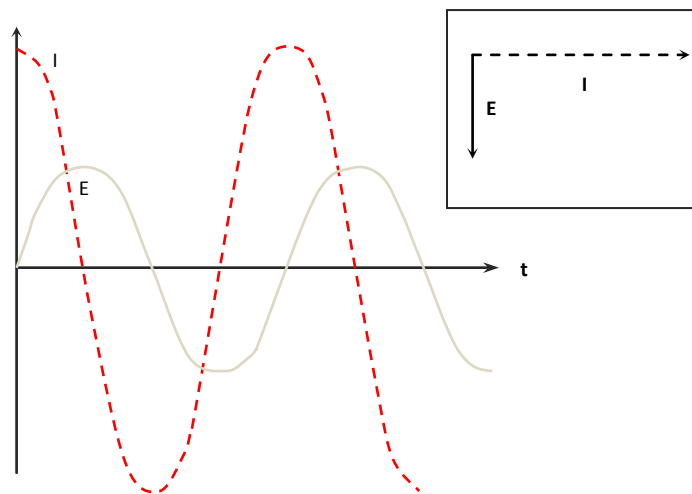
*Definición de impedancia: concepto de impedancia compleja*

La resistencia eléctrica se define como la habilidad de un elemento dentro de un circuito para resistir el flujo de la corriente eléctrica. La Ley de Ohm define a la resistencia en términos de la relación que existe entre el voltaje E y la corriente I.

$$R = \frac{E}{I} \quad (2-7)$$

Esta relación está limitada a circuitos de un solo elemento en donde la resistencia posee un comportamiento ideal y se caracteriza por las siguientes propiedades:

- Sigue la Ley de Ohm a cualquier nivel de voltaje y corriente.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente y voltaje CA a través de la resistencia se encuentran en fase una con respecto a la otra.



**Figura 2-16** Respuesta en corriente sinusoidal en un sistema lineal<sup>[135]</sup>.

En la impedancia electroquímica usualmente se aplica una señal excitación de potencial sinusoidal cuya respuesta, es una señal de corriente alterna que puede ser analizada como la



sumatoria de funciones sinusoidales (transformadas de Fourier). Normalmente, la impedancia electroquímica se mide utilizando una señal de excitación pequeña (5-10 mv) con el fin de que la respuesta de la celda sea pseudo-lineal. En un sistema lineal, la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal, será también sinusoidal a la misma frecuencia pero con diferente ángulo de fase de acuerdo a la Figura 2-16.

La señal de excitación, expresada como función del tiempo, tiene la siguiente forma:

$$E(t) = E_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (2-8)$$

Donde,  $E(t)$  es el potencial a un tiempo  $t$ ,  $E_0$  es la amplitud de la señal,  $\omega$  es la frecuencia radial (expresada en radianes segundo<sup>-1</sup>) y la frecuencia  $f$  (expresada en Hertz) está dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (2-9)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta,  $I_t$  está desplazada en fase ( $\theta$ ) a la señal de excitación y tiene diferente amplitud,  $I_0$ :

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad (2-10)$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm permite el cálculo de la impedancia de un sistema:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + f)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + f)} \quad (2-11)$$

La impedancia es entonces expresada en términos de la magnitud  $Z_0$  y un ángulo de fase  $\theta$ . Si se grafica la señal de excitación sinusoidal aplicada en el eje de las abscisas del gráfico y la señal sinusoidal de respuesta  $I(t)$  en el eje de las ordenadas se obtendrá un óvalo el cual es conocido como *curva de Lissajous*. Antes del uso y disponibilidad de analizadores de respuesta en frecuencia (FRA por su abreviatura en inglés), el análisis de éstas curvas con osciloscopio era un método válido y aceptado. Por otra parte, con la relación de Euler es posible expresar a



la impedancia como una función compleja y el potencial se puede expresar como se muestra en la ecuación (2-13):

$$e^{(j\theta)} = \cos \theta + j \operatorname{sen} \theta \quad (2-12)$$

$$E(t) = E_0 e^{(j\omega t)} \quad (2-13)$$

Por tanto, la respuesta en corriente se expresa también como:

$$I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\theta)} \quad (2-14)$$

La impedancia es entonces representada como un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(jf)} = Z_0 (\cos f + j \operatorname{sen} f) \quad (2-15)$$

#### *Presentación de los datos de impedancia electroquímica*

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica se pueden reportar de la siguiente manera:

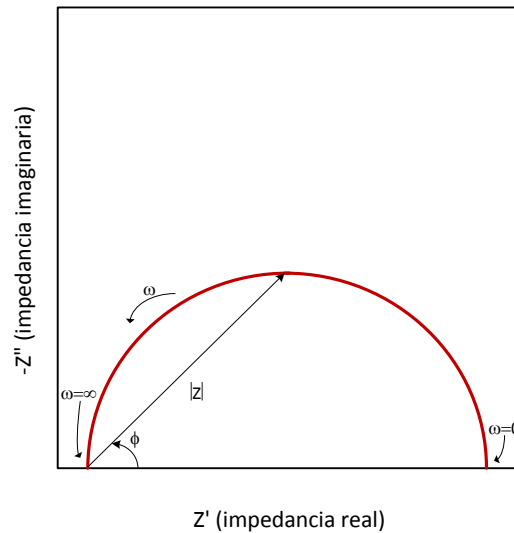
- Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\theta$ ) frente a la frecuencia.
- Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) frente a la componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estas dos maneras de describir los datos de impedancia son muy comunes y se les denomina como diagramas de Bode y Nyquist. El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\theta$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones:  $|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$ ,  $\tan \theta = Z'' / Z'$ ,  $Z' = |Z| \cos \theta$  y  $Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta$ .



### Diagrama de Nyquist

Este tipo de diagrama, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  (Figura 2-17). A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ . La suma de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y  $R_{sol}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema asociada a la doble capa  $C_{dl}$  puede ser calculada a partir de la frecuencia en el máximo del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . A diferencia del ensayo electroquímico de polarización lineal, es posible separar el valor de  $R_p$  del valor de  $R_{sol}$ .



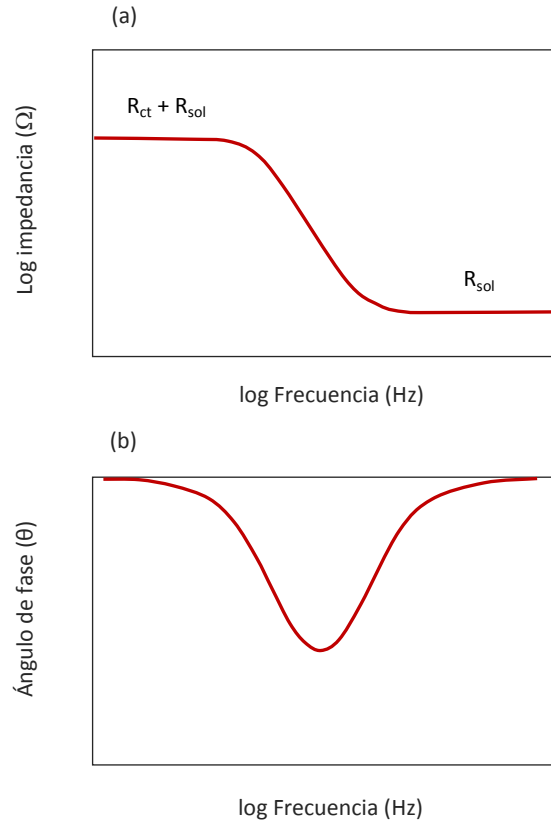
**Figura 2-17** Representación del diagrama de Nyquist en el plano real y complejo<sup>[169]</sup>.

### Diagramas de Bode

Los diagramas de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia como se muestra en la Figura 2-18. A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente. Los gráficos de Bode más comunes son:



- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia  $|Z|$  contra logaritmo base 10 de la frecuencia  $f$ .
- b) Ángulo de fase ( $\theta$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia  $f$ .



**Figura 2-18** Ejemplos de la representación del digrama de Bode para un proceso de transferencia de carga (a) log base 10 de la frecuencia frente al módulo de la impedancia y (b) log base 10 de la frecuencia frente al ángulo de fase<sup>[169]</sup>.

### Electroquímica física y elementos los de circuitos equivalentes

#### Resistencia del electrolito ( $R_{sol}$ )

La resistencia de la solución es un factor significativo en la impedancia de una celda electroquímica. Los potenciostatos utilizados en la actualidad realizan una compensación automática de la resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el contra electrodo. Sin embargo, la resistencia existente entre el electrodo de referencia y el electrodo



de trabajo debe ser considerada cuando se realizan modelados del sistema electroquímico en estudio. La resistencia de una solución iónica depende de diferentes factores tales como la concentración y tipo de iones, temperatura y geometría del área de la muestra por donde atraviesa la corriente. En un área limitada  $A$  y una longitud  $l$  donde atraviesa la corriente de manera uniforme,  $\rho$  es la resistividad de la solución y por lo tanto la resistencia del electrolito puede ser definida como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2-16)$$

El recíproco de la resistividad  $\rho$ , es la conductividad de la solución,  $\kappa$  y es más comúnmente utilizada en los cálculos de la resistencia de la solución. Las unidades para  $\kappa$  son siemens por metro ( $S \text{ m}^{-1}$ ). El siemen es el recíproco del ohm, así que  $1 \text{ S} = \text{ohm}^{-1}$ . De ésta manera, su relación con la resistencia de la solución es:

$$R = \frac{l}{\kappa A} \rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (2-17)$$

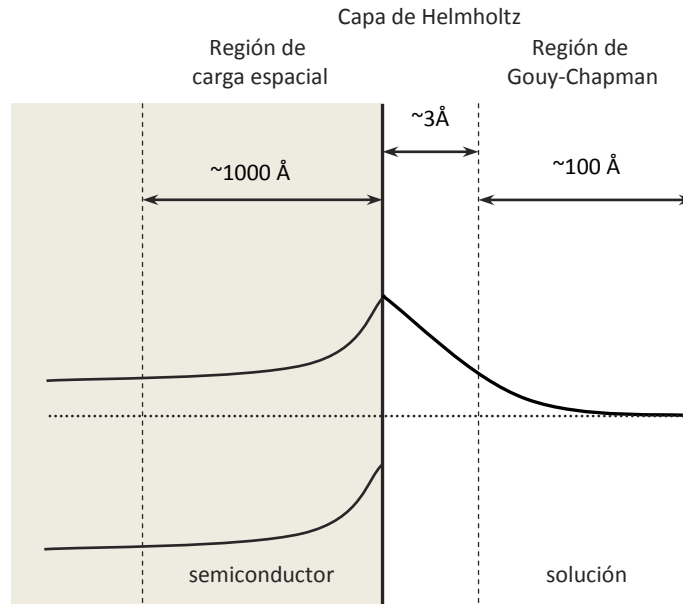
#### *Capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ )*

La doble capa eléctrica existe en la interfase entre un electrodo y los alrededores del electrolito, se conforma por iones de la solución, los cuales se encuentran adheridos en la superficie del electrodo por diferencia electrostática. La definición más aceptada sobre la doble capa eléctrica radica en los siguientes supuestos (Figura 2-19):

1. Existe una capa compacta llamada capa de Helmholtz, la cual presenta una distribución lineal de la carga y del potencial en la superficie del electrodo.
2. Una capa de difusión (Gouy-Chapman) donde existe un cambio exponencial en la distribución de carga y potencial y está relacionada con la concentración de las especies en el electrolito<sup>[171]</sup>.



En un metal sin ninguna protección que se encuentra inmerso en un electrolito, se estima una capacitancia aproximada de  $30 \mu\text{F}$  por cada  $\text{cm}^2$  del área del electrodo. El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables tales como el potencial del electrodo, la temperatura, concentración iónica, tipo de iones, película de óxidos, rugosidad del electrodo, etc.



**Figura 2-19** Esquematación de la doble capa eléctrica.

### Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

Cuando un electrodo metálico está en equilibrio en un medio electrolítico; las corrientes parciales de disolución anódica ( $i_{\text{ox}}$ ) y de deposición catódica ( $i_{\text{red}}$ ) son iguales y opuestas. No tiene lugar, por tanto, reacción y el sistema electroquímico queda definido por la corriente de intercambio y el potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto). Sin embargo, cuando el potencial de un electrodo es forzado por imposición de una corriente externa de cualquier naturaleza a variar con respecto al valor del potencial de circuito abierto (PCA), se dice que está polarizado. Cuando un electrodo está polarizado, existe un flujo de corriente que ocurre por la acción de reacciones electroquímicas sobre su superficie. Una cantidad de corriente es controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de los reactantes; ambos cerca y lejos del electrodo. En celdas donde el electrodo experimenta corrosión uniforme en circuito



abierto, el potencial es controlado por el equilibrio entre dos diferentes reacciones electroquímicas. Una de ellas genera corriente catódica y la otra corriente anódica, de tal manera que el potencial de circuito abierto termina donde el potencial de la corriente anódica y catódica es igual, es decir un potencial mixto. Adicionalmente, el valor de la corriente para cada una de las reacciones es conocido como corriente de corrosión. Así, cuando ocurren dos reacciones simples controladas cinéticamente, el potencial de la celda se relaciona con la corriente de acuerdo a la ecuación (2-18):

$$i = i_{corr} \left( e^{\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_c}} \right) \quad (2-18)$$

Donde:

$i$  Corriente de la celda en amperios.

$i_{corr}$  Corriente de corrosión en amperios.

$E_{oc}$  Potencial de circuito abierto (PCA) en voltios.

$\beta_a$  Pendiente anódica en voltios década<sup>-1</sup>.

$\beta_c$  Pendiente catódica en voltios década<sup>-1</sup>.

Si se aplica una señal pequeña ( $E-E_{oc}$  es pequeño) a la ecuación (2-18) se obtiene la ecuación (2-19), donde la resistencia a la polarización es  $R_p$ . Si se conocen las constantes de las pendientes de Tafel se puede calcular directamente  $i_{corr}$  a partir de  $R_p$  como parámetro estimativo de la velocidad de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \left( \frac{1}{R_p} \right) \quad (2-19)$$

*Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ )*

Una resistencia similar a  $R_p$  está formada por una reacción electroquímica simple controlada cinéticamente en ausencia de un potencial mixto. Un fenómeno de esta naturaleza tiene lugar en esencia, de forma espontánea, en el transcurso de los procesos de corrosión



metálica. Considerando al sustrato metálico en contacto con el electrolito, las moléculas del metal se disuelven electrolíticamente de acuerdo a:



O generalmente expresado como:



De ésta manera, electrones entran al metal y los iones metálicos difunden al electrolito ocurriendo una transferencia de carga, la cual tiene cierta velocidad que depende del tipo de reacción, temperatura, concentración de los productos de reacción y el potencial. Por lo tanto, la relación general entre el potencial y corriente vendrá dada por la Ecuación (2-22):

$$i = i_0 \left[ \frac{C_o}{C_o^*} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right] \quad (2-22)$$

Donde:

- $i_0$  Densidad de corriente de intercambio.
- $C_o$  Concentración del oxidante en la superficie del electrodo.
- $C_o^*$  Concentración del oxidante en el seno de la solución.
- $C_R$  Concentración del reductante en la superficie del electrodo.
- $F$  Constante de Faraday.
- $T$  Temperatura.
- $R$  Constante de los gases.
- $\alpha$  Orden de reacción.
- $n$  Número de electrones intercambiados.
- $\eta$  Sobrepotencial ( $E-E_0$ ).



El sobrepotencial  $\eta$ , mide el grado de polarización. Esto es el potencial de electrodo menos el potencial de equilibrio para la reacción. Cuando la concentración en el seno de la solución es la misma que la que se haya en la superficie del electrodo, la ecuación (2-22) se simplifica a la ecuación (2-23) conocida como la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[ e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad (2-23)$$

La ecuación de Butler-Volmer es aplicable cuando la polarización depende únicamente de la cinética de la transferencia de carga (polarización por activación). La agitación o el movimiento minimiza la difusión y mantendrá las consideraciones de  $C=C_0^*$  y  $C_R=C_R^*$  válidas. Cuando el sobrepotencial  $\eta$  es muy pequeño y el sistema está al equilibrio, la expresión para la resistencia a la transferencia carga se convierte en la ecuación (2-24).

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (2-24)$$

### *Difusión*

La difusión puede crear cierta impedancia, conocida como impedancia de Warburg y depende de la frecuencia de la perturbación del potencial. A altas frecuencias, la impedancia de Warburg es pequeña debido a que los reactantes no tienen que difundir desde muy lejos. Por el contrario, a bajas frecuencias, los reactantes tienen que moverse más por lo que, la impedancia aumenta. La ecuación para la impedancia de Warburg infinita es:

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2} (1-j) \quad (2-25)$$

Tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode la impedancia infinita de Warburg aparece como una línea diagonal con una pendiente de 45°. En la ecuación (2-26),  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg definido como:



$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (2-26)$$

Donde:

- $\omega$  Frecuencia radial.
- $D_o$  Coeficiente de difusión del oxidante.
- $D_R$  Coeficiente de difusión del reductante.
- $A$  Área de la superficie del electrodo.
- $n$  Número de electrones transferidos.
- $C^*$  Concentración del seno de la solución de las especies difundidas ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

Esta forma de la impedancia de Warburg es solamente válida si la película difundida tiene un espesor infinito que por lo regular no es el caso. Si la película de difusión tiene límites, la impedancia a bajas frecuencias no obedece a esta ecuación, por lo que en su lugar se utiliza la ecuación (2-27):

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \tanh \left( \delta \left( \frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \right) \quad (2-27)$$

Donde:

- $\delta$  Es el espesor de la capa de difusión de Nernst.
- $D$  Es el valor promedio de los coeficientes de difusión de las especies difundidas.

Esta ecuación más general es conocida como Warburg finito. Para alta frecuencias donde  $\omega \rightarrow \infty$ , o para un grosor infinito de la capa de difusión donde  $\delta \rightarrow \infty$ , la ecuación (2-27) se simplifica a la impedancia de Warburg infinita.

### *Capacitancia del recubrimiento*

Un capacitor está formado por dos placas conductoras separadas por un dieléctrico.



El valor de la capacitancia depende del tamaño de las placas, la distancia que hay entre ellas y las propiedades del dieléctrico. La relación está dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \tag{2-28}$$

Donde:

- $\epsilon_0$  Permitividad eléctrica.
- $\epsilon_r$  Permitividad eléctrica relativa.
- A Superficie de la placa.
- d Distancia entre las dos placas.

La permitividad eléctrica relativa depende del material como se muestra en la Tabla 2-9, en la cual se observa una diferencia significativa entre la permitividad eléctrica del agua y la de un recubrimiento orgánico. La capacitancia de un sustrato recubierto cambia por tanto cuando este absorbe agua; lo cual puede estudiarse a través de EIE.

**Tabla 2-9** Permitividades eléctricas relativas de algunas sustancias<sup>[169]</sup>.

Material	$\epsilon_r$
Vacío	1
Agua	80.1 (20°C)
Recubrimiento orgánico	4-8

*Elemento de fase constante (CPE)*

Por lo regular en experimentos de EIE los capacitores no se comportan de manera ideal. En vez de ello actúan como elementos de fase constante (CPE por su abreviación en inglés) como se muestra en la ecuación (2-29):

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \tag{2-29}$$



Cuando esta ecuación describe a un capacitor, la constante  $A= 1/C$  (el inverso de la capacitancia) y el exponente  $\alpha=1$ . Para un elemento de fase constante, el exponente  $\alpha$  es menor a uno.

*Inductor virtual*

La impedancia de una celda electroquímica puede ser inductiva. Algunos autores asocian el comportamiento inductivo a procesos de adsorción y desorción de los reactantes. Los procesos de adsorción y reacción electroquímica son dependientes del potencial, por lo que el resultado neto de estas dependencias puede ser un ángulo de fase inductivo en la corriente de la celda.

*Modelos de circuitos equivalentes comúnmente utilizados*

Los datos de EIE son analizados generalmente a través de distintos modelos de circuitos equivalentes (CE). La mayoría de los CE son una combinación elementos eléctricos comunes como resistencias, capacitores e inductancias. Los elementos de los distintos modelos pueden ser la base física-electroquímica del sistema, dando una misma respuesta a toda frecuencia de una celda de corrosión (Tabla 2-10).

**Tabla 2-10** Elementos comunes utilizados en los circuitos equivalentes<sup>[169]</sup>.

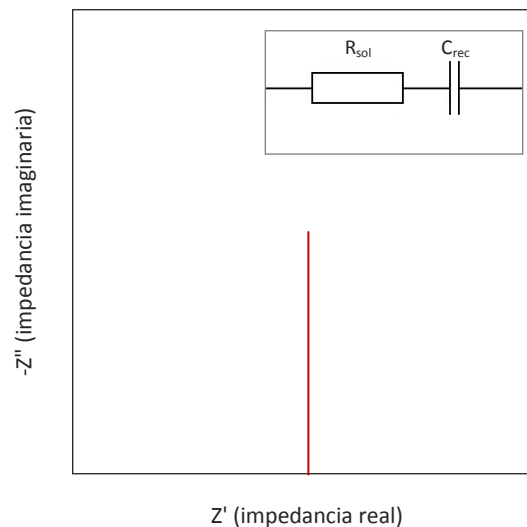
Elemento equivalente	Admitancia	Impedancia
Resistencia (R)	$1/R$	R
Capacitancia (C)	$j \omega C$	$1/ j \omega C$
Inductancia (L)	$1/j \omega L$	$j \omega L$
Warburg infinito (W)	$Y_0 \sqrt{j\omega}$	$1/Y_0 \sqrt{j\omega}$
Warburg finito (O)	$Y_0 \sqrt{(j\omega)} \text{Coth}(B\sqrt{j\omega})$	$\text{Tanh}(B\sqrt{(j\omega)})/Y_0 \sqrt{(j\omega)}$
Elemento de fase constante (CPE)	$Y_0 (j\omega)^\alpha$	$1/Y_0 (j\omega)^\alpha$



Cuando el análisis de los datos se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIE es necesario considerar que suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden producir con precisión la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica. En la actualidad existen varios programas que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIE, a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos.

### *Modelo para sistemas puramente capacitivos*

Un metal recubierto sin daño generalmente tiene alta impedancia. El circuito equivalente para dicha situación y su respuesta en impedancia es como muestra en la Figura 2-20. Este modelo incluye a la resistencia de la solución electrolítica ( $R_{sol}$ ) en serie con la capacitancia del recubrimiento ( $C_{rec}$ ). En este caso, el valor de la capacitancia no puede ser determinado del diagrama de Nyquist. La intercepción de la curva con el eje real puede dar un estimado de la resistencia de la solución.

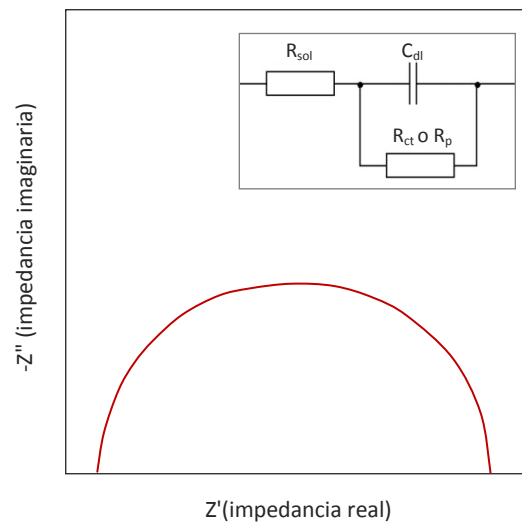


**Figura 2-20** Circuito equivalente para sistemas puramente capacitivos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist<sup>[169]</sup>.



*Modelo para procesos de transferencia de carga: circuito Randles*

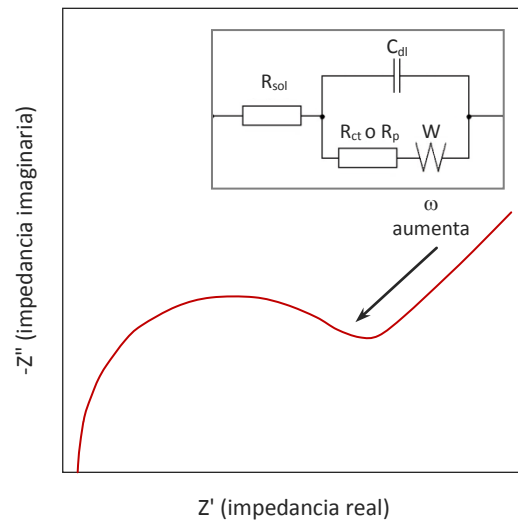
El circuito Randles es uno de los modelos más simples y comunes. Este incluye la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) y la resistencia a la transferencia de carga o resistencia a la polarización ( $R_p$  o  $R_{ct}$ ). Por lo general este modelo es el punto de partida para otros más complejos. El diagrama de Nyquist para el circuito Randles se muestra en la Figura 2-21. La capacitancia de la doble capa se encuentra en paralelo con elementos resistivos debido a la reacción de transferencia de carga.



**Figura 2-21** Circuito equivalente para procesos de transferencia de carga y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist.

*Modelo para procesos mixtos: transferencia de carga y difusión*

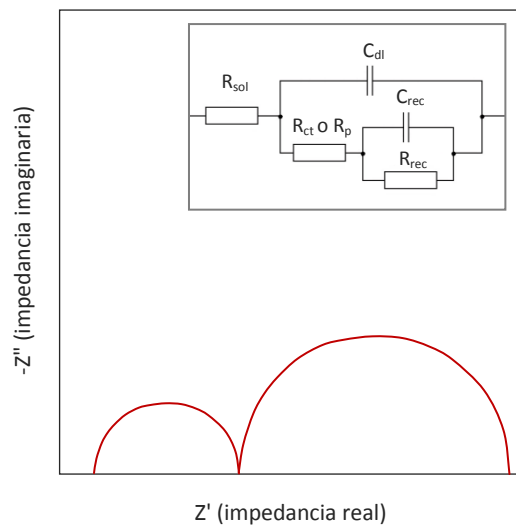
Este modelo se utiliza para representar procesos que están controlados tanto por transferencia de carga como por difusión. En el diagrama de Nyquist (Figura 2-22) la región controlada por transferencia de carga se puede visualizar como un semicírculo, mientras que la región controlada por difusión se observa como una línea con pendiente unitaria de  $45^\circ$ . En este caso,  $R_{ct}$  puede calcularse extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje real ( $Z'$ ).



**Figura 2-22** Circuito equivalente para procesos mixtos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist<sup>[169]</sup>.

*Modelo para recubrimientos*

La mayoría de los recubrimientos se degradan con el tiempo, teniendo como resultado un comportamiento complejo como se muestra en la Figura 2-23.



**Figura 2-23** Circuito equivalente para recubrimientos y su respuesta en impedancia representada en el diagrama de Nyquist<sup>[169]</sup>.



Después de cierto tiempo, el agua penetra a través del recubrimiento y forma una interfase líquido/metal debajo de él. El fenómeno de corrosión puede ocurrir en esta nueva interfase. La interpretación de la impedancia de metales con recubrimientos orgánicos o inorgánicos que presentan fallos puede ser muy complicada. Aun así éste modelo simple puede causar cierta controversia en la literatura. A través de este circuito se pueden analizar y evaluar las cualidades de los recubrimientos. La capacitancia de un recubrimiento intacto se representa a través de la capacitancia del recubrimiento  $C_{rec}$ . Este valor es mucho menor que el típico para la capacitancia de la doble capa.

(b) Métodos electroquímicos de polarización

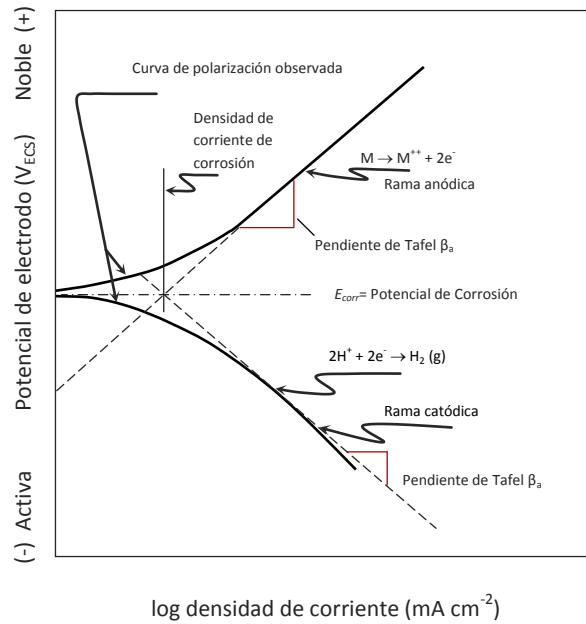
En la práctica, la determinación de la velocidad de corrosión como densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) puede determinarse de dos formas distintas<sup>[172]</sup>:

1. Trazado de las curvas experimentales potencial contra densidad de corriente e intersección, por extrapolación, de las pendientes de las curvas anódica y catódica en la zona correspondiente a la polarización por activación (recta de Tafel).
2. Medida de la pendiente de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión, es decir la resistencia a la polarización ( $R_p$ ).

Habitualmente, para la realización de estos métodos electroquímicos se utilizan tres electrodos, sumergidos en la solución electrolítica; el metal en estudio actúa como electrodo de trabajo, frente a un electrodo de referencia, por ejemplo, de calomelanos saturado (ECS) o plata cloruro de plata (Ag/AgCl), y un tercer electrodo (o contra electrodo) que presenta mayor resistencia a la corrosión que el de trabajo, por ejemplo, de platino o grafito que finalmente cierra el circuito eléctrico. Estos métodos mediante los cuales se establece una relación corriente-potencial envuelven la aplicación de una excitación electroquímica al electrodo y la medición de la respuesta a esta excitación. Cuando la excitación está dada, el electrodo se aleja del potencial de corrosión, y se dice que está polarizado y por lo tanto son llamados métodos de polarización para la determinación de velocidades de corrosión. Si el



potencial del electrodo está controlado y se monitorea la respuesta en corriente, entonces el método se llama potencioestático. Si el potencial del electrodo se varía a una velocidad constante y la respuesta en corriente es continuamente monitoreada entonces el método se conoce como potenciodinámico. Los metales que muestran un comportamiento de Tafel cuando son polarizados exhiben un comportamiento similar al mostrado en la Figura 2-24. La mayoría de las mediciones electroquímicas son conducidas por un control en el potencial (potenciodinámico o potencioestático), debido a la relación teórica entre el potencial y energía.



**Figura 2-24** Curva hipotética de polarización de Tafel catódica y anódica, de acuerdo al ASTM-G3<sup>[173]</sup>.

Los métodos electroquímicos más comunes para la determinación de velocidades de corrosión general son la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la extrapolación de Tafel; aunque el segundo también da información bastante útil para predecir corrosión localizada. Hace cien años, Tafel encontró que existe una relación lineal entre  $E$  y  $\log i$  si un electrodo es polarizado a potenciales suficientemente amplios, en dirección anódica y catódica<sup>[10]</sup>. Las regiones en las cuales tales relaciones existen se conocen como regiones de Tafel y matemáticamente la relación está dada por la ecuación (2-18), en donde  $i$  es la corriente,  $i_{corr}$  es la corriente de corrosión al potencial de corrosión  $E_{corr}$  ( $E_{oc}$ ),  $E$  es el potencial aplicado,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las



constantes de Tafel, la cuales corresponden a las pendientes en la curva hipotética  $E - \log i$  en las regiones de Tafel. La diferencia entre  $E$  y  $E_{corr}$  corresponde al sobrepotencial  $\eta$ . El desplazamiento del potencial de equilibrio de un sistema electroquímico en ausencia de corriente externa puede obedecer a distintos tipos de polarización (activación, difusión o resistencia) que, si bien pueden combinarse, frecuentemente uno de ellos domina sobre los restantes. En general, así sucede con la polarización de activación, que corresponde a la energía de activación necesaria para la ionización. Puede demostrarse que las curvas que representan la polarización de activación obedecen, en un amplio intervalo de densidad de corriente, a una ley de tipo semilogarítmico (Ley de Tafel):

$$\eta = \alpha + \beta \log(i) \quad (2-30)$$

A valores suficientemente grandes de sobrepotencial (típicamente entre 100 y 500 mV), en la dirección anódica,  $\eta_a$ , la ecuación (2-18) se convierte en la ecuación (2-31):

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2-31)$$

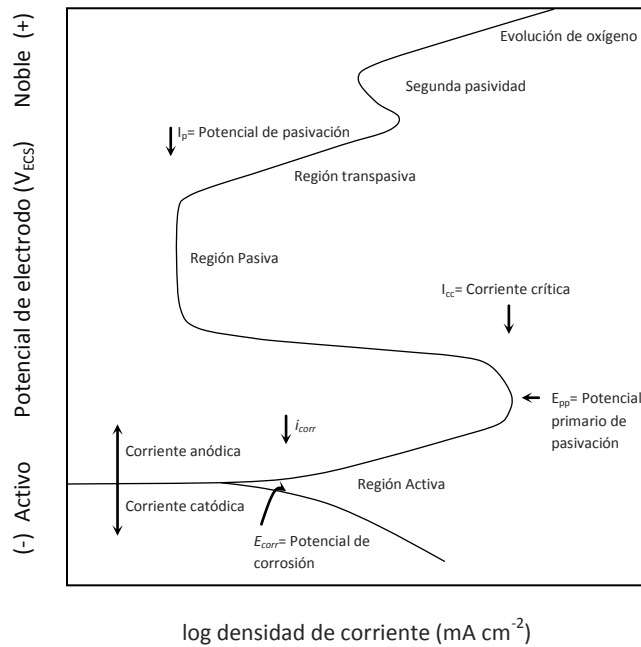
De manera similar, a un valor suficientemente grande de  $\eta_c$  (en dirección catódica), la ecuación (2-18) se convierte en la ecuación (2-32):

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2-32)$$

En los casos en donde las regiones de Tafel son observadas,  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  pueden ser determinados por la extrapolación de las regiones catódicas y anódicas como se muestra en la Figura 2-24. Las mediciones de extrapolación de Tafel pueden ser llevadas a cabo por el método de polarización o bien por el método de polarización potencioestático. En ambos métodos el potencial de corrosión se mide en primera instancia, por una hora, (tiempo durante el cual el potencial de corrosión de la mayoría de los electrodos se estabiliza) hasta



que este se estabilice. Después de esto, el potencial se aplica en incrementos de  $\pm 25$  o  $\pm 50$  o  $\pm 100$  mV, cada 5 minutos, registrando la corriente al final de cada periodo o bien haciendo un barrido del potencial a una velocidad constante (típicamente  $0.6 \text{ V h}^{-1}$ ) en el método potenciodinámico. En ambos métodos, el experimento empieza en el potencial de corrosión y la polarización catódica es conducida a partir de la aplicación de un sobrepotencial de aproximadamente 500 mV o hasta que ocurre la evolución de gas en el electrodo (Ej. gas hidrógeno). Después de que el potencial de corrosión es medido de nuevo (típicamente por una hora), la polarización anódica se conduce por la aplicación de un sobrepotencial hasta alcanzar un potencial final de +1.6 V vs ECS. Las curvas de Tafel se generan graficando los datos catódicos y anódicos conservando una dependencia semi logarítmica de  $E$ -log  $i$ . De la curva, tres valores son determinados: la pendiente anódica, la pendiente catódica e  $i_{corr}$ .



**Figura 2-25** Curva hipotética de polarización catódica y anódica para determinar parámetros de corrosión localizada de acuerdo al ASTM-G3<sup>[173]</sup>.

La principal ventaja de éste método es que permite de manera sencilla la determinación de las constantes de Tafel. Cabe mencionar que dado a que en este método se aplican valores grandes de sobrepotencial a la superficie del metal, se considera como una técnica



destruictiva. Lo anterior se hace particularmente evidente en el transcurso de la polarización anódica durante la cual la superficie del metal puede ser cambiada/dañada. Por esta razón esta no es utilizada como una técnica para aplicar en campo.

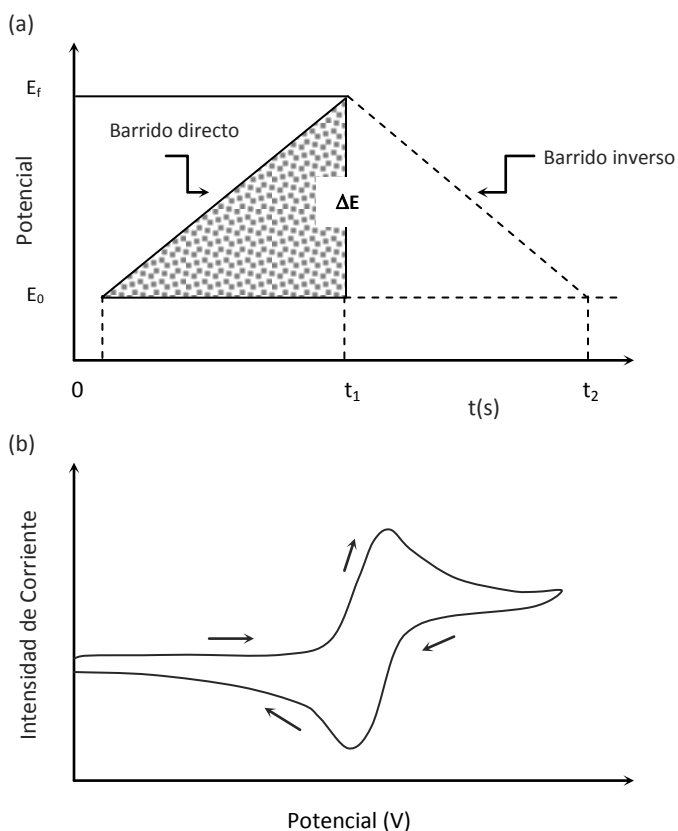
La Figura 2-25 muestra un ejemplo de una curva de polarización del material S30400 que indica la iniciación y propagación de corrosión localizada que ocurre a potenciales más electronegativos que el potencial de evolución de oxígeno. Se observan parámetros importantes tales como el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la intensidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), el potencial primario de pasivación  $E_{pp}$ , el cual corresponde a un potencial positivo en el cual la capa pasiva se forma sobre la superficie, la densidad de corriente crítica ( $I_{cc}$ , corriente mínima requerida antes de que las películas superficiales se formen), el potencial de quiebre ( $E_b$ , potencial positivo al cual la superficie pasiva es destruida y empieza la región transpasiva), el potencial de protección ( $E_{prot}$ , potencial al cual las películas pasivas son estables y protectores), la corriente de pasivación ( $I_p$ , corriente del electrodo en  $E_{prot}$ ). Muchos de estos parámetros están basados en observaciones empíricas. Los resultados obtenidos por este método son función de la velocidad de barrido, el tamaño de la picadura, la forma de la curva de polarización, entre otros<sup>[173, 174]</sup>.

### (c) Métodos voltamperométricos: voltamperometría Cíclica (VC)

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorecen la polarización de un electrodo trabajo. La voltamperometría se basa en la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración. En ella, tiene lugar un consumo mínimo de analito y es muy utilizada para aplicaciones en la química inorgánica, fisicoquímica y bioquímica, con objetivos no analíticos que incluyen: estudios básicos de procesos oxidación-reducción en diferentes medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificados<sup>[175]</sup>. En la voltamperometría cíclica, la variación de potencial en un



electrodo estacionario colocado en una solución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la Figura 2-26 (a).



**Figura 2-26** (a) Señal de aplicación de potencial triangular y (b) respuesta en corriente<sup>[176]</sup>.

El potencial se varía linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces se requiera. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. Cuando se utiliza la voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de



barrido e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen. Notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

### *Reacciones Reversibles*

El estudio de las reacciones reversibles por voltamperometría cíclica es el más simple para su explicación y estudio. La reacción descrita según la ecuación (2-33) asume que solo O (la especie oxidada) está presente en solución.



La Figura 2.26 (b) muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible mencionado, en la cual se indican los distintos parámetros que pueden dar información acerca del proceso: potencial del pico catódico ( $E_{pc}$ ), potencial del pico anódico ( $E_{pa}$ ), intensidad de corriente del pico catódico ( $I_{pc}$ ) e intensidad de corriente del pico anódico ( $I_{pa}$ ). La intensidad del pico es debida a la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y a la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la reoxidación de R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica proporciona un pico y después disminuye a medida que se consume R en la reacción anódica. La ecuación matemática que cuantifica la intensidad máxima (ecuación 2-34), es la ecuación de Randles-Sevcik a 25 °C; donde la densidad de corriente del pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva.



$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2-34)$$

Donde:

- $I_p$  Densidad de corriente de pico en  $A\ cm^{-2}$
- $D$  Coeficiente de difusión en  $cm^2\ s^{-1}$
- $v$  Velocidad de barrido en  $V\ s^{-1}$
- $C_0$  Concentración de la especie O en  $mol\ cm^{-3}$

### *Reacciones Irreversibles*

En el caso de los sistemas reversibles discutidos anteriormente, la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo la forma del voltamperograma cíclico toma algunos cambios. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltamperograma registrado es como el de un proceso irreversible. Sin embargo mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa incrementa y llega a ser comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar es la separación de los picos anódicos y catódicos. Realizando el mismo tratamiento hecho para los sistemas reversibles se puede obtener la ecuación matemática que explica la forma del voltamperograma cíclico en los sistemas irreversibles a 25 °C.

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2-35)$$

Donde  $n_\alpha$  es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción. Así como en el sistema reversible, la densidad de corriente pico depende de la concentración, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y el coeficiente de transferencia  $\alpha_c$ <sup>[176]</sup>.



# Capítulo III

## Parte experimental

“Dadme un punto de apoyo y moveré la tierra”

Arquímedes (287a.C.-212a.C.)

### 3.1 Composición del material de referencia

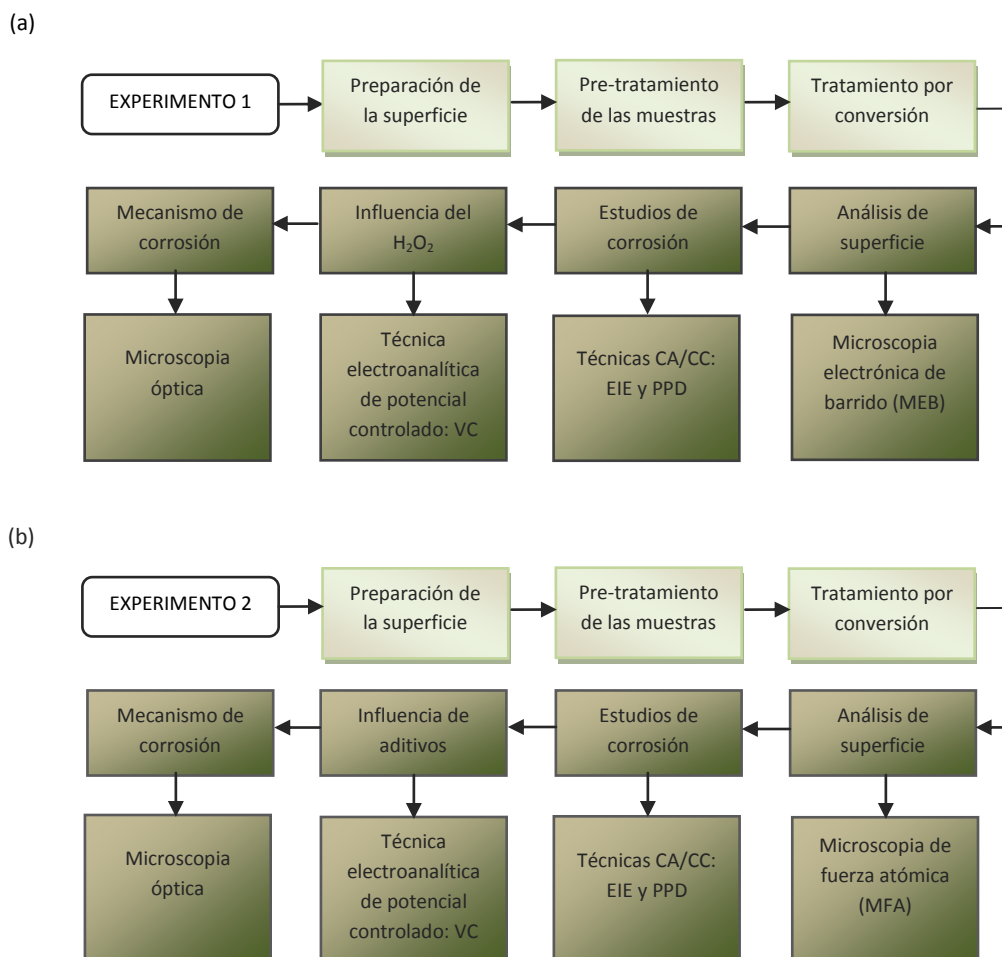
El material de prueba empleado en este trabajo es la aleación de aluminio forjada 6061-T6 cuyos principales elementos de aleación son el magnesio y el silicio. Los tratamientos a los que fue sometida son: endurecimiento por precipitación y envejecimiento artificial con un tratamiento térmico efectuado a 176.66 °C (conforme al ASM 2770H). Su composición porcentual en masa es como se indica en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1** Composición química de AA6061-T6<sup>[177]</sup>.

Elemento	Porcentaje en masa (%)	
	Mínimo	Máximo
Magnesio	0.80	1.20
Silicio	0.40	0.80
Cobre	0.15	0.40
Cromo	0.04	0.35
Hierro	-	0.70
Titanio	-	0.15
Manganeso	-	0.15
Zinc	-	0.25
Otros elementos, total	-	0.20
Aluminio	Resto	

### 3.2 Diseño experimental

A fin de cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo de investigación se diseñaron principalmente dos experimentos. El experimento 1 consiste en el tratamiento con soluciones no tamponadas utilizando dos sales de cerio:  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionadas con peróxido de hidrógeno y evaluación de las muestras en un medio electrolítico de NaCl al 3.0%. El experimento 2 consiste en el tratamiento con una solución base  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  adicionada con peróxido de hidrógeno y diferentes aditivos; así como la evaluación de las muestras en un medio electrolítico de NaCl 0.01 M. Los detalles para cada uno de los experimentos se explican en secciones posteriores dentro de éste capítulo.



**Figura 3-1** Diseño experimental para el experimento 1 (a) y 2 (b).



### 3.3 Preparación y pre-tratamiento de las muestras antes del tratamiento de modificación superficial

#### 3.3.1 Preparación de muestras

Para el experimento 1, se prepararon muestras con dimensiones 2.5 x 3.7 cm, cortadas con guillotina a partir de los paneles originales de 1 mm de espesor. Se procedió a hacer un taladrado circular de 3 mm de diámetro en la parte superior para poder manipular las muestras durante tratamiento por conversión. Para el experimento 2, se prepararon muestras con dimensiones 1 x 1 cm a partir de paneles de 3 mm de espesor, para efectos de los análisis de superficie. Para los ensayos electroquímicos, se realizó un contacto eléctrico con alambre de cobre aislado con un epóxico dotado de nanopartículas conductoras de plata y posteriormente las muestras fueron encapsuladas con resina epóxica (a modo de evitar el *efecto borde* que puedan dar pie al fenómeno de corrosión por resquicios) en moldes de plástico de aproximadamente 2 cm de diámetro, dejando un área final de contacto de 1 cm<sup>2</sup>. En ambos experimentos, a manera de conservar cierta rugosidad para aumentar el área superficial de contacto durante el proceso por conversión, las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) comenzando con P120 hasta el grado P800 utilizando agua y etanol como lubricantes.

#### 3.3.2 Pre-tratamiento de las muestras

El pre-tratamiento de las muestras para la remoción de óxido, grasas y otros contaminantes se llevó a cabo conforme a lo que se describe a continuación:

##### (a) Experimento 1

1. Enjuague abundante con etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH).
2. Enjuague ultrasónico con acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) durante 10 minutos seguido de un enjuague con agua desionizada por 10 minutos (25 ± 1 °C).



3. Inmersión en solución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH) con concentración de  $50 \text{ gL}^{-1}$  durante 10 segundos seguido de un enjuague de agua desionizada por 5 minutos ( $25 \pm 1$  °C).
4. Inmersión en solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 5% durante 5 a 10 minutos seguido de un enjuague con agua desionizada por 5 minutos ( $25 \pm 1$  °C).

(b) Experimento 2

1. Inmersión en solución comercial alcalina ALCANOX<sup>®</sup> al 5% a  $55 \pm 5$  °C seguido de un enjuague con agua desionizada por 1 minuto a 60°C.
2. Inmersión en solución de ácido clorhídrico (HCl) al 10% durante 15 minutos a temperatura ambiente seguido de un enjuague con agua desionizada por 1 minuto a temperatura ambiente.

### 3.4 Tratamientos por conversión

#### 3.4.1 Determinación de los parámetros óptimos del experimento 1

La concentración óptima de las sales de cerio se determinó a partir de ensayos preliminares de potencial de circuito abierto (PCA) durante 10 minutos a temperatura ambiente en soluciones con 1, 5 y  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionadas con  $3.3 \text{ gr L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%. En base a esto, la concentración de  $5 \text{ g L}^{-1}$  logra un potencial más positivo en una medida de  $50 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  con respecto a las otras dos concentraciones, favoreciendo al tratamiento por conversión.

#### 3.4.2 Parámetros utilizados en el tratamiento por conversión del experimento 1

Los recubrimientos por conversión se obtuvieron por inmersión de las muestras en soluciones suavemente agitadas conforme a los parámetros enlistados en la Tabla 3-2.



Posteriormente fueron lavadas con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas antes de la caracterización electroquímica. Para efectos comparativos en los ensayos de EIE, se prepararon muestras adicionales conservando las mismas concentraciones de la solución 1 y 2 pero ajustadas a un pH 2 con HCl. En el capítulo 4, se hace referencia a las distintas muestras conforme a la clasificación mostrada en la Tabla 3-3.

**Tabla 3-2** Parámetros de las soluciones utilizadas para el tratamiento por conversión del experimento 1.

Solución	*Composición de la solución ( $\text{g L}^{-1}$ )	Temperatura de inmersión ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo de tratamiento (min)	pH inicial
1	5 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	$25 \pm 1$	5,10	4.34
2	5 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	$25 \pm 1$	5, 10	4.34

(a) Identificación de muestras

**Tabla 3-3** Identificación de muestras para el experimento 1.

Muestra	Solución	Tiempo de inmersión (min)	pH inicial
m1	1	10	4.34
m2	1	5	4.34
m3	2	10	4.34
m4	2	5	4.34
m1-a	1	10	2
m2-b	1	5	2
m3-c	2	10	2
m4-d	2	5	2

\*Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con conductividad de  $0.35 \mu\text{S}$  y reactivos de grado analítico con mínimas impurezas.



### 3.4.3 Determinación de la concentración óptima de aditivo del experimento 2

Para estudiar el efecto de los aditivos en la catálisis de formación del recubrimiento por conversión se seleccionaron los compuestos  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaNO}_2$  respectivamente.

#### (a) Determinación de la concentración óptima de aditivo

Las concentraciones de aditivo se determinaron a partir de ensayos preliminares de impedancia electroquímica (EIE) y el parámetro empleado para elegir las condiciones óptimas fue la resistencia de polarización o transferencia de carga ( $R_p$  o  $R_{ct}$ ). Se utilizaron tres concentraciones distintas 0.2, 0.5 y 1 g L<sup>-1</sup> en una solución base de 1.5 g L<sup>-1</sup> de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 12 g L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados de estos ensayos indicaron que la concentración óptima de aditivo es 0.5 g L<sup>-1</sup>. Al igual que en el experimento 1, las muestras fueron preparadas por inmersión en soluciones suavemente agitadas con el objeto de disminuir la adsorción de burbujas de hidrógeno molecular en la superficie del sustrato. Tras el proceso por conversión las muestras se lavaron con agua desionizada por 1 minuto y se secaron a una temperatura aproximada de 60 °C. Las condiciones del tratamiento de modificación superficial se indican en la Tabla 3-4. Adicionalmente a los recubrimientos con cerio, se trataron muestras con una formulación patentada de cromatizado<sup>[178]</sup>.

**Tabla 3-4** Parámetros de las soluciones utilizadas para los recubrimientos por conversión química.

Solución	*Composición de la solución (g L <sup>-1</sup> )	Tiempo de Inmersión (min)	**pH	Temperatura de Inmersión (°C)
3	1.5 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 12 $\text{H}_2\text{O}_2$	1, 5	3.0	35
4	1.5 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 12 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	1, 5	3.0	35
5	1.5 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 $\text{NaNO}_3$ , 12 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	1, 5	3.0	35
6	1.5 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 $\text{NaNO}_2$ , 12 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	1, 5	3.0	35
7	6 $\text{CrO}_3$ , 1.4 $\text{NaF}$ , 2 $\text{BaNO}_3$ (CCC)	1, 5	3.0	35

\*Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con conductividad de 0.35  $\mu\text{S}$  y reactivos de grado analítico con mínimas impurezas.

\*\*Ajuste de pH con ácido clorhídrico (HCl).



## (b) Identificación de muestras

**Tabla 3-5** Identificación de muestras para el experimento 2.

Muestra	Solución	Tiempo de inmersión (min)	pH inicial
m5	3	1	3.0
m6	3	5	3.0
m7	4	1	3.0
m8	4	5	3.0
m9	5	1	3.0
m10	5	5	3.0
m11	6	1	3.0
m12	6	5	3.0
CCC	7	1	3.0
CCC	7	5	3.0

### 3.5 Análisis de superficie

#### 3.5.1 Análisis metalográfico

##### (a) Propósito de la técnica

El análisis metalográfico se aplicó para determinar las características estructurales o de constitución del material de referencia AA6061-T6, tales como el tamaño de grano, forma y distribución de las fases que comprenden la aleación y de las inclusiones no metálicas, así como la presencia de segregaciones y otras heterogeneidades que pueden modificar las propiedades mecánicas y el comportamiento general de la aleación. Con la determinación de éstas y otras características constitucionales, es posible predecir el comportamiento de la aleación durante los procesos físicos y químicos que suceden durante el tratamiento de modificación superficial y los procesos de corrosión. Así, la microestructura refleja el historial del tratamiento mecánico y térmico que ha sufrido el material.



(b) Descripción del análisis

El ataque químico para el revelado de la macro y microestructura se llevó a cabo de acuerdo al ASTM E-407<sup>[179]</sup>. El procedimiento para el análisis se realizó como se describe a continuación:

- 1) Preparación de la muestra con dimensiones 1 cm x 1 cm y encapsulamiento con resina epóxica.
- 2) Pulido mecánico para obtener una superficie plana por medio de papel abrasivo de carburo de silicio (SiC), comenzando con grado P120 y de manera progresiva hasta llegar al grado P2400. Adicionalmente las muestras se pulieron a término espejo con pasta de alúmina de 0.5  $\mu\text{m}$  utilizando etanol como lubricante.
- 3) Enjuague abundante con acetona  $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$  y secado a temperatura ambiente.
- 4) Ataque con el reactivo Keller durante 5 y 30 segundos, con composición de 2 ml HF (48%), 3 ml HCl (concentrado), 20 ml  $\text{HNO}_3$  (concentrado) aforados a un volumen total de 100 ml.
- 5) Enjuague con agua tibia.

Las muestras fueron analizadas antes y después del ataque químico por medio del microscopio metalográfico Leica® modelo 090-135.003 oscilando entre 5x y 20x aumentos. La adquisición de imágenes se realizó con la cámara CANON® modelo POWER SHOT S40.

### 3.5.2 Microscopía de fuerza atómica (MFA)

(a) Propósito de la técnica

La técnica de microscopía de fuerza atómica se utilizó con la finalidad de estudiar la topografía y la morfología de los materiales antes y después de ser recubiertos a través de las formulaciones utilizadas en el experimento 2. Adicionalmente, se empleó para estudiar el tamaño de las partículas y aglomerados depositados sobre la superficie del sustrato metálico. La aplicación de MFA permite la investigación de las propiedades (rugosidad, homogeneidad)



de la microestructura de las muestras permitiendo obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, ésta técnica provee de imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y el espesor de las películas delgadas obtenidas.

(b) Descripción del análisis

Para el estudio de la morfología de las muestras se empleó un microscopio de fuerza atómica QUESANT Q-Scope 350 de la casa Quesant Instruments Agoura Hills, CA. USA, con resolución de 4 nm y una ménsula de silicio operando en modo de contacto. Las imágenes fueron tratadas a través del software QUESANT SPM.

3.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

(a) Propósito de la técnica

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó con el fin de obtener información morfológica y microestructural sobre la superficie de los recubrimientos obtenidos en el experimento 1. Su importancia radica para hacer predicciones sobre su comportamiento frente a la corrosión. Así, los análisis de microscopía electrónica proporcionan información como una primera etapa en el estudio de las propiedades superficiales de éstos. Los análisis obtenidos a partir de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS) proporcionan información cualitativa y semi-cuantitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas a estudiar de la superficie.

(b) Descripción del análisis

El análisis microestructural mediante microscopía electrónica se realizó con el microscopio electrónico JEOL modelo JSM-6360 a 10 keV. La composición de los



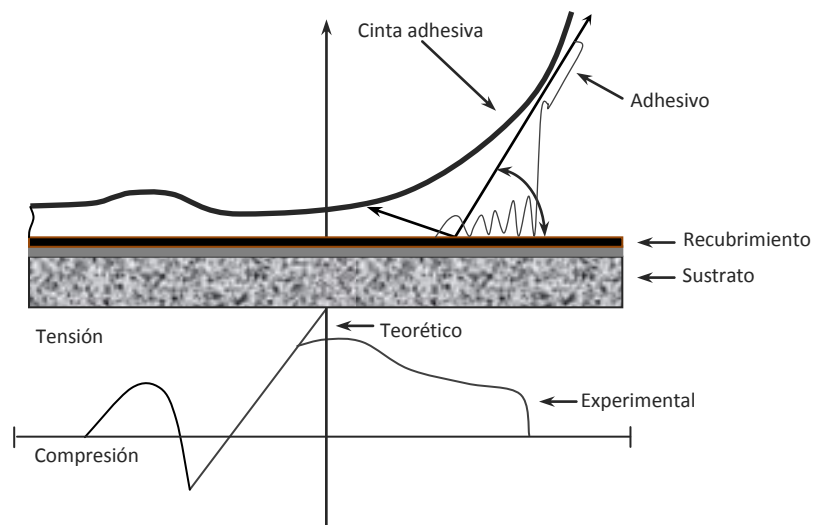
recubrimientos se obtuvo mediante EDS utilizando un detector acoplado al microscopio Modelo Falcon de la casa EDAX.

### 3.5.4 Microscopia óptica (MO)

La caracterización y descripción de los procesos de corrosión se analizó por medio de MO utilizando un estereoscopio marca BWR modelo B16705.

## 3.6 Pruebas de adherencia

Las pruebas de adherencia para los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 y 2 se realizaron de acuerdo al ASTM D3359-08<sup>[180]</sup> utilizando cinta adhesiva Scotch® PG24 Intertape de 5.1 cm, por 90 segundos en un ángulo cercano a 180° con respecto al sustrato como se muestra en la Figura 3-2.



**Figura 3-2** Perfil de desprendimiento y aplicación de la cinta adhesiva<sup>[145]</sup>.

El porcentaje de pérdida o desprendimiento del recubrimiento se determinó conforme a lo mostrado en la Tabla 3-6.



**Tabla 3-6** Clasificación de las pruebas de adherencia de acuerdo a la norma ASTM D3359-08<sup>[180]</sup>.

Clasificación	Porcentaje de área removida (%)	Superficie desprendida en la cinta adhesiva
5B	0%	
4B	<5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	>65%	

### 3.7 Estudio de la influencia de los aditivos en solución

#### 3.7.1 Voltamperometría cíclica

(a) Propósito de la técnica

La técnica voltamperometría cíclica de potencial controlado se utilizó como método electroanalítico para determinar la influencia de los aditivos  $H_2O_2$ ,  $NaSiO_3$ ,  $NaNO_3$  y  $NaNO_2$  en las soluciones 1-6 en posibles procesos oxido-reducción, determinación de especies electroactivas en la superficie del material de referencia y participación en el proceso de deposición de los tratamientos superficiales.



(b) Descripción del análisis y datos experimentales

Las mediciones se llevaron a cabo por medio del potenciostato/galvanostato Gamry PC4 FASI en las celdas explicadas en la sección 3.9.3 con apertura para tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue material de referencia, el contraelectrodo una barra de grafito y platino respectivamente, y el electrodo de referencia un electrodo Ag/AgCl con solución saturada de KCl.

- Efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Se realizó un solo ciclo con barrido triangular del potencial en dirección anódica y catódica en un rango de  $-0.6 V_{\text{Ag/AgCl}}$  a  $-2.0 V_{\text{Ag/AgCl}}$  a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución base de  $5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con y sin presencia de peróxido de hidrógeno ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ).
- Efecto de  $\text{NaSiO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaNO}_2$ : Se realizó un solo ciclo con barrido triangular del potencial en dirección anódica y catódica en un rango de  $-2.0 V_{\text{Ag/AgCl}}$  a  $+2.0 V_{\text{Ag/AgCl}}$  a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en las soluciones 3-6.

### 3.8 Mediciones de pH

Las fluctuaciones en el pH de las soluciones 1-6 se midieron con el potenciómetro Thermo Orion®.

### 3.9 Ensayos de corrosión

#### 3.9.1 Elección del medio electrolítico

La corrosión marina afecta a un gran número de estructuras metálicas utilizadas en la industria aeroespacial y automotriz (Ej. partes estructurales de aviones). Este tipo de corrosión se manifiesta de diferentes formas, siendo posibles diferentes tipos básicos de corrosión. Más frecuentemente, la corrosión marina toma la forma de ataque localizado en determinadas zonas del material metálico, permaneciendo inalteradas las restantes.



Formación de picaduras, corrosión en resquicios, corrosión galvánica, corrosión selectiva, son los los fenómenos más comunes que tienen lugar bajo estas condiciones. Aunque la composición del agua de mar es bastante compleja debido a sus múltiples componentes, para los ensayos de corrosión se utilizaron dos soluciones acuosas consistentes en cloruro de sodio anhidro (NaCl), con concentración en masa de 3.0% para la evaluación m1-m4, y 0.01 M para la evaluación de m5-m12.

### 3.9.2 Estudio del mecanismo de corrosión

A fin de estudiar y corroborar lo estudiado a partir de las técnicas electroquímicas de corriente alterna (CA) y continua (CC), las muestras m1-m12 se dejaron en exposición por 7 días en sus respectivos medios salinos y después fueron inspeccionadas por microscopia óptica conforme a la sección 3.5.4.

### 3.9.3 Diseño de las celdas electroquímicas y equipo de monitoreo

#### (a) Diseño de las celdas

La confección de la celda electroquímica para los ensayos de corrosión de las muestras provenientes del experimento 1 (celda 1) es como se muestra en la Figura 3-4 y para las muestras del experimento 2 (celda 2) como se muestra en la Figura 3-5. Para minimizar errores, se buscó que el arreglo de tres los electrodos asegure el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mediciones confiables entre el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia, estabilidad, repetitividad en los resultados y una buena compensación de la caída óhmica (IR).

#### *Componentes de las celdas 1 y 2:*

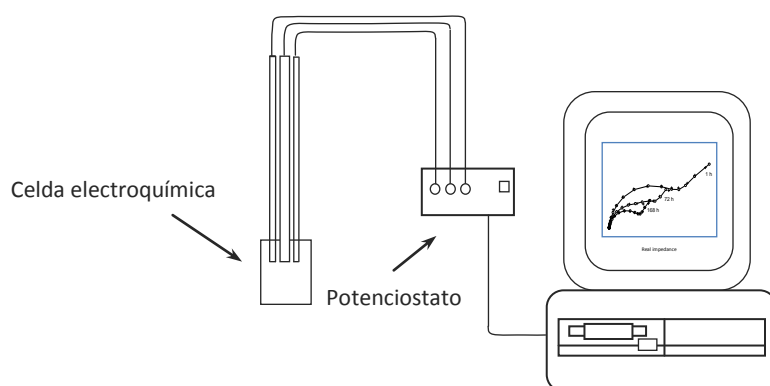
- *Electrodo de trabajo:* consistió en el material de referencia AA6061-T6 con y sin tratamiento por conversión química (m1-m12). En el caso de las muestras m1-m4, se

colocó un empaque de plástico (o-ring) con dos funciones específicas: 1) evitar celdas de aireación diferencial y la corrosión por fisuras y 2) reducir el área de contacto de los paneles originales a  $1 \text{ cm}^2$  (geometría circular). En el caso de las muestras m5-m-12, el área de contacto fue de  $1 \text{ cm}^2$  con geometría cuadrada; el efecto borde, y problemas de aireación diferencial se evitaron con el encapsulamiento con resina epóxica hecho desde la preparación de las mismas. Adicionalmente, el contacto eléctrico con el potenciostato se realizó con alambre de cobre aislado.

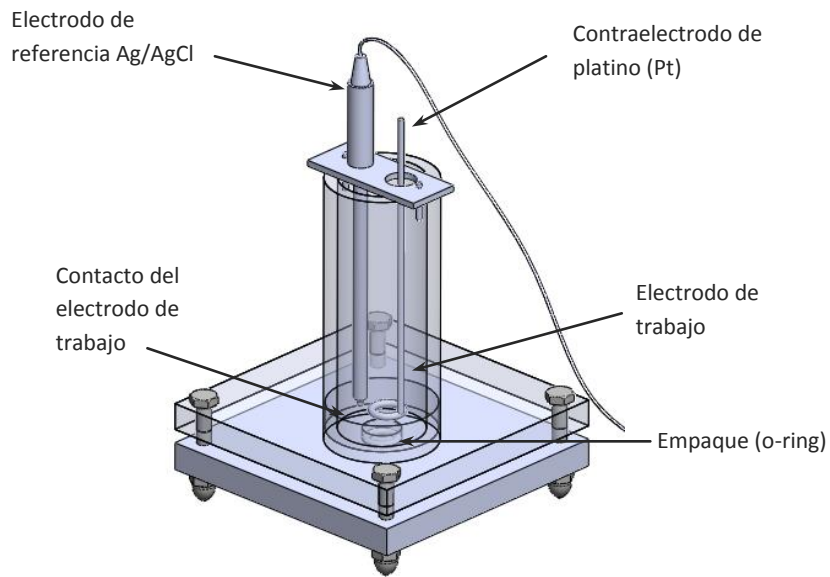
- *Electrodo de referencia*: consistió en un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag / AgCl / KCl 3M) con potencial  $\sim 0.205 V_{\text{EEH}}$ .
- *Contraelectrodo*: consistió en una malla de platino (Pt) para la celda 1, y una barra de grafito para la celda 2.

#### (b) Equipo de monitoreo

Para el experimento 1 y 2, el monitoreo de las señales de las técnicas de corriente alterna y continua fue a través de un potenciostato/galvanostato Gamry PC4 FASI y la adquisición de los datos se realizó mediante el software CMS 300.



**Figura 3-3** Esquematización de la celda electroquímica conectada al potenciostato/galvanostato Gamry<sup>[162]</sup>.



**Figura 3-4** Celda electroquímica utilizada para los ensayos de corrosión para AA6061-T6 y m1-m4.



**Figura 3-5** Celda electroquímica utilizada para los ensayos de corrosión para AA6061-T6 y m5-12.



### 3.9.4 Ensayos de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

#### (a) Propósito de la técnica

A través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se estudiaron los mecanismos de corrosión tanto de los sustratos como de los recubrimientos. En esta técnica se aplica una pequeña perturbación en voltaje (por lo general 10 mV) que permite estudiar el sistema electroquímico en estado estable. Así, es factible obtener datos relacionados con los mecanismos de corrosión que suceden en la interfase sustrato/electrolito (por disposición de carga entre la superficie electrodo y su capa adyacente de solución), procesos de inhibición de los respectivos recubrimientos, estudios de comportamientos pasivos y características propias del recubrimiento. Dado a que es una técnica no destructiva, se puede dar seguimiento a fenómenos de relajación presentes en el sistema debido al barrido de frecuencias que pueden fluctuar en un rango de  $10^{-4}$  a  $10^5$  Hz (como ya se explicó de manera más detallada en la sección 2.5.2 (a)). Una de las principales ventajas de EIE es que los resultados experimentales pueden ser simulados para obtener una serie de parámetros representativos del proceso de corrosión, utilizando elementos eléctricos que representan el comportamiento electroquímico del sistema. Además esta técnica es una opción viable o alternativa a la prueba de corrosión establecida por la norma ASTM B117.

#### (b) Datos experimentales

Para el experimento 1 se utilizó un rango de frecuencia de  $6.4 \times 10^4$  Hz a  $1 \times 10^{-2}$  Hz, con un barrido de frecuencia logarítmica de 5 puntos/década y una amplitud sinusoidal de 10 mV con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Las medidas se realizaron para tiempos de 1, 72 y 168 horas en solución de NaCl al 3.0% (pH 7 a temperatura ambiente). Para el experimento 2, los ensayos se realizaron en un rango de frecuencia de  $1 \times 10^5$  Hz a  $5 \times 10^{-2}$  Hz, con un barrido de frecuencia logarítmica de 10 puntos/década y una amplitud sinusoidal de 10 mV con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Las medidas se realizaron para un tiempo de 30



minutos en solución de NaCl 0.01 M (pH 7 a temperatura ambiente). A fin de mantener la reproducibilidad en los resultados, los ensayos se realizaron por duplicado.

(c) Simulación y análisis de los espectros de impedancia

La simulación de los datos experimentales de EIE mediante circuitos equivalentes (CE) se efectuó a través del software Zview® (versión 3.2b, Scribner Associates, Inc., USA).

### 3.9.5 Ensayos de corrosión de corriente continua: polarización potenciodinámica (PPD)

(a) Propósito de la técnica

A través de los ensayos acelerados de PPD se estudió el comportamiento frente a la corrosión en medio salino para el material de referencia y los materiales modificados superficialmente (m1-m12). Así también, a través de la técnica de extrapolación de Tafel se determinaron parámetros electroquímicos que dan información sobre el proceso de corrosión o protección que sufren los materiales, tales como el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , el parámetro cinético  $i_{corr}$  que indica la velocidad de corrosión, las pendientes anódicas y catódicas  $\beta_a$  y  $\beta_c$  que describen la actividad catalítica dada por la influencia del sobrepotencial aplicado y la susceptibilidad a la corrosión por picadura por medio de la cercanía o lejanía entre los potenciales de corrosión y picadura ( $E_{corr}$  y  $E_{pic}$ ).

(b) Datos experimentales del experimento 1

- *Tiempo de estabilización del potencial:* 1 hora.
- *Medición del potencial de circuito abierto por* 10 minutos.
- *Velocidad de barrido:*  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .
- *Rango de potencial:*  $-0.5$  a  $0.7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  con respecto a  $E_{corr}$ .
- *Medio electrolítico:* NaCl al 3.0%.



(c) Datos experimentales del experimento 2

- *Tiempo de estabilización del potencial:* 30 minutos.
- *Velocidad de barrido:*  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .
- *Rango de potenciales:*  $-0.9$  a  $0.9 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  con respecto a  $E_{\text{corr}}$ .
- *Medio electrolítico:* NaCl 0.01 M.

(d) Método de extrapolación de Tafel

El método de extrapolación de Tafel se aplicó mediante el software Gamry EChem Analyst. En la parte anódica de la curva de polarización, se ubica el cursor en  $E_{\text{corr}}$ . A partir de este punto se cuentan mín./máx. 50-100 mV en el sentido positivo y negativo (porción anódica y catódica) de la curva determinando el primer punto para el cálculo de la pendiente. El segundo punto se determina donde coincide con la medida de una década del eje X. Entre estos dos puntos, el software proporciona el valor de pendiente que mejor se ajusta con la tendencia lineal de Tafel; es decir, el ajuste de pendiente que mejor coincide con estos dos puntos y la tendencia tafeliana propia de la curva. Finalmente, a partir de las dos rectas ajustadas se pueden obtener los valores correspondientes a la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

## Capítulo IV

### Resultados y discusión

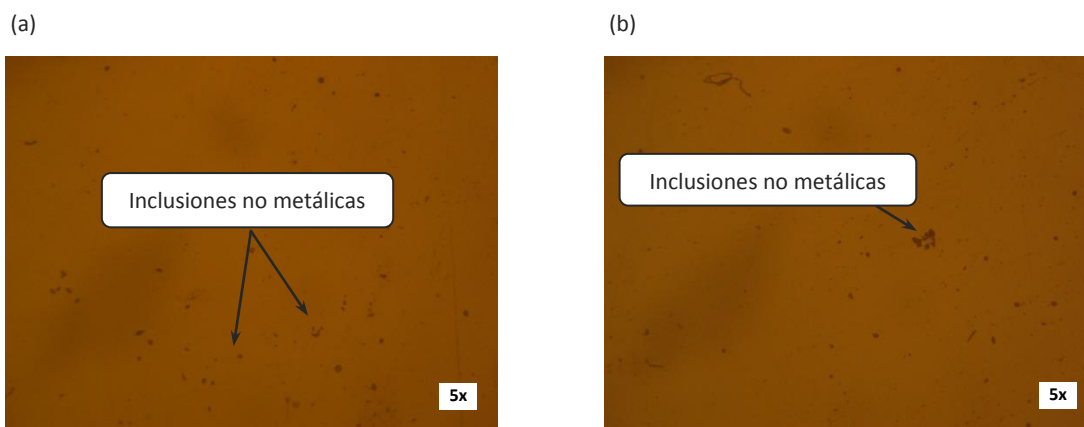
“En lo tocante a la ciencia, la autoridad de un millar no es superior al humilde razonamiento de una sola persona”

Galileo Galilei (1564-1642)

#### 4.1 Análisis de superficie

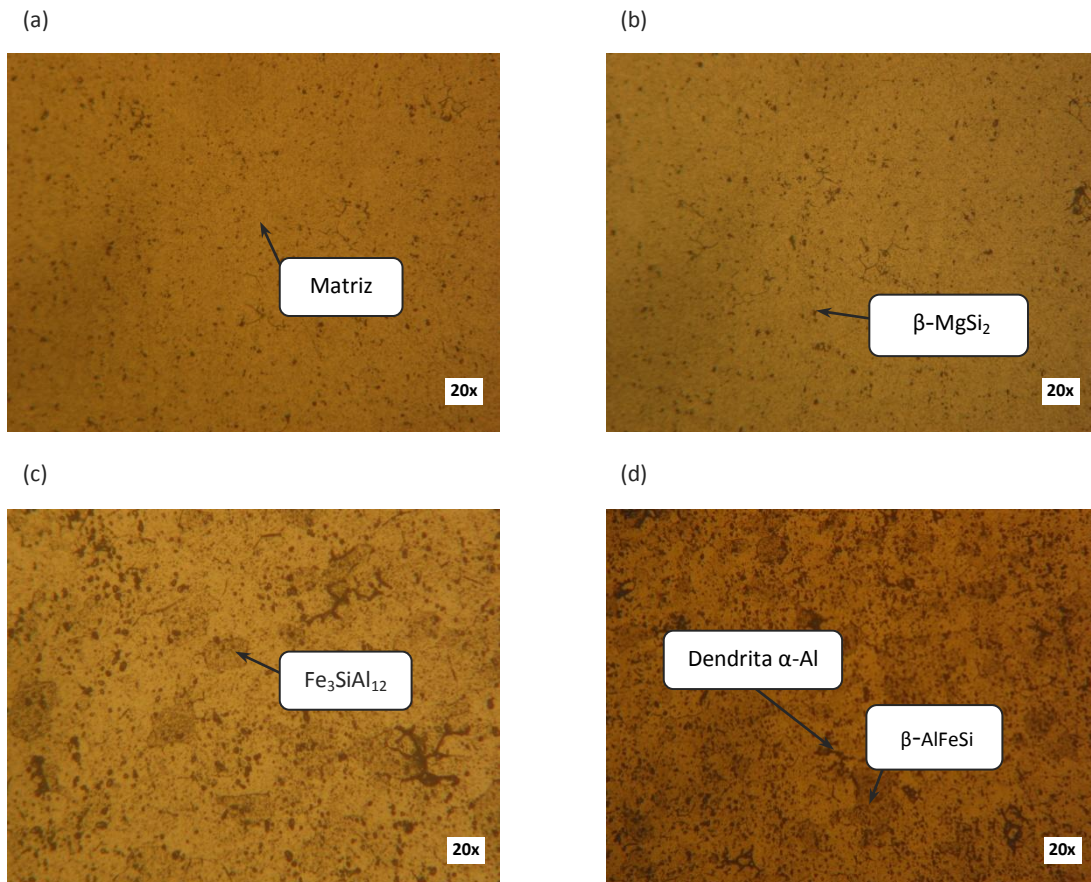
##### 4.1.1 Caracterización metalográfica del material de referencia AA6061-T6

A fin de identificar y explicar los diferentes procesos mecanísticos que se llevan a cabo por la influencia de las propiedades físicas del material de referencia en los tratamientos por conversión, y durante la exposición en el medio corrosivo, se procedió a la caracterización de los compuestos intermetálicos propios a la aleación. En las Figuras 4-1 y 4-2 se muestra el análisis metalográfico de AA6061-T6 antes y después de ser atacado químicamente con el reactivo Keller para revelar la macro y microestructura de acuerdo al estándar ASTM E407-07<sup>[179]</sup>.



**Figura 4-1** Metalografía de AA6061-T6 (magnificación 5x) antes del ataque con el reactivo Keller mostrando presencia de inclusiones no metálicas.

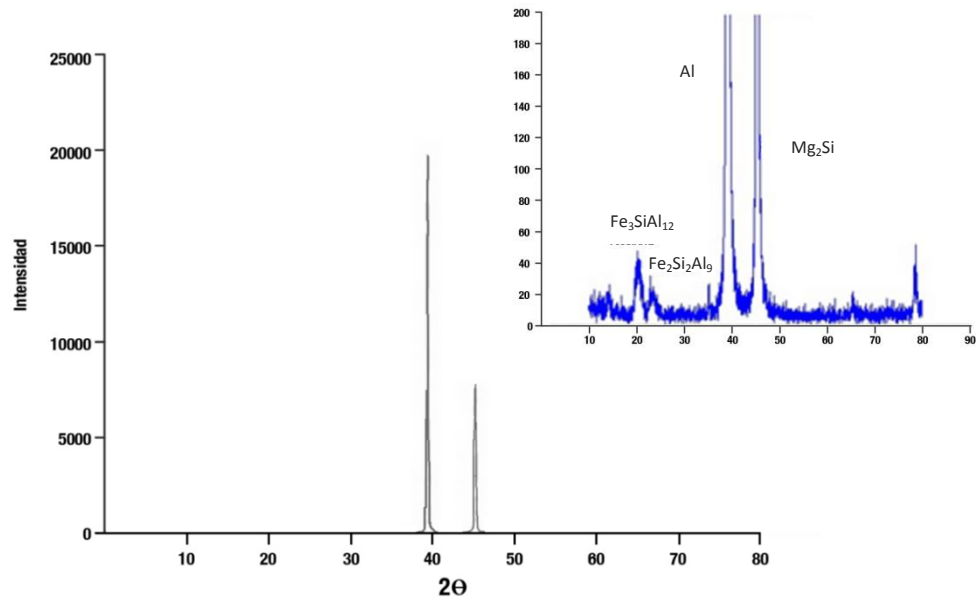
Previo al ataque con la solución triácida (Figura 4-1), el sustrato presenta heterogeneidades dadas por impurezas o inclusiones no metálicas atribuibles al óxido característico en el aluminio<sup>[181]</sup>. Tras el ataque químico durante 5 segundos (Figura 4-2) se distingue la presencia de algunos límites de grano con características elongadas y precipitados finos, revelando partículas de segunda fase o intermetálicos dentro de la matriz. Las partículas grandes de composición compleja y de color grisáceo (precipitados claros) son atribuibles a ferro aluminio silicatos  $\beta\text{-Fe}_3\text{SiAl}_{12}$  formados durante la reacción eutéctica en el tratamiento térmico de envejecimiento a 176.66 °C. Después de 30 segundos en el reactivo Keller se observa la aparición de dendritas de aluminio aledañas a ciertos intermetálicos Al-Fe-Si, como producto de la velocidad de enfriamiento y la relación Fe:Si en la aleación<sup>[40, 182, 183]</sup>.



**Figura 4-2** (a-b) Metalografía de AA6061-T6 (magnificación 20x) después del ataque con el reactivo Keller después de 5 segundos y (c-d) después 30 segundos.

Por otra parte, puede señalarse que el material de referencia posee una baja concentración de Si debido a que no se revela la estructura de Widmanstätten, clásica en aleaciones de sistemas ternarios Al-Mg-Si con exceso de silicio<sup>[182, 184]</sup>. Las partículas pequeñas de color negro se deben a precipitados estables de  $Mg_2Si$  en la fase de equilibrio  $\beta$ , considerando los principales elementos de aleación Mg y Si. Lo anterior tiene explicación con el aumento de concentración de magnesio en la solución sólida formando con las partículas de silicio una estructura con tendencia hexagonal<sup>[181-185]</sup>.

En la Figura 4-3 se muestra un espectro de difracción de rayos X y sus fases o precipitados encontrados en la misma aleación estudiada en diferentes rangos de intensidad y ángulo. Para moderado contenido de silicio y alto contenido de magnesio, se puede observar la presencia de picos a diferentes intensidades; el primero de ellos en un ángulo  $2\theta \sim 40^\circ$  corresponde al aluminio, es decir a los constituyentes comunes de la matriz metálica ( $\alpha$ -Al), mientras que los picos a menores intensidades en los ángulos  $2\theta \sim 45^\circ$ ,  $25^\circ$  y  $20^\circ$  indican la presencia de los intermetálicos  $Fe_3SiAl_{12}$  y  $Fe_2Si_2Al_9$ .

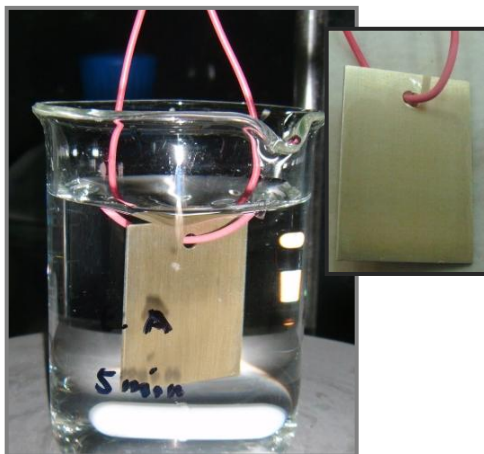


**Figura 4-3** Espectro de difracción de rayos X utilizando radiación  $CuK\alpha$  de AA6061-T6<sup>[182]</sup>.

#### 4.1.2 Análisis microestructural de los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 1

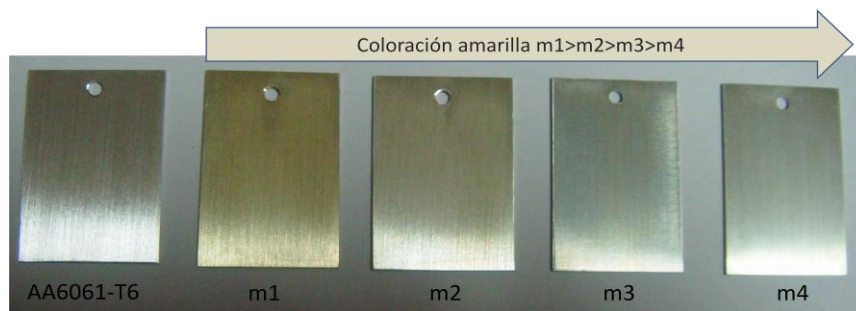
##### (a) Inspección visual de los recubrimientos

Los recubrimientos obtenidos a partir de la solución 1 y 2 a temperatura ambiente ( $24\pm 1^\circ\text{C}$ ) durante 10 y 5 minutos se inspeccionaron visualmente con el fin de identificar la apariencia física, así como anomalías (rayaduras o superficies polvosas) que pudieran tener un efecto adverso en el comportamiento anticorrosivo. Después del tratamiento de conversión, m1 y m2, exhibieron buena apariencia y una transición de color oro/amarillo a amarillo, mientras que m3 y m4 mostraron una tonalidad amarilla pálida (Figura 4-4). El cambio de coloración es proporcional a la concentración de óxidos e hidróxidos de cerio en la película protectora<sup>[186]</sup>.



**Figura 4-4** Apariencia física del recubrimiento (m1) antes del proceso de secado a temperatura ambiente.

Después de 24 horas a temperatura ambiente (Figura 4-5), las muestras se inspeccionaron nuevamente y se observó una disminución en la intensidad del color atribuido a la reducción en el grado de hidratación de los recubrimientos debido al proceso de secado a temperatura ambiente<sup>[187]</sup>.



**Figura 4-5** Apariencia física de los recubrimientos después de 24 horas de secado a temperatura ambiente.

(b) Análisis de los recubrimientos a partir de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

Los resultados de MEB/EDS para el sustrato y las muestras tratadas químicamente se muestran en la Figura 4-6. El espectro de dispersión para el sustrato metálico presenta dos picos correspondientes al oxígeno (O)  $\sim 0.5$  keV y al aluminio (Al)  $\sim 1.5$  keV, lo cual sugiere la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que para m1-m4 se observa un cambio en la composición de la aleación determinado por los picos de cerio (Ce)  $\sim 1$  keV, oxígeno (O)  $\sim 0.5$  keV y aluminio (Al)  $\sim 1.5$  keV. Lo anterior, confirma la formación de los recubrimientos por conversión sobre AA6061-T6, conformados en teoría por óxido de  $\text{Ce}^{+4}$  o bien una mezcla amorfa óxido/hidróxido ( $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_3$ ).

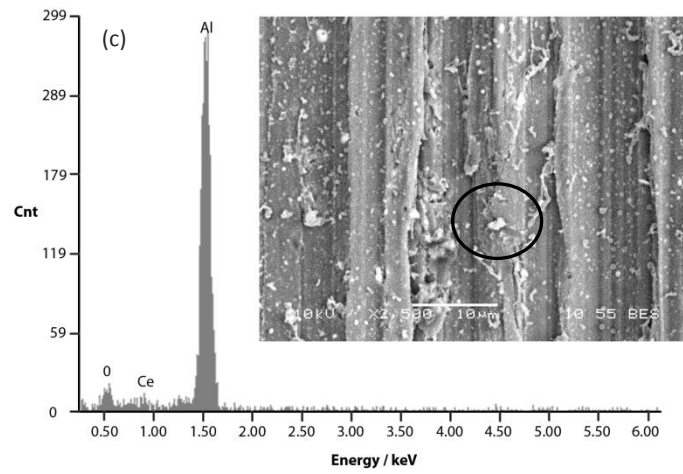
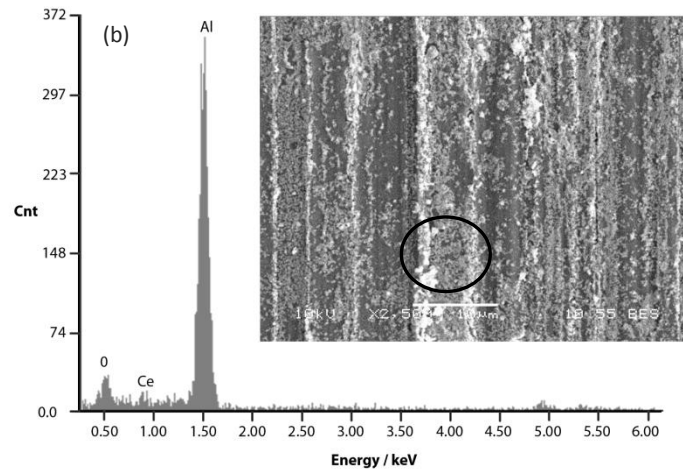
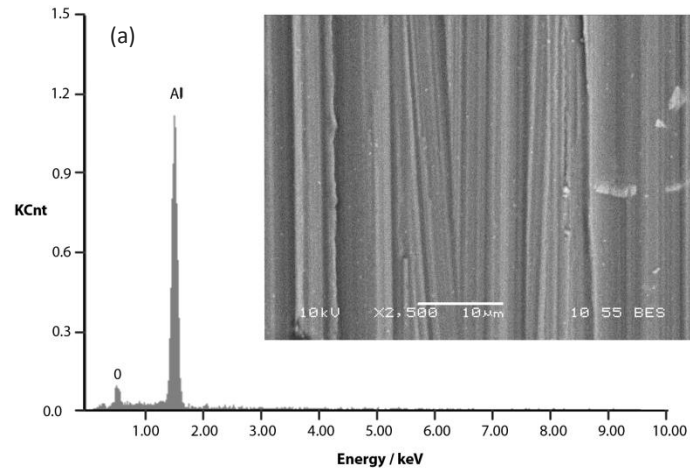
El mecanismo implica (sección 4.3 (e)) el aumento localizado del pH en las zonas catódicas por la reacción de reducción del oxígeno y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la deposición del hidróxido y su transición a óxido durante la etapa de deshidratación del recubrimiento (durante el proceso de secado en lo que a este estudio se refiere a temperatura ambiente)<sup>[129]</sup>. Esto se asume a partir de resultados obtenidos por otros autores, ya que la determinación de los compuestos específicos que conforman al recubrimiento, es compleja a partir de los análisis EDS, dado a que los elementos ligeros como el hidrógeno son difíciles de detectar por rayos X, siendo necesarias otras técnicas complementarias como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para poder establecer con mayor claridad las especies a las que da lugar el cerio<sup>[188]</sup>.

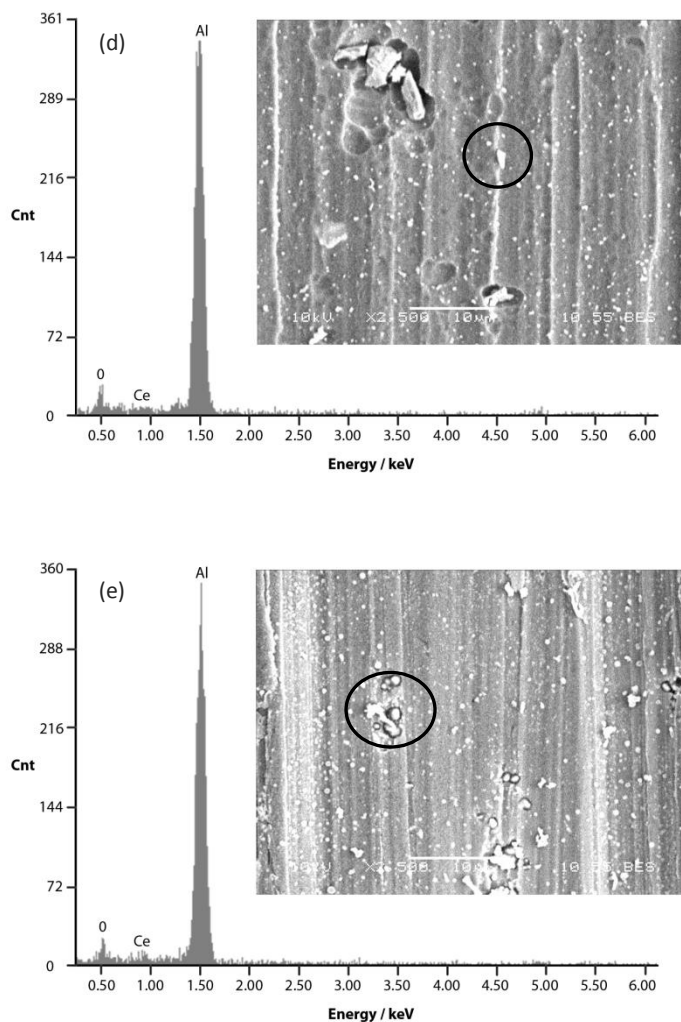


En la Figura 4-6 (b) se observa que m1 posee un depósito de cerio homogéneo y denso sobre la matriz de aluminio y las zonas intermetálicas ( $\beta$ -AlFeSi) propias de la aleación. El recubrimiento está conformado por nódulos con matices blancos y grises los cuales confirman la presencia de óxidos e hidróxidos de cerio<sup>[186]</sup>. Lo anterior se explica en base a que a 10 minutos de tratamiento, el contacto entre la solución y el sustrato aumenta, viéndose favorecida la formación y deposición de los productos insolubles sobre la superficie. Además, a mayores tiempos de tratamiento el depósito crece sobre sitios conductores y ligeramente catódicos respecto a la matriz.

Las micrografías mostradas en las Figuras 4-6 (c-e) demuestran que m2, m3 y m4 presentan recubrimientos heterogéneos constituidos por aglomerados ricos en cerio, sin cobertura total de la superficie. En general, los recubrimientos consisten en *islas* formadas por partículas esféricas de diferentes tamaños las cuales conforme al tiempo de tratamiento tienden a aglomerarse<sup>[189]</sup>. En este caso, el crecimiento de los depósitos se da preferencialmente sobre los constituyentes de mayor conductividad y carácter catódico (intermetálicos de  $\beta$ -AlFeSi), y no en la matriz de aluminio; así, el efecto barrera y las propiedades anticorrosivas del recubrimiento estarán dados por el bloqueo de los sitios catódicos.

La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dentro de la matriz es un factor que impide la deposición sobre toda la superficie ya que posee una baja conductividad con respecto a los intermetálicos y a la matriz de aluminio (relación  $\rho$  ( $\Omega$  cm):  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{AlFeSi} < \text{Matriz}$ )<sup>[162]</sup>. Por consiguiente, si la concentración de cerio se ve reducida por el efecto quelante de los aniones, o bien el tiempo de tratamiento en la solución por conversión no es suficiente, la cobertura del recubrimiento es menor como en el caso de m2, y finalmente el resultado es un recubrimiento de carácter mixto: óxidos e hidróxidos de cerio y aluminio sobre los compuestos intermetálicos y capa de alúmina protectora sobre la matriz.





**Figura 4-6** Análisis MEB/EDS antes y después del tratamiento por conversión para (a) AA6061-T6; (b) m1; (c) m2; (d) m3 y (e) m4. Los círculos en las imágenes indican zonas y partículas ricas en cerio.

#### 4.1.3 Análisis microestructural de los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 2

A través de la microscopia de fuerza atómica se estudiaron el espesor y los perfiles topográficos de los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones 3-6 en modo de contacto con el fin de evaluar la influencia de  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  añadidos como aditivos a soluciones base de  $1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $12 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  ajustadas a pH 3.



En las Figuras 4-7 a 4-15 se muestran las imágenes de MFA en dos y tres dimensiones para las muestras m5-m12 tratadas durante 1 y 5 minutos a  $35\pm 2^\circ\text{C}$ . En general, las imágenes sugieren que la morfología del recubrimiento sobre la superficie se diferencia de manera significativa con la presencia de los diferentes aditivos en solución, fomentando la aceleración y formación de productos insolubles sobre todos los constituyentes de la aleación, incluyendo a los intermetálicos con carácter catódico  $\beta\text{-AlFeSi}$  y la matriz de aluminio.

De acuerdo a esto, si se compara la superficie de las muestras tratadas con las de referencia (sustrato desnudo y el sustrato tratado con la solución base), se deduce que los aditivos favorecen a una mayor extensión del recubrimiento. El mecanismo de deposición ocurre de manera análoga a los sistemas tratados con las soluciones  $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  comenzando sobre los compuestos  $\beta\text{-AlFeSi}$ . Por otra parte, se observa que a partir de 1 minuto de tratamiento hay un aumento en la cinética de deposición de los gránulos ricos en cerio con morfología nano y micrométricamente esférica. Conforme el tiempo de tratamiento aumenta, la nucleación de los gránulos y por tanto la distribución del recubrimiento varía de acuerdo a los diferentes aditivos.

La morfología del material de referencia (Figura 4-7), consiste en crestas y valles como resultado del pulido mecánico, presentando un espaciado entre cresta y cresta de  $\sim 100$  nm. La rugosidad generada por el pulido cumple con dos funciones importantes: 1) homogenización de la superficie y 2) aumento del área de contacto superficial del sustrato/solución en la interfase dando cabida a que un mayor número de especies iónicas difundan del seno de la solución y reaccionen. También se observa la presencia de cúmulos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ciertos puntos de la superficie, presentando un espesor máximo de 184.4 nm. Lo anterior indica una película cuyo espesor es mayor al típico que presenta la capa pasiva de alúmina nativa en la aleación, a lo cual también se suman los defectos de pulido mecánico reflejado en la diferencia de altura entre crestas y valles.

Como se puede apreciar en la Figura 4-8, m5 tras 1 minuto de tratamiento presenta una distribución heterogénea ya que el crecimiento del recubrimiento se da únicamente en ciertos

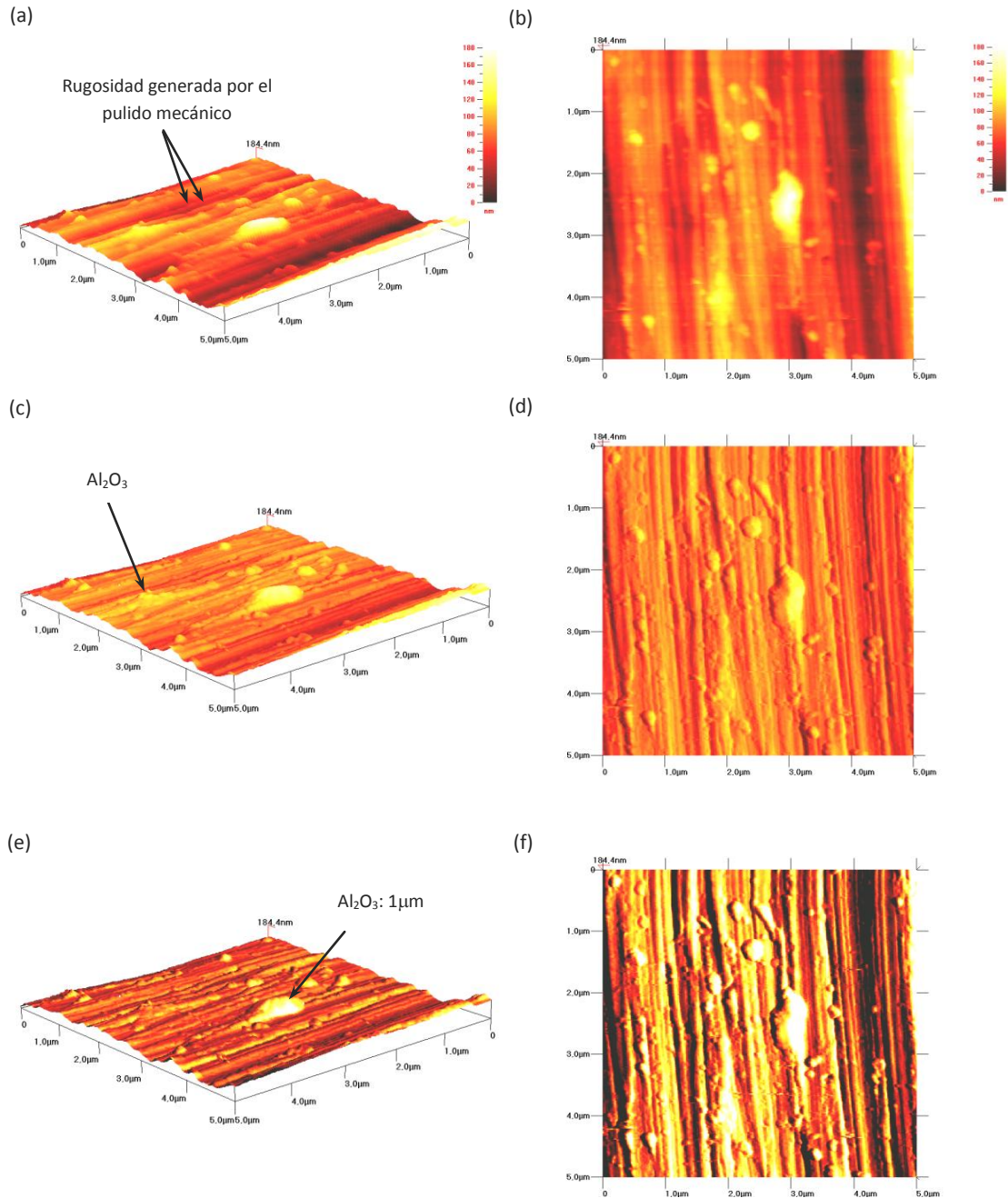


puntos de la superficie. Se observan gránulos con un diámetro mínimo de 0.2  $\mu\text{m}$  y máximo de 1  $\mu\text{m}$ . El espesor del recubrimiento en las porciones recubiertas es de 512 nm. La muestra m6 (Figura 4-9) presenta una mayor cobertura con características más homogéneas y un refinamiento en el tamaño de partícula ( $\varnothing=0.2\mu\text{m}$ ), aunque coexisten algunos gránulos ( $\varnothing=0.8\mu\text{m}$ ) y zonas descubiertas. El espesor del recubrimiento aumenta a 791 nm indicando un crecimiento de 279 nm dado por el mayor tiempo de contacto con la solución.

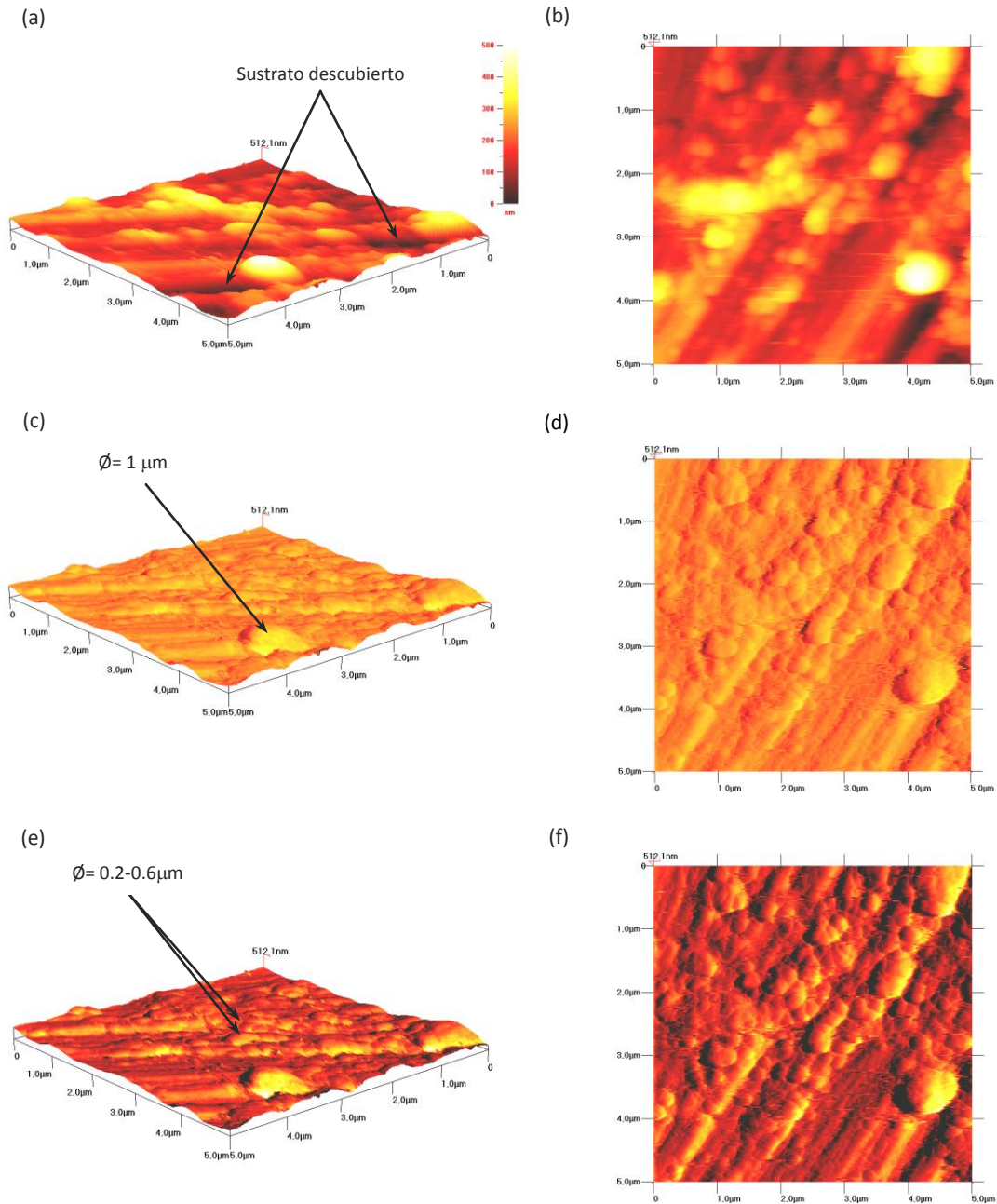
La Figura 4-10 demuestra que la adición de metasilicato de sodio en la solución tiene una influencia positiva después de 1 minuto de tratamiento (m7). Se observa mayor cobertura con un espesor de 620 nm, y predominan gránulos de  $\varnothing=0.2\mu\text{m}$  en zonas preferenciales. La muestra m8 (Figura 4-11) tratada por 5 minutos presenta completa cobertura muy heterogénea, un espesor superior a los 750 nm y un descontrol en el tamaño de partícula lo cual puede dar lugar a problemas de adherencia y delaminación.

En el detalle que muestra la Figura 4-12 se observa que la morfología del recubrimiento obtenido a partir de la solución 5 adicionada con iones nitrato es muy uniforme y las partículas que lo conforman tienen un tamaño considerablemente reproducible  $\sim 200\text{ nm}$ . También se puede apreciar que el espesor del recubrimiento es 40 nm superior al obtenido con la solución 6 durante 5 minutos (Figura 4-13).

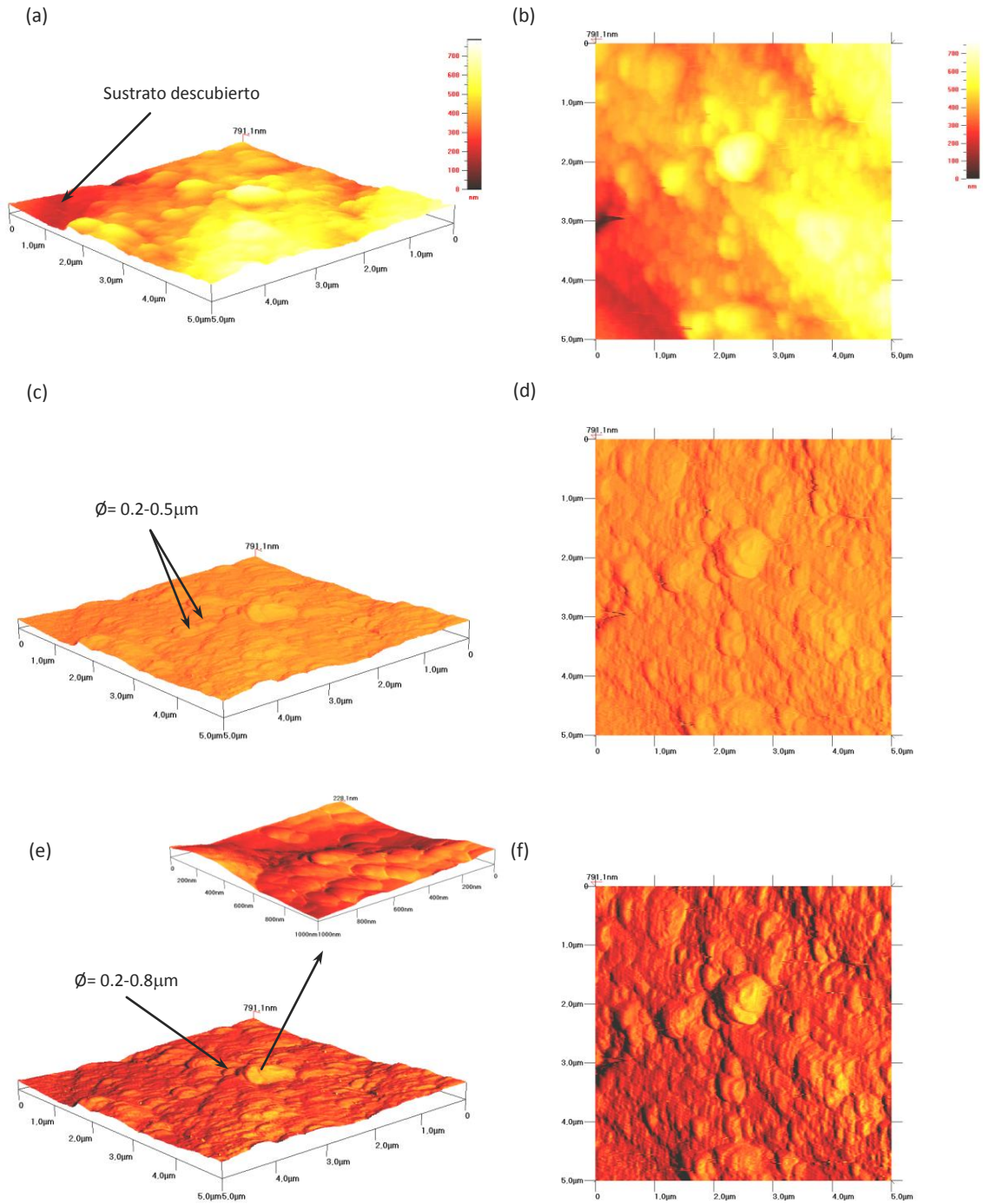
La Figura 4-14 demuestra que el óxido protector está cuarteado, lo cual puede originarse por las tensiones generadas en la transformación de hidróxido a óxido durante la etapa de secado a temperatura ambiente. Adicionalmente, se observa que la topografía de la muestra m12 (Figura 4-15) está fuertemente afectada con la adición de nitrito a la solución por conversión durante 5 minutos, donde este aditivo actúa como un refinador de partículas generando una película más homogénea y densa (espesor =700 nm) compuesta por gránulos mucho más finos ( $\sim 100\text{ nm}$ ).



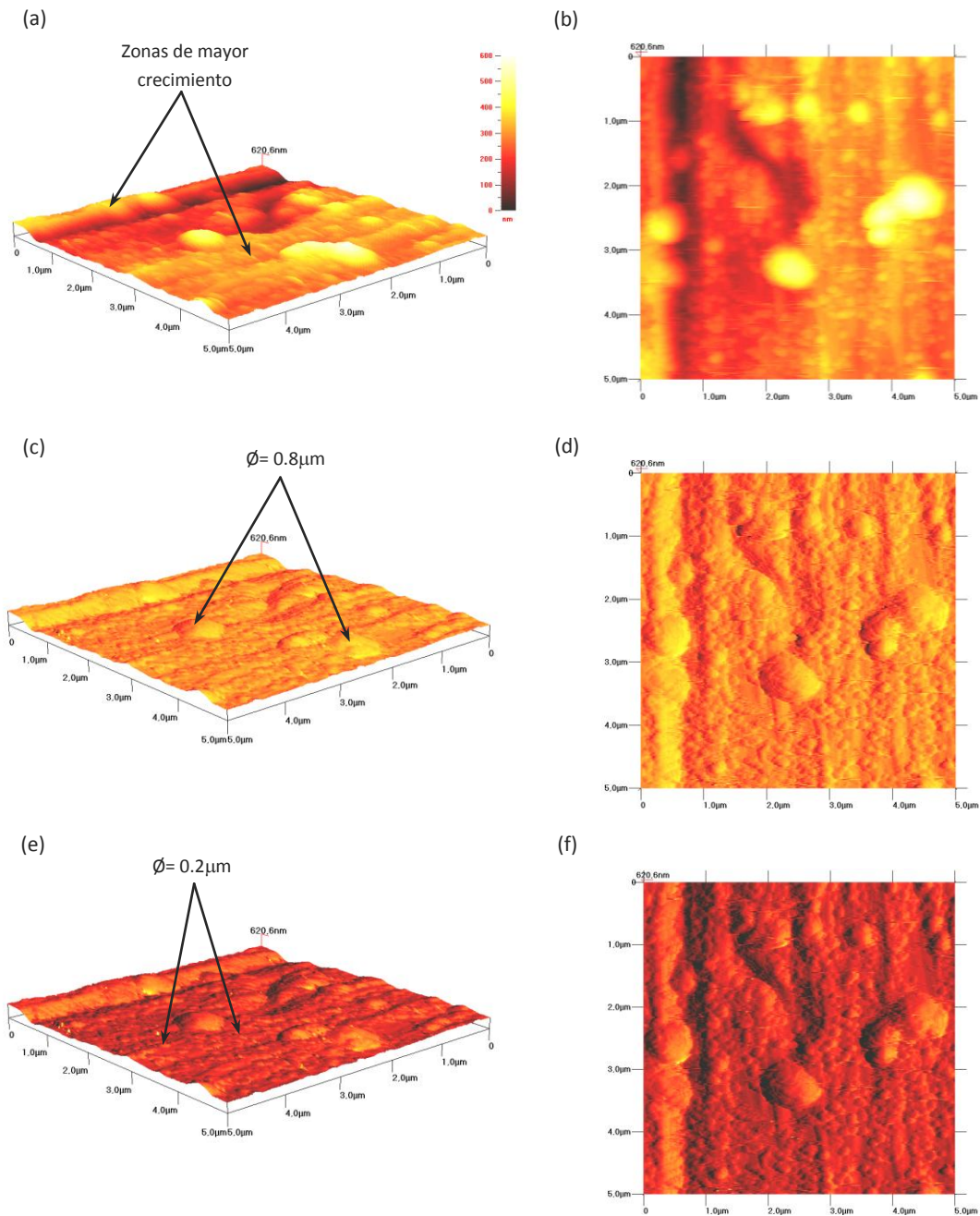
**Figura 4-7** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para AA6061-T6; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



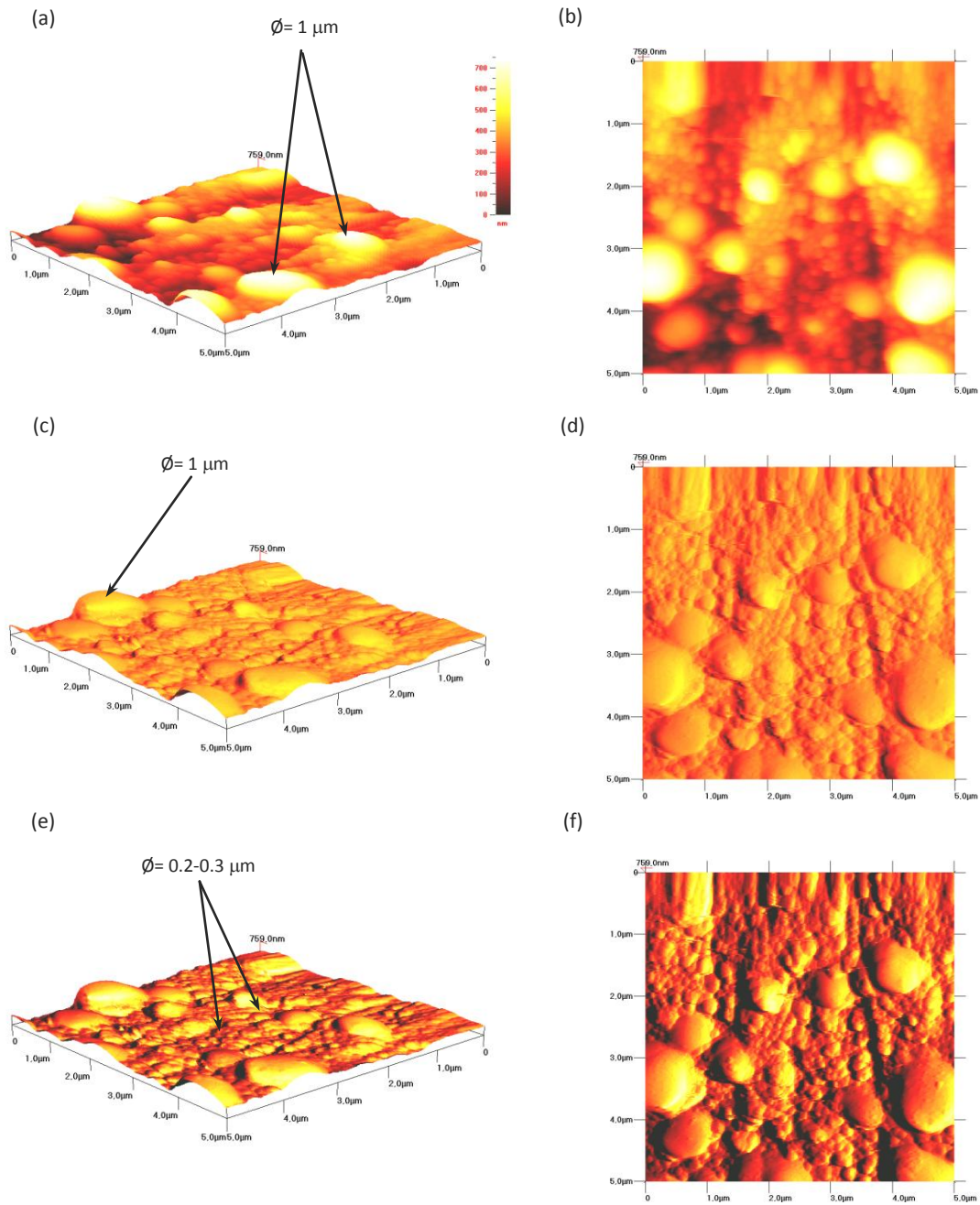
**Figura 4-8** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 μm) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



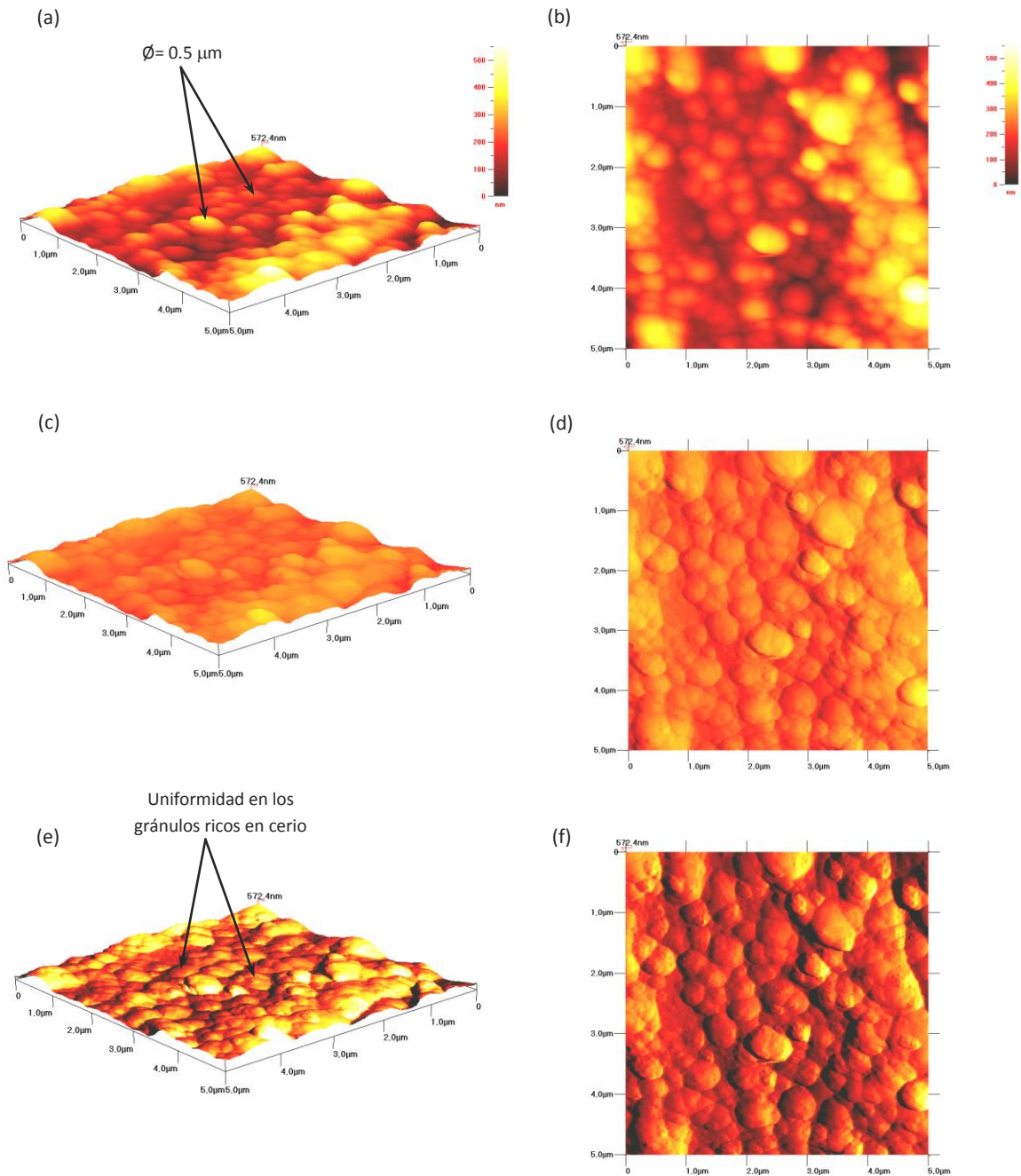
**Figura 4-9** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución  $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



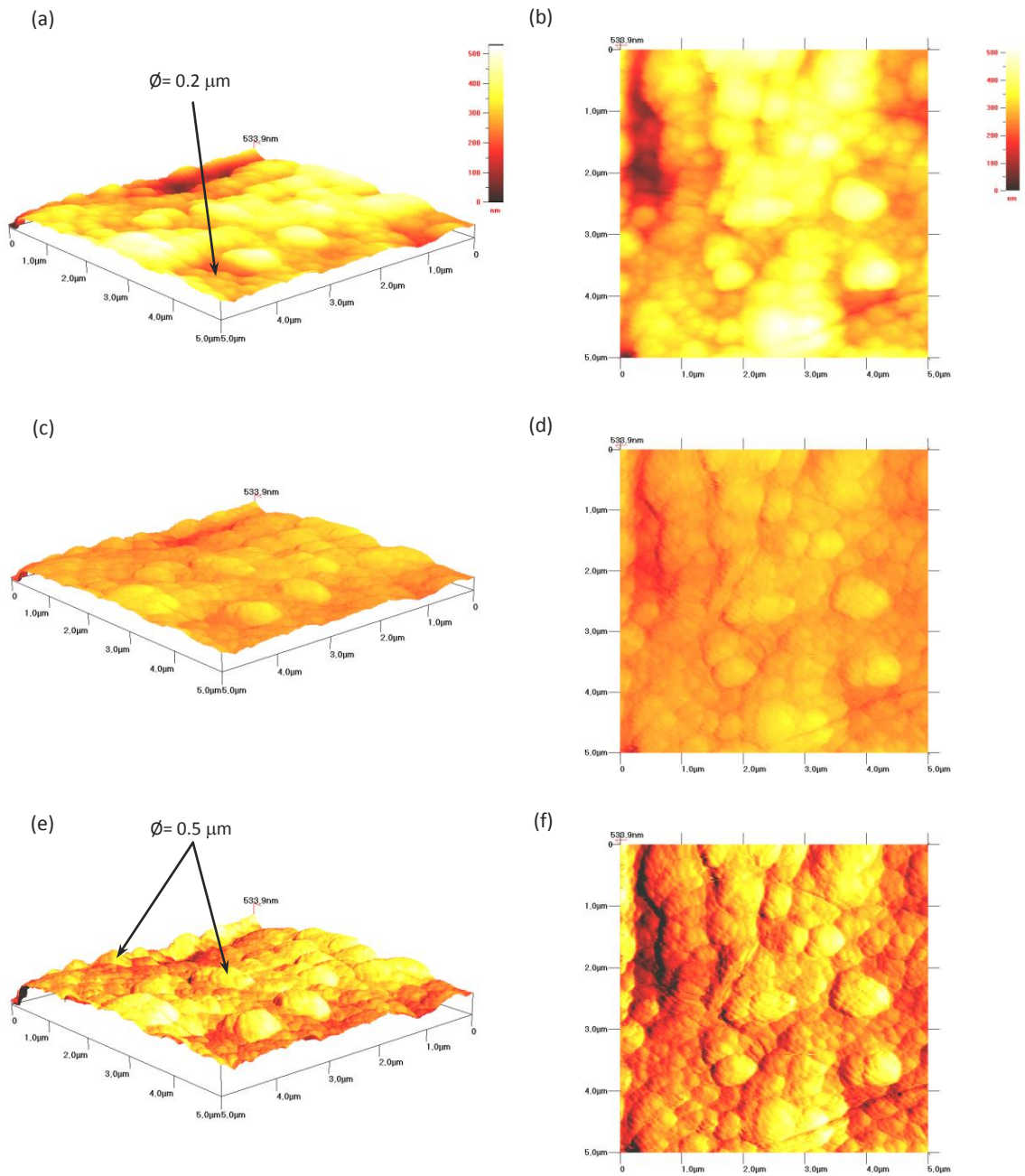
**Figura 4-10** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  con adición de  $\text{SiO}_3^{-2}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



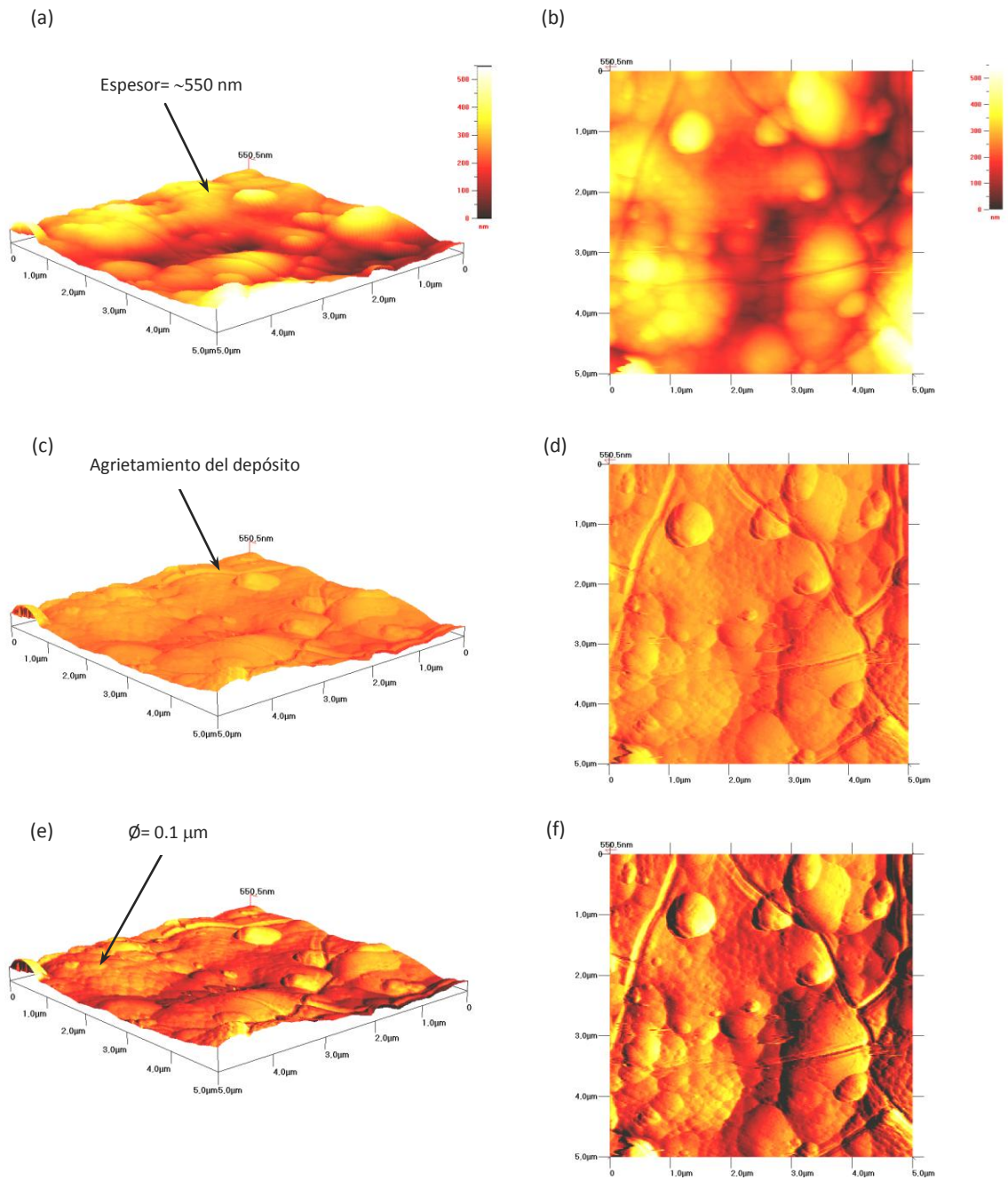
**Figura 4-11** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu\text{m}$ ) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  con adición de  $\text{SiO}_3^{-2}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



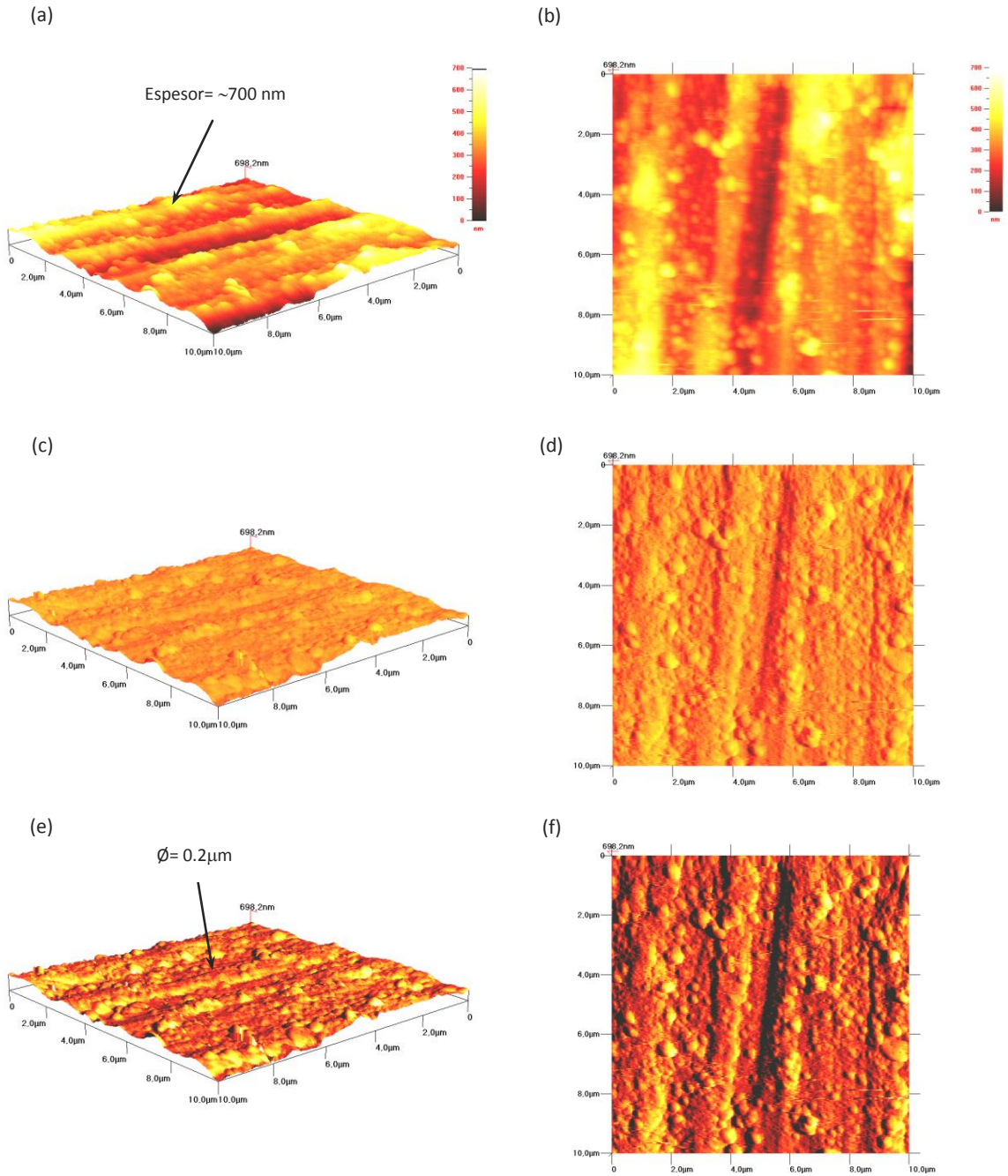
**Figura 4-12** Imágenes 2D y 3D de MFA ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  con adición de  $\text{NO}_3^-$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



**Figura 4-13** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución  $CeCl_3 \cdot 7H_2O + H_2O_2$  con adición de  $NO_3^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



**Figura 4-14** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5µm) para las muestras tratadas durante 1 minuto en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  con adición de  $\text{NO}_2^-$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



**Figura 4-15** Imágenes 2D y 3D de MFA (5x5 $\mu\text{m}$ ) para las muestras tratadas durante 5 minutos en solución  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  con adición de  $\text{NO}_2^{-1}$ ; (a) y (b) con diferencia y escala en profundidad; (c) y (d) con sombreado de luz; (e) y (f) con pendiente de sombreado.



## 4.2 Pruebas de adherencia para los recubrimientos

Las muestras tratadas de AA6061-T6 fueron analizadas por inspección visual una vez tratadas en las soluciones de trabajo con el objeto de estudiar su apariencia así como analizar la adherencia de éstos de acuerdo a la norma ASTM D3359-08 a través del método de la cinta adhesiva antes de los ensayos electroquímicos<sup>[180]</sup>.

**Tabla 4-1** Resultados arrojados a partir de la prueba de adherencia conforme a ASTM D3359-08 para el experimento 1.

Muestra	Resultado	Observación/Clasificación
m1	Buena adherencia	0%/5B
m2	Buena adherencia	<5%/4B
m3	Moderada adherencia	15-35% de área desprendida
m4	Buena adherencia	<5%/4B

**Tabla 4-2** Resultados arrojados a partir de la prueba de adherencia conforme a ASTM D3359-08 para el experimento 2.

Muestra	Resultado	Observación/Clasificación
m5	Buena adherencia	<5%/4B
m6	Buena adherencia	<5%/4B
m7	Buena adherencia	<15-35%
m8	Pobre adherencia	35-65% de área desprendida
m9	Buena adherencia	5-15%/3B
m10	Buena adherencia	<5%/4B
m11	Buena adherencia	<5%/4B
m12	Buena adherencia	<5%/4B

Si bien ésta norma es aplicable para recubrimientos orgánicos de espesores considerablemente gruesos (recubrimientos orgánicos), es importante conocer el grado de adherencia de los recubrimientos por conversión por lo cual se hicieron adaptaciones



necesarias para este tipo de películas. Después de aplicar la cinta adhesiva Scotch® PG24 Intertape de 5.1 cm, por 90 segundos, esta fue removida conservando un ángulo cercano a 180° con respecto a la superficie. La Tablas 4-1 y 4-2 muestran que la mayoría de las muestras presentaron buena adherencia con porcentajes de desprendimiento menores al 5%. La muestras m3 y m7 presentaron una moderada adherencia con un porcentaje de desprendimiento entre el 15-35% y en particular la muestra m8 presentó una superficie polvosa, cuyo recubrimiento podía ser removido fácilmente.

### 4.3 Discusión de los factores que afectan a la formación de los recubrimientos por conversión base cerio obtenidos a partir de los experimentos 1 y 2

#### 4.3.1 Efecto quelante de las sales de cerio y formación de complejos

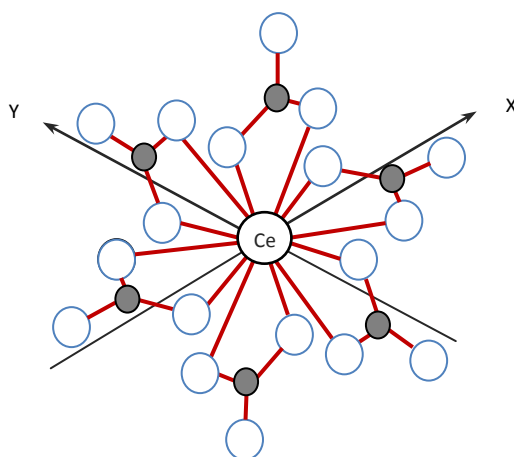
Éste trabajo hace énfasis en el efecto que tiene la naturaleza acomplejante de los diferentes aniones utilizados para el desarrollo de los CeCC dada la estrecha dependencia entre la microestructura y la resistencia a la corrosión. Estudios hechos por Cotton y Wilkinson<sup>[190]</sup> indican que el cerio principalmente en su estado trivalente es susceptible a formar complejos en solución, ya que al ser un metal de transición interna dispone de orbitales vacíos de baja energía capaces de aceptar con facilidad pares electrónicos. Por consiguiente, la concentración de  $Ce^{+3}$  se ve limitada más de lo que se puede anticipar afectando las características microestructurales de los recubrimientos.

La Tabla 4-3 indica que los iones  $NO_2^-$  y  $SiO_3^{-2}$  no forman complejos en solución con  $Ce^{+3}$ . Por el contrario, los iones cloruro poseen una constante de formación de complejos baja ( $pK_1=0.22$ ) actuando como ligandos monodentados con respecto al catión central, formando complejos con enlaces débiles y por tanto menos estables. De esta manera, el  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  presente en la solución 1 se hidroliza más fácilmente, favoreciendo la formación y deposición del recubrimiento con un mayor contenido de cerio lo cual se confirma con los resultados obtenidos para m1 y m2 a partir de los análisis MEB/EDS.

**Tabla 4-3** Constantes de formación de complejos de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ce}^{+3}$ [191].

Anión	Complejo de $\text{Ce}^{+3}$	Constantes de formación de complejos ( $\text{p}K_1, \text{p}K_{1,2}$ )
$\text{NO}_3^-$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_5^{-2}$	1.04
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{-3}$	1.51
$\text{Cl}^-$	-	0.22
$\text{NO}_2^-$	-	-
$\text{SiO}_3^{-2}$	-	-

En contraste, los iones nitrato poseen constantes más elevadas ( $\text{p}K_1=1.04, \text{p}K_{1,2}=1.51$ ), teniendo mayor afinidad por los iones de  $\text{Ce}^{+3}$ . En consecuencia, actúan como ligandos bidentados donadores de oxígeno y forman complejos más estables. En este caso, el cerio presenta dos números de coordinación con respecto a los iones nitrato, lo cual depende de los orbitales vacantes del átomo central. De acuerdo a la direccionalidad de las valencias secundarias se determina la estructura del complejo; así, cuando el cerio tiene un número de coordinación 12, presenta una hibridación  $\text{sp}^3\text{d}^2$  formando al complejo con estructura octaédrica  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{-3}$  (Figura 4-16), y un número de coordinación 10 corresponderá al complejo con una estructura piramidal cuadrada  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_5^{-2}$  con hibridación  $\text{sp}^2\text{d}^2$ [192, 193].



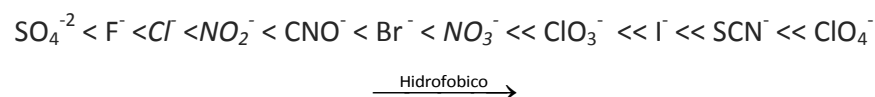
**Figura 4-16** Ejemplificación del complejo  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{-3}$  formado con el número de coordinación 12 de cerio[192].



El incremento de la estabilidad del complejo proviene de un efecto entrópico en base a las siguientes consideraciones termodinámicas: 1) la disminución de la entalpía (liberándose calor) y 2) al aumento de entropía (mayor desorden)<sup>[190]</sup>. Aunado a esto, la concentración de  $Ce^{+3}$  en la solución 2 y 5 se ve enmascarada por los iones formando películas con una microestructura deficiente, debido a la reducción en la cantidad de  $Ce(OH)_3$  precipitada.

#### 4.3.2 Efecto caotrópico de los aniones de acuerdo a la serie *Hofmeister*

De acuerdo a la literatura<sup>[194-196]</sup>, los nitratos, nitritos y cloruros son aniones caotrópicos con características hidrofóbicas o polarizables de acuerdo a la serie empírica de *Hofmeister*:

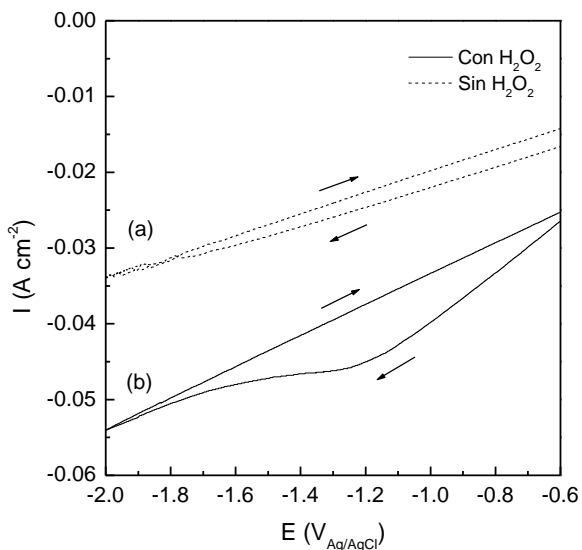


Al ser agentes caotrópicos, poseen densidades de carga menores a  $400 \text{ mC m}^{-2}$  y bajas entalpías de hidratación, presentando una solvatación lábil y escasa lo cual provoca un efecto entrópico en todas las soluciones de trabajo. Desde un punto de vista mecanístico, estas características evitan que formen parte o se integren al recubrimiento, a diferencia de polianiones cosmotrópicos con densidades de carga mayores a  $400 \text{ mC m}^{-2}$  como en el caso de los fosfatos ( $HPO_4^{-2}$ ) y cromatos ( $CrO_4^{-2}$ ) que poseen entalpías de hidratación exotérmicas, favoreciendo la formación de películas pasivas, además de incorporarse al recubrimiento protector.

#### 4.3.3 Efecto del peróxido de hidrógeno en los recubrimientos base cerio obtenidos a partir del experimento 1

La Figura 4-17 presenta un voltamperograma cíclico para la solución cloruro de cerio ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O = 5 \text{ g L}^{-1}$ ) con y sin presencia de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2 = 50 \text{ g L}^{-1}$ ). La Figura 4-17 (a) muestra que en dirección directa del barrido no ocurren procesos de oxidación. En sentido contrario, el cambio en la densidad de corriente no es tan significativo ya que la

reacción de reducción de oxígeno ( $O_2$ ) indicada en la ecuación (4-9) no genera la cantidad suficiente de iones hidroxilo para provocar histéresis.



**Figura 4-17** Voltamperograma cíclico en AA6061-T6 para (a) solución de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) y (b) solución de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  con adición de  $H_2O_2$ .

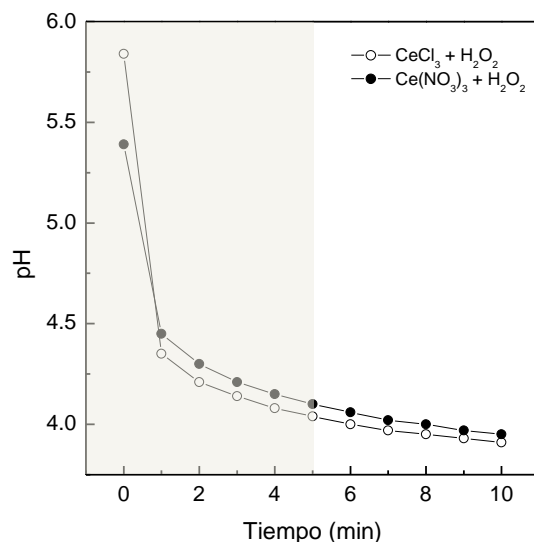
La Figura 4-17 (b) muestra una notable variación en corriente para la solución adicionada con peróxido de hidrógeno. El pico catódico alrededor de  $-1.2 \text{ V}_{Ag/AgCl}$  se relaciona con la ecuación (4-11), y revela la influencia que tiene en la formación del recubrimiento: 1) permite la formación adicional de iones  $OH^-$  esenciales para la formación de óxidos/hidróxidos de cerio dado al aumento localizado del  $pH^{[140, 142]}$  y adicionalmente 2) el efecto oxidante del peróxido de hidrógeno permite la transición  $Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_2$  como se indica en la ecuación (4-18).

#### (a) Efecto del pH

La mayoría de los estudios realizados hasta el momento de recubrimientos base cerio utilizan soluciones ajustadas a pH relativamente bajos  $\sim 2$  debido a que a bajos valores de pH las especies de cerio en su forma trivalente son más solubles. Los sistemas tratados mediante las soluciones 1 y 2 no fueron ajustados, y la variación del pH fue medida en función del



tiempo durante 10 minutos después de agregar peróxido de hidrógeno como se muestra en la Figura 4-18.



**Figura 4-18** Variación del pH en función al tiempo para la solución 1 y 2.

Inicialmente, en ausencia de peróxido de hidrógeno, la solución 2 posee un pH más ácido que la solución 1. Una vez que éste es añadido a la solución, el pH de ambas soluciones decrece gradualmente. Después de 10 minutos, la inestabilidad del peróxido de hidrógeno evita que ambas soluciones alcancen un valor constante.

Durante los primeros 5 minutos el pH varía de 4.45 a 4.04 mientras que de 5 a 10 minutos el pH tiende disminuir en un rango de 4.45 a 3.91. De acuerdo a las mediciones electroquímicas que se discuten adelante, m2 inhibe de la corrosión de manera menos efectiva que m1; bajo estas condiciones, las muestras tratadas con la solución 1 por 10 minutos a un valor de pH ligeramente menor a 4, mejoran la resistencia a la corrosión lo cual se ve reflejado en los valores de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y resistencia a la transferencia de carga o a la polarización. Un efecto opuesto se observa para las muestras tratadas con la solución 2, ya que valores de pH mayores a 4 benefician la deposición sobre los intermetálicos y por tanto la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Estos cambios de pH explican la poca



reproducibilidad que existe en la morfología y la composición química de los recubrimientos, como se observó en los análisis de MEB/EDS de la sección 4.1.2 (b).

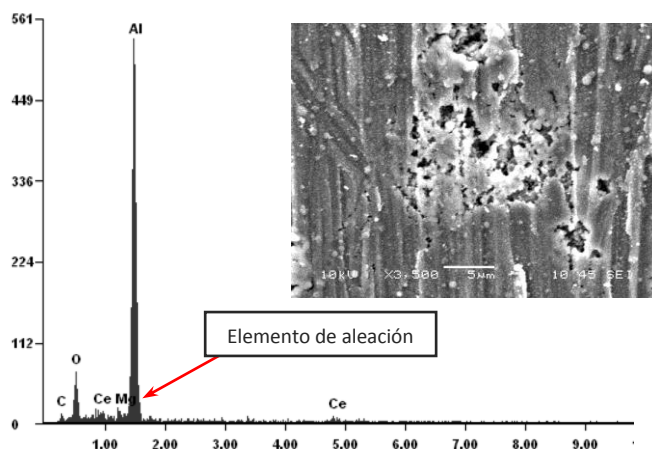
**Tabla 4-4** Variación del pH en función del tiempo para las soluciones 1 y 2.

Tiempo (min)	pH solución 1	Diferencia pH (T <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> )	pH solución 2	Diferencia de pH (T <sub>2</sub> -T <sub>1</sub> )	Diferencia de pH (sol1-sol2)
0	5.84	---	5.39	---	0.45
1	4.35	1.49	4.45	0.94	0.1
2	4.21	0.14	4.3	0.15	0.09
3	4.14	0.07	4.21	0.09	0.07
4	4.08	0.06	4.15	0.06	0.07
5	4.04	0.04	4.1	0.05	0.06
6	4	0.04	4.06	0.04	0.06
7	3.97	0.03	4.02	0.02	0.05
8	3.95	0.02	4	0.02	0.05
9	3.93	0.02	3.97	0.03	0.04
10	3.91	0.02	3.95	0.02	0.04

4.3.4 Influencia de los aniones  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  como aditivos en los recubrimientos base cerio obtenidos a partir del experimento 2

(a) Efecto de la concentración de los aditivos

Para determinar la concentración óptima de los aditivos, se realizó experimentación previa a concentraciones de 0.2, 0.5 y 1 g L<sup>-1</sup> respectivamente. Concentraciones iguales a 1 gr L<sup>-1</sup> provocaron corrosión localizada en algunos de los sistemas estudiados, y fue corroborado a través de los espectros de difracción de rayos X por la presencia de elementos de aleación como el Mg o Si (Figura 4-19). Las concentraciones de 0.2 g L<sup>-1</sup>, no causaron corrosión localizada, sin embargo, los ensayos electroquímicos demostraron que las muestras presentaron bucles inductivos relacionados a procesos de desorción de especies. Por lo tanto, es importante remarcar que la concentración óptima hallada para la adición de éstos aditivos fue de 0.5 gr L<sup>-1</sup>.



**Figura 4-19** Efecto de una mayor concentración  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_2$  en la solución por conversión.

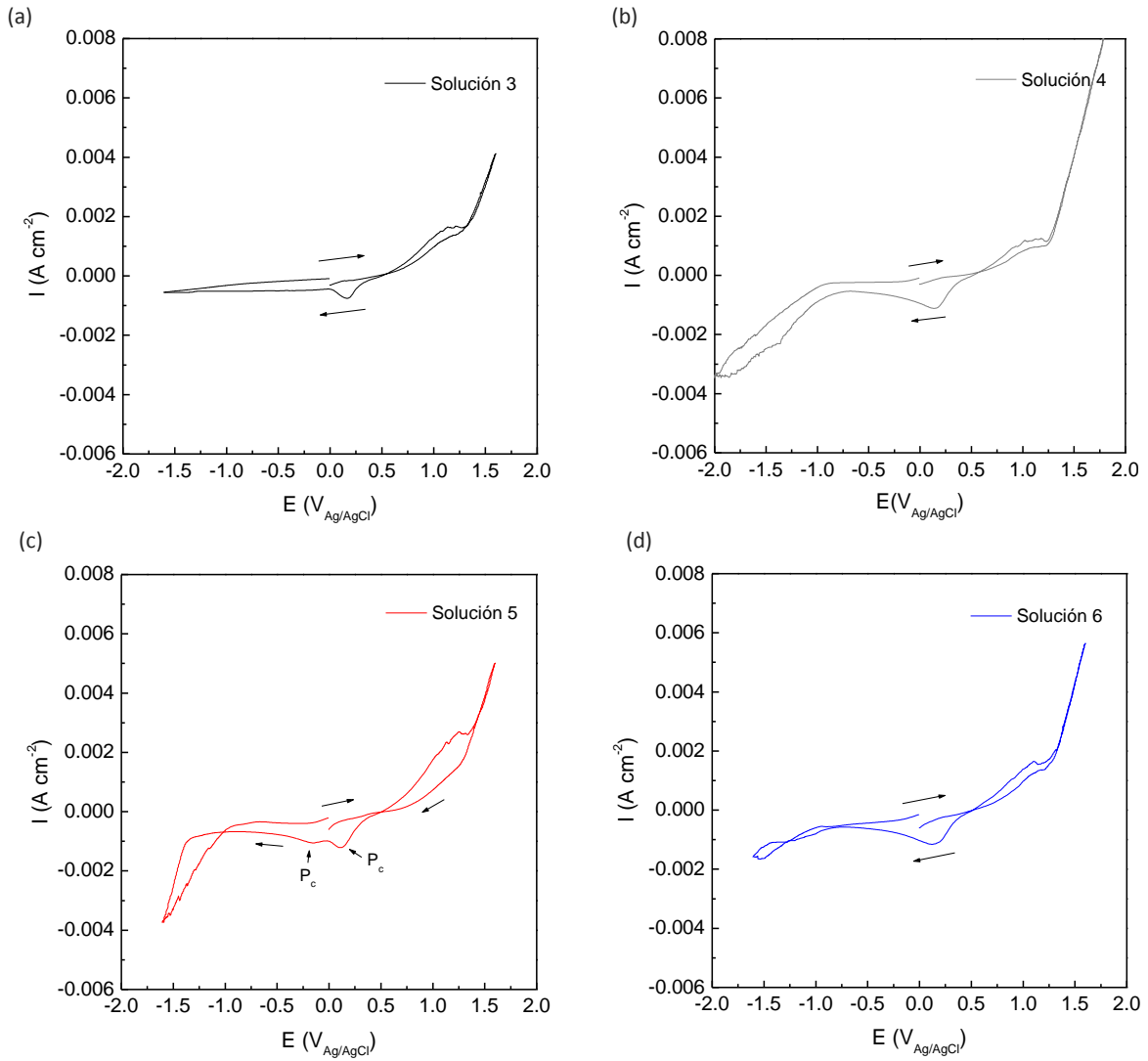
(b) Efecto en el proceso de deposición

En la Figura 4-20 se muestran los voltamperogramas cíclicos evaluados en las soluciones 3, 4, 5 y 6 en AA6061-T6. En todos los casos, ocurren procesos irreversibles sobre la superficie del sustrato, y se aprecia la presencia de picos catódicos a  $0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  correspondientes a la reacción de evolución de hidrógeno:



La intensidad de los picos es similar aunque los de las soluciones 4 y 6 presentan mayor definición como se observa en la Figura 4-20 (c-d). Esta similitud se debe a que las soluciones son ajustadas inicialmente a un pH 3 antes del proceso de conversión por lo que la concentración de iones hidronio es afín.

A potenciales más negativos, la densidad de corriente permanece constante para la solución 1 mientras que para las soluciones 4, 5 y 6 existe una variación importante. Como se ha mencionado anteriormente, la histéresis a potenciales negativos está relacionada a la modificación de la superficie por la formación de iones hidróxido.

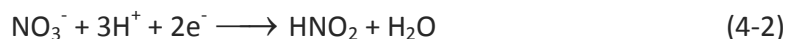


**Figura 4-20** Voltamperogramas cíclicos de AA6061-T6 en (a) solución 3; (b) solución 4; (c) solución 5 y (d) solución 6.

Por tanto, el cambio en la densidad de corriente apunta que la adición de  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  favorece en mayor medida a la rápida formación de estos iones, implicando que las reacciones de deposición son catalizadas a tiempos menores a 10 minutos. De esta manera se contrarresta la problemática que existe al tratar la aleación de trabajo dado a la composición de sus intermetálicos ( $\beta\text{-AlFeSi}$ ), los cuales al no poseer un carácter tan catódico con respecto a la matriz retardan las reacciones de superficie aumentando el tiempo de tratamiento para una mejor distribución del recubrimiento.



Entonces, la histéresis provocada en el sentido directo del barrido se da conforme a la siguiente relación: solución 3 < solución 6 < solución 5 < solución 4. De acuerdo a la Figura 4-20 (c), la solución que contiene nitratos presenta otro pico catódico. Es probable que a estos potenciales la acidez del medio promueva la reacción de reducción de los iones nitrato para formar ácido nitroso:



Adicionalmente, se observa que los aditivos  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_2^-$  no tienen una influencia como sustancias electroactivas en la superficie de aluminio, pues no manifiestan picos de catódicos o anódicos a potenciales en los cuales se pueden esperar procesos redox relacionados a dichas especies. A manera de ejemplificación, si los iones nitrito fueran especies electroactivas posiblemente se visualizarían picos catódicos a potenciales positivos frente a  $V_{\text{EEH}}$ . Para los iones metasilicato, las reacciones redox que pueden ocurrir solo se llevan a cabo en medio neutro para formar silicio en estado elemental a un potencial de  $-1.7 V_{\text{EEH}}$ <sup>[191]</sup>.

(c) Influencia del metasilicato de sodio

Como se observó en la Figura 4-20 (b) los iones metasilicato no actúan como especies electroactivas. Así se puede asumir, que su papel en la aceleración de los CeCC y su influencia en la formación de películas más gruesas se debe a sus características altamente alcalinas. El anión  $\text{SiO}_3^{-2}$  al hidrolizarse tiende a formar hidróxido de sodio (NaOH) en solución de acuerdo a la siguiente reacción<sup>[197]</sup>:



En consecuencia, la basicidad de la solución aumenta conforme al tiempo de tratamiento modificando de manera rápida y significativa la alcalinización localizada en la interfase sustrato/solución una vez dados los procesos de reducción del peróxido de hidrógeno. Esto coincide con estudios hechos por Hughes y colaboradores<sup>[140, 142]</sup>, los cuales sugieren que el



tamaño de partícula de los recubrimientos aumenta conforme al tiempo de tratamiento debido a que el incremento de pH en la interfase favorece a la hidrólisis de  $Ce^{+3}$ . De acuerdo a los ensayos de MFA, la muestra m7 presenta un depósito con un tamaño de partícula considerablemente uniforme, mientras que m8 exhibe una morfología conformada por gránulos heterogéneos de mayor tamaño. Así, la adición de metasilicatos actúa de manera positiva para 1 minuto de tratamiento, acelerando el crecimiento del recubrimiento y fomentando a que las reacciones catódicas y de deposición ocurran. Por el contrario, tiempos más largos (5 minutos) conllevan a discrepancias en el tamaño de los cúmulos conduciendo a películas con una adherencia pobre.

(d) Influencia del nitrato de sodio

Probablemente los nitratos añadidos a la solución 5 participan de la siguiente manera: 1) en una etapa inicial, los iones que no se encuentran acomplejados con el cerio se reducen a ácido nitroso (Figura 4-20 (c)) y producen un pH local ligeramente más ácido que ayuda a activar la superficie por medio de la disolución del óxido de aluminio, favoreciendo a la precipitación de partículas más finas con alta reproducibilidad y 2) en una segunda etapa, la reacción de reducción del peróxido de hidrógeno sigue transcurriendo aumentando el pH de la interfase, no obstante la concentración de los iones cerio se ve enmascarada por el efecto quelante de los nitratos, reflejándose en menores espesores de película.

(e) Influencia del nitrito de sodio

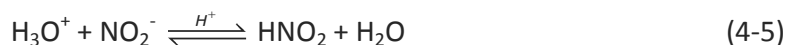
Se sabe que los nitritos en presencia de peróxido de hidrógeno, se oxidan fácilmente a nitratos en solución ácida ( $pH < 5$ )<sup>[198]</sup>:



A condiciones ligeramente ácidas, por ejemplo, pH 3-4, la reacción puede tomar minutos u horas para completarse, mientras que en condiciones muy ácidas ( $pH < 1$ ), la reacción se completa en segundos. Esto quiere decir, que la solución de trabajo ( $pH=3$ ), no da lugar a que



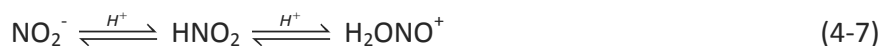
esta reacción se efectúe y afecte en la deposición de los recubrimientos, además de su comprobación a partir del voltamperograma cíclico (Figura 4-20 (d)) puesto que no se observaron procesos que involucren la oxidación de dichas especies. Estudios hechos por Riordan y colaboradores<sup>[199]</sup> indican que el ácido nitroso y los iones nitrito presentan un par conjugado debido a su reactividad y solubilidad, y que la adición de ácido a soluciones asistidas por iones nitrito, afecta a las especies  $N^{+3}$ , convirtiendo al  $NO_2^-$  en  $HNO_2$ :



En soluciones acidificadas con ácidos minerales, (en nuestro estudio la solución fue ajustada a pH 3 con ácido clorhídrico) a valores de  $pH \leq 3$ , ocurre la protonación del ácido nitroso de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción general que incluye a las reacciones en las ecuaciones (4-5) y (4-6) está dada por:



Así pues, en un medio suficientemente ácido los iones nitrito forman ácido nitroso y subsecuentemente el ácido nitroso tiende a protonarse formando al ion ácido  $H_2ONO^+$  con una constante de disociación igual a  $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $pK_a = 1.7$ )<sup>[199]</sup>. Entonces, se puede asumir que el papel que juegan los iones nitrito está dado a una disminución parcial en el pH en la solución por conversión y conforme avanza el tiempo de tratamiento una disminución en la interfase sustrato/solución. Esto indica, que los iones nitrito tienen una influencia análoga a los iones fluoruro en el proceso de cromatizado, participando en el mecanismo de deposición de la siguiente manera<sup>[5]</sup>:



1. Solubilizan al óxido de aluminio presente inicialmente en la superficie y permiten que las reacciones óxido-reducción y deposición ocurran dado a la disminución del pH que ocasionan en la interfase sustrato/solución.
2. Solubilizan una porción de la película formada, permitiendo la introducción del electrolito y el transporte de iones de la superficie de la película de mayor grosor consistente en partículas más finas por la disminución del pH en precipitación de los hidróxidos.

Este mecanismo explica de una manera clara, lo observado en los ensayos de MFA (Figuras 4-14 y 4-15), ya que un minuto de tratamiento el pH de la interfase es más alcalino y permite la distribución un recubrimiento heterogéneo con partículas esféricas no equidistantes entre sí. Conforme pasa el tiempo de tratamiento, el pH de la solución disminuye, y en el caso de los nitritos que no son agentes acomplejantes, la concentración de  $Ce^{+3}$  permanece de tal manera que ocurre una disminución en el tamaño de partícula así como un aumento en el espesor del recubrimiento.

(f) Resumen de la influencia de los aditivos en el pH de la solución

Explicado cada uno de papeles que juegan los aniones, se puede decir que la influencia de ellos en la deposición se resume a las fluctuaciones que generan en el pH de la solución como se indica en la Tabla 4-5. En la solución 5 el pH disminuye, aunque no de una manera tan favorable como en la solución 6. La solución 4, de manera contraria tiende a aumentar el pH de la solución y por consiguiente el de la interfase debido a la formación de hidróxido de sodio por la hidrólisis de los metasilicatos, causando cambios evidentes en la reproducibilidad de los cúmulos ricos en cerio. En general, las muestras obtenidas revelaron recubrimientos con coloración amarilla pálida relacionada a la presencia de especies de  $Ce^{+4}$ . Asimismo, todas las soluciones favorecen a la catálisis de deposición, además de una mejora en la morfología del recubrimiento con respecto a las soluciones asistidas únicamente con peróxido de hidrógeno y se observa que:



- 1) La solución 4, conduce a la formación de películas de un grosor considerable en 1 minuto de tratamiento. Con excepción para 5 minutos de tratamiento, donde el crecimiento de los productos insolubles persiste proveyendo una microestructura heterogénea con características poco adherentes.
- 2) La solución 5 proporciona una microestructura con un tamaño de partícula más uniforme pero da pie a películas de poco grosor.
- 3) La solución 6 genera una mejora continua en la microestructura de acuerdo al tiempo de tratamiento. Se obtienen películas delgadas después de 1 minuto de tratamiento, pero películas más densas y con estructura más fina después de 5 minutos de tratamiento.

**Tabla 4-5** Tendencia de la variación del pH en las soluciones 3; 4; 5 y 6.

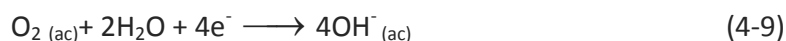
Tiempo	pH solución 3	pH solución 4	pH solución 5	pH solución 6
0	3.0	3.0	3.0	3.0
1	2.87	3.23	2.93	2.61
2	↓	↑	↓	↓
3	↓	↑	↓	↓
4	↓	↑	↓	↓
5	2.78	3.45	2.81	2.42

#### 4.3.5 Descripción del mecanismo general de formación de los CeCC

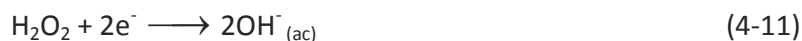
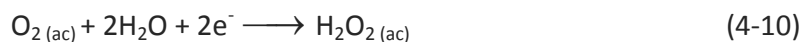
Se sabe que los tratamientos por conversión con sales lantánidas son procesos de modificación superficial producidos por la diferencia de potencial existente entre los compuestos intermetálicos y la matriz<sup>[125]</sup>. El compuesto intermetálico Mg<sub>2</sub>Si no influye significativamente en el tratamiento por conversión debido a su tamaño pequeño, escasa cantidad y comportamiento anódico con respecto a la matriz<sup>[200]</sup>. Así, las principales reacciones que se pueden llevar a cabo sobre el cátodo conformado por los intermetálicos β-AlFeSi es la reducción de hidrógeno:



Cabe mencionar, que la evolución de hidrógeno es un proceso deseable en la formación de los CeCC, sin embargo, el desprendimiento de hidrógeno molecular minimiza el área de contacto de la solución con la superficie de la muestra, por ésta razón es que en todos los procesos por conversión se suministró de agitación suave, para evitar o minimizar la adsorción de burbujas. Adicionalmente, las reacciones de reducción de oxígeno disuelto y el peróxido de hidrógeno también ocurren en los sitios catódicos del sustrato<sup>[144, 145, 201-205]</sup>.



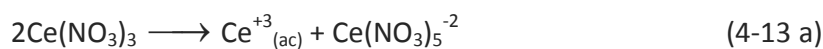
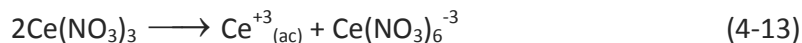
ó

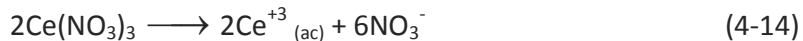


La reacción que acontece sobre la matriz que conforma la superficie anódica es la oxidación de aluminio:

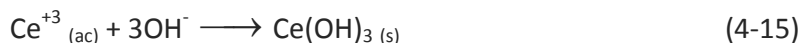


Dependiendo de la sal utilizada en la solución, la concentración de  $\text{Ce}^{+3}$  varía de acuerdo al efecto quelante del anión que la conforma. Las posibles reacciones que involucran a la disociación de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  incluyen:

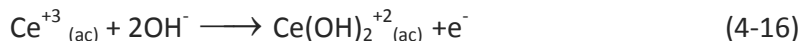




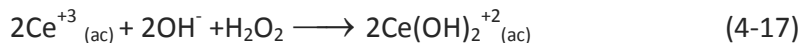
La reacciones en la ecuación (4-13) y (4-13 a) son termodinámicamente más factibles que la reacción de la ecuación (4-13); por tanto, la concentración de cerio es menor. El proceso de disociación de  $\text{CeCl}_3$  se da de manera sencilla tomando en consideración la baja afinidad de los iones cloruro para formar complejos con las especies de  $\text{Ce}^{+3}$ . El mecanismo de deposición de  $\text{CeO}_2$  para las sales  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  es igual una vez que se forma  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  o el complejo  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ . La formación de iones hidróxilo en el cátodo (ecuaciones (4-9 y 4-11)) conduce a un aumento local en los valores de pH en la interfase metal/solución, promoviendo la formación del precipitado  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  o la formación del complejo iónico soluble  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$  de acuerdo a las siguientes reacciones:



ó



ó

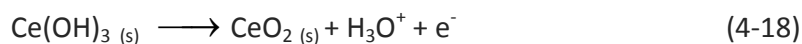


La formación del complejo se observa físicamente en todas las soluciones de trabajo. Las sales de cerio en ausencia de aditivos generan soluciones incoloras. Una vez que los diferentes aditivos son añadidos ocurre una transición en el color. De acuerdo a Aldykiewicz y colaboradores<sup>[120]</sup>, los aditivos inducen a un cambio de color asociado con la formación de especies  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$  conformado por especies de  $\text{Ce}^{+4}$ . Después de usadas, las soluciones se guardaron en botellones de plástico y se observó con el transcurso de los días un cambio progresivo en el color hasta llegar a ser de nueva cuenta incoloras. Esto sugiere que las especies de  $\text{Ce}^{+4}$  que no participan en el proceso de deposición son capaces de reducirse nuevamente a  $\text{Ce}^{+3}$ .

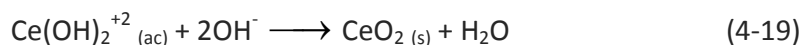
**Tabla 4-6** Transición de color de las soluciones por conversión de acuerdo al tiempo.

Solución	Transición de color por la presencia de $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$
1	Incoloro - amarillo pálido - incoloro
2	Incoloro - amarillo pálido - incoloro
3	Incoloro - amarillo pálido - incoloro
4	Incoloro - anaranjado - amarillo
5	Incoloro - amarillo pálido - incoloro
6	Incoloro - amarillo intenso - incoloro

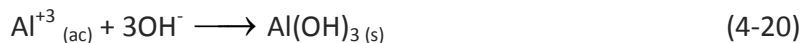
La formación  $\text{CeO}_2$  puede darse por la rápida oxidación de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  dado a la transición del par redox  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ :



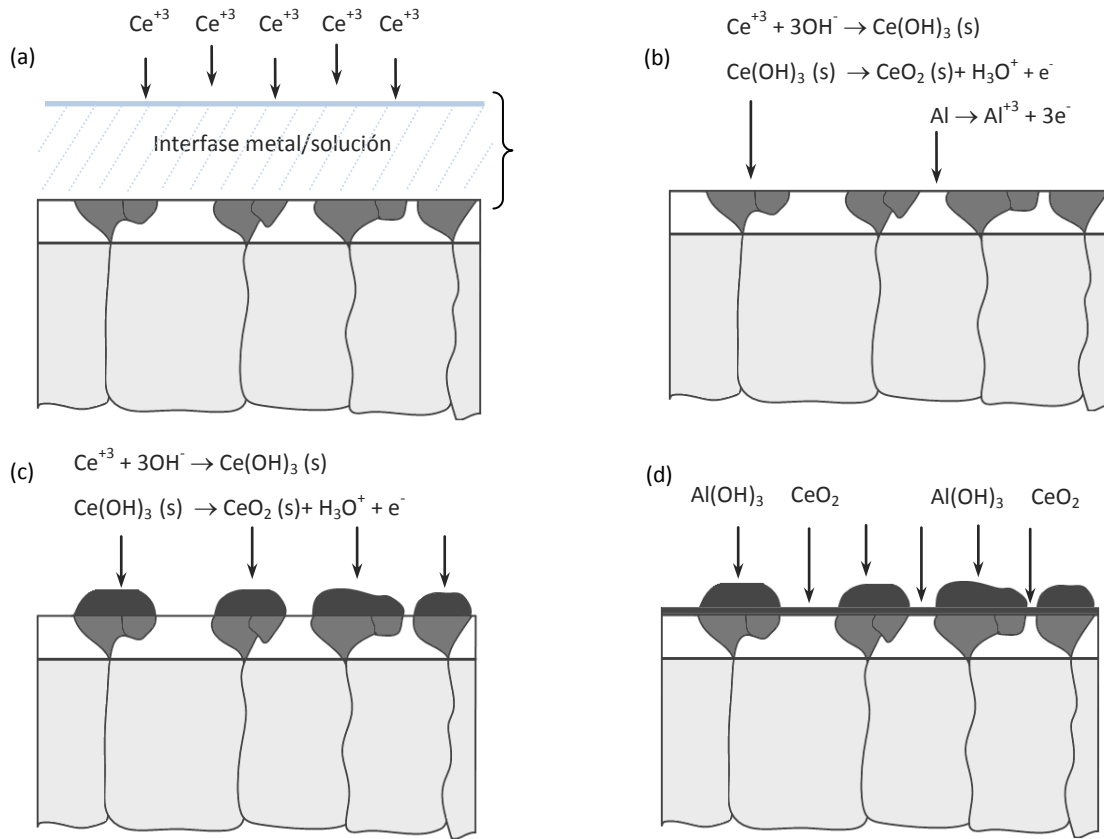
O bien por el resultado de la hidrólisis del complejo  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ :



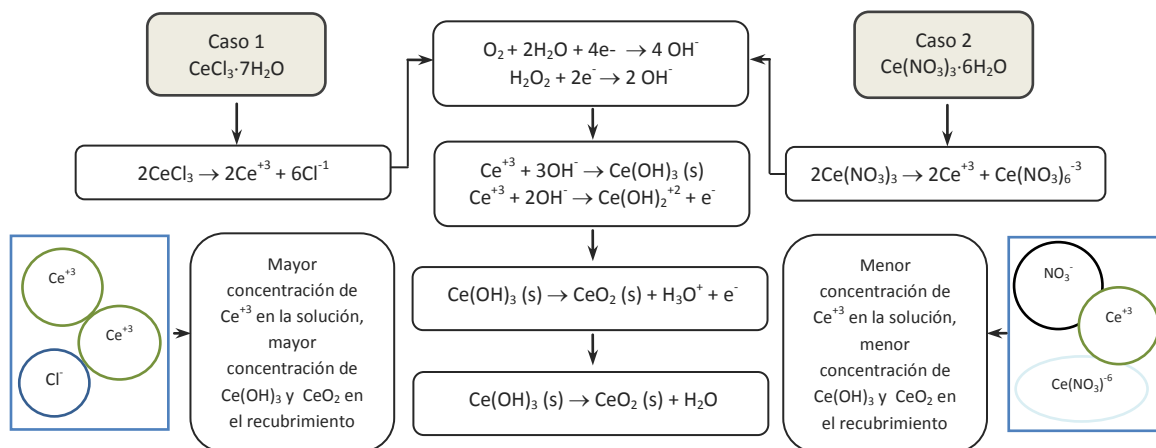
Finalmente, la deposición de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  viene dado por:



En la Figura 4-21 se ilustra el mecanismo con el que se forma el recubrimiento por conversión en la superficie del material de referencia. En concreto, se puede apreciar en la Figura 4-21 (d) que la formación se da sobre toda la extensión de la superficie, lo cual puede ocurrir bajo las dos siguientes condiciones: 1) Presencia de aditivos ( $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), que varían el pH local en la interfase y 2) aumento en el tiempo de tratamiento (10 minutos) en el caso de las soluciones de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  asistidas con peróxido de hidrógeno, en donde no se ve enmascara la concentración de las especies de  $\text{Ce}^{+3}$ .



**Figura 4-21** Diagramas esquemáticos de la formación de los recubrimientos base cerio: (a) interfase metal/solución; (b) reacciones catódicas y anódicas sobre la superficie; (c) iniciación del mecanismo de formación en los compuestos intermetálicos del sustrato y (d) formación del recubrimiento por conversión en toda la extensión de la superficie de AA6061-T6 por la presencia de aditivos en la solución.



**Figura 4-22** Diagrama ilustrativo del efecto quelante para las sales  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  y  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .



## 4.4 Ensayos de corrosión con técnicas de corriente alterna

### 4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

Los resultados obtenidos a partir de la técnica de impedancia electroquímica son generalmente analizados a través de circuitos equivalentes que correlacionan las propiedades sustrato/recubrimiento. En la literatura se encuentran distintos modelos que describen los procesos físicos y electroquímicos que ocurren sobre la superficie del metal; así, la selección de un modelo adecuado depende de las características del sistema a estudiar. La Tabla 4-7 muestra los circuitos utilizados para simular los datos experimentales de EIE de las muestras tratadas y el sustrato AA6061-T6.

El modelo 1 se conoce como *circuito Randles* y es empleado típicamente para procesos de transferencia de carga en donde solo se observa un proceso de relajación. Incluye un resistor ( $R_{sol}$ ) el cual modela la resistencia a la solución electrolítica, en serie con un circuito formado por los elementos  $CPE_1$  y  $R_{ct}$  en paralelo los cuales representan la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga<sup>[169]</sup>.

El modelo 2, muestra un circuito conformado por un resistor ( $R_{sol}$ ) relacionado a la resistencia de la solución electrolítica, en serie con un elemento de fase constante ( $CPE_1$ ) en paralelo con otro resistor ( $R_{rec}$ ), correspondiendo a las propiedades del recubrimiento, estos a su vez se encuentran en serie con un circuito constituido por los elementos  $CPE_2$  y  $R_{ct}$  en paralelo, los cuales modelan la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga vinculados al proceso de corrosión del aluminio<sup>[206, 207]</sup>. Este modelo fue elegido para casi todas las muestras puesto que los recubrimientos en su mayoría presentan defectos que permiten la penetración del electrolito hasta al metal base, lo cual se hace evidente por dos constantes de tiempo o relajación que se pueden visualizar en los diagramas de Nyquist y Bode a altas, medianas y bajas frecuencias. Así mismo, este modelo también es apto para simular el espectro de impedancia de la aleación de aluminio asumiendo una película delgada de  $Al_2O_3$  alúmina/sustrato.



**Tabla 4-7** Circuitos equivalentes utilizados en los diferentes ensayos de EIE para AA6061-T6 con y sin tratamiento por conversión química.

Modelo	Constantes de tiempo	Circuito equivalente	Simbología
1	1 constante de tiempo		$R_{sol} + CPE_1    R_{ct}$
2	2 constantes de tiempo		$R_{sol} + (CPE_1    [R_{rec} + (R_{ct}    CPE_2)])$
3	2 constantes de tiempo y un elemento de difusión		$R_{sol} + (CPE_1    [R_{po} + (R_{ct} + Z_w    CPE_2)])$

El modelo 3, al igual que el modelo 2 fue utilizado para representar el comportamiento de sistemas con dos procesos de relajación, donde  $R_{sol}$  es la resistencia de la solución electrolítica,  $R_{po}$  es la resistencia de los poros, también conocida como la resistencia iónica del recubrimiento protector,  $CPE_1$  describe el comportamiento capacitivo del recubrimiento protector,  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga del proceso de corrosión,  $CPE_2$  define la capacitancia de la doble capa y  $Z_w$  es la impedancia de Warburg asociada a la transferencia de masa por difusión finita. Los parámetros  $R_{rec}$  y  $CPE_1$  proveen características del sistema protector así como su deterioro al estar expuestos en la solución electrolítica, y  $R_{ct}$  y  $CPE_2$  dan información acerca del proceso de corrosión que toma lugar en la interfase sustrato/electrolito debido a la difusión de especies iónicas a través de la porosidad del recubrimiento<sup>[208]</sup>.

En los tres circuitos equivalentes empleados, los elementos capacitivos fueron sustituidos por elementos de fase constante (CPE). Los CPE son utilizados para modelar el



comportamiento de sistemas electroquímicos que presentan semicírculos con cierta depresión en el diagrama de Nyquist. La impedancia de un CPE se define por la expresión:

$$Z_{CPE} = 1/Y(j\omega)^\alpha \quad (4-21)$$

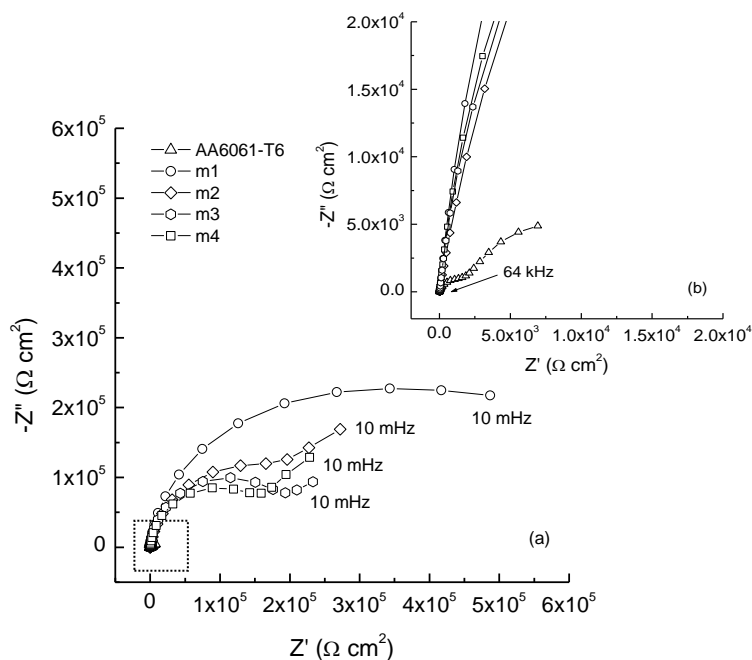
Donde  $Y$  es una constante,  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\omega = 2\pi f$  y el exponente  $\alpha$  es  $-1 \leq \alpha \leq +1$ . Cuando  $\alpha = 1$ , el CPE es un capacitor y cuando  $\alpha = -1$ , el CPE es un inductor. Finalmente cuando  $\alpha = 0.5$ , el CPE es una impedancia de Warburg<sup>[206, 209]</sup>, los cuales modelan procesos de difusión. El uso de CPE en vez de un capacitor ideal es atribuido a diferentes razones, tales como la rugosidad, las distribuciones no homogéneas de velocidades de reacción o de corriente, diferencias en el espesor o propiedades del recubrimiento<sup>[136, 210-212]</sup>, etc.

(a) Ensayos para los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 1

La Figura 4-23 (a) nos muestra los diagramas de Nyquist para AA6061-T6 con y sin tratamiento por conversión química después de una hora de exposición en solución salina. Las muestras tratadas poseen un comportamiento altamente resistivo debido a los amplios diámetros de los semicírculos o arcos a medianas y bajas frecuencias, resultando en grandes valores al eje de las abscisas de la impedancia real ( $Z'$ ). En contraste, el sustrato metálico posee dos semicírculos capacitivos cuyas bajas propiedades resistivas solo pueden visualizarse haciendo una amplificación a medianas y altas frecuencias (Figura 4-23 (b)).

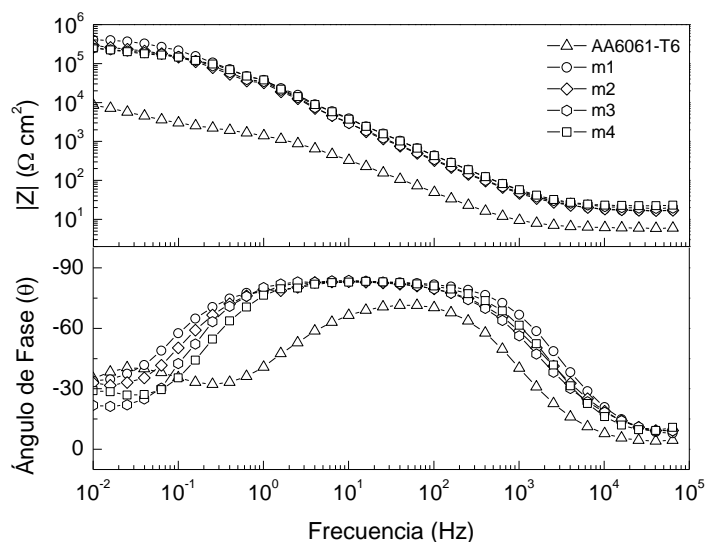
De acuerdo al diagrama de Bode en la Figura 4-24,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  y  $m_4$ , aportan una protección significativa ya que el valor del módulo de la impedancia  $|Z|$  es mayor en un orden de magnitud ( $\sim 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) con respecto a la aleación sin recubrimiento ( $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). A altas y medianas frecuencias, el segundo tiempo de relajación de las muestras recubiertas presenta un ángulo de fase ( $\theta$ ) cercano a  $90^\circ$ , indicando un comportamiento capacitivo con buenas propiedades dieléctricas que conciernen a la habilidad que tienen los óxidos e hidróxidos

protectores para cargarse evitando el flujo iónico de la solución y en consecuencia reduciendo la libre difusión de  $O^{-2}$  y  $Cl^{-}$  [186].



**Figura 4-23** Diagrama de Nyquist para AA6061-T6; m1; m2; m3 and m4 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0%, (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias.

Por el contrario, el sustrato metálico muestra un valor inferior de  $\theta \sim 70^\circ$ , debido a las pobres propiedades dieléctricas de la alúmina en medio salino. Conforme el rango de frecuencia disminuye, el ángulo de fase también disminuye para todos los sistemas dando lugar a un primer tiempo de relajación, el cual correlaciona la interacción entre el sustrato y el electrolito una vez que éste penetra a través de las zonas cubiertas con los nódulos ricos en cerio, dando como resultado el proceso de corrosión en sus primeras etapas. Los resultados experimentales obtenidos durante 1, 72 y 168 horas fueron simulados a partir del modelo 2 y se resumen la Tabla 4-8. La Figura 4-25 muestra la calidad del ajuste con el circuito equivalente en razón de la buena aproximación con el comportamiento electroquímico del sistema en el medio salino simulado. Los exponentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  de los elementos de fase constante fluctúan entre 0.52 y 0.98 por lo que,  $Y_1$  y  $Y_2$  se reportan en unidades de capacitancia ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ ).

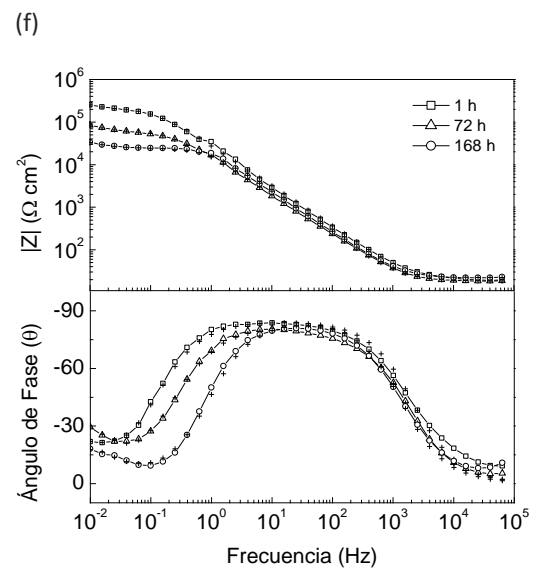
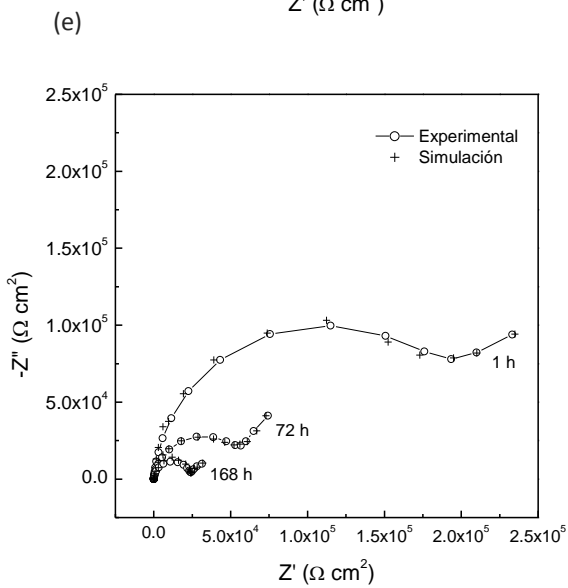
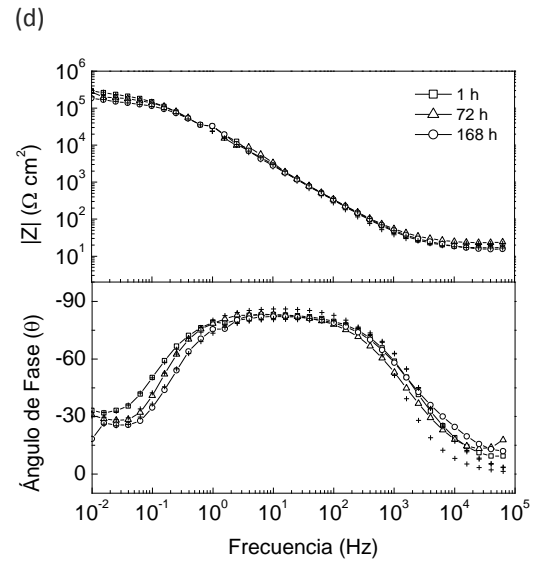
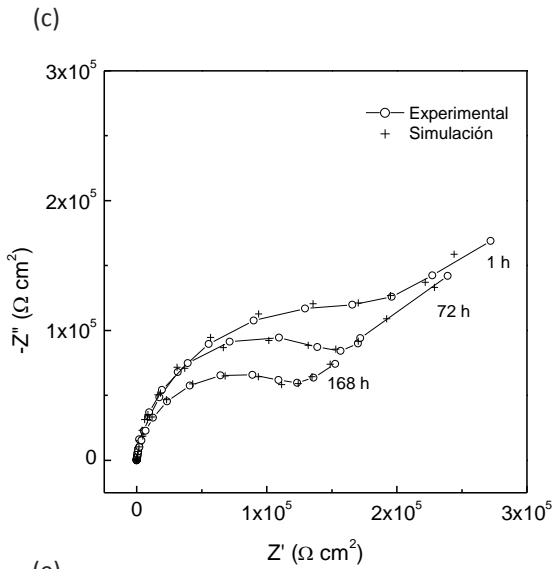
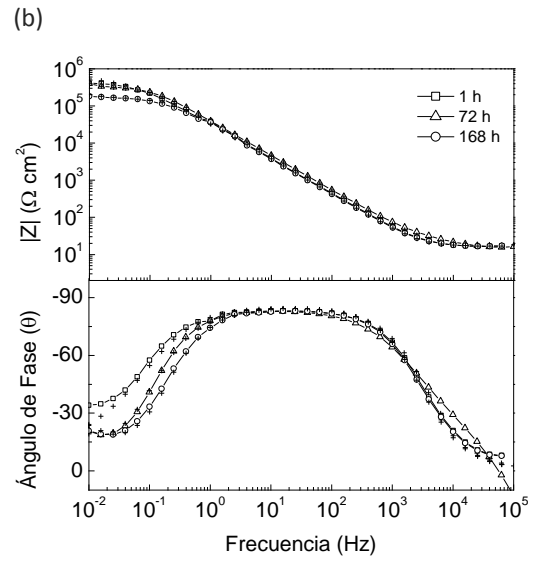
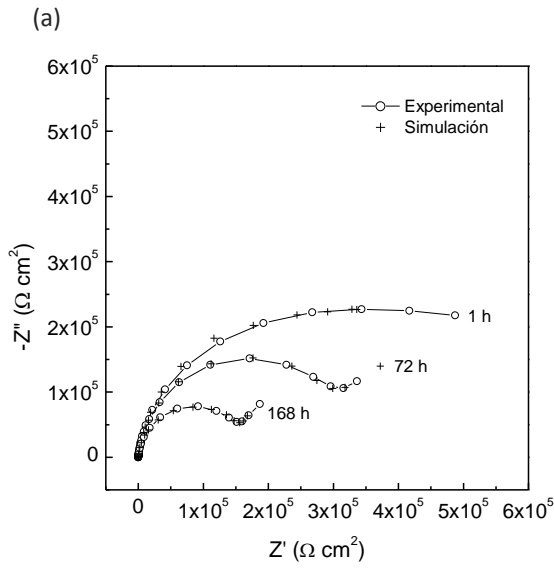


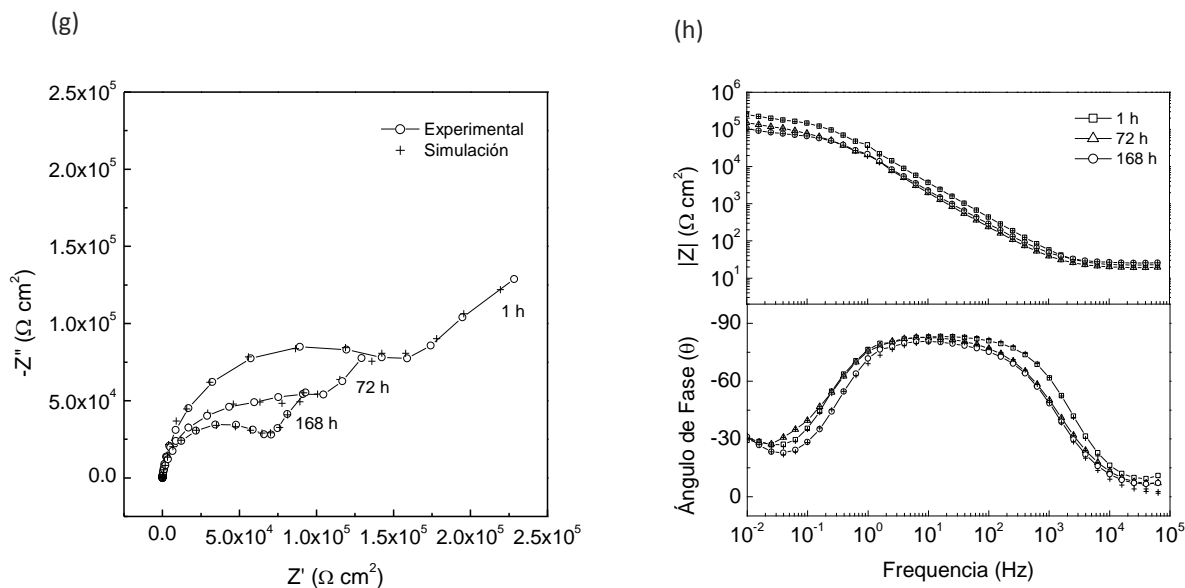
**Figura 4-24** Diagramas de Bode para AA6061-T6; m1; m2; m3 y m4 tras 1 de exposición en NaCl al 3.0%.

Los valores derivados de la simulación señalan que  $R_{rec}$  para los recubrimientos en  $t=1$  h, es dos órdenes de magnitud ( $\sim 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) mayor al de la delgada película de óxido de aluminio ( $\sim 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ) y que su capacitancia ( $Y_1$ ) es 8 veces menor a la del sustrato. En particular m1 y m2 presentan valores similares de  $R_{rec}$  (324 y 260.8  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ), y son ligeramente mayores a los de m3 y m4 (216.53 y 183.25  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ).

También se observa que conforme el tiempo de exposición en el medio electrolítico aumenta ( $t= 72$  h y  $t= 168$  h), m1 y m2 conservan el mismo orden de magnitud de  $R_{rec}$  mientras que m3 y m4 declinan su resistencia por un orden de magnitud ( $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ), debido a la degradación y empobrecimiento propiedades físicas, promoviendo la delaminación de los cúmulos ricos en cerio.

Para  $t=1$  h, los valores de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) para las muestras tratadas son mayores por un orden de magnitud comparados con el aluminio sin tratamiento y  $Y_2$  disminuye de  $675 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$  hasta valores mínimos de  $10 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ . Esto indica que el área real de contacto sustrato/electrolito es más pequeña; lo cual es lógico en muestras tratadas ya que un principio los recubrimientos son más difusos y compactos.





**Figura 4-25** Diagramas de Nyquist y Bode para los valores experimentales y simulados tras 1, 72 y 168 horas de exposición en NaCl al 3.0% para: (a-b) m1; (c-d) m2; (e-f) m3 y (g-h) m4.

**Tabla 4-8** Simulación de los datos obtenidos experimentalmente a través de EIE a través del circuito equivalente  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{rec} + (R_{ct} || CPE_2)])$  para AA6061-T6, m1, m2, m3 y m4 después 168 horas de exposición en NaCl al 3.0%

Muestra	Tiempo de exposición (h)	$R_{sol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_1$		$R_{rec}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_2$		$R_{ct}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )
			$\gamma_1$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_1)}$ )	$\alpha_1$		$\gamma_2$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_2)}$ )	$\alpha_2$	
AA6061-T6	1	15.87	80.34	0.86	1.92	675.28	0.70	18.09
m1	1	16.45	5.18	0.94	324	10.00	0.52	630.00
	72	18.05	4.35	0.94	330	130.00	0.90	400.00
	168	16.57	5.19	0.95	168.5	180.00	0.98	210.00
m2	1	16.42	8.01	0.90	260.8	84.00	0.98	320.00
	72	22.00	7.02	0.97	190	97.23	0.98	270.00
	168	16.43	7.42	0.92	147	140.00	0.97	200.00
m3	1	20.20	6.37	0.94	216.53	163.77	0.97	198.04
	72	18.28	11.54	0.91	63.08	328.94	0.98	107.96
	168	22.18	8.04	0.95	24.50	934.56	0.95	21.96
m4	1	22.03	5.29	0.94	183.26	93.426	0.98	250.00
	72	19.60	10.17	0.92	104.23	108.76	0.85	193.60
	168	25.72	9.35	0.91	79.11	247.11	0.97	155.00



Cabe resaltar, que los valores de  $R_{ct}$  más significativos fueron obtenidos por las muestras tratadas en la solución 1 (620 y 320  $k\Omega\text{ cm}^2$ ), donde m1 posee el valor más elevado, lo cual se ratifica con los análisis de MEB/EDS (sección 4.1.2), ya que después de 10 minutos de tratamiento en la solución asistida con cloruro de cerio, se obtiene una mayor cobertura, así que entre más denso sea el recubrimiento más complicados se vuelven los procesos de transferencia de carga entre el metal base y las especies iónicas en solución.

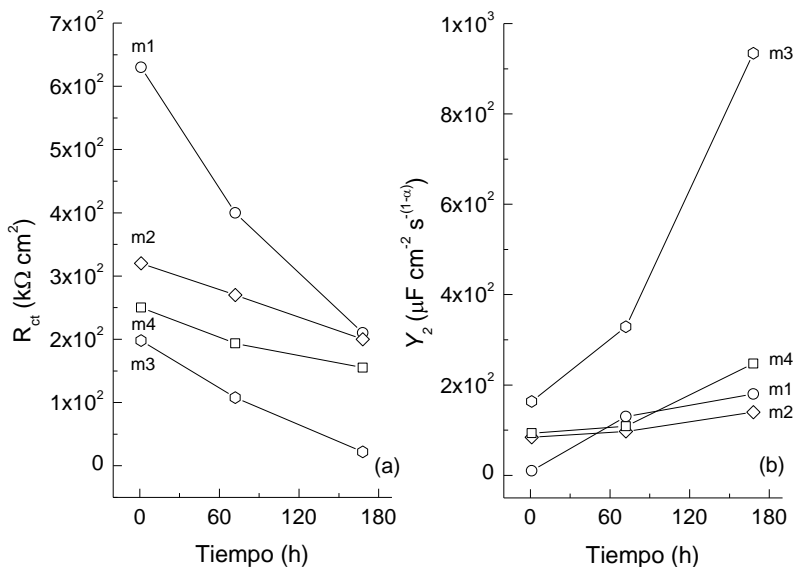
Valores similares de resistencia a la transferencia de carga ( $\sim 6 \times 10^5 \Omega\text{ cm}^2$ ) han sido obtenidos por Dabalà y colaboradores utilizando tratamientos por 10 minutos a temperatura ambiente con soluciones acidificadas a pH 2, con concentración 40 mM de  $\text{CeCl}_3$  y un volumen de 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)<sup>[136]</sup>. Los resultados hacen hincapié en el uso de soluciones por conversión con valores de pH más elevados (pH  $\sim 5.5-4$ ) y una concentración más baja de peróxido de hidrógeno (3 ml  $\text{L}^{-1}$ ), por lo que se demuestra que, los recubrimientos por conversión obtenidos a partir de soluciones no tamponadas y con concentraciones mucho menores de peróxido de hidrógeno presentan una buena resistencia a la corrosión comparable y cercana a los recubrimientos obtenidos a pH 2 y adiciones mucho más elevadas del agente oxidante.

La importancia de lo anterior radica en que casi toda la investigación que se ha hecho sobre los CeCC involucra tratamientos a valores de pH considerablemente ácidos. Además, la mayoría de las soluciones implican la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30-33% en un rango de concentración de 25-150 ml  $\text{L}^{-1}$  dando lugar a valores promedio de  $R_{ct}$  de  $5 \times 10^4 \Omega\text{ cm}^2$ . Aunque los resultados bajo estas condiciones son relativamente buenos, en un proceso industrial se busca optimizar la cantidad de reactivo a utilizar, es decir, emplear la mínima cantidad de reactivo que de resultados eficientes, ya que el consumo de reactivos a gran escala se ve reflejado en altos costos. Además, el uso de soluciones muy ácidas también conlleva a problemas en la disposición de efluentes relacionados a tratamientos más exhaustivos y costosos.

De manera concreta, la Figura 4-26 engloba la variación de  $R_{ct}$  y  $Y_2$  durante el tiempo de análisis de EIE en NaCl al 3.0%. Después de una hora, las películas muestran un buen



comportamiento resistivo ( $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) y capacitivo ( $10$  a  $163 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ ), ya que sus propiedades no son aun afectadas por la agresividad del medio. Como se ha discutido anteriormente el grado de protección tiene que ver con la concentración disponible de cerio en la solución causado por los efectos quelantes y coatrópicos de los aniones. Así, a mayores concentraciones de cerio, mayor es la cantidad de productos insolubles que pueden formar parte del recubrimiento y que ofrecen un efecto barrera.



**Figura 4-26** Variación de  $R_{ct}$  y  $Y_2$  durante el tiempo de exposición en NaCl al 3.0% para m1; m2; m3 y m4.

Conforme el tiempo de inmersión en el electrolito aumenta,  $R_{ct}$  que representa la resistencia a la corrosión del material, tiende a disminuir, y se puede observar en el módulo de impedancia en los diagrama de Bode o bien en la disminución del diámetro de los semicírculos en los diagramas de Nyquist. Esto implica que las propiedades anticorrosivas disminuyen debido a la naturaleza porosa de la película en el caso de m1, y los cambios de espesor y densidad de los cúmulos que conforman al recubrimiento en el caso de m2, m3 y m4. En general, m1 y m2 conservan el mismo orden de magnitud después de 168 horas y demuestran buena resistencia a la corrosión. De manera contraria, entre los sistemas tratados con la solución 2, m3 pierde en buena medida sus propiedades anticorrosivas disminuyendo su resistencia a la transferencia de carga en un orden de magnitud a partir de 72 horas (de  $10^5$



a  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ), de esta manera m3 es más susceptible a que los iones promuevan reacciones faradaicas comenzando sobre los compuestos intermetálicos que conforman la aleación.

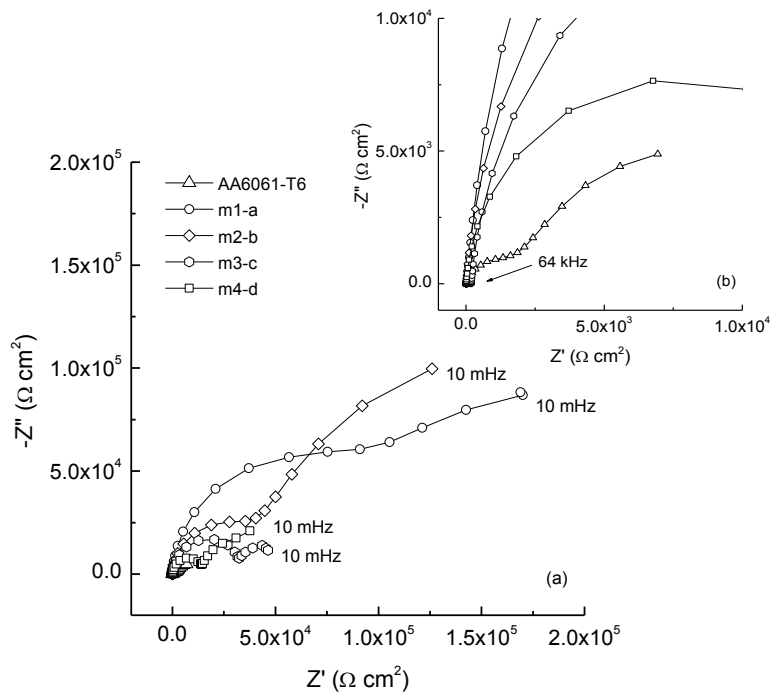
En función al tiempo de exposición,  $Y_2$  tiende a aumentar para cada una de las muestras y se puede visualizar en los diagramas de Bode (Figura 4-25 (b), (d), (f) y (h)) por la disminución del ángulo de fase a bajas frecuencias, lo cual implica una desmejora en la propiedades dieléctricas de la doble capa. Esto se debe a que los recubrimientos pueden experimentar una disolución parcial exponiendo la superficie o ciertas zonas de la superficie del metal base al electrolito. De esta manera, la muestra m1 aumenta su capacitancia de 10 a  $180 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ , m2 de 84 a  $140 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ , m3 de 163.77 a  $934.56 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$  y m4 de 93.426 a  $247.11 \mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ . De esto se puede deducir que m3 tiene una mayor superficie en contacto con la solución electrolítica o bien por el incremento del área de contacto por los productos de corrosión en la superficie, ya que sus valores de capacitancia, son incluso mayores a los que presenta el sustrato metálico sin tratamiento después de una hora en el medio.

En resumen, la mejor protección fue obtenida a partir de los recubrimientos obtenidos con las soluciones de cloruro de cerio, especialmente para m1 y m2, las cuales mantienen buenas propiedades anticorrosivas durante 168 horas en el electrolito, alcanzando los más altos valores de  $R_{ct}$  y los valores más bajos de  $Y_2$ . Por el contrario, las muestras tratadas con la solución 2, especialmente después de 10 minutos de tratamiento (m3), muestra una pobre resistencia a la corrosión lo cual se asocia a la mala adherencia de los aglomerados ricos en cerio causado por el largo tiempo de tratamiento.

(b) Ensayos para las películas obtenidas a partir de  $\text{CeCl}_3$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a pH 2 en NaCl 3.0%.

Solo para efectos comparativos con los resultados obtenidos con las soluciones 1 y 2, se efectuaron ensayos de impedancia para sistemas tratados con soluciones de igual concentración en reactivo pero ajustadas a pH 2 con HCl a manera de no acomplejar el cerio (III) hidrolizado. Cuando la superficie del metal recubierto entra en contacto con el medio agresivo y una vez alcanzado un estado de equilibrio, tanto el recubrimiento como el material

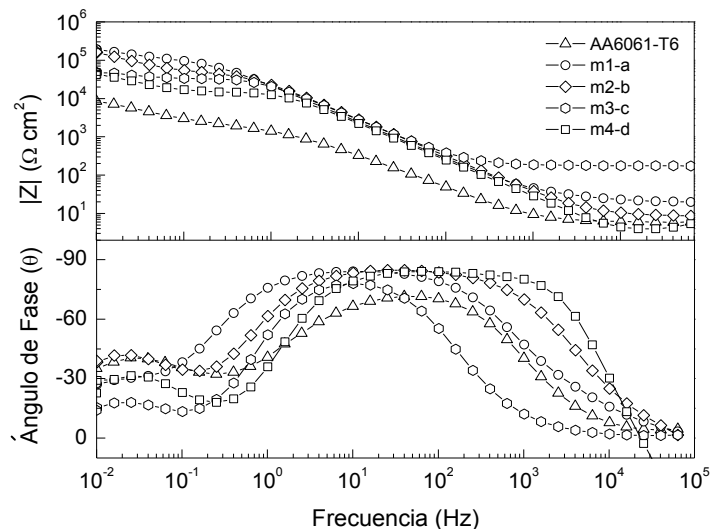
de referencia sufren cambios químicos y físicos. Estas respuestas del sistema se interpretaron basándose en el modelo 2 de la Tabla 4-7 al igual que los sistemas tratados en soluciones no tamponadas discutidos anteriormente.



**Figura 4-27** Diagrama de Nyquist para los sistemas tratados en soluciones de cloruro y nitrate de cerio a altas a pH 2 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0%; (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias.

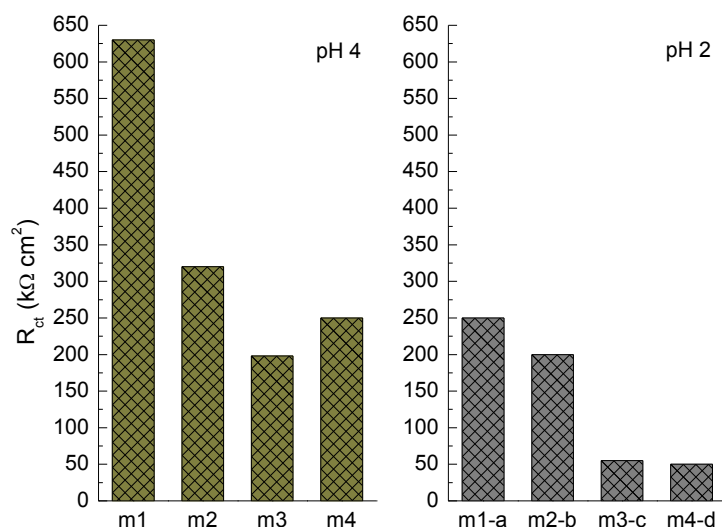
En las Figuras 4-27 y 4-28 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para los materiales estudiados m1-a, m2-b, m3-c y m4-d obtenidos al potencial de corrosión, después de la estabilización del potencial de circuito abierto y estar expuestos durante 1 hora en NaCl al 3.0%. Se observa que la respuesta electroquímica de las muestras en general, da lugar a un arco o semicírculo achatado capacitivo en la zona de altas frecuencias y medianas frecuencias, seguido por un segundo arco capacitivo con baja resolución a bajas frecuencias. Los sistemas tratados (m1-a y m2-b) con la solución de cloruro de cerio presentan mayor diámetro en ambos arcos, mostrando mayores propiedades resistivas tanto para el recubrimiento como para el proceso de transferencia de carga. Además los ángulos de fase muestran un comportamiento más capacitivo y los valores  $|Z|$  indican que la impedancia total de estos

sistemas es superior al alcanzado por m3-c y m4-c. Consecuentemente, los sistemas tratados con la solución en base a nitrato de cerio serán más susceptibles a procesos de corrosión conforme estos se expongan al medio agresivo.



**Figura 4-28** Diagrama de Bode para los sistemas tratados en soluciones de cloruro y nitrato de cerio a pH 2 tras 1 hora de exposición en NaCl al 3.0%.

En la Figura 4-29 se observa, que cuando los materiales se modifican bajo estas condiciones en la solución por conversión, aumentan prácticamente más del doble los valores de  $R_{ct}$  del material de referencia, lo cual corrobora el efecto protector del recubrimiento lantánido. En cuanto a la influencia del pH, se añade que las muestras tratadas en soluciones con  $pH > 2$  muestran valores a la transferencia de carga considerablemente mayores a los obtenidos por sistemas ajustados a un  $pH = 2$ , este comportamiento es válido para las dos sales utilizadas ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  y  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), indicando una optimización en las condiciones para la obtención de recubrimientos con mayores características protectoras. Es preciso hacer mención que los resultados obtenidos a un pH 2 difieren a los obtenidos por Dabalà y colaboradores debido a que la cantidad de peróxido de hidrógeno es menor<sup>[136]</sup>. De esta manera, se ven afectadas las variaciones de los pH locales relacionados con la deposición de los depósitos de cerio afectando la resistencia a la corrosión.



**Figura 4-29** Análisis comparativo de  $R_{ct}$  de los sistemas obtenidos a partir de cloruro y nitrato de cerio a pH 4 y 2 evaluados en NaCl al 3.0%.

(c) Ensayos para los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 2

La respuesta en impedancia para las muestras obtenidas a partir de la solución base de  $1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $12 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  adicionadas con  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  fueron ajustadas con los modelos 1, 2 y 3 (el detalle para cada uno de los ajustes de los datos experimentales se muestra en el Anexo 1). La simulación con el modelo 2 otorga muy buena concordancia con los datos experimentales; esto, dado a que la mayoría de los sistemas presentan dos tiempos de relajación. Para efectos comparativos en la obtención de los valores de  $R_{ct}$  y asegurar la idoneidad de los circuitos utilizados, el modelo 1 también se eligió para los sistemas en donde no es muy clara la presencia de un segundo tiempo de relajación a altas frecuencias.

Las Figuras 4-30 y 4-31 presentan los diagramas de Nyquist para las muestras tratadas por 1 y 5 minutos en las soluciones por conversión y expuestas a NaCl 0.01 M. Para cotejar la eficiencia protectora de los recubrimientos, se agregó el espectro de impedancia del sustrato tratado en una solución típica de cromatos consistente en  $6 \text{ g L}^{-1} \text{ CrO}_3$ ,  $1.4 \text{ g L}^{-1} \text{ NaF}$  y  $2 \text{ g L}^{-1}$

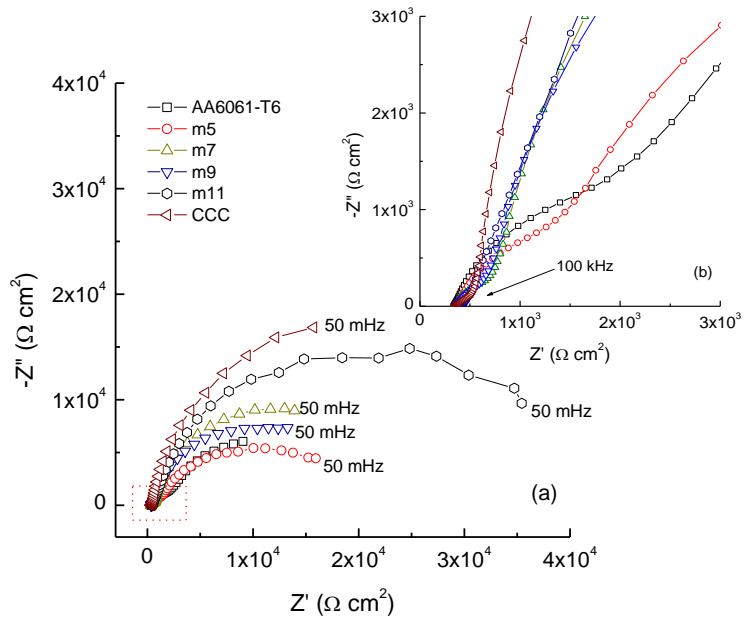


BaNO<sub>3</sub>. Para el material de referencia, el diagrama de Nyquist se describe como un semicírculo situado en la región de altas y medianas frecuencias lo cual informa sobre el proceso de corrosión que sufre el material en su superficie con una constante de tiempo, mientras que la evidente cola de difusión situada a bajas frecuencias vendría representada por la impedancia de Warburg. Para los materiales tratados, los diagramas consisten en dos arcos más definidos, a altas, medianas y bajas frecuencias en donde para los sistemas tratados durante 1 minuto de tratamiento el segundo arco muestra una mayor depresión o tendencia más aplanada que los sistemas tratados durante 5 minutos.

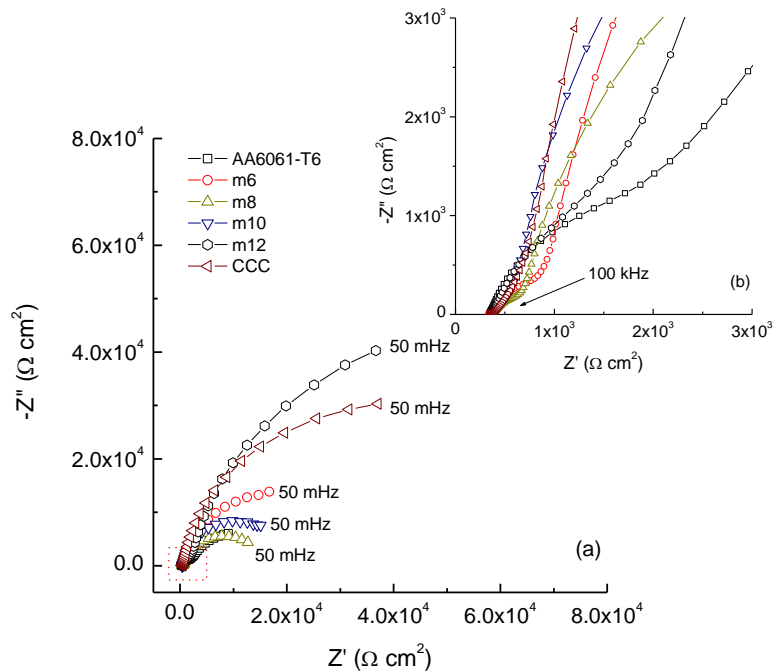
Independientemente de los tratamientos de modificación superficial aplicados y su mecanismo de deposición, se asume que los recubrimientos obtenidos a partir de estas formulaciones consisten en una película compacta interior y una película porosa exterior<sup>[213]</sup>.

De este modo, las propiedades de algunos sistemas se ajustan al modelo 3:  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{Po} + (R_{ct} + Z_W || CPE_2)])$ , lo cual involucra a la impedancia de Warburg considerando que el segundo arco a bajas frecuencias no solo confiere propiedades meramente capacitivas como en el caso del modelo 2:  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{rec} + (R_{ct} || CPE_2)])$ , sino que también implica procesos mixtos controlados por fenómenos transferencia de carga y procesos de difusión en la capa de espesor finita; dado a la posible reacción catódica de reducción de oxígeno que en tiempos más alargados de exposición en el electrolito puede promover a la formación de productos de corrosión generados en sitios localizados sobre la superficie<sup>[214]</sup>.

En los diagramas de Bode (Figuras 4-32 y 4-33), se observan dos constantes de tiempo manifestadas por cambios en la pendiente. La primera constante de tiempo se asocia con la tendencia a la transferencia de carga en la doble capa eléctrica formada por la solvatación de iones en la interfase superficie/solución, y la otra constante de tiempo se coliga a los procesos difusivos de los iones presentes en el electrolito que pasan a través de los intersticios de la porosidad la película protectora o bien a las propiedades pseudo capacitivas del recubrimiento.



**Figura 4-30** Diagramas de Nyquist para AA6061-T6; m5; m7; m9; m11 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M; (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias.



**Figura 4-31** Diagramas de Nyquist para AA6061-T6; m6; m8; m10; m12 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M; (a) en todo el rango de frecuencias y (b) a medianas y altas frecuencias.



En general, las muestras tratadas durante 5 minutos presentan más elevados ángulos de fase entre  $55^\circ$  y  $60^\circ$  en el primer tiempo de relajación con respecto al material de referencia cuyo valor de  $\theta \sim 30^\circ$  indicando una mejoría en las propiedades dieléctricas de la doble capa. Además, se aprecia un aumento en los valores del módulo de impedancia  $|Z|$ , con un efecto particularmente superior para los sistemas tratados con cromatizado y la solución de cloruro de cerio asistida por peróxido de hidrógeno y el ion nitrito. Por el contrario, el sistema tratado con adición de metasilicatos durante 5 minutos (m8) muestra un módulo de impedancia ligeramente menor al del sustrato, esto, como se ha discutido anteriormente relacionado con la estructura heterogénea y baja adherencia del recubrimiento.

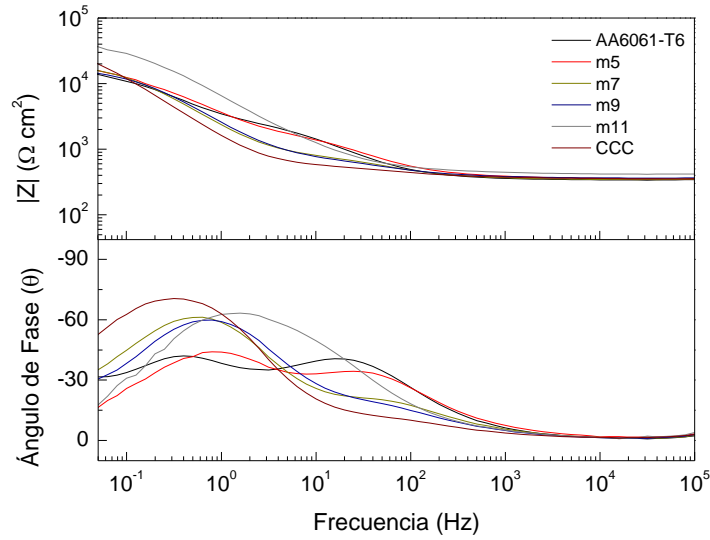
En las Tablas 4-9, 4-10 y 4-11 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros electroquímicos que conforman a los circuitos equivalentes y también se incluyen los porcentajes de error del ajuste, donde en la mayoría de los casos los parámetros presentan errores menores al 10%.

De acuerdo a los datos de simulación en la Tabla 4-11 se puede decir que m5, m6 y m7 poseen películas con una mayor porosidad, debido a que su interpretación física es más compatible con el modelo 3. Además los coeficientes de difusión  $\sigma_w$  indican que m5, a comparación de m6 y m7, posee un recubrimiento más compacto con superiores propiedades dieléctricas y por lo tanto permite un menor transporte de masa de los iones en solución. La lógica de esto reside en que los recubrimientos de m5, m6 y m7 se obtuvieron durante cortos tiempos de tratamiento por lo cual su morfología es menos homogénea y compacta como se observó en los análisis de MFA.

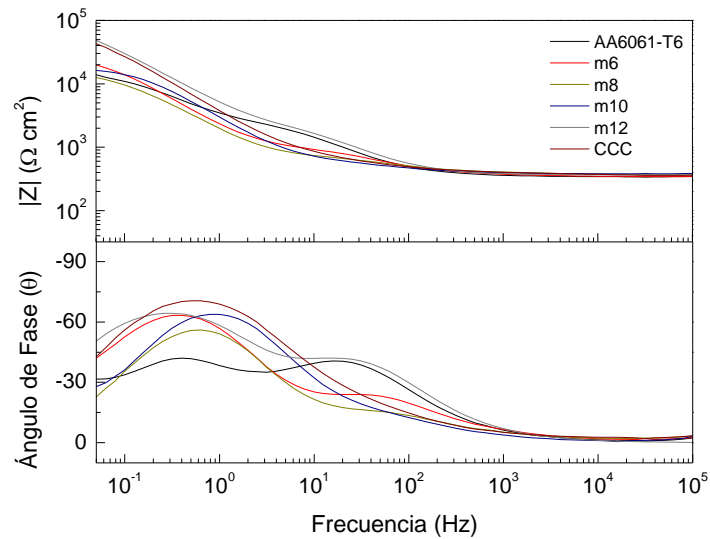
Conforme a las Tablas 4-10 y 4-11 los valores de la resistencia de la solución electrolítica fluctúan en un rango de 343 a  $421.4 \Omega \text{ cm}^2$  (resistencia iónica baja). Por otra parte, los valores de  $R_{po}$  y  $R_{rec}$  no son muy significativos al tratarse de películas porosas; sin embargo, se observa una mejora de este parámetro principalmente para los tratamientos que consisten en 5 minutos, y en específico para m12, presentando un valor de  $3.1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . La resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) para el sustrato es  $12.20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Para m5 y m6 los valores de  $R_{ct}$



son 1.13 y 2.98 veces mayores a los del material original, para m7 es 1.89 mayor, m8 presenta menores propiedades resistivas, m9 y m10 son 1.54 y 1.65 más elevados, lo cual no demuestra una protección significativa, m11 y m12 son 3.28 y 8.94 veces mayores y finalmente las muestras cromatizadas durante 1 y 5 minutos son 3.35 y 5.82 superiores.

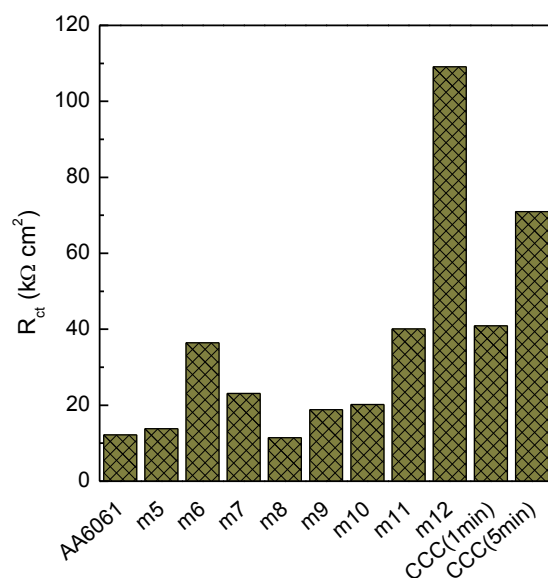


**Figura 4-32** Diagramas de Bode para AA6061-T6; m5; m7; m9; m11 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M.



**Figura 4-33** Diagramas de Bode para AA6061-T6; m6; m8; m10; m12 y CCC tras 30 minutos de exposición en NaCl 0.01 M.

En la Figura 4-34 se aprecia que las muestras a excepción de m8 exhiben una mayor resistencia a la corrosión en el medio clorurado, en donde los tratamientos de modificación superficial a tiempos más cortos generan menores valores de  $R_{ct}$  provocado por la morfología menos compacta y rugosa de estos recubrimientos, de tal manera que existe una mayor susceptibilidad a procesos de corrosión localizada y en retrospectiva los tratamientos más largos generan películas con una estructura más homogénea y de mayor espesor dando lugar a un mejor efecto barrera y en consecuencia mayores valores de  $R_{ct}$ . Aun así, es de resaltar que los resultados obtenidos hacen patente la efectividad de la solución 6 con respecto a las otras soluciones para generar recubrimientos con propiedades más protectoras aumentando los valores de  $R_{ct}$  en un orden de magnitud.



**Figura 4-34** Análisis comparativo de  $R_{ct}$  evaluados en NaCl 0.01 M.

Por otra parte, dado a que  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  en todos los casos son mayores a 0.5,  $Y_1$  y  $Y_2$  son reportados en unidades de capacitancia ( $\mu\text{F cm}^{-2}\text{ s}^{-(1-\alpha)}$ ). Los valores de  $\text{CPE}_2$  relacionados a la capacitancia de la doble capa electroquímica nos proporcionan información sobre la superficie real expuesta al medio agresivo y la rugosidad de la misma. De tal modo, este  $Y_2$  permite determinar la susceptibilidad del material a sufrir un proceso de corrosión electroquímica. Aunque la interpretación de este parámetro resulta difícil debido a la elevada constante dieléctrica de los óxidos de cerio dan lugar a una disminución del valor de capacitancia<sup>[215]</sup>. La



variación más sobresaliente es para m11 y m12, disminuyendo su capacitancia en más de un 50% con respecto al material de referencia sugiriendo, lo cual se corrobora con los análisis de MFA.

**Tabla 4-9** Simulación de los sistemas a partir del modelo 1:  $R_{sol} + CPE_1 || R_{ct}$ .

Muestra/%Error	$R_{sol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>1</sub>		$R_{ct}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_1$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha$	
CCC (5 min)	360	50.998	0.85	76.184
Error %	1.4338	2.5075	0.72562	10.07
m11	415.3	32.158	0.81173	41.616
Error %	0.74294	1.5053	0.54498	2.3441

**Tabla 4-10** Simulación de los sistemas a partir del modelo 2:  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{rec} + (R_{ct} || CPE_2)])$ .

Muestra/%Error	$R_{sol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>1</sub>		$R_{rec}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>2</sub>		$R_{ct}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_1$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha$		$Y_2$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha$	
m6	344.5	45.5495	0.69634	1.045	51.904	0.98152	36.424
Error %	0.24001	1.6357	0.39781	1.0883	1.0936	0.21912	1.4684
m7	346.5	39.459	0.73595	0.6719	56.236	0.93293	23.087
Error %	0.33851	2.3078	0.50327	1.7669	1.3578	0.30174	1.007
m8	372.3	49.243	0.70101	0.5274	63.801	0.96924	11.416
Error %	0.5087	3.379	0.43691	3.5724	2.8957	0.92039	1.5431
m9	366.5	38.178	0.75825	0.5411	49.18	0.91058	18.819
Error %	0.38303	2.3172	0.31276	2.8976	1.6231	0.37284	1.0987
m10	383	26.379	0.83691	0.3254	42.303	0.91185	20.169
Error %	0.4505	6.3016	1.083	4.5612	3.0643	0.35603	1.3829
m11	421.4	3.5508	0.98414	0.1513	27.841	0.8124	40.072
Error %	0.64516	3.0264	1.5555	8.6596	0.77922	0.59446	1.5851
m12	363.5	18.5	0.80012	3.100	27.59	0.88915	109.110
Error %	0.32278	0.5194	0.15056	1.2519	0.86107	0.52592	2.299
CCC (1 min)	359.9	39.977	0.79498	0.280	81.895	0.9722	40.895
Error %	0.33851	12.399	2.1295	5.2343	5.7415	1.2287	3.0165
CCC (5 min)	360	16	0.87	0.3198	41	0.885	71.000
Error %	0.4402	5.542	2.1291	1.568	2.035	3.212	4.121



**Tabla 4-11** Simulación de los sistemas a partir del modelo 3:  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{po}+(R_{ct}+Z_W) | CPE_2])$ .

Muestra/%Error	$R_{sol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_1$		$R_{po}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_2$		$\sigma_w$ ( $\Omega \text{ cm}^2 /s^{1/2}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega \text{ cm}^2$ )
		$Y_1$ ( $\mu F \text{ cm}^{-2} s^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha$		$Y_2$ ( $\mu F \text{ cm}^{-2} s^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha$		
AA6061-T6	343	25.379	0.78454	3.032	77	0.86	9.4	12.20
Error %	0.20297	0.39391	0.10002	0.6163	0.74158	0.36622	2.3363	0.75851
m5	355.4	30.116	0.7233	2.371	45.884	0.88223	41.92	13.843
Error %	0.43014	7.7783	1.558	7.5483	5.3624	2.4081	0.73375	1.2934
m6	345.1	43.213	0.70431	1.024	53.089	0.98073	7.699	35.370
Error %	0.17461	1.8425	0.43168	1.0508	1.0719	0.1937	4.006	1.7343
m7	347.2	38.623	0.74105	0.6926	55.3832	0.95243	11.07	22.344
Error %	0.20339	2.5368	0.53635	1.2002	1.1207	0.17071	6.8855	1.7554

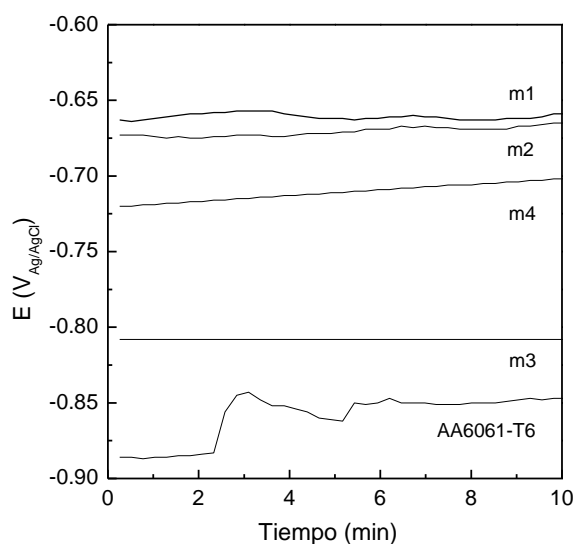
#### 4.5 Ensayos de corrosión con técnicas de corriente continua

##### 4.5.1 Polarización potenciodinámica (PPD)

(a) Ensayos para los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 1

Previo a los ensayos de PPD se llevó a cabo la medición de PCA durante 10 minutos después de que las muestras estuvieran durante una hora en solución de NaCl al 3.0% para asegurar la estabilidad del potencial. La Figura 4-35 muestra la evolución de PCA para m1, m2, m3, m4 y el material de referencia. En lo que respecta a la aleación de referencia, el potencial se mantiene estable durante los primeros dos minutos de exposición al medio agresivo, seguido de un rápido decremento que va de -900 a -850 mV. Los sistemas tratados presentan potenciales considerablemente estables en función del tiempo y un desplazamiento hacia valores menos catódicos con respecto al sustrato en un rango de 50 a 200 mV, lo cual relaciona el nivel de protección provista por la alteración de las características electroquímicas de la superficie de estos materiales.

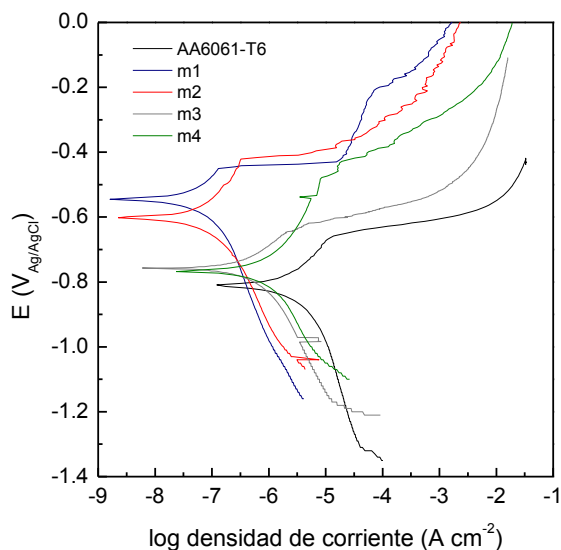
El comportamiento electroquímico frente a la corrosión de la aleación 6061-T6 con y sin tratamiento se estudió a partir de la evaluación de las curvas de polarización obtenidas en NaCl al 3.0% como se indica en la Figura 4-36. Es de destacar que las muestras tratadas experimentan un ennoblecimiento en el potencial de corrosión con respecto al material de referencia mostrando diferencias de 265, 209, 44 y 53 mV para m1, m2, m3 y m4 respectivamente. Lo anterior implica un cambio en la fuerza electromotriz de los sistemas debido a una menor actividad electroquímica atribuida a la presencia de especies de  $Ce^{+4}$  en la superficie.



**Figura 4-35** Medición de PCA durante 10 minutos para el sustrato sin tratamiento y las muestras tratadas y el material de referencia tras 1 hora de inmersión en NaCl al 3.0%

El desplazamiento hacia potenciales más positivos sugiere que los recubrimientos por conversión base cerio son inhibidores anódicos, aunque en realidad actúan como inhibidores catódicos ya que dan lugar a la reducción de corriente catódica limitando la reducción de oxígeno molecular y la oxidación del agua que ocurre a potenciales más bajos<sup>[136]</sup>. Algunos autores reiteran que el comportamiento como inhibidores catódicos no es del todo claro, debido a que este tipo de tratamientos conlleva simultáneamente a una reducción de corriente en la porción anódica, existiendo un efecto sinérgico entre el cerio que conforma a la película y el crecimiento de la capa de óxido de aluminio, aunque la mayoría de los autores

apuntan que esta variación es producida de forma indirecta por la inhibición catódica que afecta al proceso general de corrosión<sup>[216, 217]</sup>.



**Figura 4-36** Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas por conversión química con  $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{H}_2\text{O}_2$  durante 5 y 10 minutos tras 1 hora de inmersión en NaCl al 3.0%.

La Tabla 4-12 enlista los parámetros electroquímicos obtenidos por el método de extrapolación de Tafel. Conforme a los valores obtenidos, se observa una notable mejora en  $i_{corr}$  entre el sustrato y las muestras recubiertas disminuyendo en varios órdenes de magnitud, donde las muestras m1 y m2 poseen los menores más bajos:  $0.367$  y  $0.140 \mu\text{A cm}^{-2}$ , indicando menores velocidades de corrosión, y para m3 y m4,  $i_{corr}$  es mayor:  $4.030$  y  $0.832 \mu\text{A cm}^{-2}$ , lo cual se relaciona con las características físicas de los recubrimientos obtenidos a partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y que coincide con lo estudiado en secciones anteriores en cuanto a una microestructura menos compacta y de baja adherencia en el caso de m3. Dado al bajo potencial de perturbación sinusoidal aplicado durante los ensayos de EIE se puede considerar que los valores de  $R_{ct}$  son básicamente iguales a los de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y de esta manera correlacionarlos con los valores de  $i_{corr}$  a partir de la ecuación de Stern-Geary ( $i_{corr} = B R_p^{-1}$ ). De tal manera, los valores de  $R_p$  tras 1 hora de exposición en el medio clorurado, correlacionan la inversa proporcionalidad de estos dos parámetros, ya que m1-m2 que poseen



bajas velocidades de corrosión tienen mayor resistencia a la polarización y m3-m4 que poseen velocidades de corrosión mayores tienen una menor resistencia.

**Tabla 4-12** Parámetros electroquímicos obtenidos por extrapolación de Tafel.

Muestra	$\beta_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ (μA cm <sup>-2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)
AA6061-T6	360.4	438.3	5.080	811
m1	1358	993.6	0.367	546
m2	425.9	327.3	0.140	602
m3	744	1095	4.030	767
m4	258.6	330.2	0.832	758

Adicionalmente, una vez conocidas los valores de  $i_{corr}$  para cada una de las muestras es posible calcular y comparar el desempeño en el poder de inhibición de los recubrimientos mediante la siguiente ecuación<sup>[218]</sup>:

$$PI = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \cdot 100 \tag{4-22}$$

Donde  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}$  son las densidades de corrosión en μA cm<sup>-2</sup> de AA6061-T6 y los recubrimientos, respectivamente.

**Tabla 4-13** Poder de inhibición de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1.

Muestra	Poder de inhibición (PI) del recubrimiento (%)
m1	92.78
m2	97.24
m3	20.66
m4	83.62



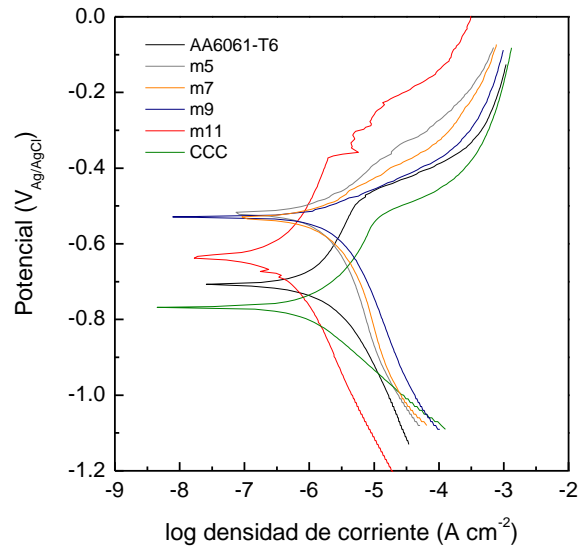
El valor de  $PI$  (Tabla 4-13) para  $m1$  y  $m2$  es elevado 92.78 y 97.24%, para  $m3$  el poder de inhibición considerablemente bajo 20.66% y  $m4$  conserva un poder de inhibición de 83.62%. Lo anterior permite asumir que  $m3$  tiene una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada y generalizada.

Por otra parte, el trazado de la porción anódica de las curvas describe una región en los primeros intervalos de potenciales entre  $E_{corr}$  donde la disolución del recubrimiento está cinéticamente limitada y la densidad de corriente anódica aumenta lentamente con los cambios de potencial. Esto sugiere que el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) mantiene una diferencia con respecto a  $E_{corr}$  en un rango de 100 y 200 mV para  $m1$ ,  $m2$  y  $m4$ , lo que supone una mejora de la resistencia a la corrosión por picadura. Aunque  $m3$  parece tener una diferencia alta de  $E_{pic}-E_{corr}$ , posee una alta velocidad de corrosión y tras siete días de protección pierde sus propiedades anticorrosivas presentando corrosión localizada como se discute en la sección 4.5. Se sabe que para este tipo de recubrimientos en medio salino, el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) es muy próximo al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y que este permanece casi constante, de tal manera se observa para los materiales tratados que el mecanismo de corrosión principal tras una hora en el medio electrolítico no es la corrosión por picadura, debido a la misma lejanía entre ambos potenciales<sup>[219]</sup>.

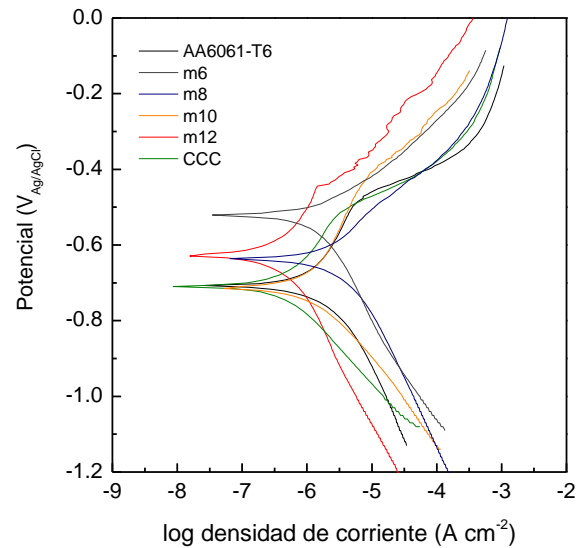
(b) Ensayos para los recubrimientos por conversión química de cerio obtenidos a partir del experimento 2

Las Figuras 4-37 y 4-38 muestran las curvas de polarización obtenidas en NaCl 0.01 M, para las diferentes muestras tratadas en soluciones asistidas por  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  y  $H_2O_2$  en combinación con  $SiO_3^{-2}$ ,  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$ . A modo de referencia, se incluyen las curvas para material de referencia, así como muestras tratadas con la solución de cerio y cromato durante 1 y 5 minutos. Aunque la mayoría de los especímenes presentaron un desplazamiento hacia potenciales más nobles con respecto al material de referencia ( $E_{corr} = -708$  mV vs  $E_{ref}$ ), el trazado de la porción anódica de las curvas señala que para  $m5$ - $m9$  los potenciales de picadura son prácticamente iguales al potencial de corrosión y solo  $m10$ ,  $m11$ ,  $m12$  y CCC (1 y

5 min), presentan una diferencia  $E_{pic}-E_{corr}$  entre 100 y 200 mV implicando una menor susceptibilidad a la corrosión por picadura en el medio marino simulado.



**Figura 4-37** Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas con  $CeCl_3+H_2O_2$  (m5) y la adición de  $SiO_3^{-2}$  (m7);  $NO_3^-$  (m9);  $NO_2^-$  (m11) y CCC durante 1 min tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0.01 M.



**Figura 4-38** Curvas de polarización para AA6061-T6 y las muestras tratadas con  $CeCl_3+H_2O_2$  (m6) y la adición de  $SiO_3^{-2}$  (m8);  $NO_3^-$  (m10);  $NO_2^-$  (m12) y CCC durante 5 min tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0.01 M.



Sin embargo, según llevare y colaboradores<sup>[220]</sup> la interpretación de  $E_{corr}$  en este tipo de tratamientos no es sencilla, ya que influye la zona del material que se estudia, el tipo de recubrimiento aplicado y la composición del medio en la interfase sustrato/solución. No obstante, la variación del potencial de corrosión se asocia a que el recubrimiento obtenido mediante la conversión de cerio, altera las propiedades superficiales del material a una mejora en la resistencia a la corrosión.

La Tabla 4-14 resume los datos cinéticos obtenidos de las curvas de polarización e incluyen la pendiente anódica ( $\beta_a$ ), pendiente catódica ( $\beta_c$ ), la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Para AA6061-T6,  $i_{corr}$  es de  $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$  mientras que para casi todos los sistemas éste valor fue menor. Para la formulación adicionada con  $\text{NO}_2^-$   $i_{corr}$  es 0.434 y 0.365  $\mu\text{A cm}^{-2}$  lo cual representa valores ~6 y 7 veces menores con respecto al sustrato, ~4 y 5 veces menores que las muestras tratadas con la solución base sin combinación de aditivo y ~2 y 3 veces menores que los que presentan los CCC para 1 y 5 minutos de tratamiento.

**Tabla 4-14** Parámetros electroquímicos obtenidos por extrapolación de Tafel.

Muestra	Composición de la Formulación	Tiempo de inmersión (min)	$\beta_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-E_{corr}$ (mV)
--	AA6061-T6	--	730.2	261.6	2.5	708
m5	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	171.2	496.3	2.06	519
m6	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	107	388.4	1.9	538
m7	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	116.8	349.8	1.77	529
m8	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	517.1	225.8	3.44	650
m9	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	130	371.4	1.85	531
m10	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	124.1	336.2	1.52	706
m11	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	400	547.7	0.434	635
m12	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	376.4	415.7	0.365	627
CCC	CrO <sub>3</sub> , NaF, BaNO <sub>3</sub>	1	251.5	208.9	1.43	768
CCC	CrO <sub>3</sub> , NaF, BaNO <sub>3</sub>	5	259.5	233.1	0.620	709



La disminución en la velocidad de corrosión otorgada por los sistemas con adición del ion nitrito, se halla en que a 1 minuto de tratamiento aunque el recubrimiento tiene un bajo espesor (550 nm) tiene características más compactas y de baja porosidad; para 5 minutos ésta formulación produce un recubrimiento que reduce aun más este parámetro cinético debido al aumento en espesor (700 nm), una estructura más homogénea con un refinamiento en los gránulos de precipitado y por tanto menos porosa. Asimismo, la inhibición de los procesos catódicos está dada por el bloqueo de los sitios catódicos que impiden la libre difusión del oxígeno disuelto ( $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ ), y la declinación de la corriente anódica impuesta por el decrecimiento del área activa superficial.

Aunque la adición  $SiO_3^{-2}$  y  $NO_3^-$  mostró a través de los ensayos de MFA una acción catalítica en la deposición de sus respectivos recubrimientos, éstos no mejoraron de manera significativa los valores de  $i_{corr}$ ; inclusive, los sustratos tratados durante 5 minutos metasilicato mostraron un aumento en  $0.94 \mu A cm^{-2}$  indicando una elevada velocidad de corrosión atribuible a la poca adherencia de la película porosa generando zonas activas sobre la superficie metálica que permiten un incremento en la corriente catódica y anódica.

De manera adicional, los porcentajes del poder de inhibición calculados a partir de la ecuación (4-22) y se muestran en la Tabla 4-15. En base a estos resultados, el poder de inhibición para los recubrimientos alcanzado por los tratamientos con adición de metasilicato y nitrato es muy similar al obtenido por la solución asistida únicamente con peróxido de hidrógeno y fluctúan entre 24 y 39.2%. En cambio, m11 y m12 reducen la constante cinética o velocidad de corrosión en un 80%, lo cual supera en un 20 y 10% al  $PI$  obtenido para las muestras cromatizadas. El hecho que m11 alcance porcentajes de inhibición altos, cumple con uno de los objetivos principales de este trabajo, el cual es reducir el tiempo de tratamiento a tiempos cortos industrialmente aplicables, así que 1 minuto de tratamiento convierte a este tratamiento de cerio como una alternativa para la tecnologías que involucran a los recubrimientos por conversión química de cromatos en cuanto a tiempo y eficiencia.

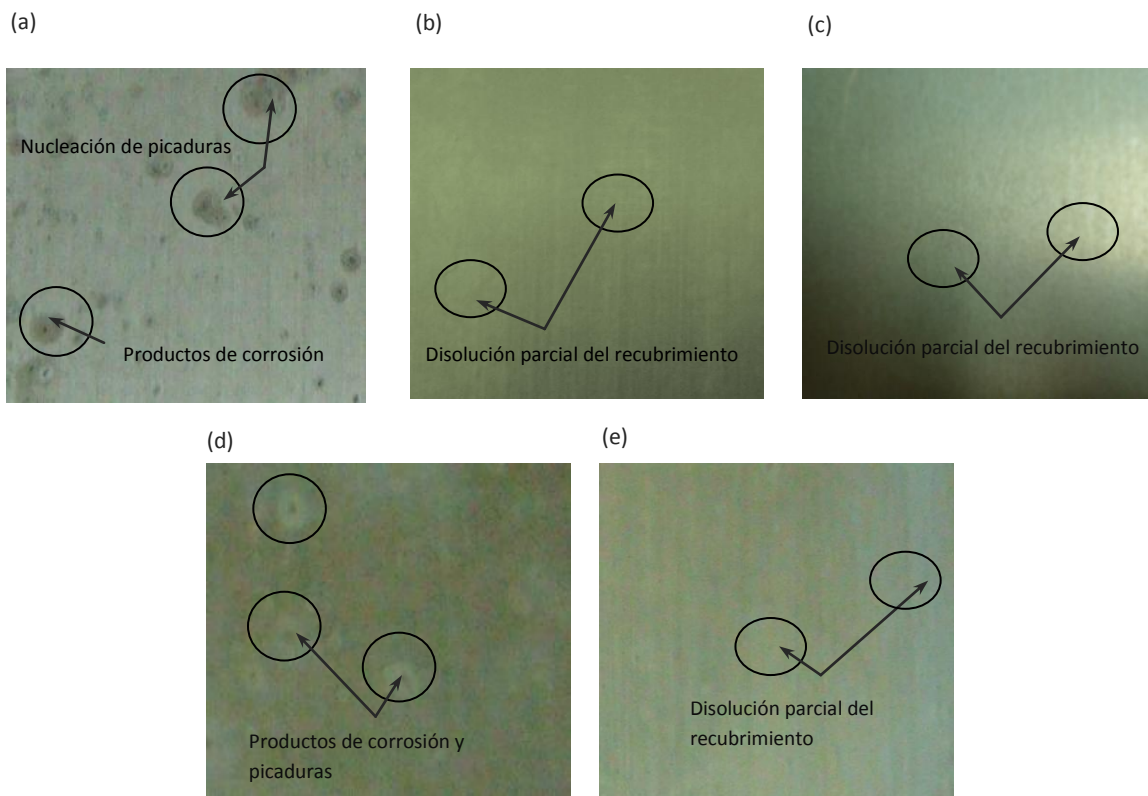
**Tabla 4-15** Poder de inhibición de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 2.

Muestra	Poder de inhibición ( <i>PI</i> ) del recubrimiento (%)
M5	17.6
M6	24
M7	29.2
M9	26
M10	39.2
M11	82.64
M12	85.4
CCC (1 min)	42.8
CCC (5 min)	75.2

#### 4.6 Descripción del mecanismo de corrosión de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 y 2

La Figura 4-39 muestra el aspecto superficial de los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 después de 7 días de inmersión en NaCl al 3.0%. Analizando el material de referencia Figura 4-39 (a), se observa que después del tiempo de exposición en el medio salino existen picaduras de menor y mayor tamaño con diferente profundidad, así como zonas de nucleación. Las picaduras de mayor tamaño se encuentran rodeadas por una película de productos de corrosión que crecieron de forma irregular debido a la superficie heterogénea del sustrato. La susceptibilidad de AA6061-T6 al ataque localizado por picadura se presenta casi de manera inmediata (a partir de 1 día de exposición), ya que la capa de alúmina es tan débilmente protectora que da cabida a que las partículas de segunda fase fomenten y aceleren el proceso. De las muestras obtenidas bajo estas condiciones, m1, m2 y m4 consiguen mantener un elevado grado de protección transcurridos 7 días de exposición. En las Figuras 4-39 (b), (c) y (e) se aprecia que estos materiales, no muestran formación de picaduras pero sí un cierto perfil de degradación conformado por zonas de disolución parcial del recubrimiento.

En cualquier caso, estos tratamientos en base a soluciones no tamponadas consistentes en  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adicionadas con peróxido de hidrógeno consiguen mejorar significativamente la resistencia a la corrosión del material, inhibiendo parcialmente el ataque localizado por picadura y retrasando el crecimiento de la película de productos de corrosión lo cual se corrobora con lo estudiado a partir de las técnicas electroquímicas de corriente alterna mostrando que el orden de magnitud de  $R_{ct}$  se conserva en  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  y los porcentajes de inhibición en los ensayos de corriente continua por encima del 80% .



**Figura 4-39** Aspecto superficial de los materiales estudiados después de 7 días exposición en NaCl al 3.0% a temperatura ambiente: (a) AA6061-T6; (b) m1; (c) m2; (d) m3 y (e) m4.

La muestra m3 sufre un cambio notorio por el contacto al medio corrosivo, presentándose líneas de desgaste en conjunto con la disolución del recubrimiento y presencia de picaduras de gran tamaño con productos de corrosión en su entorno. En este caso, el proceso de corrosión localizada se da rápidamente en consecuencia del desprendimiento de los

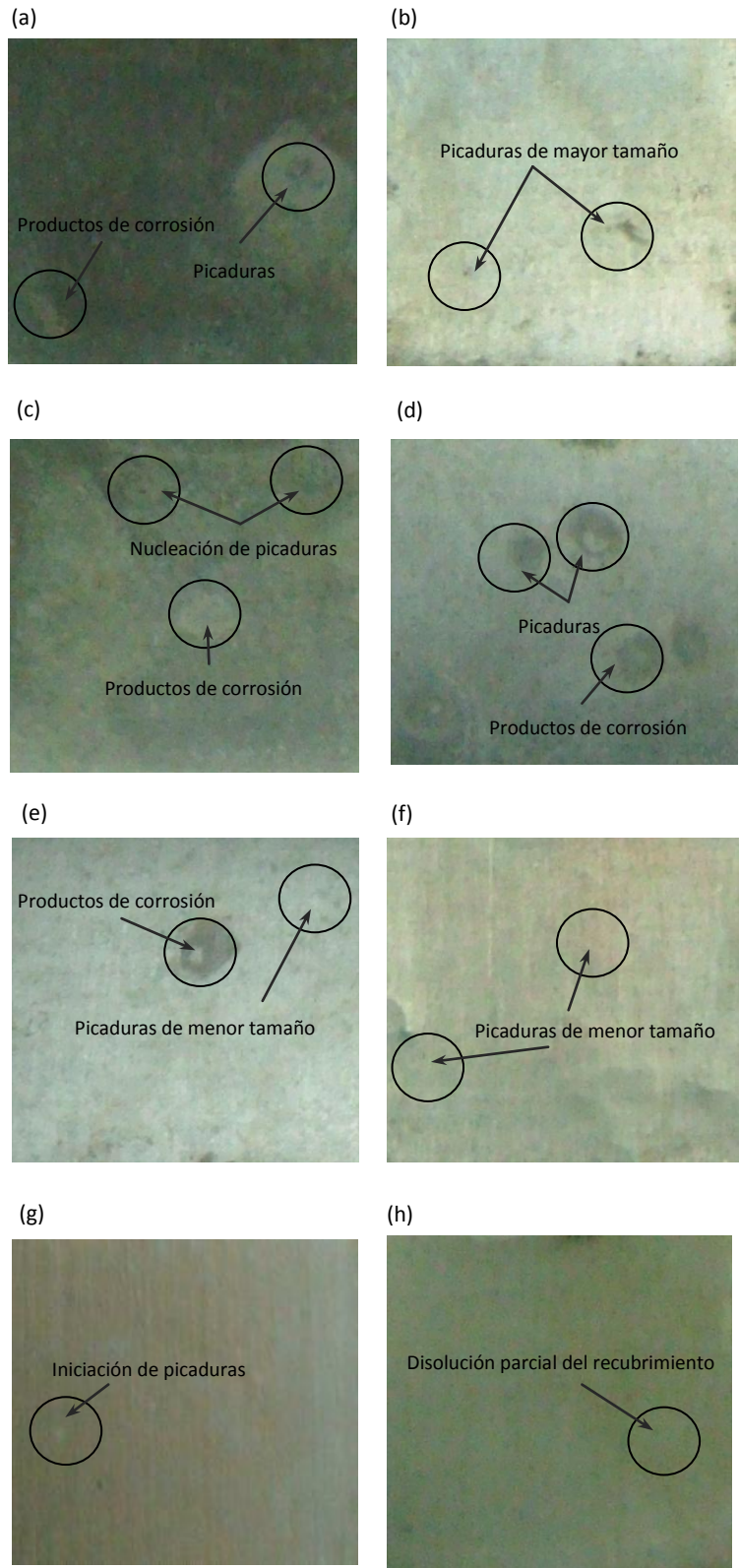


óxidos/hidróxidos de cerio y aluminio que conforman a la película protectora dejando al descubierto los compuestos intermetálicos (Figura 4-39 (d)). Lo anterior se correlaciona con lo observado en los ensayos de impedancia, ya que al séptimo día de exposición en solución de cloruros, m3 disminuye por un orden de magnitud el valor de  $R_{ct}$  ( $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ) y en los ensayos PPD mostró un poder de inhibición de 20.66% muy pobre con respecto a las otras muestras tratadas.

La Figura 4-40 presenta la influencia del tiempo de inmersión de NaCl 0.01 M y los tratamientos de modificación superficial con la adición de aceleradores obtenidos a partir del experimento 2. Las muestras m5-m9 experimentan corrosión localizada conforme a lo observado en las Figuras 4-40 (a-e), y se comprueba tras lo estudiado en los análisis electroquímicos: ligero carácter protector, un aumento en la densidad de corriente catódica, cercanía entre los potenciales de corrosión y picadura y procesos difusivos en la zona de bajas frecuencias que incluyen la difusión de oxígeno y los iones cloruro desde el seno de la solución hasta la capa adyacente al sustrato (m5, m6 y m7).

En particular m8, (Figura 4-40 (b)) presenta un elevado grado de degradación, con un mayor número de picaduras de gran tamaño, así como una disolución localizada del recubrimiento y el crecimiento de productos de corrosión (esta capa de productos de corrosión corresponde a un fenómeno de corrosión generalizada por hidratación y crecimiento de la capa de alúmina), lo cual también es confirmado por las pruebas de adherencia presentando un porcentaje de desprendimiento de 35% lo que favorece al progreso del proceso de corrosión.

Por otra parte, los recubrimientos para de m9, m11 y m12 permanecen estables sobre la superficie evitando el crecimiento de picaduras. La formación de productos de corrosión es casi inapreciable debido al poder de inhibición otorgado por estos tratamientos.



**Figura 4-40** Aspecto superficial de los materiales estudiados después de 7 días exposición en NaCl 0.01 M a temperatura ambiente: (a) m5; (b) m6; (c) m7; (d) m8; (e) m9; (f) m10, (g) m11 y (h) m12.



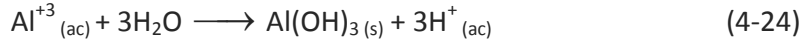
Como se discutió en la sección 4.1.1, los compuestos intermetálicos encontrados en la aleación de trabajo son  $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$  y  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $\beta$ ). En el caso de  $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ , el intermetálico posee un carácter catódico debido a la presencia de Fe (menor exceso de energía libre de Gibbs,  $<\Delta G$ ) dentro del compuesto con respecto a la matriz de aluminio y a  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

En primera instancia, la fase  $\beta$  consistente en  $\text{Mg}_2\text{Si}$  exhibe un carácter más activo y por ende sufre de una disolución anódica, seguido de la disolución de la matriz como consecuencia del alto exceso de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) viéndose favorecida la formación y nucleación de picaduras. Por lo anterior, el proceso de corrosión localizada en solución salina al 3.0% y 0.01 M en las muestras recubiertas puede resumirse de la siguiente manera<sup>[221]</sup>:

- 1) Ingreso del electrolito a través de la porosidad y/o disolución y por lo tanto desestabilización del recubrimiento y la película de productos de corrosión dejando desprotegidos los sitios catódicos del metal.
- 2) Ataque local de los iones cloruros.
- 3) Corrosión preferencial de las zonas que contienen las fases más activas de la aleación.
- 4) La fase corroída (donde inicia el crecimiento de la picadura) sirve de ánodo de sacrificio y provee de cierta protección catódica a la matriz que le rodea.
- 5) A causa de las reacciones electroquímicas en los sitios anódicos y catódicos, la composición y el pH del electrolito adyacente a estas zonas será diferente al resto del seno de la solución.
- 6) Los componentes activos de la matriz y las zonas intermetálicas dan ocurrencia a una corrosión selectiva, resultando en un cambio en las propiedades anticorrosivas propias de la aleación.

El crecimiento de las picaduras (Figura 4-41), inicia en los sitios más susceptibles al ataque de los iones cloruro y su propagación ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones:

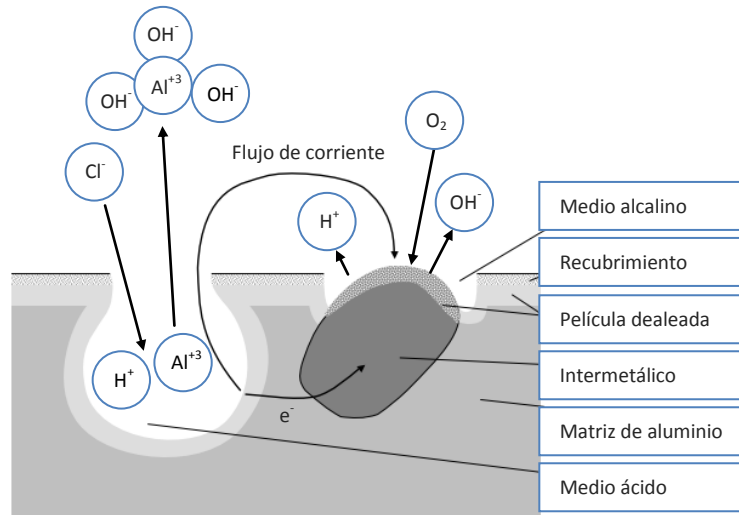




Tanto la evolución de hidrógeno como la reducción de oxígeno son las reacciones principales en los cátodos intermetálicos:



De acuerdo a la reacción de la ecuación (4-24) el pH tiende a aumentar debido a la formación de iones hidronio. Además, la formación de cationes  $\text{Al}^{+3}$  genera un exceso de carga positiva, por lo que los iones cloruro para estabilización de cargas tienden a migrar formando HCl lo cual acelera la propagación acelerada de las picaduras ácidas. Por el contrario, la reacción de reducción causa una alcalinización local alrededor de los intermetálicos (Fe-Si-Al) catódicos, por lo que el aluminio de la matriz se disuelve (picaduras alcalinas). Así, los componentes activos como el magnesio de la aleación también se disolverán selectivamente, enriqueciéndose las partículas en hierro incrementando su actividad catódica.



**Figura 4-41** Ilustración del mecanismo de corrosión por picadura en la aleación AA6061-T6 para los recubrimientos que fallaron después de 7 días en inmersión en medio clorurado<sup>[4]</sup>.



## Capítulo V

### Conclusiones y recomendaciones

---

“La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos”

Albert Einstein (1879-1955)

#### 5.1 Conclusiones

1. A través del ensayo metalográfico se identificó que en el material de referencia predominan compuestos intermetálicos de fase  $\beta$  de Al-Fe-Si y Mg-Si tales como  $\beta$ - $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$  y  $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{Si}$ . La fase  $\alpha$  consiste en la matriz de aluminio.
2. Después de experimentos previos se encontró que las condiciones óptimas en la solución por conversión para el experimento 1 consisten en:  $5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $3.3 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (30%);  $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y para el experimento 2:  $1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $12 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (30%);  $1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_3$   $\text{g L}^{-1}$ ,  $12 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (30%) y  $1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_2$ ,  $12 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (30%).
3. Los espectros de dispersión de rayos X para las muestras obtenidas a partir del experimento 1 confirmaron la presencia de Ce, O y Al por lo cual los recubrimientos consisten en teoría por una mezcla amorfa de óxido/hidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_3$ .
4. A partir de los ensayos de MEB para los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1, se halló que la formación del recubrimiento se da preferencialmente en los compuestos intermetálicos debido a su mayor carácter catódico y a la mayor diferencia de conductividad que existe entre la matriz de aluminio y los compuestos de la fase  $\beta$



(AlFeSi), en general los recubrimientos consisten en nódulos esféricos que bloquean los sitios catódicos de la aleación. La muestra m1 posee un depósito más homogéneo y denso sobre la superficie evaluada, mientras que en m2-m4 el recubrimiento consiste básicamente en *islas* que tienden a aglomerarse conforme al tiempo de tratamiento en la solución por conversión teniendo un carácter mixto por óxidos e hidróxidos de cerio y aluminio sobre los compuestos intermetálicos y una capa de alúmina protectora sobre la matriz.

5. Los ensayos de MFA para los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 2, sugieren que la morfología del recubrimiento sobre la superficie se diferencia de manera significativa con la presencia de los diferentes aditivos en solución, fomentando la aceleración y formación de productos insolubles sobre todos los constituyentes de la aleación, incluyendo a los intermetálicos con carácter catódico  $\beta$ -AlFeSi y la matriz de aluminio para 1 y 5 minutos de tratamiento. El orden de espesores obtenidos a través de estos tratamientos varía de 512 a 792 nm para m5 y m6, 620 a 750 nm para m7 y m8, ~500 nm para m9 y m10, y ~500 y 700 nm para m11 y m12. Entre las muestras tratadas m12 muestra una considerable disminución en el tamaño de los gránulos, mejorando sus características microestructurales
6. Las pruebas de adherencia conforme a la norma ASTM D3359-08, indicaron que la mayoría de las muestras presentaron buena adherencia con porcentajes de desprendimiento menores al 5%. Las muestras m3 y m7 presentaron una moderada adherencia con un porcentaje de desprendimiento entre el 15-35% y en particular la muestra m8 presentó una superficie polvosa con un elevado porcentaje de desprendimiento (35-65%).
7. El efecto quelante de la sal de cerio, así como el efecto caotrópico de los aniones que conforman a los constituyentes en solución, juegan un rol muy importante en las características de los recubrimientos, aumentando o disminuyendo la concentración de



cerio en solución que posteriormente forma parte del recubrimiento o en el sentido de que los aniones no forman parte del mismo recubrimiento.

8. La prueba de voltamperometría cíclica para estudiar el efecto del peróxido de hidrógeno en la formación de los recubrimientos del experimento 1 demostró que éste tiene dos funciones importantes: 1) permite la formación adicional de iones  $\text{OH}^-$  esenciales para la formación de óxidos/hidróxidos de cerio dado al aumento localizado del pH y adicionalmente 2) el efecto oxidante del peróxido de hidrógeno permite la transición de  $\text{Ce}^{+3}$  a  $\text{Ce}^{+4}$ .
9. La influencia de los aditivos añadidos en soluciones 4-6 ( $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) radica en las fluctuaciones de pH de la solución y por tanto en la interfase sustrato/electrolito. Estos cambios de pH en la interfase son los causantes de las características de los recubrimientos obtenidos, como homogeneidad, espesor, etc. En general los iones nitrito favorecen a la morfología de los recubrimientos conforme a lo estudiado a través de MFA, ya que disminuyen ligeramente el pH de la interfase, de tal manera que el tamaño de los gránulos es más pequeño y reproducible.
10. El mecanismo de deposición y formación de los recubrimientos consiste en general de una reacción de reducción de peróxido de hidrógeno y oxígeno sobre las zonas catódicas de la superficie. Simultáneamente ocurre la reacción anódica del aluminio entre las interfases de la matriz. El aumento del pH producido por los iones hidroxilo favorece en la precipitación de hidróxidos y óxidos de cerio y aluminio en primera instancia sobre las zonas catódicas favoreciendo los primeros, a disminuir el proceso de corrosión.
11. De las pruebas electroquímicas se obtiene que en general los recubrimientos obtenidos a partir de los experimento 1 y 2, aumentan la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) y por tanto disminuyen la velocidad de corrosión; esto debe a que los tratamientos por conversión bloquean las zonas catódicas evitando la reacción de reducción de oxígeno.



12. Para el experimento 1, los resultados de impedancia (EIE) tuvieron buena concordancia con los valores simulados, obtenidos a partir del circuito equivalente seleccionado. Después de 1 hora en la solución electrolítica,  $R_{rec}$  y  $R_{ct}$  de las muestras recubiertas fueron mayores por un orden de magnitud ( $\sim 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ) respecto a AA6061-T6 ( $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). Por otra parte,  $Y_1$  y  $Y_2$  decrecen, demostrando mejores propiedades dieléctricas y por tanto menor susceptibilidad a procesos de transferencia de carga. Esto se confirma mejores propiedades resistivas y capacitivas especialmente para m1 y m2 (tratadas durante 5 y 10 minutos en la solución por conversión). Ambas muestras retienen los valores de  $R_{ct}$  y  $Y_2$  en el mismo orden de magnitud tras 72 y 168 horas de exposición solución 3.0% NaCl. De manera contraria los sistemas tratados con la solución 2, mostraron un empobrecimiento en las propiedades resistivas disminuyendo en un orden de magnitud  $\sim 10^5$  a  $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  después de 72 y 168 horas de exposición en el medio agresivo. Adicionalmente, los resultados indicaron que los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones no tamponadas de  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con valores de pH  $\sim 5.5-4$  exhiben una resistencia a la corrosión ( $R_{ct}$ ) del mismo orden de magnitud que las soluciones ya propuestas en la literatura a pH 2.
13. Para el experimento 2, los ensayos de EIE indicaron que los sistemas en donde se añadió al ion nitrito como aditivo acelerador, tienen propiedades más protectoras aumentando los valores de  $R_{ct}$  en un orden de magnitud con respecto al material de referencia.
14. Para el experimento 1, las mediciones PPD indicaron que los recubrimientos por conversión mejoran la protección a la corrosión del material de referencia, causan un ennoblecimiento en el potencial ( $E_{corr}$ ), disminuyen la densidad de corriente anódica y catódica; así como la densidad de corriente  $i_{corr}$  y por consiguiente la velocidad de corrosión.
15. Los ensayos PDP para el experimento 2 mostraron notables mejoras en los valores de la intensidad de corriente indicando una menor velocidad de corrosión. Donde las formulaciones que contienen al ion  $\text{NO}_2^-$  de cerio mostraron un mejor comportamiento a



la resistencia de la corrosión localizada a partir de 1 minuto de tratamiento, disminuyendo de manera significativa los valores de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  con respecto al sustrato de aluminio 6061-T6 y a los CCC. Por otra parte, se puede observar que la adición de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaNO}_3$  no mejora de forma significativa los valores de  $i_{corr}$ , incluso aquellas probetas tratadas durante 5 minutos con la formulación que contiene  $\text{NaNO}_3$  en la que la densidad de corriente aumentó a  $4.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Tal fenómeno se atribuye a la baja adherencia de la capa de conversión, en la que a través de poros existentes en la misma se generarían zonas activas sobre la superficie de la aleación favoreciendo los procesos faradaicos de disolución metálica.

16. Los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones no tamponadas de cloruro de cerio y peróxido de hidrógeno, así como los recubrimientos obtenidos a partir de cloruro de cerio, peróxido de hidrógeno y adición del ion nitrito, mostraron tener buenas características anticorrosivas y alta resistencia a la corrosión localizada después de 7 días de exposición en  $\text{NaCl}$  3.0% y  $\text{NaCl}$  0.01 M.
17. Los tratamientos de modificación superficial que involucran a las formulaciones con adición del ion nitrito durante 1-5 minutos; así como las soluciones no tamponadas de cloruro de cerio con peróxido de hidrógeno durante 5 minutos, pueden ser una opción competitiva a los recubrimientos convencionales CCC, debido al bajo tiempo de tratamiento y su alta resistencia a la corrosión. Aunque durante 5 minutos se obtienen los mejores resultados, si los parámetros de los tratamientos se optimizan, estas formulaciones podrían considerarse como remplazos potenciales a escala industrial.
18. Tras 7 días de exposición en solución de cloruros,  $\text{NaCl}$  3.0% y  $\text{NaCl}$  0.01 M, las muestras m1, m2, m3, m11 y m12 (con diferencias de  $E_{pic}-E_{corr}$  de 100 y 200 mV) mostraron una alta resistencia a la corrosión por picadura. Para las otras muestras el mecanismo de corrosión puede expresarse como: (1) ingreso del electrolito a través de la porosidad y/o disolución y por lo tanto desestabilización del recubrimiento y la película de productos de corrosión dejando desprotegidos los sitios catódicos del metal; (2) ataque local de los iones cloruros;



(3) corrosión preferencial de las zonas que contienen las fases más activas de la aleación; (4) la fase corroída (donde inicia el crecimiento de la picadura) sirve de ánodo de sacrificio y provee de cierta protección catódica a la matriz que le rodea y (5) a causa de las reacciones electroquímicas en los sitios anódicos y catódicos, la composición y el pH del electrolito adyacente a estas zonas será diferente al resto del seno de la solución.

## 5.2 Recomendaciones

1. Estudios complementarios de XPS para estudiar los estados de oxidación en que se encuentra el Ce ( $Ce^{+3}$  y  $Ce^{+4}$ ) así como en forma de óxidos e hidróxidos ( $O^{-2}$  y  $OH^{-1}$ ) en los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1 y 2.
2. Estudios complementarios utilizando la microbalanza de cuarzo por sus siglas en inglés (QCM) para determinar el peso de los recubrimientos. Siguiendo el siguiente principio de acuerdo a la frecuencia de oscilación del cristal de QCM:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m$$

*Donde*

$\Delta f$ = Cambio de frecuencia observada en Hz,

$C_f$ = Factor de sensibilidad del cristal en  $Hz (ng\ cm^{-2})^{-1}$ ,

$\Delta m$ = Cambio en la masa por unidad de área en  $g\ cm^{-2}$ .

3. Aplicación post-tratamientos en base a soluciones de fosfatos para disminuir la porosidad y por tanto aumentar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.
4. Análisis de costos de las tecnologías estudiadas para su aplicación industrial; así como estudios de impacto ambiental.



## Referencias

“Deben filosofar tanto el joven como el viejo; éste para que, en su vejez, rejuvenezca en los bienes por la alegría de lo vivido; aquél, para que sea joven y viejo al mismo tiempo por su intrepidez frente al futuro”

**Epicuro, Carta a Meneceo**

1. Cohen, S.M., *Replacements for chromium pretreatments on aluminum*. Corrosion, 1995. **51**(1): p. 71.
2. Hasannejad, H., Shahrabi, T., Rouhaghdam, A.S., Aliofkhazraei, M., Saebnoori, E., *Investigation of heat-treatment and pre-treatment on microstructure and electrochemical properties of cerium nano-oxide films on AA7020 by sol-gel methods*. Appl. Surf. Sci., 2008. **254**(18): p. 5683.
3. Ellis, W.J., *Ingeniería de materiales*. Segunda ed. 1971, México, D.F., México: Representaciones y Servicios de Ingeniería, S.A.
4. Hollingsworth, E.H., Hunsicker, H.Y., *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*, ASM Handbook: Corrosion Vol. 13. 1990, ASM International: Materials Park, OH. p. 583.
5. Korinek, K.A., *Chromate conversion coatings*, ASM Handbook: Corrosion Vol. 13. 1987, ASM International: Materials Park, OH. p. 389.
6. Meyers, B., Lynn, S., *Chromium elimination*, ASM Handbook, Surface engineering Vol. 5. 1994, ASM International: Materials Park, OH. p. 925.
7. Geng, S., Joshi, S., Pinc, W., Fahrenholtz, W.G., O'Keefe, M.J., O'Keefe, T.J., Yu, P. *Influence of processing parameters on cerium based conversion coatings*. Proceedings of the Tri-Service Corrosion Conference. 2007. Denver, CO. EUA.
8. Buchheit, R.G., Hughes, A.E., *Chromate and chromate-free coatings*, ASM handbook, Corrosion 13A: Fundamentals, testing and protection. 2003, ASM International: Materials Park, OH. p. 720.



9. Decroly, A., Petitjean, J.P., *Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys*. Surf. Coat. Tech., 2005. **194**(1): p. 1.
10. Mansfeld, F., Wang, Y., *Corrosion protection of high-copper aluminum alloys by surface modification*. Br. Corros. J., 1994. **29**(3): p. 194.
11. Scholes, F.H., Soste, C., Hughes, A.E., Hardin, S.G., Curtis, P.R., *The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings*. Appl. Surf. Sci., 2006. **253**(4): p. 1770.
12. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Barcena, M.M., Sánchez-Amaya, J.M., *Alternativas al cromo en la industria del acabado superficial del aluminio. Tratamientos superficiales de bajo impacto ambiental*. Rev. Metal. (Madrid), 2001. **37**(1): p. 49.
13. Macdonald, D.D., *On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum*. J. Electrochem. Soc., 1993. **140**(3): p. L27.
14. Fin, N., Dodiuk, H., Yaniv, A.E., Drodi, L., *Oxide treatments of Al 2024 for adhesive bonding-surface characterization*. Appl. Surf. Sci., 1987. **28**(1): p. 11.
15. Brasher, A., Kingsbury, A., *Passivation of iron by chromate solutions*. Trans. Faraday Soc., 1958. **54**(8): p. 1214.
16. Lusdem, J.B., Szklarska-Smialowska, Z., *Corrosion*, 1978. **34**(5): p. 169.
17. Maji, K.D., Singh, I., *Studies on the effect of sulphide ions on the inhibition efficiency of chromate on mild steel using radio-tracer technique*. Anti-Corros. Methods Mater., 1982. **29**(11): p. 8.
18. McCafferty, E., *Inhibition of the crevice corrosion of iron in chloride solutions by chromate*. J. Electrochem. Soc., 1979. **126**(3): p. 385.
19. McCafferty, E., *Thermodynamic aspects of the crevice corrosion of iron in chromate/chloride solutions*. Corros. Sci., 1989. **29**(4): p. 391.
20. Hackerman, N., Snavely, E.S., *An introduction, National Association of Corrosion Engineers, Corrosion Basics: Inhibitors*. 1984, NACE: Houston, EUA.
21. Wittke, W.J., *Met. Finish.*, 1989. **87**(8): p. 24.
22. *Directiva comunitaria 53/2000*. Emisión de cromatos.
23. NRCC, *Effects of chromium in the Canadian environment*. National research council of Canada, Ottawa. Associate committee on scientific criteria for environment quality, publication No. 15017, 1994.
24. Jop, K.M., Rodgers, F., Dickson, K.L., *Use of hexavalent chromium as a reference toxicant in aquatic toxicity test, STP-921*. 1986, ASM International: Filadelfia, EUA. p. 390.



25. Garton, R., *Biological effects of cooling tower blowdown*. 1972, Corvallis, OR, EUA: National Environmental Research Center.
26. McCoy, D.J., in *Proc. Second AESF/EPA Chromium Colloquium*. 1990: Miami, EUA.
27. Agency for Toxic Substances, U.S.P.H.S., *Toxicological profile for chromium. Report No. ATSDR/TP-88/10*. 1989.
28. Hinton, B.R.W., *Corrosion prevention and chromates: The end of an era?* *Metal. Finish.*, 1991. **89**(10): p. 15.
29. *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. NOM-001-ECOL-1996.
30. *Efectos toxicológicos del cromo*. Extraído de <http://www.puroserve.com/blog/page/2/>.
31. *Efectos toxicológicos del cromo*. Extraído de <http://www.exponent.com>.
32. *Efectos toxicológicos del cromo*. Extraído de <http://www.ewg.org>.
33. *Efectos toxicológicos del cromo*. Extraído de <http://homa1.com>.
34. Fridyander, I.N., *Physical metallurgy of aluminum and its alloys handbook*. 1983, Moscú, Rusia.
35. *Aluminum properties, physical metallurgy and phase diagrams*. 1967, ASM International: Materials Park, OH.
36. Dalton, W.K., *Technology of metallurgy*. 1999, New York, EUA: Prentice-Hall.
37. Totten, G.E., MacKenzie, D.S., *Handbook of aluminium physical Metallurgy and Process. Vol 1*. 2003: Merce Dekker Inc. .
38. *U.S. receipts1/ and consumption of purchased new and old aluminum scrap2/ and sweated pig (metric tons)*. Extraído de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/stat/tbl8.txt>.
39. Extraído de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/stat/tbl110.txt>.
40. Avner, S.H., *Introducción a la metalurgica física*. Segunda ed. 1988, México, D.F., México: McGraw-Hill.
41. Montes, R.I., *Cinética de transformación de  $\beta$ -AlFeSi a  $\alpha$ -AlFeSi en una aleación de Al-Mg-Si de bajo contenido de Mn cuantificada por circularidad crítica*. 2008, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro: Querétaro, México.
42. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 1995, Barcelona, España: Reverté.



43. Smith, W.F., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 1993, Madrid, España: McGraw-Hill.
44. *Heat treating of aluminum alloys, ASM Handbook: Heat treating*. 1991, ASM International: Materials Park, OH. p. 841.
45. Flyimport<sup>S.R.L.</sup>, *Todo para la aviación deportiva*. Imagen extraída del sitio web: <http://www.fly-import.com/a>.
46. *Aluminum standards and data*, in *Aluminum Association, Inc.* 2006.
47. *AA6061-T6 Material data sheet*. ASM Aerospace Specification Metals Inc.
48. Kwang-Soo, K., *Microstructural control of aluminum/aluminum oxide electrochemistry: Aluminum/aluminum oxide photonic devices*. 2009, University of Illinois at Urbana-Champaign: Illinois, EUA.
49. Raichev, R., Veleva, L., Valdez, B., *Corrosión de metales y degradación de materiales, principios y prácticas de laboratorio*. Primera ed. 2008, Mexicali, México: Universitaria.
50. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Primera ed. 1966, Oxford, Inglaterra: Pergamon Press.
51. Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting corrosion of aluminum*. *Corros. Sci.*, 1999. **41**(9): p. 1743.
52. Brown, R.H., Fink, W.L., Hunter, M.S., *Measurement of irreversible potentials as a metallurgical research tool*. *Trans. AIME*, 1941. **143**: p. 115.
53. Sowinski, G., Sprowls, D.O., *Weathering of aluminum alloys in atmospheric corrosion*, ed. W.H. Ailor. 1982, Nueva York, EUA: John Wiley & Sons.
54. Pelensky, M.A., Jaworski, J.J., Galliccio, A., *Corrosion investigations at Panama Canal zone, in atmospheric factors affecting the corrosion of engineering materials*, in *American Society for Testing Materials*, S.K. Cobun, Editor. 1982, STP 646. p. 297.
55. Walton, C.J., Sprowls, D.O., Nock Jr., J.A., *Resistance of aluminum alloys to weathering*. *Corrosion*, 1953. **9**(10): p. 345.
56. Binger, W.W., Wagner, R.H., Brown, R.H., *Resistance of aluminum alloys to chemically contaminated atmospheres*. *Corrosion*, 1953. **9**(12): p. 440.
57. Burstein, G.T., Liu, C., Souto, R.M., Vines, S.P., *Origins of pitting corrosion*. *Corros. Eng. Sci. Techn.*, 2004. **39**(1): p. 25.
58. Berzins, A., Lowson, R.T., Mirans, K.J., *Aluminium corrosion studies: III. Chloride adsorption isotherms on corroding specimens*. *Aust. J. Chem.*, 1977. **30**(9): p. 1891.



59. Wong, K.P., Alkire, R.C., *Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum*. J. Electrochem. Soc., 1990. **137**(10): p. 3010.
60. Dix, E.H., *Acceleration of the rate of corrosion by high constant stresses*. ATrans. AIME, 1940. **137**: p. 11.
61. Fink, W.L., Willey, L.A., *Quenching of 75S aluminum alloy*. Met. Technol., 1947. **14**(8): p. 5.
62. Hunter, M.S., Fran, G.R., Robinson, D.L., *Fundamentals aspect of stress-corrosion cracking*, in *National association of corrosion engineers (NACE)*, R.W. Staehle, Editor. 1969. p. 497.
63. Kaesche, H., *Pitting corrosion of aluminum and intergranular corrosion of aluminum alloys*, in *Localized corrosion*, B.F. Brown, Kruger, J., Staehle, R.W., Editor. 1974, National association of corrosion engineers (NACE). p. 516.
64. Galvele, J.R., Micheli, S.M., *Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys*. Corr. Sci., 1970. **10**(11): p. 795.
65. *ASTM G67-04: Standard test method for determining the susceptibility to intergranular corrosion of 5xxx series aluminum alloys by mass loss after exposure to nitric acid (NAMLT test)*. ASTM International, 1958.
66. Hatch, J.E., *Aluminum: properties and physical metallurgy*. 1984, Materials Park, OH. : ASM International.
67. Hoar, T.P., *Discussion on filiform corrosion*. Chem. Ind., 1952: p. 1126.
68. Slaybaugh, W.H., DeJager, W., Hoover, S.E., Hutchinson, L.L., *Filiform corrosion of aluminum*. J. Paint Technol., 1972. **44**(556).
69. Buchheit, R.G., *A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(11): p. 3994.
70. Nisancioglu, K., *Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron*. J. Electrochem. Soc., 1990. **137**(1): p. 69.
71. Golubev, A.J., Rozhin, M.N., *Corrosion of metals and alloys*. 1966, Londres, Inglaterra: Olbourne Press.
72. Mazurkiewicz, B., Piotrowski A., *The electrochemical behaviour of the Al<sub>2</sub>Cu intermetallic compound*. Corros. Sci., 1983. **23**(7): p. 697.
73. Blanc, C., Lavelle, B., Mankowski, G., *The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy*. Corros. Sci., 1997. **39**(3): p. 495.



74. Kendig, M.W., Buchheit, R.G., *Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings*. Corrosion, 2003. **59**(5): p. 379.
75. Liu, Y., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki H., Shimizu, K., *Chromate conversion coatings on aluminium–copper alloys*. Corros. Sci., 2005. **47**(2): p. 341.
76. *ASTM B449-93: Standard specification for chromates on aluminum*. ASTM International, Filadelfia, EUA., 2004.
77. Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B., *Handbook of toxicology of metals, Vol. 2*. 1986, Amsterdam, Holanda: Elsevier Science Publishers.
78. Bibber, J.W., *An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings - Part I: aluminum and its alloys*. Met. Finish., 2001. **99**(8): p. 13.
79. Bethencourt, M., Botana, F.J., Calvino J.J., Marcos, M., Rodriguez Chacón M.A., *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review*. Corros. Sci., 1998. **40**(11): p. 1803.
80. Sax, I., *Dangerous properties of industrial materials*. Quinta ed. 1980, Nueva York, EUA: Van Nostrand Reinhold.
81. Lizlovs, E.A., *Molybdates as corrosion inhibitors in the presence of chlorides*. Corrosion, 1976. **32**(7): p. 263.
82. Powell, S.M., McMurray, H.N., Worsley, D.A., *Use of the scanning reference electrode technique for the evaluation of environmentally friendly, nonchromate corrosion inhibitors*. Corrosion, 1999. **55**(11): p. 1040.
83. Wilcox, G.D., Gabe, D.R., *The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions*. Corros. Sci., 1988. **28**(6): p. 577.
84. Bairamov, A.K.H., Verdiev, S.C., *Oxidising type inhibitors for protection of aluminium and steel surfaces in sodium chloride solutions*. Br. Corros. J., 1992. **27**(2): p. 128.
85. Breslin, C.B., Treacy, G., Carroll, W.M., *Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions*. Corros. Sci., 1994. **36**(7): p. 114.
86. Plueddemann, E.P., *Treatise on coatings, Vol. 1, Part 3*. 1972, Nueva York, EUA: Marcel Dekker Inc.
87. Twite, R.L., Bierwagen, G.P., *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*. Prog. Org. Coat., 1998. **33**(2): p. 91.



88. Morcillo, M., *Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva, en teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, ed. J.A. González. 1984, Madrid, España: CSIC.
89. Schreiber, H.P., Wertheimer, M.R., Wrobel, A.M., *Corrosion protection by plasma-polymerized coatings*. Thin Solid Films, 1980. **72**(3): p. 487.
90. Domingues, L., Oliveira, C., Fernández, J.C.S., Ferreira, M.G.S., *EIS on plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys*. Electrochim. Acta, 2002. **47**(13-14): p. 2253.
91. Di Giampaolo, A.R., Medina, M., Reyes, R., Velez, M., *Zinc phosphate interlayer for sol-gel-derived aluminosilicate coating on AISI-1010 carbon steel*. Surf. Coat. Tech., 1997. **89**(1-2): p. 31.
92. Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science*. 1989, Nueva York, EUA: Academic Press.
93. Yang, X.F., Tallman, D.E., Gelling, V.J., Bierwagen, G.P., Kasten, L.S., Berg, J., *Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection*. Surf. Coat. Tech., 2001. **140**(1): p. 40.
94. Esquivias, L., *Workshop on glasses and ceramics from gels*. Sevilla, España, 1991.
95. Sheffer, M., Groysman, A., Mandler, D., *Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection*. Corros. Sci., 2003. **45**(12): p. 2893.
96. Ramanathan, L.V., *Corrosion control with rare earths*. Corrosion Prevention & Control, 1998. **45**(3): p. 87.
97. Chen, C., Mansfeld, F., *Corrosion protection of an Al 6092/SiCP metal matrix composite*. Corros. Sci., 1997. **39**(6): p. 1075.
98. To, X.H., Pebere, N., Dabosi, F., Pelaprat, N., Boutevin, B., Parisi, J.P., *Electrochemical characterization of a corrosion protection treatment*. Galvano organo traitements de surface 1995. **64**(659): p. 760.
99. Suzuki, I., *Corrosion-Resistant Coatings Technology*. 1989, Nueva York, EUA: Marcel Dekker Inc.
100. Spadafora, S.J., Pepe, F.R., *Informe No. NADC-93042-60, Naval Air Center, Aircraft Division Warminster*. 1993: Filadelfia (EUA).
101. Mancini, D.P., *Material and process engineering*. 1993, Los Ángeles, EUA: McDonnell Douglas Corporation.
102. Moutarlier, V., Gigandet, M.P., Pagetti, J., Normand, B., *An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors*. Surf. Coat. Technol., 2002. **161**(2-3): p. 267.



103. Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*. 1984, Oxford, Inglaterra: Pergamon Press.
104. Haley, T.J., *Pharmacology and toxicology of the rare earth elements*. J. Pharm. Sci., 1965. **54**(5): p. 663.
105. Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E., *The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations*. Metals Forum, 1984. **7**(4): p. 211.
106. Hinton, B.R.W., Ryan, N.E., Arnott, D.R., Trathen, P.N., Wilson, L., Williams, B.E., *The inhibition of aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations*. Corros. Australas., 1985. **10**(6): p. 12.
107. *Tabla periódica de los elementos*. Extraído de [http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla\\_periodica/ficheros/tabla\\_periodica2.pdf](http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/ficheros/tabla_periodica2.pdf).
108. Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E., *Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum*. Mater. Forum, 1986. **9**(3): p. 162.
109. Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E., *Asia Pacific Interfinish'86 Conference*. 1986: Hobart, Australia.
110. Arnott, D.R., Hinton, B.R.W., Ryan, N.E., *Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA 7075 aluminum alloy in chloride solutions*. Mater. Performance, 1987. **26**(8): p. 42.
111. Hinton, B.R.W., in *Proceedings of the 19th RERC*. 1991: Kentucky, EUA.
112. Li, S.J., He, J.P., Cheng, W.H., Zhang, Y., *Effect of cerium on corrosion resistance of potassium chloride bright zinc electroplated coatings*. Materials Protection, 1993. **26**(11): p. 6.
113. Liu, B., Materials Protection, 1992. **25**: p. 1.
114. Adam, G.M., Hinton, B.R.W., Butler, A.M.J., *The role of anion in the inhibition of corrosion on Al alloy with cerium salts, Proceedings of the 15th International Corrosion Congress. Artículo 497*. 2002: Granada, España.
115. Aballe, M., Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., Rodríguez, M.A., Izquierdo, J.M., *Inhibidores de escaso impacto medioambiental. Sistemas basados en tierras raras (Green inhibitors. Rare earth based systems)*. Revista Metalurgia (Madrid), 1997. **33**(6): p. 363.
116. Bethencourt, M., Botana, F.J., Cauqui, M.A., Marcos, M., Rodríguez, M.A., Rodríguez-Izquierdo, J.M., *Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al-Mg alloy by lanthanide chlorides*. J. Alloy Compd., 1997. **250**(1-2): p. 455.



117. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos M., *CeCl<sub>3</sub> and LaCl<sub>3</sub> binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions*. J. Alloy Compd., 2001. **323-24**: p. 855.
118. Aldykiewicz, A.J., Isaacs, H.S., Davenport, A.J., *The investigation of cerium as a cathodic inhibitors for aluminum-copper alloys*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(10): p. 3342.
119. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Cauqui, M., Marcos, M., Pérez, J., Rodríguez-Chacón, M.A., *Proceedings Eurocorr 97, Vol II, Artículo 339*. 1997: Trondheim, Noruega.
120. Aldykiewicz, A.J., Davenport, A.J., Isaacs, H.S., *Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-Ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143**(1): p. 147.
121. Davenport, A.J., Isaacs, H.S., Kendig, M.W., *X-Ray absorption study of cerium in the passive film on aluminum*. J. Electrochem. Soc., 1989. **136**(6): p. 1837.
122. Davenport A. J., I.H.S., Kendig M. W., *Electrochemical society meeting, Conferencia No. 890518*. 1989: Pennington, EUA.
123. Davenport, A.J., Isaacs, H.S., Kendig, M.W., *XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum*. Corros. Sci., 1991. **32**(5-6): p. 653.
124. Davenport, A.J., Isaacs, H.S., Aldykiewicz, A.J., *Electrochemical Society Meeting, Artículo 776*. 1991: Phoenix, EUA.
125. Hinton, B.R.W., *Corrosion inhibition with rare earth metal salts*. J. Alloy Compd., 1992. **180**(1-2): p. 15.
126. Arenas, M.A., Bethencourt, M., Botana, F.J., de Damborenea, J., Marcos, M., *Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts*. Corros. Sci., 2000. **43**(1): p. 157.
127. El Hajjaji, S., Lgamri, A., Puech-Costes, E., Guenbour, A., Ben Bachier, A., Aries, L., *Optimization of conversion coatings : study of the influence of parameters with experimental designs*. Appl. Surf. Sci., 2000. **165**(2-3): p. 184.
128. Johnson, B.Y., Edington, J., O'Keefe, M.J., *Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings*. Mater. Sci. Eng., A, 2003. **361**(1-2): p. 225.
129. Johnson, B.Y., Edington, J., Williams, A., O'keefe, M.J., *Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods*. Mater. Charact., 2005. **54**(1): p. 41.
130. Garrad, C., *Corrosion behavior of aluminum-lithium alloys*. Corrosion, 1994. **50**(3): p. 215.



131. Lin, S., Shih H., Mansfeld, F., *Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings*. Corros. Sci., 1992. **33**(9): p. 1331.
132. Mansfeld, F., Lin, S., Kim, S., Shih, H., *Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation*. Electrochim. Acta, 1989. **34**(8): p. 1123.
133. Mansfeld, F., Wang, V., Shih, H., *Development of stainless aluminium*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**(12): p. L74.
134. Mansfeld, F., Wang, V., Shih, H., *The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum*. Electrochim. Acta, 1992. **37**(12): p. 2277.
135. Mansfeld, F., *Use of rare earth metal salt solutions for corrosion protection of aluminum alloys and mild steel*. Russ. J. Electrochem., 2000. **36**(10): p. 1063.
136. Dabalà, M., Armelao, L., Buchberger, A., Calliari, I., *Cerium-based conversion layers on aluminum alloys*. Appl. Surf. Sci., 2001. **172**(3-4): p. 312.
137. Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M., Marcos, M., *High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys*. Appl. Surf. Sci., 2002. **189**(1-2): p. 162.
138. Gorman, J.D., Hughes, A.E., Jamieson, D., Paterson, P.J.K., *Oxide formation on aluminium alloys in boiling deionised water and NaCl, CeCl<sub>3</sub> and CrCl<sub>3</sub> solutions*. Corros. Sci., 2003. **45**(6): p. 1103.
139. Wilson, L., Hinton, B.R.W., *A method of forming a corrosion resistant coating*. 1988, Patente No. WO 88/06639.
140. Hughes, A.E., Taylor, R.J., Hinton, B.R.W., Wilson, L., *XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings*. Surf. Interface Anal., 1995. **23**(7-8): p. 540.
141. Hinton, B.R.W., Hughes, A.E., Taylor, R.J., Henderson, M.J., Nelson, K.J., Wilson, L., *Proceedings of the 13th ICC*. 1996: Melbourne, Australia.
142. Hughes, A.E., Nelson, K.J., Taylor, R.J., Hinton, B.R.W., Henderson, M.J., Wilson, L., Nugent, S.A. 1995, Patent No. WO 95/08008.
143. Zhang, W., Li, J.Q., Wu, Y.S., Shen, D.F., He, J.P., *Cathodic electrolysis method of depositing cerium conversion films on industrial pure aluminum*. Rare Met., 2002. **21**(2): p. 95.
144. Stefanov, P., Atanasova, G., Stoychev, D., Marinova, T.S., *Electrochemical deposition of CeO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on stainless steel*. Surf. Coat. Tech., 2004. **180-181**: p. 446.



145. Balasubramaniam, M., Melendres, C.A., Mansour, A.N., *An X-ray absorption study of the local structure of cerium in electrochemically deposited thin films*. Thin Solid Films, 1999. **347**(1-2): p. 178.
146. Kendig, M.W., Thomas, C.J., *Elimination of heavy metals from the stainless aluminum process*. J. Electrochem. Soc., 1992. **139**(11): p. L103.
147. Hughes, A.E., Gorman, J.D., Paterson, P.J.K., *The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part I*. Corros. Sci., 1996. **38**(11): p. 1957.
148. Yu, X., Cao, C., *Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy*. Thin Solid Films, 2003. **423**(2): p. 252.
149. Fahrenholtz, W.G., O'Keefe, M.J., Zhou, H., Grant, J.T., *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys*. Surf. Coat. Technol., 2002. **155**(2-3): p. 208.
150. Yu, X., Cao, C., Yao, Z., Zhou, D., Yin, Z., *Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12*. Corros. Sci., 2001. **43**(7): p. 1283.
151. Ahmad, Z., Abdul Aleem, B.J., *Degradation of aluminum metal matrix composites in salt water and its control*. Mater. Des., 2002. **23**(2): p. 173.
152. Hughes, A.E., Mol, J.M.C., Hinton, B.R.W., van der Zwaag, S., *A morphological study of filiform corrosive attack on cerated AA2024-T351 aluminium alloy*. Corros. Sci., 2005. **47**(1): p. 107.
153. Montemor, M.F., Simoes, A.M.P., Ferreira, M.G.S., *Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel*. Prog. Org. Coat., 2001. **43**(4): p. 274.
154. Montemor, M.F., Simoes, A.M.P., Ferreira, M.G.S., *Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation*. Prog. Org. Coat., 2002. **44**(2): p. 111.
155. Edwards, J.O., Curci, R., *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*. 1992: Giorgio Strukul, Kluwer Academic Publishers.
156. Belloni, F., Lazo, G., Durso, G., Lazo, S., Ivanov, M., Abal, A., Tanevich, A., Pazos, F., Pérez, P., *Multidireccionalidad de las varillas del esmalte. Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM)*. 2006, Facultad de odontología - UNLP: Argentina.
157. Lazo, G., Abal, A., Lazo, S., Durso, G., Belloni, F., Ivanov, M., Tanevich, A., Pazos, F., Pérez, P., Cagliada, N., *Alteraciones de las varillas del esmalte ante la aplicación de ácidos fosfórico, oxálico y maleico al SEM, Facultad de Odontología - UNLP - Argentina*. 2006.



158. Ojeda-Sahagún, J.L., *Métodos de microscopía electrónica de barrido*. 1997, Cantabria, España: Servicio de publicaciones de la Universidad Cantabria.
159. *Surface and plasma technology*. Extraído de [http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/~werner/qes\\_tut\\_interact.html](http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/~werner/qes_tut_interact.html).
160. *Laboratorio de microscopía electrónica: Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa)*. Extraído de <http://microscopiaelectronicauami.com/equipos/>.
161. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L.C., Michael, J.R., *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. 1981, Plenum: Nueva York.
162. Vargas, L., *Corrosión atmosférica de la plata de uso en la industria electrónica en ambientes con bajas concentraciones de sulfuros, Corrosión y materiales*. 2009, Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California: Mexicali, B.C.
163. Cruz, M., Castrellón-Urbe, J., *Microscopio de Fuerza Atómica, Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*. 2005: Zacatecas, México.
164. Herrera, R., *Nivel óptimo de un microscopio de fuerza atómica: operación en aire y en líquido*. 2011, Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California: Mexicali, México.
165. Bonell, D.A., *Scanning probe microscopy and spectroscopy*. Segunda ed. 2001, Nueva York, EUA: Wiley-VCH.
166. Jacson, J.D., *Classical Electrodynamics*. Tercera ed. 1998, Nueva York, EUA: Wiley-Interscience.
167. Sze, S.M., *Physics of semiconductor devices*. Tercera ed. 1981, Nueva York, EUA: Wiley-Interscience.
168. Guentherodt, H.J., Wiesendanger, R., *Scanning tunneling microscopy*. 1992, Berlín, Alemania: Springer-Verlag.
169. Gamry-Instruments<sup>(R)</sup>, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*. Extraído de <http://unicorn.ps.uci.edu/243/papers/ECimp1.pdf>.
170. Mendoza, J., Durán, R., Genesca, J., *Notas de espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. Extraído de <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, Instituto mexicano del petróleo y facultad de química de la UNAM.
171. Flores, J.F., *Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de nitruro de tántalo*. 2005, Universidad Autónoma de Nuevo León: Monterrey, México.



172. Hausler, R.H., *Practical experiences with linear polarization measurements*. Corrosion, 1977. **33**(4): p. 117.
173. ASTM G3-89: "Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing". Annual book of ASTM standards, Vol. 03.02, ASTM, West Conshohocken, PA., 2004.
174. ASTM G5-94: "Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. Annual book of ASTM standards, Vol. 03.02, ASTM, West Conshohocken, PA., 2004.
175. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principios de análisis instrumental*. Quinta ed. 1992, Madrid, España.
176. Ortiz, R., Martínez, Y., *Prácticas de electroanalítica*. 2003: Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Mérida.
177. SAE AMS 2770H: *Heat treatment of wrought aluminum alloy parts*. SAE International, 2006.
178. Coll-Palagos, M., *Aluminum chromate protective coatings for aluminum*. 1976, United States Patente No. 353 159.
179. ASTM E-407: *Standard practice for microetching metals and alloys*. ASTM International, 2004.
180. ASTM D3359-08: *Standard test methods for measuring adhesion by tape test*. ASTM International, 2008.
181. *Metallography and microstructure*, ASM Handbook: Metals handbook Vol. 9. 1985, ASM International: Materials, Park OH.
182. Christy, T.V., Marugan N., Kumar, S., *A comparative study on the microstructures and mechanical properties of Al 6061 and the MMC Al 6061/TiB<sub>2</sub>/12p*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2010. **9**(1): p. 57.
183. Taylor, L., *Atlas of microstructures of industrial alloys*. Octava ed. 1972, Metals Park, OH, EUA: American Society for Metals.
184. Oldani, C., Aguirre, L., Manzini, R., *Características microestructurales de la aleación AA6061 repujada*. Revista Materia, 2008. **13**(3): p. 553.
185. *Métodos difractométricos: Ampliación de química inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, Quinto curso*. Extraído de [http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc\\_docencia/Tema13\\_dif.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema13_dif.pdf), 2004/2005.



186. Onofre-Bustamente, E., Domínguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Olvera-Martínez, A., Genescá-Llongueras, J., Rodríguez-Gómez, F.J., *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel*. J. Solid State Electr., 2009. **13**: p. 1785.
187. Heller, D.K., Fahrenholtz, W.G., O'Keefe, M.J., *Effect of phosphate source on post-treatment of cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3*. J. Electrochem. Soc., 2009. **156**(11): p. C400.
188. Aramaki, K., *A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a  $Ce(NO_3)_3$  solution and modification with  $Ce(NO_3)_3$* . Corros. Sci., 2005. **47**(5): p. 1285.
189. Mora, N., Cano, E., Polo, J. L., Puente, J. M., Bastidas, J. M., *Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate*. Corros. Sci., 2004. **46**(3): p. 563.
190. Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced inorganic chemistry*. 1972, Nueva York, EUA: Interscience Publishers.
191. Nikol'skiy, B.P., *Spravochnik khimika (Chemist's handbook)*. Segunda ed. 1962, Moscú, Rusia: Khimiya Press.
192. Douglas, B.E., McDaniel, D.H., Alexander, J.J., *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Segunda ed. 1994, Barcelona, España: Reverté, S.A.
193. Lurie, J., *Handbook of analytical chemistry*. 1971, Moscú, Rusia: Khimiya Press.
194. Trompette, J.L., Arurault, L., Fontorbes, S., Massot, L., *Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates*. Electrochim. Acta, 2010. **55**(8): p. 2901.
195. Marcus, Y., *Thermodynamics of solvation of ions. V: Gibbs free energy of hydration at 298.15 K*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1991. **87**(18): p. 2995.
196. Creus, J., Brezault, F., Rebere, C., Gadouleau, M., *Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate*. Surf. Coat. Tech., 2006. **200**(14-15): p. 4636.
197. Tímár-Balázs, Á., Eastop, D., *Chemical principles of textile conservation*. 1998, Oxford, Inglaterra: Elsevier Science Ltd.
198. FMC-Foret Corporation, *Eliminación de cianuros del agua con peróxido de hidrógeno*. Extraído de <http://www.fmcforet.com/>.



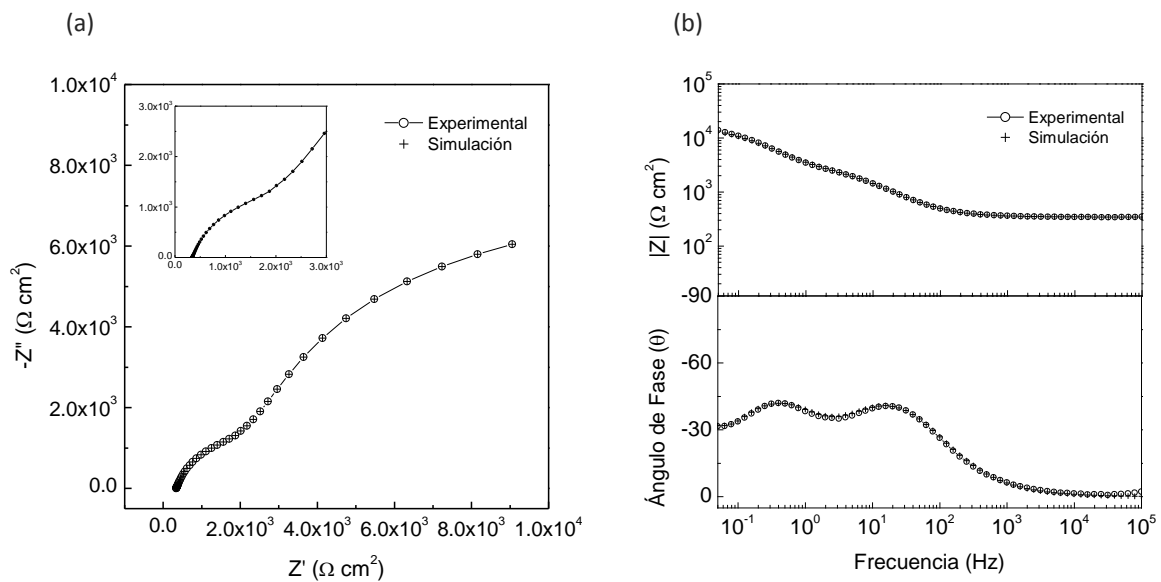
199. Riordan, E., Minogue, N., Healy, D., O'Driscoll, P., Sodeau, J.R., *Spectroscopic and optimization modeling study of nitrous acid in aqueous solution*. J. Phys. Chem. A, 2005. **109**(5): p. 779.
200. Datta, J., Datta, S., Banerjee, M.K., Bandyopadhyay, S., *Beneficial effect of scandium addition on the corrosion behavior of Al-Si-Mg-SiCp metal matrix composites*. Composites. Part A, Applied science and manufacturing, 2004. **35**(9): p. 1003.
201. Arurault, L., Monsang, P., Salley, J., Bes, R.S., *Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel*. Thin Solid Films, 2004. **466**(1-2): p. 75.
202. Kanakaraju, S., Mohan, S., Sood, A.K., *Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited CeO<sub>2</sub> films*. Thin Solid Films, 1997. **305**(1-2): p. 191.
203. Zhitomirsky, I., Petric, A., *Electrochemical deposition of ceria and doped ceria films*. Ceram. Int., 2001. **27**(2): p. 149.
204. Wang, A.Q., Golden, T.D., *Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**(9): p. C616.
205. Golden, T.D., Wang, A.Q., *Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**(9): p. C621.
206. Song, G., Atrens, A., *Corrosion mechanisms of magnesium alloys*. Ad. Eng. Mat., 1999. **1**(1): p. 11.
207. Cano, E., Bastidas, D. M., Argyropoulos, V., Fajardo, S., Siatou, A., Bastidas, J. M., Degriigny, C., *Electrochemical characterization of organic coatings for protection of historic steel*. J. Solid State Electrochem., 2010. **14**(3): p. 453.
208. Chico, B., Simancas, J., Vega, J.M., Granizo, N., Díaz, I., de la Fuente, D., Morcillo, M., *Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*. Prog. Org. Coat., 2008. **61**(2-4): p. 283.
209. Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., *Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. Part 2: application of EIS to coatings*. J. Coat. Technol., 2004. **1**(10): p. 88.
210. Bastidas, J.M., Polo, J.L., Torres, C.L., Cano, E., *A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function*. Corros. Sci., 2001. **43**(2): p. 269.
211. Maddela, S., O'Keefe, M.J., Wang, Y-M., Kuo, H-H., *Influence of surface pretreatment on coating morphology and corrosion performance of cerium-based conversion coatings on AZ91 D alloy*. Corrosion, 2010. **66**(11): p. 115006.1.



212. Flores, J.F., Olaya, J. J., Colás, R., Rodil, S., Valdez, B., Gómez de la Fuente, I., *Corrosion behaviour of TaN thin PVD films on steels*. Corros. Eng. Sci. Techn., 2006. **41**(2): p. 168.
213. Brunelli, K., Dabalà, M., Calliari, I., Magrini, M., *Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys*. Corros. Sci., 2005. **47**(4): p. 989.
214. Rammelt, U., Reinhard, G., *Impedance analysis of conversion layers on iron*. Electrochim. Acta, 1995. **40**(4): p. 505.
215. Wang, C., Jiang, F., Wang, F., *The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel*. Corros. Sci., 2004. **46**(1): p. 75.
216. Kendig, M., Addison, R., Jeanjaquet, S., *Adsorption of Ce(III) on anodized aluminum*. Electrochem. Solid-State Lett., 2000. **3**(6): p. 266.
217. Ilevbare, G.O., Scully, J.R., Yuan, J., Kelly, R.G., *Inhibition of pitting corrosion on aluminum Alloy 2024-T3 : Effect of soluble chromate additions vs chromate conversion coating*. Corrosion, 2000. **56**(3): p. 227.
218. Kobayashi, Y., Fujiwara, Y., *Effect of  $SO_4^{2-}$  on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel*. Electrochim. Acta, 2006. **51**(20): p. 4236.
219. Pardo, A., Merino, M.C., Arrabal, R., Viejo, F., Munos, J.A., *Ce conversion and electrolysis surface treatments applied to A3xx.x alloys and A3xx.x/SiCp composites*. Appl. Surf. Sci., 2007. **253**(6): p. 3334.
220. Ilevbare, G.O., Scully, J.R., *Mass-transport-limited oxygen reduction reaction on AA2024-T3 and selected intermetallic compounds in chromate-containing solutions*. Corrosion, 2001. **57**(2): p. 134.
221. Svenningsen, G., *Corrosion of aluminum alloys report*. 1999, Department of materials and Technology: Trondheim, Noruega.

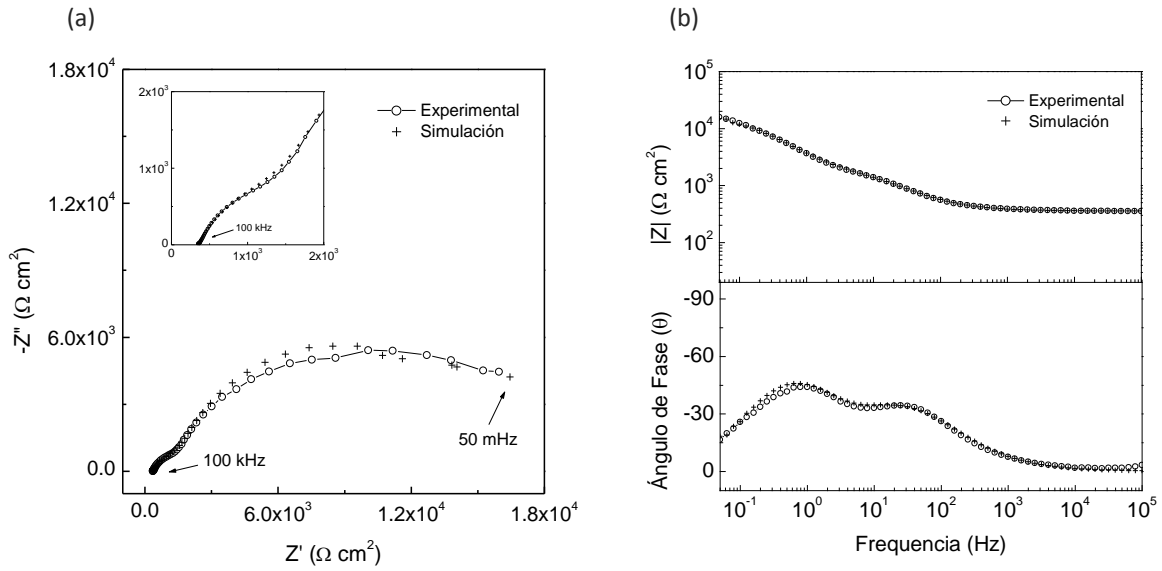
# Anexo 1

Simulaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica para los recubrimientos obtenidos a partir del experimento 1

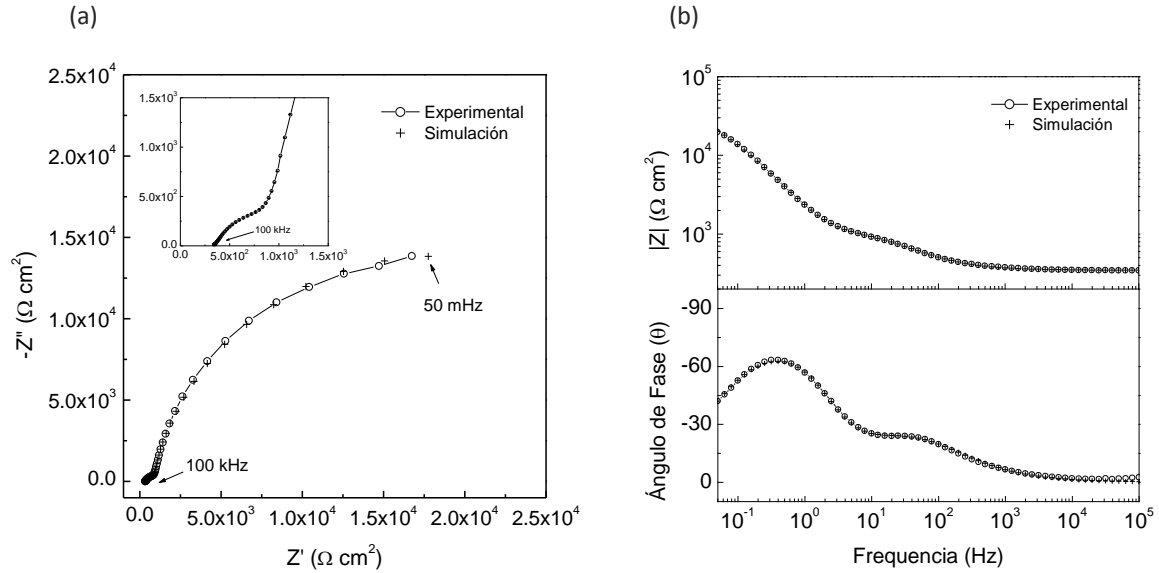


**Figura 1** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito

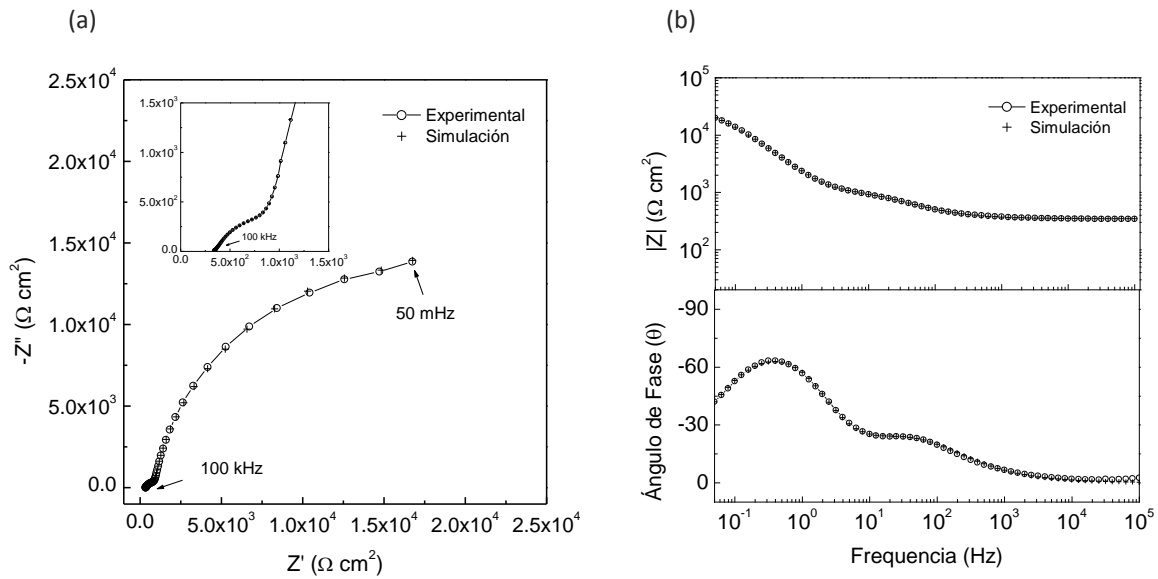
$R_{sol} + (CPE_1 || [R_{po} + (R_{ct} + Z_w) || CPE_2])$  para AA6061-T6 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



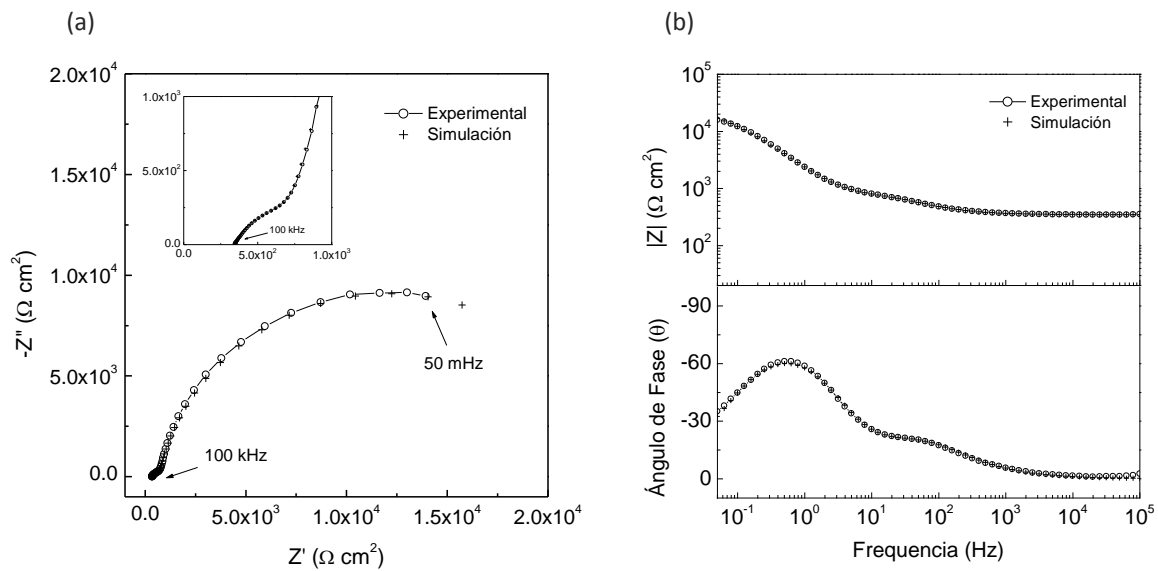
**Figura 2** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{po}+(R_{ct}+Z_w || CPE_2)])$  para m5 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



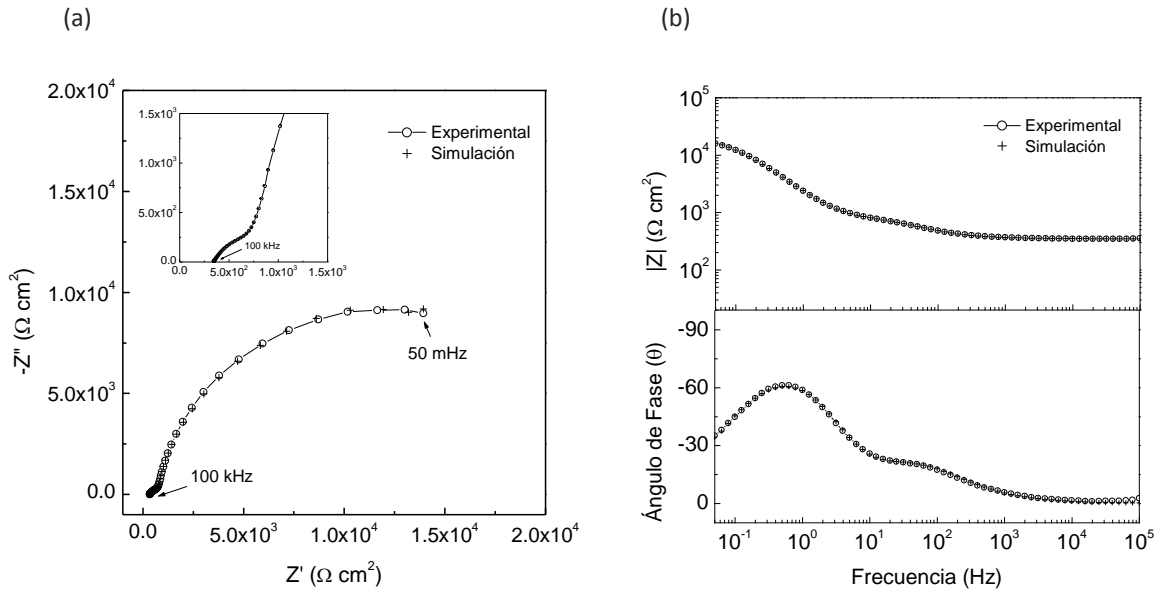
**Figura 3** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{po}+(R_{ct}+Z_w || CPE_2)])$  para m6 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



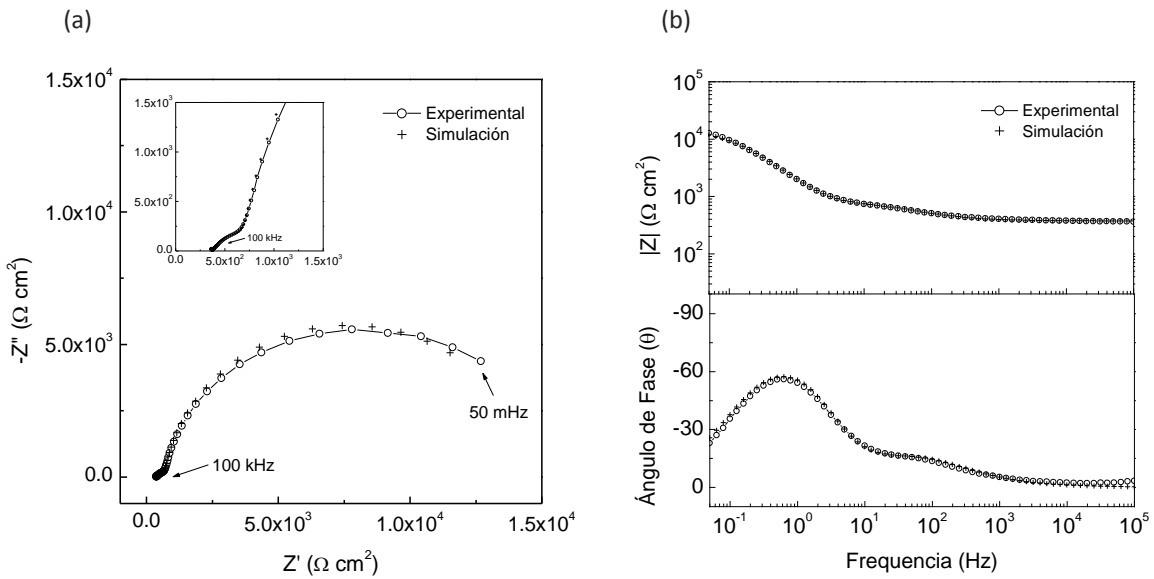
**Figura 4** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} || CPE_2)])$  para m6 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



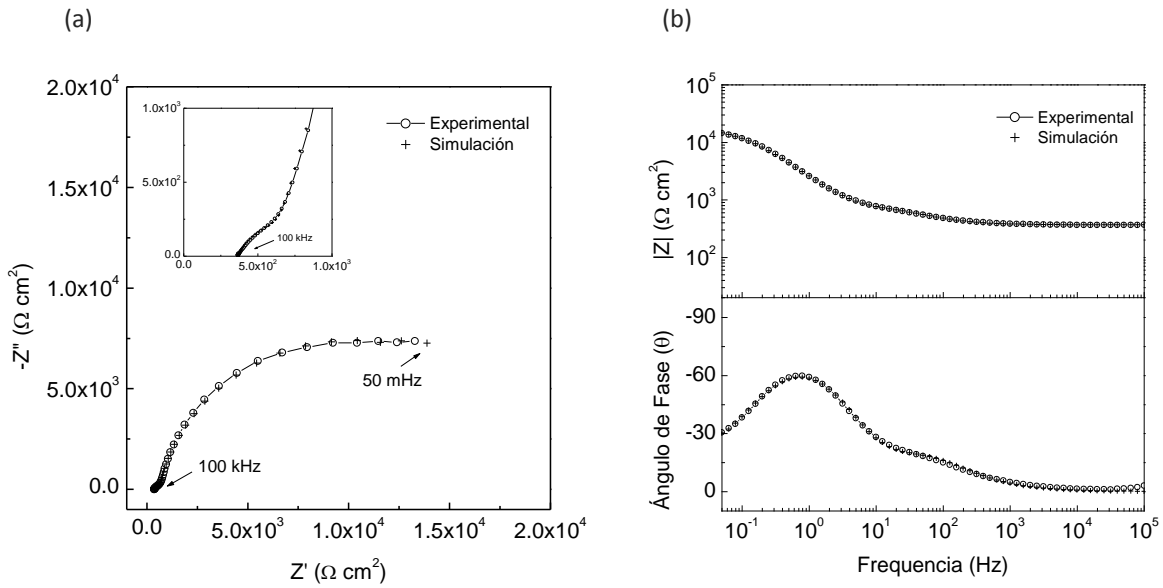
**Figura 5** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} || CPE_2)])$  para m7 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



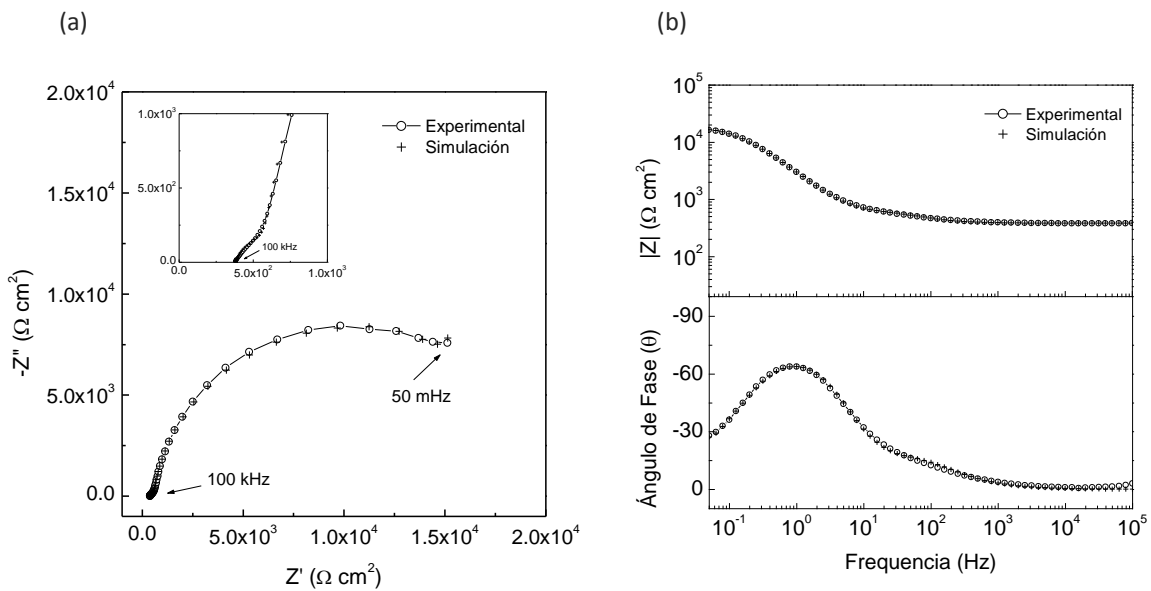
**Figura 6** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{po}+(R_{ct}+Z_w) | CPE_2])$  para m7 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



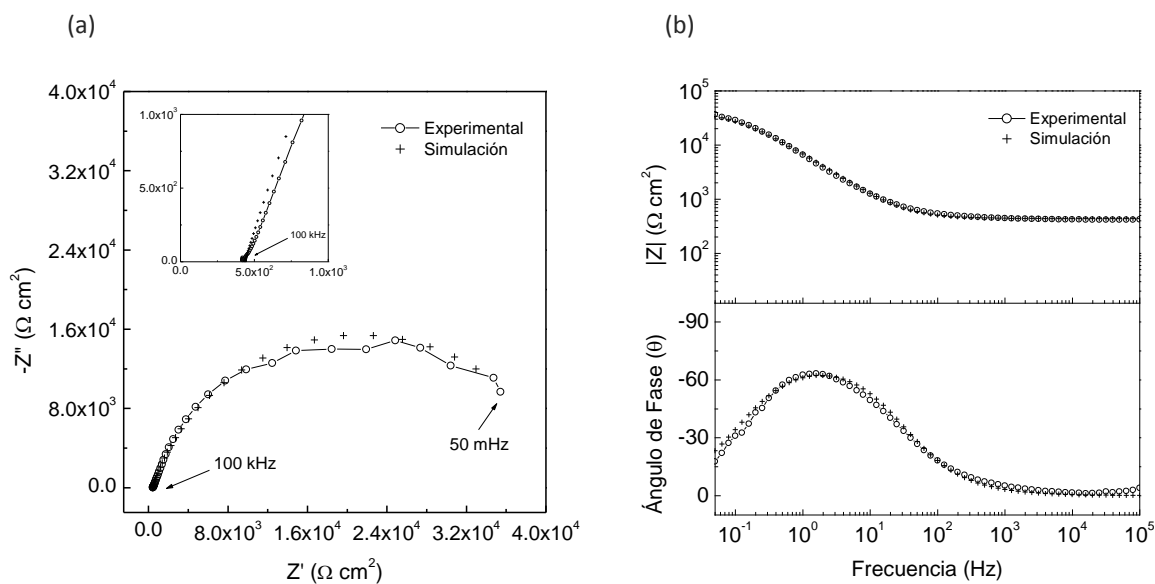
**Figura 7** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} | CPE_2)])$  para m8 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



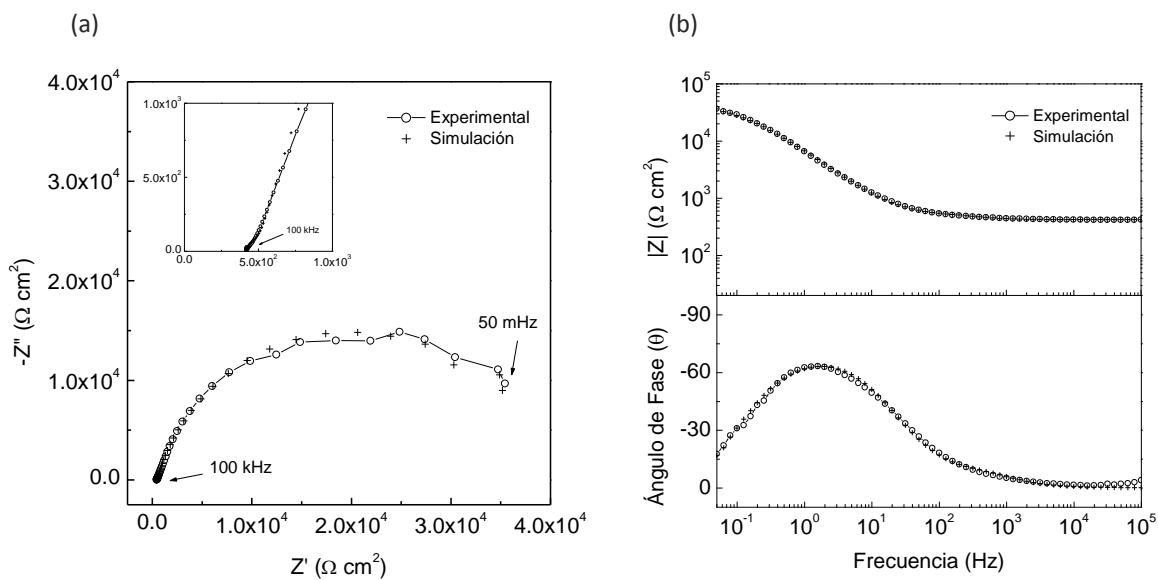
**Figura 8** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} || CPE_2)])$  para m9 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



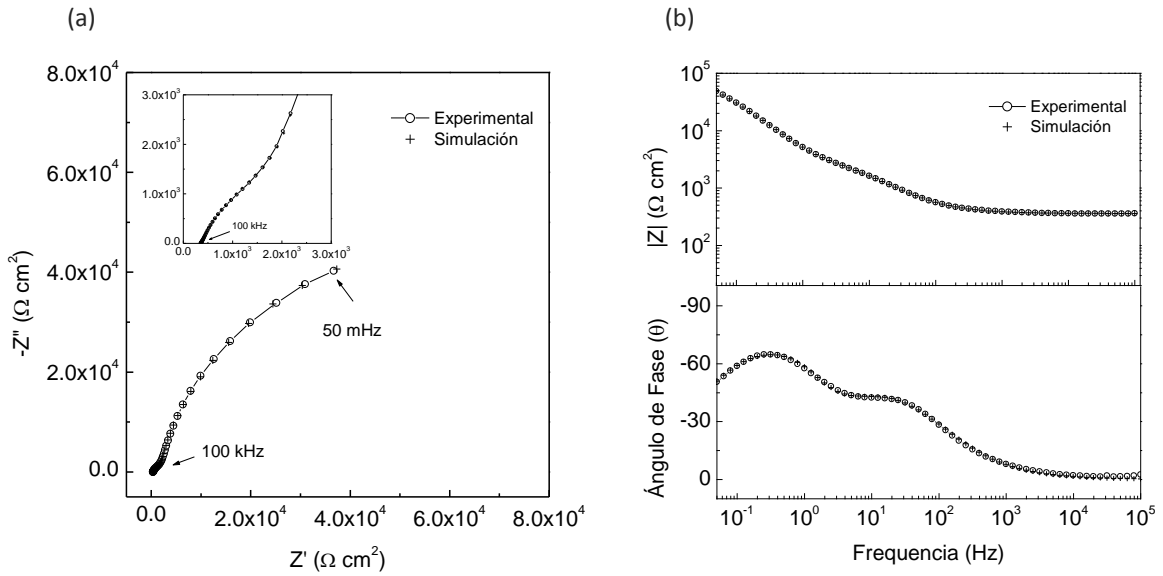
**Figura 9** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} || CPE_2)])$  para m10 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



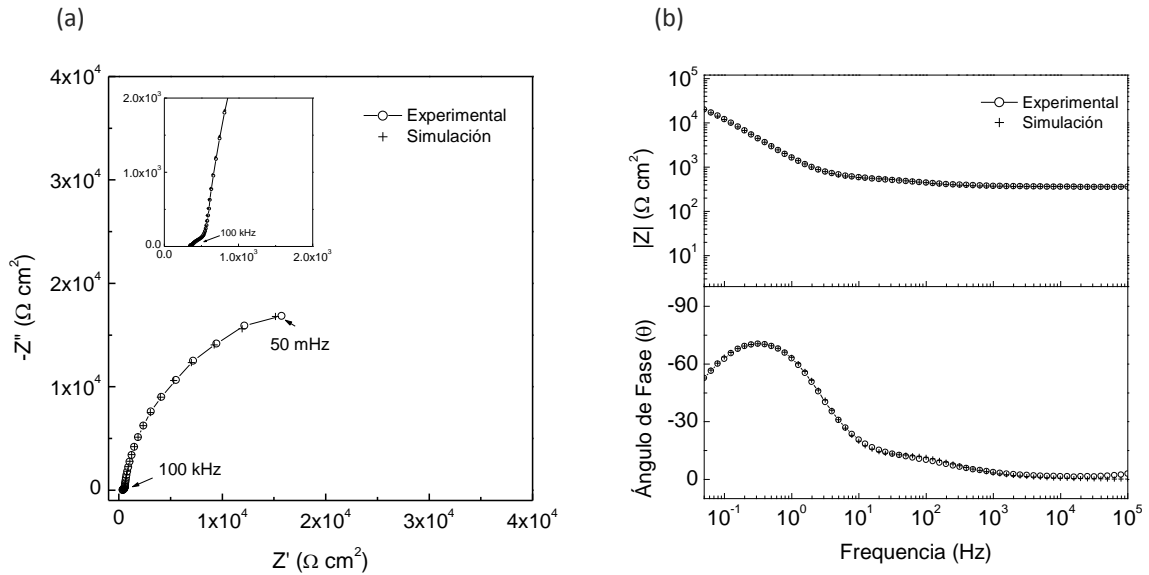
**Figura 10** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+CPE_1 || R_{ct}$  para m11 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



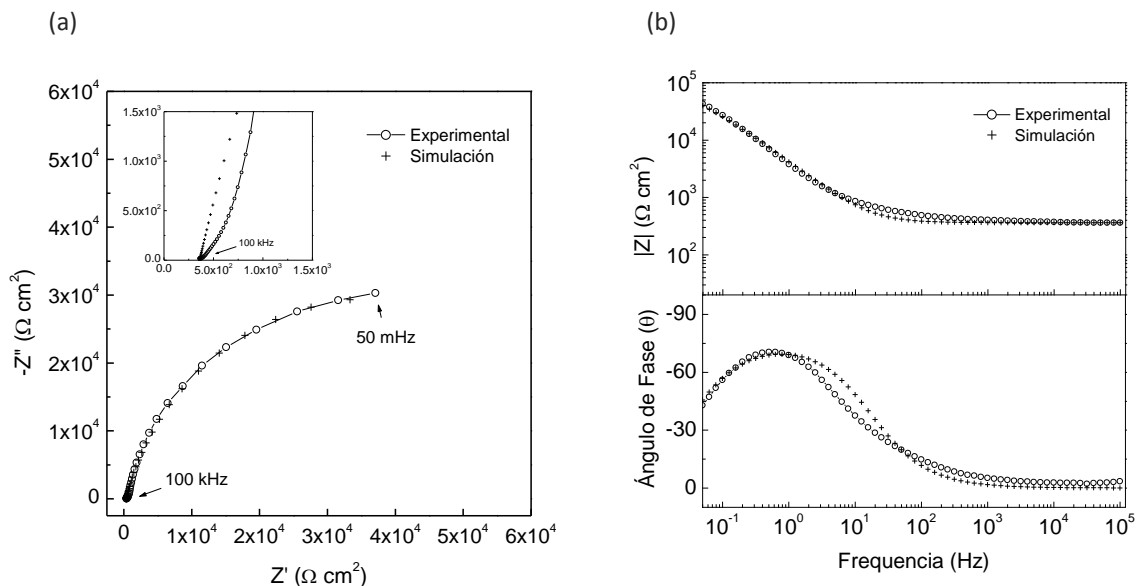
**Figura 11** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol}+(CPE_1 || [R_{rec}+(R_{ct} || CPE_2)])$  para m11 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



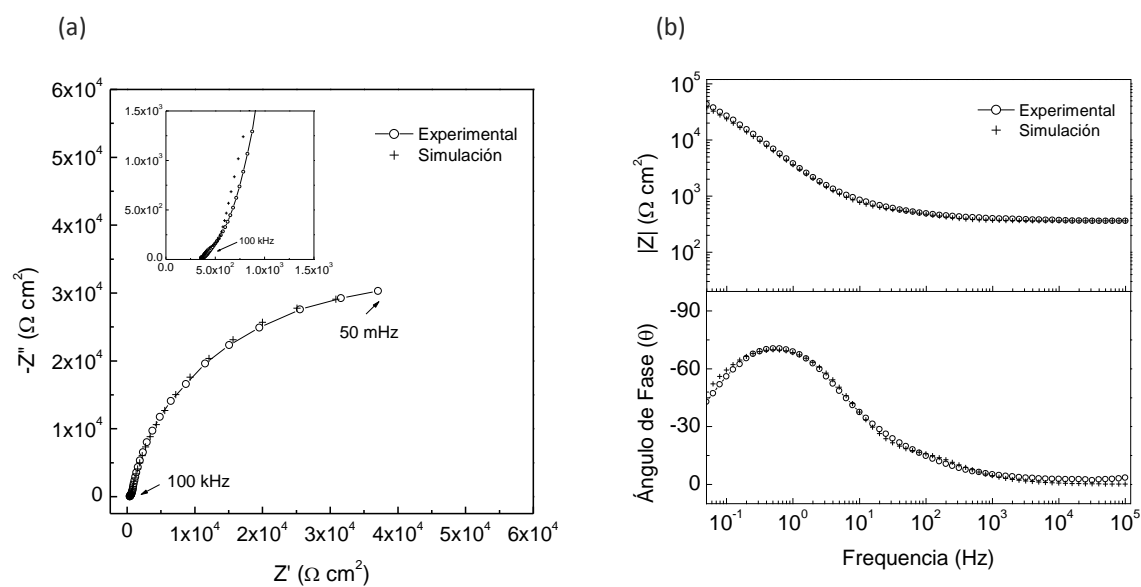
**Figura 12** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{rec} + (R_{ct} || CPE_2)])$  para m12 tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



**Figura 13** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{sol} + (CPE_1 || [R_{rec} + (R_{ct} || CPE_2)])$  para CCC 1 minuto tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



**Figura 14** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{\text{sol}}+CPE_1 || R_{\text{ct}}$  para CCC 5 minutos tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



**Figura 15** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode para los valores experimentales y simulados con el circuito  $R_{\text{sol}}+(CPE_1 || [R_{\text{rec}}+(R_{\text{ct}} || CPE_2)])$  para CCC 5 minutos tras 30 minutos en exposición en NaCl 0.01 M.



## Anexo 2

### Glosario de términos generales de corrosión, tratamiento de superficies y electroquímica<sup>[49]</sup>

#### A

<b>Activación</b>	Eliminación del estado pasivo de la superficie metálica.
<b>Aditivo</b>	<p>Sustancia añadida, habitualmente en pequeñas cantidades, a la solución con el objeto de cambiar sus características o las propiedades de un recubrimiento obtenido a partir de esta solución.</p> <p>NOTA: Como aditivos, por ejemplo en una solución (electrolito), para deposición química (o electroquímica), de un recubrimiento metálico, se consideran abrillantadores, buffer, agentes tensio-activos, inhibidores, aditivo antipicaduras y otros, cuya presencia es indispensable para la obtención de recubrimientos de alta calidad, así como para obtener una mayor resistencia a la corrosión.</p>
<b>Adherencia</b>	<p>El grado de fuerza de atracción que existe entre un recubrimiento y el sustrato expresado en fuerza por unidad de área necesaria para separarlos.</p> <p>NOTA: Los métodos para la evaluación de la adhesión se presentan en las siguientes normas: ISO 2819 <i>Metallic coatings on metallic substrates. Electrodeposited and chemically deposited coatings, Review of methods available for testing adhesion</i> y ASTM B0571-91 <i>Test Methods for Adhesion of Metallic Coatings</i> (Annual Volume of ASTM 02.05). Muchas veces un recubrimiento metálico depositado sobre un sustrato tiene buena presencia, pero presenta una adherencia mala hacia el sustrato (la pieza metálica), por lo que se desprende y no cumple con su papel de proteger este sustrato de la corrosión. La razón común en casos como éste es la preparación de la superficie del sustrato inadecuada (por ejemplo, un decapado o desengrase del sustrato metálico no eficiente), por lo que el depósito metálico no puede tener una buena adherencia con el metal base.</p>
<b>Agente químico</b>	<p>Solución utilizada en los procesos de ataque químico del metal.</p> <p>NOTA: Por ejemplo, este tipo de agentes son parte de las soluciones químicas para revelado de la superficie metálica, como una operación de preparación de la superficie metálica antes de su revisión metalográfica, que da como resultado un revelado de los granos de la estructura metálica o diferentes fases del metal. Como agentes químicos se utilizan diferentes soluciones, según el metal de interés (aleación). Se puede encontrar información al respecto en normas de realización de estudios metalográficos o en literatura especializada sobre el tema. En general, estos agentes son habitualmente ácidos inorgánicos, mezcla de ellos, así como algunos agentes específicos.</p>



<b>Alteración de la superficie</b>	<p>Aparición con el tiempo de manchas, puntos y otros defectos en las superficies tratadas o recubiertas.</p> <p>NOTA: Como otros defectos de alteración pueden considerarse también la aparición de ampollas, áreas con desprendimiento localizado (pérdida de adherencia), del recubrimiento, orificios finos tipo picadura (<i>pitting</i>). Las ampollas y los desprendimientos locales del recubrimiento son habitualmente relacionados con una mala calidad de preparación de la superficie (decapado o desengrase no adecuado) del metal base antes de la aplicación del recubrimiento y las picaduras finas se forman, en los lugares de desprendimiento (evolución), de las burbujas de hidrógeno (<math>H_2</math>), que se produce simultáneamente con el metal depositado.</p>
<b>Ambiente</b>	<p>Conjunto de condiciones (físicas; químicas, mecánicas, ambientales) a las que un material se encuentra expuesto.</p> <p>NOTA: De punto de vista de la corrosión de metales y aleaciones, se pueden mencionar varios tipos de ambientes, entre ellos la atmósfera terrestre, agua dulce, agua de mar, suelo, gases a altas temperaturas, soluciones acuosas ácidas, concreto, madera, sales fundidos, etcétera. Cada tipo de ambiente se caracteriza por parámetros específicos. Por ejemplo, la atmósfera que rodea una estructura metálica se define por su complejo temperatura–humedad relativa, contaminantes químicos como agentes corrosivos y su concentración de deposición, cantidad de lluvia o precipitaciones, punto de rocío, presión atmosférica, radiación solar, entre otros.</p>

## C

<b>Capas por conversión química de cromato</b>	<p>NOTA: Se aplica a los recubrimientos de Zn o de Cd (electrodepositados o por inmersión en caliente (<i>hot dip</i>), con la finalidad de aumentar su resistencia a la corrosión. La capa es muy delgada (algunos Angström, Å). Dependiendo del tipo de solución que se utiliza, esta capa puede ser transparente o de color del arco iris, más blanca o azul y también fuertemente coloreada. La solución de cromatado contiene compuestos de cromo (<math>Cr^{+6}/Cr^{+3}</math>), que forman parte de los óxidos en la capa pasiva así creada sobre la superficie del metal y de esta manera aumenta su resistencia a la corrosión.</p>
<b>Capa de difusión</b>	<p>La capa fina de electrolito, formada en la interfase de contacto con el metal, cuya concentración de especies dadas es diferente del resto de la solución (en volumen). En esta capa, la difusión es el modo de transporte más importante para las especies que se consumen en el electrodo.</p> <p>NOTA: Esta capa fina de difusión (alrededor de unos Angström, Å), se forma en la interfase metal/solución de los dos electrodos (ánodo y cátodo). Con el flujo de corriente directa entre los electrodos, se inicia el proceso de difusión/transportación de masas con cargas (los iones), hacia el electrodo con signo opuesto. En la capa de solución más cercana con el electrodo, los iones emiten o aceptan electrones en la superficie metálica, por lo que su concentración es distinta en el volumen de la solución. A veces, cuando el proceso electrolítico, de electrodeposición de un recubrimiento metálico, se da a una velocidad (corriente eléctrica) alta, la concentración de los iones en la capa de difusión disminuyen significativamente, antes de la llegada de los nuevos iones del volumen y, en este caso, se refieren a esta corriente como densidad de corriente limitada (controlada) por difusión. Relacionados con este tema son los coeficientes de difusión de los iones o especies, así mismo las leyes de Fick para el proceso de difusión.</p>



<b>CeCC</b>	Por sus siglas en inglés (Cerium Conversion Coatings), recubrimientos por conversión química que consisten en productos insolubles con buena adherencia al sustrato metálico tales como óxidos, hidróxidos de $Ce^{+3}$ y $Ce^{+4}$ .
<b>CCC</b>	Por sus siglas en inglés (Chromate Conversion Coatings), recubrimientos por conversión química de cromatos.
<b>Corriente de corrosión</b>	<p>Corriente parcial anódica debida a la oxidación (corrosión) del metal.</p> <p>Nota: La semireacción anódica es el paso de iones metálicos (oxidación del metal), desde el metal hacia la solución de electrolito acuoso (la capa húmeda sobre el metal) y formación de iones hidratados:</p> $Me + mH_2O \rightarrow Me^{+n} \cdot mH_2O + ne^{-}$ <p>La velocidad de esta reacción puede ser expresada con la corriente correspondiente <math>I_c</math> (transporte de electrones). La densidad de la corriente (<math>mA\ cm^{-2}</math>; <math>A\ dm^{-2}</math>), de corrosión es equivalente a la velocidad de corrosión electroquímica, de acuerdo con la ley de Faraday.</p>
<b>Corriente de intercambio</b>	<p>El valor absoluto de la corriente parcial anódica o catódica de la reacción de electrodo en su estado de equilibrio.</p> <p>Nota: La velocidad de las dos semireacciones (catódica y anódica), del proceso electroquímico de corrosión puede ser expresada con la corriente correspondiente <math>I_c</math> y <math>I_a</math> (corrientes parciales), respectivamente. En el momento de equilibrio dinámico del proceso de corrosión, las velocidades de la reacción catódica y anódica son iguales: <math>I_c = I_a = I_o</math>, donde <math>I_o</math> es la corriente de intercambio, entre el metal y la solución de electrolito.</p> <p>Un parámetro característico para cada metal (electrodo), es la intensidad de la corriente de intercambio - <math>i_o</math> (<math>mA/cm^2</math>; <math>A/dm^2</math>). A dicho estado corresponde el potencial de equilibrio del electrodo.</p>
<b>Corriente parcial anódica</b>	La suma de todas las corrientes que corresponden a las reacciones anódicas electroquímicas que ocurren en el electrodo.
<b>Corriente parcial catódica</b>	La suma de todas las corrientes que corresponden a las reacciones catódicas electroquímicas que ocurren en el electrodo.
<b>Corrosión del ánodo</b>	<p>La disolución del metal de ánodo debida a la reacción electroquímica cuando esté sumergido bajo corriente eléctrica en un electrolito.</p> <p>Nota: Por ejemplo, esto ocurre durante el proceso de la electrólisis. Cuando el ánodo se disuelve químicamente, en ausencia de la corriente eléctrica, este proceso se denomina como disolución.</p>
<b>Corrosión intergranular</b>	Corrosión preferencial o adyacente a las fronteras de grano de un metal o aleación.
<b>Corrosión general</b>	Forma de deterioro distribuida más o menos de forma uniforme sobre una superficie (ver corrosión uniforme).



<b>Corrosión localizada</b>	Corrosión en lugares discretos, por ejemplo: picaduras, hendiduras, fracturas por esfuerzo.
<b>Corrosión uniforme</b>	Corrosión que avanza en forma generalizada aproximadamente a la misma velocidad sobre una superficie de metal.
<b>Cromatado</b>	Formación de una capa de conversión de cromato en la superficie metálica a partir de una solución que contiene compuestos de cromo en forma hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ). Nota: La película formada está constituida, principalmente, por una mezcla compleja de óxidos de cromo en forma tri y hexavalente, con propiedades anticorrosivas y actúa como una barrera física entre el metal y el medio agresivo.
<b>Curvas de Tafel</b>	El diagrama en forma gráfica que representa la relación entre el cambio del potencial de electrodo (E) y el logaritmo de la densidad de la corriente (i) ( $\log i$ ) que pasa por el electrodo, cuando éste es sometido a polarización en las dos direcciones (anódica y catódica), partiendo de su potencial de circuito abierto (sinónimo del potencial estático del electrodo). Nota: En 1905 Tafel descubre, por vía experimental, que la relación entre el sobrevoltaje $\eta$ y la densidad de corriente (i) cumple la siguiente ecuación: $\eta = a \pm b \log (i)$ Donde a y b son constantes características para cada sistema específico. La constante b, en particular, es el parámetro más importante, llamado pendiente de Tafel. Esta ecuación se conoce como ecuación de Tafel y en forma de gráfica $\eta/\log [i]$ es una línea recta. En las curvas de polarización, la región donde se cumple esta ley, se denomina como región de Tafel.
<b>Curva potencial/densidad de corriente; curva de polarización</b>	Representación gráfica que muestra la relación entre el potencial de electrodo y la densidad de corriente que atraviesa el electrodo. nota: Se recomienda no utilizar el segundo término curva de polarización. Como variable dependiente será el potencial de electrodo o la densidad de corriente.

**D**

<b>Decapado químico</b>	(a) Proceso químico de eliminación de materia en la superficie de una pieza; (por ejemplo: eliminación de productos de corrosión, a través de soluciones ácidas que contienen inhibidores apropiados); (b) Incremento de la rugosidad de la superficie de un material por disolución selectiva.
<b>Deposición por inmersión</b>	El proceso de obtención de un depósito/recubrimiento por inmersión.
<b>Desengrase con ultrasonido</b>	Desengrase químico en el cual el metal se sumerge en soluciones apropiadas con ultrasonido impuesto. Nota: La aplicación de ondas de ultrasonido en la solución ayuda mecánicamente al proceso de desengrase, facilitando el desprendimiento de las partículas de grasas o aceites de la superficie metálica, así como al proceso de formación de emulsión entre ellos y el disolvente limpiador.



<b>Desengrase en solvente</b>	Desengrase de la pieza metálica con solventes orgánicos.
<b>Desengrase por inmersión</b>	Desengrase por inmersión de la pieza metálica en una solución, habitualmente alcalina, sin el uso de corriente eléctrica.
<b>Diagrama de Pourbaix</b>	También conocido como diagrama de potencial-pH. Es la representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de especies en sistemas de metal-electrolito

**E**

**Ecuación de Nernst** Ecuación que expresa la fuerza electromotriz (fem, E) exacta de una celda electrolítica, en los términos de la actividad de los iones reactantes y de los productos formados en esta celda.

Nota: La forma general de la ecuación de Nernst es la siguiente:

$$E = E_0 - RT/nF \ln (a_{\text{Productos}}/a_{\text{Reactivos}})$$

donde: R es la constante del gas; T temperatura (en Kelvin [K]); n - número de electrones involucrados en la reacción electroquímica; F constante de Faraday; a - actividad de la especies iónicas (reducidas o oxidadas), que se puede considerar con una aproximación igual a su concentración) E<sub>0</sub> el potencial estándar del electrodo (este corresponde al valor del E, cuando el término de actividades es = 1).

**Ensayo de corrosión** Ensayo cuyo objetivo es determinar la resistencia a la corrosión del metal, la eficiencia de protección a la corrosión, la agresividad corrosiva de un ambiente o la contaminación de la atmósfera, debido a producto(s) de corrosión formados.

**Ensayo de corrosión acelerado** Ensayo de corrosión que se realiza en condiciones más severas, con el objeto de obtener resultados en un tiempo menor que al exponer el metal en condiciones de servicio reales.

**Ensayo de corrosión simulada** Ensayo de corrosión que se realiza en condiciones que simulan las de servicio.

**Ensayo potenciodinámico** Ensayo electroquímico durante el que el potencial de electrodo varía continuamente con el tiempo a una velocidad predeterminada.  
Nota: No se recomienda la substitución de este término con ensayo potenciocinético.

**Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)** Ensayo electroquímico basado a la respuesta que da un electrodo que sufre corrosión, al ser sometido a un potencial (o corriente) alternativo, aplicado con amplitud pequeña en distintas frecuencias.

**I**

**Inclusión** Componente no deseado, presente en un recubrimiento o en la estructura de un metal/aleación.



Nota: Desde el punto de vista de la corrosión, las inclusiones en la estructura del metal son por lo general lugares precursores del proceso de corrosión. Estos podrían ser sitios tipo cátodo, donde se dé la semireacción catódica (de reducción), parte de la reacción electroquímica de la corrosión. Por otra parte, al ser incorporadas las inclusiones, se detecta deformación local de la red cristalina del metal en estos lugares, lo que se traduce en un exceso de energía libre (G) y en tendencia a la corrosión localizada en estos sitios del metal. En el caso de recubrimientos, las inclusiones son lugares donde el metal está interrumpido, con características diferentes, por lo que su protección anticorrosiva es de menor eficiencia.

**Intervalo de potenciales de protección**

Intervalo de valores de potencial de protección en el cual se alcanza una resistencia a corrosión aceptable.

Nota: Este término se utiliza el caso de para protección catódica o protección anódica de una estructura metálica, cuando se trata de lograr un estado inmune (inmunidad) o estado pasivo del metal.

**M****Metal noble**

Metal, cuyo potencial de corrosión libre tiene un valor muy positivo en la serie galvánica.

**MEB**

Microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscopy). Microscopio que alcanza una alta resolución empleando electrones en vez de luz para su proceso de imagen.

**P****Pendiente de Tafel**

La pendiente de la línea recta, parte de la curva de Tafel, por lo general 50 mV (o más) después del valor del potencial estático (de circuito abierto), y que corresponde al intervalo de potenciales/corrientes donde la reacción electroquímica, asociada con la dicha curva, ocurre en condiciones de limitación predominante por los procesos de transferencia de cargas.

Nota: La Pendiente de Tafel (la constante  $b$  de la ecuación de Tafel) tiene signo positivo para procesos anódicos y signo negativo para los procesos catódicos. Habitualmente se expresa como el cambio en el potencial de electrodo (in mV), como resultado del aumento de la densidad de la corriente en un orden específicos (10 veces). Por ejemplo, cuando en la región de Tafel (ver Curvas de Tafel) el aumento de la densidad de la corriente, de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  hasta  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , provoca un cambio de 120 mV en el potencial del electrodo, y la Pendiente de Tafel es de 120 mV/década.

pH (pH): Logaritmo negativo de la actividad iónica de los iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), expresado como:

$$\text{pH} = -\log_{10} (a_{\text{H}^+})$$

Donde:  $a_{\text{H}^+}$  representa la actividad iónica de los iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ).

**Picadura**

Corrosión de una superficie de metal, delimitada en forma puntual en áreas pequeñas tomando la forma de cavidades.



<b>Potencial de circuito abierto</b>	Potencial de electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia u otro electrodo, en la ausencia de corriente.
<b>Potencial de corrosión</b>	El potencial de electrodo de un metal en un sistema de corrosión dado. Nota: Este término se utiliza haya o no corriente eléctrica que fluye a través de la superficie metálica considerada.
<b>Potencial de electrodo (PE)</b>	El voltaje medido en el circuito externo entre un electrodo y otro, electrodo de referencia, sumergidos en el mismo conductor iónico (electrólito). Generalmente se distinguen cinco tipos de PE. NOTA: Se produce al sumergir un metal en un electrolito, como resultado de intercambio de cargas eléctricas en la interfase Me/Electrolito, por ejemplo, transporte de cationes desde el metal hacia el electrolito y viceversa. Su valor absoluto no se puede calcular ni medir. Se determina al medir la fuerza electromotriz (fem) de un elemento (circuito) formado por el metal (electrodo de trabajo) de interés y un electrodo de referencia con potencial estándar (calomelano, de hidrógeno, etcétera). Cuando el metal está en contacto con la solución de electrolito, se pueden establecer dos tipos de potenciales: potencial de equilibrio y de no-equilibrio.
<b>Potencial estándar del electrodo</b>	Potencial de equilibrio de un electrodo, en contacto con un electrolito, del cual todos los componentes de la reacción electroquímica específica son en su estado estándar (para los compuestos iónicos esto es la actividad iónica unitaria).
<b>Potencial de equilibrio del electrodo</b>	Potencial estático del electrodo cuando el electrodo y electrolito están en equilibrio, con respecto a una reacción electroquímica específica. NOTA: Es importante notar que este potencial surge cuando en el proceso de intercambio participan solamente los iones del metal dado: el metal está en equilibrio con sus propios iones, que forman parte de la solución. Al establecerse el potencial de equilibrio de un metal (Eeq)Me, existe un balance de cargas y masas, y por lo tanto no se observa más pérdida de masa ( $\Delta m = 0$ ). El potencial de equilibrio se puede medir formando un circuito electroquímico entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia o calcular a partir de la ecuación de Nernst: $(E_{eq})_{Me} = (E_{eq})^{\circ} Me + RT/nF \log a_{Me^{n+}}$ donde: $(E_{eq})^{\circ}$ , Me es el potencial estándar del electrodo (metal), cuando la actividad iónica $a_{Me^{n+}} = 1$ ; R es la constante de gas; T la temperatura absoluta; F la constante de Faraday; n la valencia (estado de oxidación), del ion metálico en el electrolito. De esta manera el potencial de equilibrio depende de la naturaleza del metal, la actividad iónica del metal en la solución y de la temperatura (ver corriente de intercambio y tablas con potenciales estándar).
<b>Potencial mixto</b>	Potencial de electrodo, resultante de dos o más reacciones electroquímicas, que ocurren simultáneamente en la superficie del metal.
<b>Pulido mecánico</b>	Pulido unidireccional de superficies planas con abrasivo soportado en una banda flexible sin fin.



## R

<b>Recubrimiento protector</b>	Recubrimiento producido como resultado de la reacción del metal o sus productos de corrosión con componentes de un ambiente especialmente seleccionado; b) Capa o sistema de capas de material (metálico, orgánico, inorgánico), depositado sobre una superficie metálica con el objetivo de protegerla contra la corrosión.
<b>Resistencia a la polarización (<math>R_p</math>)</b>	La pendiente ( $dE/di$ ) de la curva de polarización potencial de electrodo (E)/densidad de corriente (i), obtenido en el valor del potencial de corrosión libre. NOTA: Prácticamente, el $R_p$ es el coeficiente del incremento del potencial de electrodo ( $dE$ ) y el incremento correspondiente de la densidad de corriente ( $di$ ). La pendiente está habitualmente en concordancia con el valor verdadero de $R_p$ , cuando la velocidad de barrido (cambio en el valor del potencial de electrodo o de la corriente) es lenta y cualquier resistencia no compensada (por ejemplo, caída óhmica entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia), es relativamente pequeña con respecto al valor de la $R_p$ .

## S

<b>Serie de fuerza electromotriz (fem)</b>	Tabla que incluye, en forma ordenada, los potenciales estándar de algunas reacciones electroquímicas específicas.
<b>Sobrepotencial</b>	El valor absoluto de la diferencia entre el potencial de electrodo (actual), y el potencial de equilibrio de una reacción de electrodo específica. NOTA: El sobrevoltaje es llamado anódico cuando la diferencia es positiva y catódico en el caso contrario.
<b>Sustrato</b>	Material sobre el cual se realiza una deposición de recubrimiento. NOTA: Para un recubrimiento único o para la primera capa, el sustrato es idéntico al material de la base. Para un recubrimiento posterior, la capa intermedia es que juega el papel de sustrato.



## Anexo 3

Potencial estándar  $(E_p)^0$  frente a EEH de reacciones catódicas de procesos de corrosión de metales a 25°C<sup>[19]</sup>

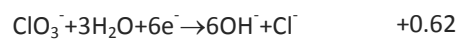
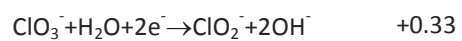
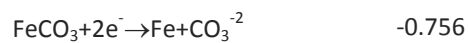
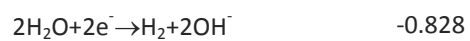
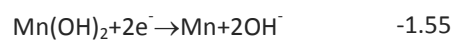
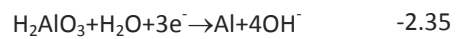
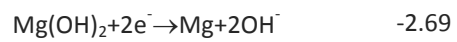
Reacción catódica	$(E_p)^0$ (V)
<b>Medio ácido</b>	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	+0.771
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0.94
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.00
$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$	+1.33
$ClO^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	+1.51
<b>Medio neutro</b>	
$Al(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Al + 3OH^-$	-1.90
$FeS + 2e^- \rightarrow Fe + S^{-2}$	-1.00
$Cr(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Cr + 3OH^-$	-0.89
$Zn(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^-$	-0.83
$TiO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow Ti + 4OH^-$	-0.54
$Fe(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Fe + 2OH^-$	-0.46



$H^+ + H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$	-0.414
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0.40
$Co(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Co + 2OH^-$	-0.32
$Fe_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3FeO + 2OH^-$	-0.315
$Ni(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Ni + 2OH^-$	-0.25
$Fe(OH)_3 + e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.15
$Mn(OH)_3 + e^- \rightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$	+0.014
$Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Cu + 2OH^-$	+0.053
$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cu + 2OH^-$	+0.19
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.222
<b>Reacción catódica</b>	<b>(E<sub>p</sub>)<sup>0</sup> (V)</b>
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	+0.268
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.36
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0.536
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.557
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	+0.815
$O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow 2OH^-$	+0.87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.06
$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	+1.128
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$O_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + OH^-$	+1.65



Medio alcalino





## Anexo 4

### Terminología, simbología griega y unidades

#### Terminología y simbología griega

$\alpha$	Se refiere a: grado de reacción (cinética), coeficiente de transferencia, fase de la aleación de aluminio y al coeficiente adimensional que define el comportamiento de un CPE (Nota: ver contexto donde se aplica).
$\beta$	Fase betha de la aleación de aluminio.
$\beta_a$	Pendiente anódica.
$\beta_c$	Pendiente catódica.
$\delta$	Es el espesor de la capa de difusión de Nernst.
$\epsilon_0$	Permitividad eléctrica
$\epsilon_r$	Permitividad eléctrica relativa
$\eta$	Sobrepotencial
$\eta_a$	Sobrepotencial anódico
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico
$\theta$	Ángulo de fase
$2\theta$	Ángulo de difracción
$\kappa$	Región unifásica kappa.
$\kappa$	Conductividad de la solución electrolítica
$\lambda$	Longitud de onda
$\rho$	Se refiere a la resistividad de la solución electrolítica, o la conductividad eléctrica de los compuestos intermetálicos de la aleación de aluminio (Nota: ver contexto donde se aplica)
$\sigma$	Coeficiente de Warburg (coeficiente de difusión)
$\omega$	Frecuencia radial
$\vartheta$	Fase theta de la aleación de aluminio.
$\Delta H$	Energía de activación
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\emptyset$	Diámetro
A	Área
AA	Aleación de aluminio.
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata



C	Capacitancia
C*	Concentración del seno de la solución de las especies difundidas
CA	Corriente alterna.
CBT	Corrosión bajo tensión
CC	Corriente continua
CCC	Recubrimientos por conversión química de cromatos (chromate conversion coatings)
CE	Circuito equivalente
CeCC	Recubrimientos por conversión base cerio (cerium conversion coatings)
C <sub>dl</sub>	Capacitancia de la doble capa.
C <sub>rec</sub>	Capacitancia del recubrimiento.
CPE	Elemento de fase constante (constant phase element)
C <sub>o</sub>	Concentración del oxidante en la superficie del electrodo
C <sub>o</sub> *	Concentración del oxidante en el seno de la solución
D	Coeficiente de difusión
D <sub>o</sub>	Coeficiente de difusión del oxidante.
D <sub>R</sub>	Coeficiente de difusión del reductante
E	Potencial
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión
E <sub>pic</sub>	Potencial de picadura.
EI	Electrón incidente
ER	Electrones retrodispersados
ES	Electrones secundarios
ET	Electrones transmitidos
ECS	Electrodo de calomelanos saturado
EDS	Espectroscopia de dispersión de rayos X
EEH	Electrodo estándar de hidrógeno
EIE	Espectroscopia de impedancia electroquímica
E <sub>o</sub>	Potencial inicial
E <sub>f</sub>	Potencial final
E <sub>pc</sub>	Potencial del pico catódico
E <sub>pa</sub>	Potencial del pico anódico
E <sub>b</sub>	Potencial de quiebre
E <sub>oc</sub>	Potencial de circuito abierto (ver <b>PCA</b> )
E <sub>pp</sub>	Potencial de pasivación
E <sub>prot</sub>	Potencial de protección
E <sub>p</sub> <sup>0</sup>	Potencial estándar
FRA	Analizador de respuesta en frecuencia (Frequency response analyzer).
F	Constante de Faraday
f	Frecuencia
I	Corriente (también se observa el término de corriente en i dependiendo del contexto en el trabajo)
i <sub>corr</sub>	Densidad de corriente de corrosión
i <sub>o</sub>	Densidad de corriente de intercambio
I <sub>p</sub>	Corriente de pasivación
I <sub>p</sub>	Densidad de corriente de pico
I <sub>pa</sub>	Intensidad de corriente del pico anódico



$I_{pc}$	Intensidad de corriente del pico catódico
$I_{cc}$	Densidad de corriente crítica
L	Inductancia
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MFA	Microscopia de fuerza atómica
MET	Microscopia electrónica de transmisión
MO	Microscopia óptica
n	Número de electrones transferidos.
O	Se refiere a Warburg finito o especie oxidada (Nota: ver contexto en donde se aplica)
PCA	Potencial de circuito abierto
PPD	Polarización potenciodinámica
$pk_1, pk_2$	Logaritmo negativo de las constantes de formación de complejos
$pK_a$	Logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido débil
pH	Potencial hidrógeno
R	Se refiere a: resistencia, constante de los gases y especie reducida (Nota: ver contexto en donde se aplica)
$R_{ct}$	Resistencia a la transferencia de carga
$R_p$	Resistencia a la polarización
$R_{sol}$	Resistencia de la solución electrolítica
$R_{po}$	Resistencia del poro
T	Temperatura
VC	Voltamperometría cíclica.
W	Warburg infinito
$Y_1, Y_2$	Constantes de un CPE
Z	Módulo de la impedancia
$Z'$	Impedancia real
$Z''$	Impedancia imaginaria
$Z_w$	Coefficiente de Warburg

### Unidades

Å	Amstrong
$A\ cm^{-2}$	Amperio por centímetro cuadrado
°C	Grado centígrado
$\mu m\ (m\ ^\circ C)^{-1}$	Microgramo por metro por grado centígrado
cm	Centímetro
$cm^2$	Centímetro cuadrado
$cm^2\ s^{-1}$	Centímetro cuadrado por segundo
eV	Electronvoltio
$F\ cm^{-2}$	Faradios por centímetro cuadrado
GPa	Gigapascal
$g\ L^{-1}$	Gramo por litro
$g\ cm^{-3}$	Gramo por centímetro cúbico



Hz	Hercio
h	Hora
J (g °C) <sup>-1</sup>	Joule por gramo por grado centígrado
kcal mol <sup>-1</sup>	Kilocaloría por mol
kPa	Kilopascal
kΩ cm <sup>2</sup>	Kiloohmio por centímetro cuadrado
keV	Kiloelectronvoltio
min	Minuto
mA cm <sup>-2</sup>	Miliamperios por centímetro cuadrado
mM	Milimolar
mg L <sup>-1</sup>	Miligramo por litro
ml	Mililitro
mV s <sup>-1</sup>	Milivoltio por segundo
mC m <sup>-2</sup>	Miliculumbio por metro cuadrado
mol cm <sup>-3</sup>	Mol por centímetro cúbico
mol dm <sup>-3</sup>	Mol por decímetro cúbico
MPa	Megapascal
mV	Milivoltio
M	Molar (concentración molar)
nm	Nanómetro
ohm cm	Ohmios por centímetro
ppm	Partes por millón
s	Segundo
S m <sup>-1</sup>	Siemens por metro
Torr	Milímetro de mercurio (Hg)
V	Voltio
V dec <sup>-1</sup>	Voltio por década
W (m K) <sup>-1</sup>	Watt por metro por Kelvin
V h <sup>-1</sup>	Voltios por hora
V s <sup>-1</sup>	Voltio por segundo
Ω	Ohmios
Ω cm <sup>2</sup>	Ohmios por centímetro cuadrado
Ω cm <sup>2</sup> s <sup>-1/2</sup>	Ohmios por centímetro cuadrado sobre la raíz cuadrada de un segundo
μF cm <sup>-2</sup> s <sup>-(1-α)</sup>	Microfaradios sobre centímetros cuadrados sobre segundos a la uno menos alpha
μA cm <sup>-2</sup>	Microamperio por centímetro cuadrado
μm	Micrómetro



## Anexo 5

### Producción académica

#### 1. Publicaciones

1.1 Artículos en revistas científicas incluidas en el *Science Citation Index* (SCI) del *Journal Citation Reports* (JRC)

1. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., Zlatev, R., Bastidas, J.M., *Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6*. J. Rare Earths, 2011. **29**(10): p. 961.  
Factor de impacto: 1.086.
2. Zlatev, R., Valdez, B., Stoytcheva, M., Ramos, R., **Kiyota, S.**, *Solution conductivity Influence on SVET pitting corrosion studies*. Int. J. Electrochem. Sci., 2011. **6**: p. 2746.  
Factor de impacto: 2.808.
3. Zlatev, R., Valdez, B., Stoytcheva, M., **Kiyota, S.**, Valdez, B. *Amperometric method for corrosion acceleration determination promoted by bacteria acidithiobacillus ferrooxidans*. Int. J. Electrochem. Sci., 2011. En revisión.  
Factor de impacto: 2.808.
4. Montoya, R., Valdez, B., **Kiyota, S.**, Bastidas, J.M., *Influence of irregularities in electrolyte on the cathodic protection of steel: A numerical study*,. J. Pet. Sci. Technol., 2011. En revisión.  
Factor de impacto: 0.761.
5. La Iglesia, A., La Iglesia, V.M., Criado, M., Fajardo, S., **Kiyota, S.**, Bastidas, J.M. *Reaction of sodium monofluorophosphate with portlandite, kinetics and their consequences as corrosion inhibitor for steel reinforcement.*, Constr. Build. Mater., 2011. En revisión.  
Factor de impacto: 1.366.



## 1.2 Artículos en revistas científicas no incluidas en el Science Citation Index (SCI)

1. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., Zlatev, R., Schorr, M., *Electrochemical study of corrosion behavior of rare earth based chemical conversion coating on aerospace aluminum alloy*. ECS Transactions, 2009. **19**(29): p. 115.
2. Ramos, R., Zlatev, R., Stoytcheva, M., Valdez, B., **Kiyota, S.**, *Novel SVET approach and its application for rapid pitting corrosion studies of chromatized aerospace aluminum alloy*. ECS Transactions, 2010. **29**(1): p. 23.
3. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Zlatev, R., Stoytcheva, M., Iñiguez, C., *Effect of  $\text{NO}_2^-$  in the corrosion behavior of cerium based conversion coatings on AA6061-T6*. ECS Transactions, 2011. **33**(30): p. 23.
4. Iñiguez, C., Zlatev, R., Stoytcheva, M., Valdez, B., Magnin, J.P., **Kiyota, S.**, *Reversible hydrogen electrode application as indicator electrode for real time kinetic study of microbial  $\text{H}_2$  production*. ECS Transactions, 2011. **33**(26): p. 87.
5. Gómez, P.P., Carboneras, M., Fajardo, S., Montoya, R., Gómez, S., **Kiyota, S.**, Valdez, B., Bastidas, J.M., *Micromecanizado electroquímico: una tecnología emergente*. Revista de Ingeniería Química de Madrid., 2011. En revisión.

## 1.3 Artículos en extenso en coloquios y congresos nacionales e internacionales

1. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Desarrollo y Caracterización de recubrimientos por conversión en aleaciones de aluminio*. Coloquio de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Noviembre de 2007.
2. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Estudio electroquímico de recubrimientos por conversión química en aleaciones de aluminio*. Coloquio Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Noviembre de 2008.
3. Carrillo, I., Valdez, B., Zlatev, R., Stoytcheva, M., **Kiyota, S.**, Vásquez, K., *Inhibición en pares galvánicos acero al carbono-cobre de intercambiadores de calor para maquinaria pesada*. X NACE Mexican Section Corrosion Congress, Cancún, México. Agosto 2008.



4. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Caracterización electroquímica de recubrimiento base Cerio en aleación AA6061-T6 utilizando diferentes aditivos*. Congreso Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Noviembre de 2009.
5. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos por conversión química base cerio en AA6061*. Congreso Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Noviembre de 2010.
6. Ramos, R., Zlatev, R., Stoytcheva, M., Valdez, B., **Kiyota, S.**, *Un nuevo enfoque para SVET y su aplicación para control rápido de corrosión de aleación aeroespacial de aluminio cromatizado*. XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Química y III Meeting of the Mexican Section ECS, CTS017, 197-209, Zacatecas, México. Junio de 2010.
7. Carrillo, I., Valdez, B., **Kiyota, S.**, Schorr, M., Zlatev, R., Stoytcheva, M., *Electrochemical behavior of molybdate based corrosion inhibitors on galvanic couple*. X NACE Mexican Section Corrosion Congress. Cancún, México. Agosto de 2011.

## 2. Asistencia y participación en congresos

### 2.1 Congresos internacionales

1. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., Zlatev, R., Schorr, M., *Electrochemical study of corrosion behavior of rare earth based chemical conversion coating on aerospace aluminum alloy*. 215<sup>th</sup> ECS Meeting San Francisco, California, USA. Sesión general de poster (Abstract #666). Mayo de 2009.
2. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., Zlatev, R., *Effect of nitrate and nitrite on the corrosion behavior of cerium based conversion coatings on AA6061 aluminum alloy*. 218<sup>th</sup> ECS Meeting, Las Vegas, Nevada, USA. Sesión general de poster (Abstract #1229). Octubre de 2010.
3. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Effect of  $\text{NO}_2^-$  on the corrosion behavior of Ce-based conversion coatings on AA6061-T6*. NACE CORROSION 2010 Conference & Expo International, San Antonio, Texas, USA. Sesión general de poster. Marzo de 2010.



4. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Zlatev, R., Stoytcheva, M., Bastidas, J.M., *Study of the corrosion behavior of cerium based conversion coatings on AA6061-T6*. NACE CORROSION 2011 Conference & Expo International, Houston, Texas, USA. Sesión general de poster. Marzo, 2011.

## 2.2 Coloquios y congresos nacionales

1. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Desarrollo y Caracterización de recubrimientos por conversión en aleaciones de aluminio*. Coloquio de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Presentación oral. Noviembre, 2007.
2. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Estudio electroquímico de recubrimientos por conversión química en aleaciones de aluminio*. Coloquio Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Presentación oral. Noviembre, 2008.
3. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Caracterización electroquímica de recubrimiento base Cerio en aleación AA6061-T6 utilizando diferentes aditivos*. Congreso Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Presentación oral. Noviembre, 2009.
4. **Kiyota, S.**, Valdez, B., Stoytcheva, M., *Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos por conversión química base Cerio en AA6061*. Congreso Nacional de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, B.C., México. Presentación oral. Noviembre, 2010.

## 3. Patentes

1. Inventores: Zlatev, R., Valdez, B., Stoytcheva, M., **Kiyota, S.**

Título: Dispositivo para la medición de la resistencia a la corrosión de recubrimientos por conversión química.

Status de la patente: En revisión.

Entidad titular: UABC.

País de prioridad: México.



#### 4. Estancias doctorales

1. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Madrid España.

Duración: 31 de Agosto al 12 de Octubre 2010.

Tutoría: Dr. José María Bastidas Rul.

2. Universidad Autónoma de Guadalajara (UAG), Jalisco México.

Duración: 23 de Octubre al 30 de octubre.

Tutoría: Dr. Tito Enrique Herrera Larrasilla.



# Artículo 1

---

*Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from  
unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6*

Journal of Rare Earths

## Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6

KIYOTA Sayuri<sup>1</sup>, VALDEZ Benjamin<sup>1</sup>, STOYTCHEVA Margarita<sup>1</sup>, ZLATEV Roumen<sup>1</sup>, BASTIDAS Jose Maria<sup>2</sup>

(1. Engineering Institute of UABC, B. Juárez Blvd. and Normal St., 21280 Mexicali, B.C., Mexico; 2. CENIM-National Centre for Metallurgical Research, CSIC, 8 Gregorio del Amo Ave., 28040 Madrid, Spain)

Received 18 April 2011; revised 8 August 2011

**Abstract:** The anticorrosive properties of cerium based conversion coatings deposited on AA6061-T6 alloy by immersion in unbuffered cerium chloride and cerium nitrate solutions in the presence of hydrogen peroxide were investigated and characterized by potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 mol/L NaCl aqueous solution. The microstructure and chemical composition of the protective films were examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It was found that the best corrosion protection was afforded by the samples treated during 600 s in cerium chloride solution at pH values ~5.5–4, showing higher amounts of cerium and polarization resistance values greater than  $10 \Omega \text{ m}^2$ . Moreover, an ennoblement of the corrosion potential and decreasing of the cathodic and anodic currents were obtained compared with the cerium nitrate solutions application. This behavior was attributed to the influence of the deposition parameters such as type of the salt anion, i.e., chelating effect and chaotic characteristics, pH fluctuations in the conversion solution and deposition time.

**Keywords:** cerium based conversion coatings; EIS; PDP; anticorrosion properties; rare earths

Aluminum and its alloys are widely used as structural materials due to their low cost and excellent mechanical properties<sup>[1]</sup>. However, the heterogeneous microstructure of aluminum alloys makes them liable to localized corrosion such as pitting, affecting their performance<sup>[2]</sup>. The corrosion protection of aluminum alloys components in the military, aerospace and avionics industries is provided by systems that generally consist in chromate conversion coatings, primers and paintings, where each film has a specific role in the whole protection mechanism. Chromate conversion coatings (CrCC) have been used as anticorrosive treatments in the industry for over 50 years. Despite their undeniable qualities and advantages, such conversion treatments should be replaced since  $\text{Cr}^{6+}$  is highly toxic, carcinogenic and provokes effluent disposal problems<sup>[3–6]</sup>.

Environmentally benign alternatives to CrCC have been investigated as potential replacements and include anodizing<sup>[7]</sup>, rare earth inhibitors and coatings<sup>[8–11]</sup>, and sol-gels<sup>[12,13]</sup>, among others. A number of studies demonstrate that the cerium-based conversion coatings in particular could be considered as one of the more promising chromate coatings substitutes, as cerium compound do not pose environmental problems and the coatings provide an efficient corrosion protection close to that of chromium<sup>[14–21]</sup>.

Two different techniques of cerium-based conversion coatings (CeCC) deposition have been investigated. The first one, described in the earlier studies, involves the formation

of conversion coatings onto the metal surface for several days in simple cerium salt solution at near neutral pH<sup>[16,20–29]</sup>. Obviously, the method is time-consuming. This drawback has been eliminated with the application of another technique: faster treatments (<600 s) with cerium salt in the presence of hydrogen peroxide as accelerating agent at pH 2<sup>[11,19,24,30–35]</sup>. Nevertheless, pH maintaining in both cases either by solutions buffering or pH adjustment presents numerous problems. For instance, Pardo et al.<sup>[36]</sup> reported the formation, at pH 6, of precipitates resulting from the interaction of  $\text{Ce}^{3+}$  with buffer components affecting the conversion process, while the acidifying agents as HCl or  $\text{HNO}_3$  favor the formation of complexes with  $\text{Ce}^{3+}$  in solution<sup>[37]</sup>. In addition, nitrate ions induce the passivation of the aluminum alloy surface via incorporation into the surface oxide<sup>[38]</sup>. Therefore, the goal of this work was to characterize the coatings deposited from  $\text{H}_2\text{O}_2$  assisted cerium salt solutions without any pH correction in terms of chemical composition, morphology and anticorrosion properties in particular, and analyze the effect of changes induced by  $\text{H}_2\text{O}_2$  and cerium salt anions. The formulations and the substrate used were respectively  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  salts, and the widely applied aluminum alloy AA6061-T6. To the best of our knowledge, investigations on the deposition of CeCC on AA6061-T6 at the above mentioned conditions and on the performances of such coatings have not been reported until now.

## 1 Experimental

### 1.1 Conversion coating deposition procedures

Test coupons 0.025 m×0.037 m were made from AA6061-T6 alloy with the following nominal composition (wt.%): 0.8–1.2 Mg, 0.4–0.8 Si, 0.15–0.4 Cu, 0.04–0.35 Cr, 0.70 Fe, 0.15 Mn, 0.25 Zn, and 0.2 of impurities. Before conversion treatment, the coupons were mechanically polished up to 1200-grit with silicon carbide abrasive paper. Subsequently, a chemical pre-treatment was performed at room temperature as follows: rinsing with ethanol, desmutting in acetone, sonication for 600 s, degreasing by immersion in alkaline solution (1.25 mol/L NaOH) for 10 s and etching in 0.8 mol/L HNO<sub>3</sub> solution for 600 s. The panels were rinsed in over-flowing deionized water between each step.

The conversion coatings were obtained by immersion in a solution with the following composition: CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.02 mol/L and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.029 mol/L (solution 1) or Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.015 mol/L and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.029 mol/L (solution 2), at 25±1 °C and gentle agitation, for 300 or 600 s. The solutions were prepared and used immediately after the hydrogen peroxide addition. Solution concentration and immersion time were previously optimized. The treated samples were finally rinsed and dried at room temperature for 8.64×10<sup>4</sup> s before the electrochemical characterization.

### 1.2 Chemical, microstructural and electrochemical characterization procedures

The samples used for microstructural analysis and electrochemical measurements were classified as follows: AA6061-T6 is the untreated aluminum alloy without conversion treatment, *m1* and *m2* are the samples treated with solution 1 for 300 and 600 s and *m3* and *m4* are the samples treated with solution 2 for 300 and 600 s respectively. In order to evaluate the corrosion resistance performance, all the results were compared to the bare substrate.

The morphology and the chemical composition of the coatings were established using a scanning electron microscope JSM-6360 (SEM JEOL Peabody, MA, USA), coupled with an energy dispersive X-ray (EDS) analyzer (AMETEK, Mahwah, NJ, USA).

The electrochemical analysis was carried out with a PC4 FAS1 (Gamry Instruments Inc.) potentiostat/galvanostat controlled by CMS100 and CMS300 software. A conventional three-electrode cell with a platinum counter electrode and Ag/AgCl reference electrode was used for all the tests. The panels serving as working electrodes with a working electrode area of 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> were fixed with an o-ring in order to avoid the localized damage of the conversion coatings.

Prior to the electrochemical measurements, the variation of the open circuit potential (OCP) with time was monitored for 600 s. The corrosion behavior of the samples was evaluated using two electrochemical techniques after 3.6×10<sup>3</sup> s of stabilization of the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) in 0.5 mol/L NaCl solution at pH 7: (i) potentiodynamic polarization

(PDP) performed from -0.5 V<sub>OCP</sub> to +0.7 V<sub>OCP</sub> at a polarization scan rate of 1×10<sup>-3</sup> V/s, and (ii) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a frequency range from 6.4×10<sup>4</sup> to 0.01 Hz with a logarithmic sweeping frequency of 5 steps per decade and an amplitude of 0.01 V vs.  $E_{\text{corr}}$ . The testing times for EIS were 3.6×10<sup>3</sup>, 2.592×10<sup>5</sup> and 6.048×10<sup>5</sup> s, respectively. The impedance data were analyzed with ZView<sup>®</sup> software (Version 3.2b, Scribner Associates, Inc., USA).

## 2 Results and discussion

### 2.1 Cerium-based conversion coatings deposition

Coating deposition was achieved by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted treatment. The effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the deposition process is well known<sup>[39–50]</sup>. It has been shown that it enables, via two different pathways, the formation of Ce(OH)<sub>3</sub> and Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, both followed by CeO<sub>2</sub> precipitation. The observed in the present studies rapid decrease of pH of the cerium salt solutions from 5.5 to 4 after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition was attributed to the enhanced hydrolysis of the cerium cations. pH evolution during time is expected to produce a non-reproducibility of the coating morphology and composition. Nevertheless, as the pH required for the precipitation to cerium oxide from Ce<sup>4+</sup> ions is close to 4.5, and the Ce<sup>3+</sup> to CeO<sub>2</sub> reaction can occur over a wider pH range<sup>[51]</sup>, the established values favor the conversion process.

In contrast to the detailed investigations on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> function in the cerium conversion coating deposition, only few studies comment on the role of the cerium salt anion. Two effects should be taken into consideration: possible chelates formation and anions chaotropic behavior<sup>[52,53]</sup>. The values of the stability constants of the Ce<sup>3+</sup> complexes<sup>[54,55]</sup> indicate that the formation of stable Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2-</sup> and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3-</sup> could be expected, rather than the formation of chlorides complexes. Certainly, the reduction of the Ce<sup>3+</sup> concentration in the Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, because of the chelates formation will corrupt the coating deposition process and the coating properties. In addition, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> exhibit stronger chaotropic and hydrophobic character compared to Cl<sup>-</sup> according to the Hofmeister lyotropic series<sup>[56]</sup>. Because of their smaller ionic radius, enhanced hydrophilic properties, and less significant hydration number, Cl<sup>-</sup> anions provoke important entropy changes in the solution. The entropic effects promote morphological modifications during the protective film formation. A non-homogeneous and porous surface is formed, which is reflected in the anticorrosion performance of the protective layer<sup>[38,53]</sup>.

### 2.2 Microstructural characterization

The physical appearance of the panels was analyzed by visual inspection. After the chemical conversion treatment, *m1* and *m2* exhibited a gold/yellow to yellow color, whereas *m3* and *m4* showed a pale yellow hue. These dissimilarities were attributed to the different concentrations of cerium hy-

dioxides/oxides in the protective layer, and were ascertained by EDS analysis<sup>[57]</sup>. The obtained EDS results are in good agreement with the results obtained by other authors<sup>[30,34,58]</sup> about the coating composition, that is why no further composition characterization was carried out. The EDS results demonstrated the presence of cerium and oxygen in lower concentrations in the conversion coatings obtained from Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> salt solution, thus confirming the predicted effect of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the deposition process. After 8.64×10<sup>4</sup> s at room temperature, the samples were re-inspected and a decrease in the color intensity attributed to a reduction in the hydration degree of the coatings was observed<sup>[59]</sup>.

The obtained SEM micrographs and EDS spectra for the bare substrate and the treated samples are presented in Fig. 1. The SEM micrographs display the formation, onto the panel *m1*, of a dense and porous protective film made up of cerium agglomerates, covering almost the whole surface. The white

and gray trend of the cerium nodules suggests the presence of cerium oxides and hydroxides. The coating seems more uniform and homogeneous compared with the deposited onto the *m2*, *m3*, and *m4* panels. The SEM micrographs of *m2*, *m3*, and *m4* reveal the deposition of rich cerium particles and clusters, and no entire covering of the surface. The coatings consist mainly in different sized spherical particles, in which larger particles are dotted with smaller ones<sup>[22]</sup>. According to other studies<sup>[60]</sup> the cerium deposits start to grow over the cathodic sites formed by the intermetallic compounds of the aluminum matrix, due to a local pH increasing caused by the hydrogen peroxide reduction, in addition to the higher pH values of the conversion solution (pH~5.5-4) that leads to the formation of additional hydroxyl ions. The growth of cerium deposits blocks the cathodic zones effectively reducing the cathodic current of the system and improving the corrosion protection performance<sup>[61-63]</sup>.

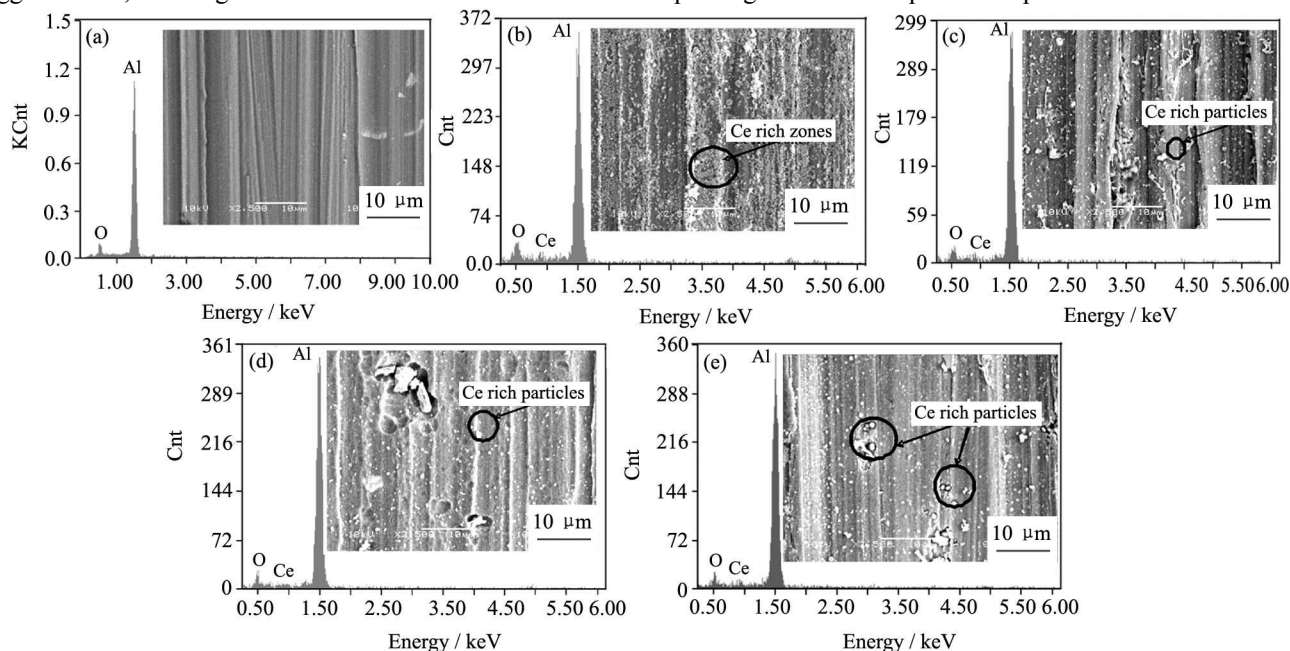


Fig. 1 SEM micrographs and EDS spectra after the conversion treatment for AA6061-T6 (a), *m1* (b), *m2* (c), *m3* (d) and *m4* (e)

### 2.3 Corrosion behavior

2.3.1 Open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization (PDP) OCP evolution with time for the bare substrate and the coated samples was recorded during 600 s in 0.5 mol/L NaCl solution. The OCP of the coated panels shifted to nobler potentials in a range of 0.05 to 0.2 V and reached an equilibrium potential in a shorter period of time in comparison to the bare substrate (Fig. 2), thus revealing the stability and protection level of the coatings provided by the barrier effect, increasing in the order of *m3*, *m4*, *m2*, *m1*.

The potentiodynamic polarization plots presented in Fig. 3 demonstrate that the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the treated samples shifts toward positive values, increasing in the range of 0.044 to 0.265 V regarding AA6061-T6. Therefore, all obtained cerium-based conversion coatings ennoble the corrosion potential reducing the thermodynamic tendency to

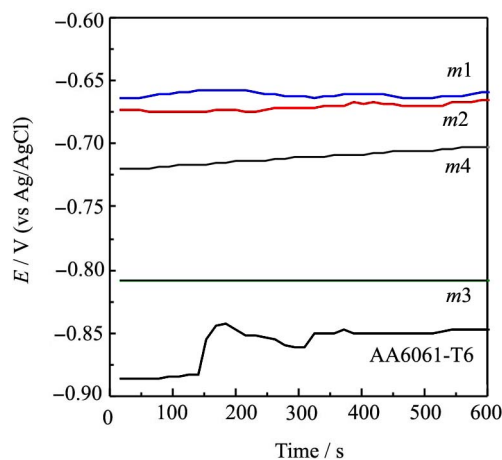


Fig. 2 OCP measurements for 600 s for the bare substrate and the treated samples after 3.6×10<sup>4</sup> s of immersion in 0.5 mol/L NaCl

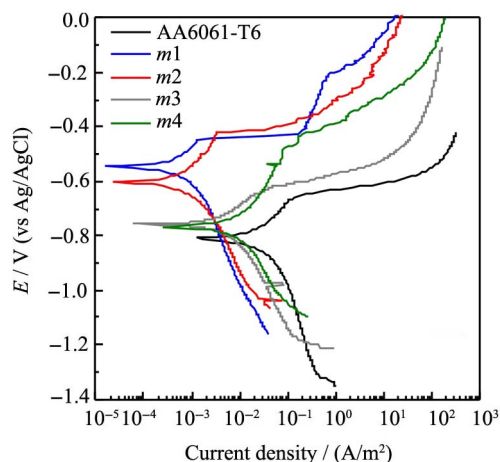


Fig. 3 PDP for the bare substrate and the treated samples after  $3.6 \times 10^3$  s of immersion in 0.5 mol/L NaCl

corrosion<sup>[64]</sup> and also affect mostly the cathodic portion of the plots reducing the cathodic current due to the limitation of the molecular oxygen reduction reaction at negative potentials. Nevertheless, the ennoblement of  $E_{\text{corr}}$  for  $m3$  and  $m4$  is not as significant as in the case of systems treated with cerium chloride solutions ( $m1$  and  $m2$ ). In addition, the potential deviation is strongly influenced by the conversion treatment time.

The obtained data, in agreement with the OCP results, strengthen the assumption that the samples treated with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  generate less resistant coatings which make them susceptible to corrosion, ascribed to their microstructure and poor adhesion<sup>[65]</sup>. The corrosion current evaluation confirms this suggestion. As shown in Table 1, a considerable improvement is observed in the corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) between the substrate ( $0.0508 \text{ A/m}^2$ ) and the coated samples. Samples  $m1$  and  $m2$  present the lowest values of  $i_{\text{corr}}$  ( $0.00367$  and  $0.00140 \text{ A/m}^2$ ) indicating lower corrosion rates.

**Table 1 Electrochemical parameters obtained by Tafel extrapolation method**

Samples	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$i_{\text{corr}}$ (A/m <sup>2</sup> )	$-E_{\text{corr}}$ /V
AA6061-T6	0.3604	0.4383	0.05080	0.811
$m1$	1.3580	0.9936	0.00367	0.546
$m2$	0.4259	0.3273	0.00140	0.602
$m3$	0.7440	1.0950	0.04030	0.767
$m4$	0.2586	0.3302	0.00832	0.758

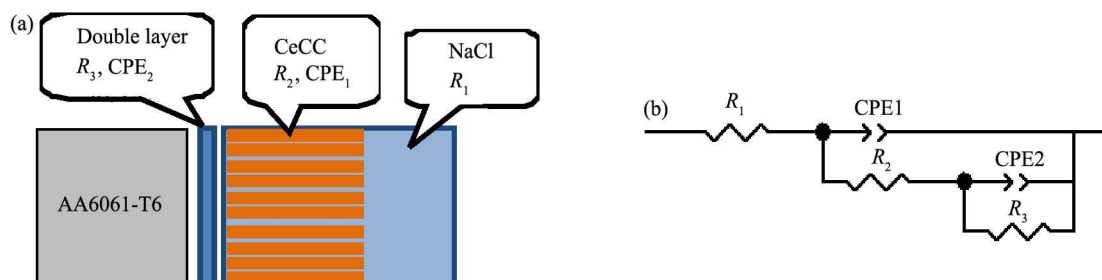


Fig. 4 Physical representation of the cerium-based conversion coating in contact with the electrolyte (a), and of the equivalent circuit used to fitting the EIS data for two relaxation times for AA6061-T6,  $m1$ ,  $m2$ ,  $m3$  and  $m4$  (b)

**2.3.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)** EIS data are typically analyzed by equivalent circuit models that illustrate the physical features of the substrate/coating system. The equivalent circuit suggested in this study (Fig. 4) is formed by a resistor ( $R_1$ ) modeling the solution resistance, in series with a constant phase element ( $\text{CPE}_1$ ), in parallel with another resistor ( $R_2$ ) which corresponds to the coating properties, and in series with a circuit formed by  $\text{CPE}_2$  and  $R_3$  in parallel, that correlates the interaction between the substrate and the electrolyte representing the double layer capacitance and the charge transfer resistance associated with the corrosion process of aluminum. This model was chosen because it is considered convenient for investigating cerium based coatings consisting in compact but porous films<sup>[9]</sup> and for modeling the untreated aluminum impedance spectra assuming the presence of a thin film of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[30,66]</sup>. Taking into consideration the coatings defects which allow ionic species to cross the interface coating/AA6061-T6, constant phase elements (CPE) were used instead of capacitors.

The impedance of a CPE is defined by the expression:  $Z_{\text{CPE}} = 1/Y(j\omega)^\alpha$ , where  $Y$  is a constant,  $j = (-1)^{1/2}$ , the angular frequency is given by  $\omega = 2\pi f$ , and the exponent  $\alpha$  is  $-1 < \alpha < +1$ . When  $\alpha = 1$ , the CPE is a capacitor, if  $\alpha = -1$ , the CPE is an inductor, and when  $\alpha = 0.5$ , the CPE is a Warburg impedance<sup>[67-69]</sup>.

The Bode plots for AA6061-T6 samples with and without chemical conversion treatment after  $3.6 \times 10^3$  s of exposure in chloride solution (Fig. 5) demonstrated that  $m1$ ,  $m2$ ,  $m3$  and  $m4$  provide significant corrosion protection since the impedance modulus  $|Z|$  values are greater by one order of magnitude ( $\sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^2$ ) with respect to the substrate ( $\sim 1 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^2$ ). At high and medium frequencies, the first relaxation process of the coated samples presents a phase angle  $\theta$  close to  $90^\circ$ , which indicates a capacitive behavior with good dielectric properties, i.e., in the first instance, the conversion coatings have the ability to charge, avoiding the ionic flow and thereby reducing the free diffusion of  $\text{O}^{2-}$  or  $\text{Cl}^-$  ions<sup>[40]</sup>. On the contrary, the uncoated aluminum shows a  $\theta$  value to some extent higher than  $70^\circ$ , since its capacitive properties are lower. Additionally, as  $\omega$  decreases, the phase angle drops and leads to a second relaxation process, related to the penetration of the electrolyte through the pores reaching the metal surface<sup>[66]</sup>.

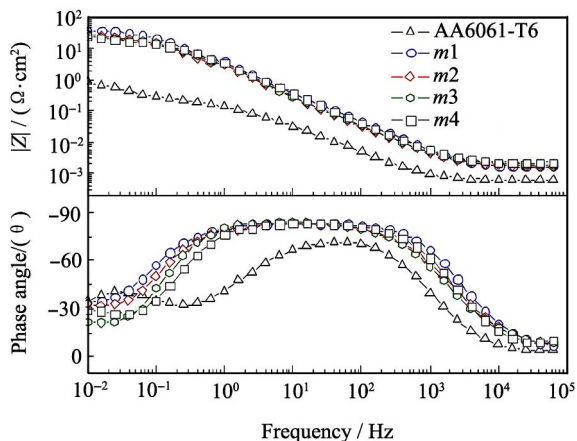


Fig. 5 Bode plots for AA6061-T6, *m1*, *m2*, *m3* and *m4* after  $3.6 \times 10^3$  s of immersion in 0.5 mol/L NaCl solution

This is coherent with the Nyquist plots (Fig. 6) where the treated samples provide a significant resistive behavior due to the large diameter of the semicircles: two capacitive loops, one for high and intermediate frequencies and the other at low frequencies, resulting in large values on the real *Z'* axis.

The EIS simulated data are in agreement with the experimental results obtained at  $3.6 \times 10^3$ ,  $2.592 \times 10^5$  and  $6.048 \times 10^5$  s and are summarized in Table 2 and Fig. 6. The  $CPE_1$  and  $CPE_2$

exponents  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  ranged from 0.52 to 0.98; therefore  $Y_1$  and  $Y_2$  values are reported in capacitance units ( $F m^{-2} s^{-(1-\alpha)}$ ).

As Table 2 demonstrates, for  $t=3.6 \times 10^3$  s, the coating resistance ( $R_2$ ) is two orders of magnitude higher ( $\sim 10 \Omega \cdot m^2$ ) than the resistance of  $Al_2O_3$  on the bare substrate ( $\sim 10^{-1} \Omega \cdot m^2$ ). In addition, the coatings capacitance ( $Y_1$ ) decreases rapidly to values up to 8 times lower than those displayed by AA6061-T6. In particular *m1* and *m2* present similar  $R_2$  values (32.4 and  $26.08 \Omega \cdot m^2$ ), somewhat higher in comparison with those of the samples treated with solution 2 (21.653 and  $18.326 \Omega \cdot m^2$ ). As the time trial advances ( $t=2.592 \times 10^5$  and  $6.048 \times 10^5$  s),  $R_2$  decreases for all samples. This variation is not as significant for *m1* and *m2* because they retain similar values to those yielded by the test after  $3.6 \times 10^3$  s of immersion in chloride media. In contrast, *m3* and *m4* exhibit an evident decrease ( $\sim 1 \Omega \cdot m^2$ ), due to the degradation of the physical and anticorrosive properties of the coatings.

On the other hand, for  $t=3.6 \times 10^3$  s, charge transfer values ( $R_3$ ) are higher by an order of magnitude on the coated samples compared with the untreated aluminum and  $Y_2$  decreases significantly indicating that the real corroded sample area is smaller since the coating properties are not yet affected by the corrosiveness of the media.

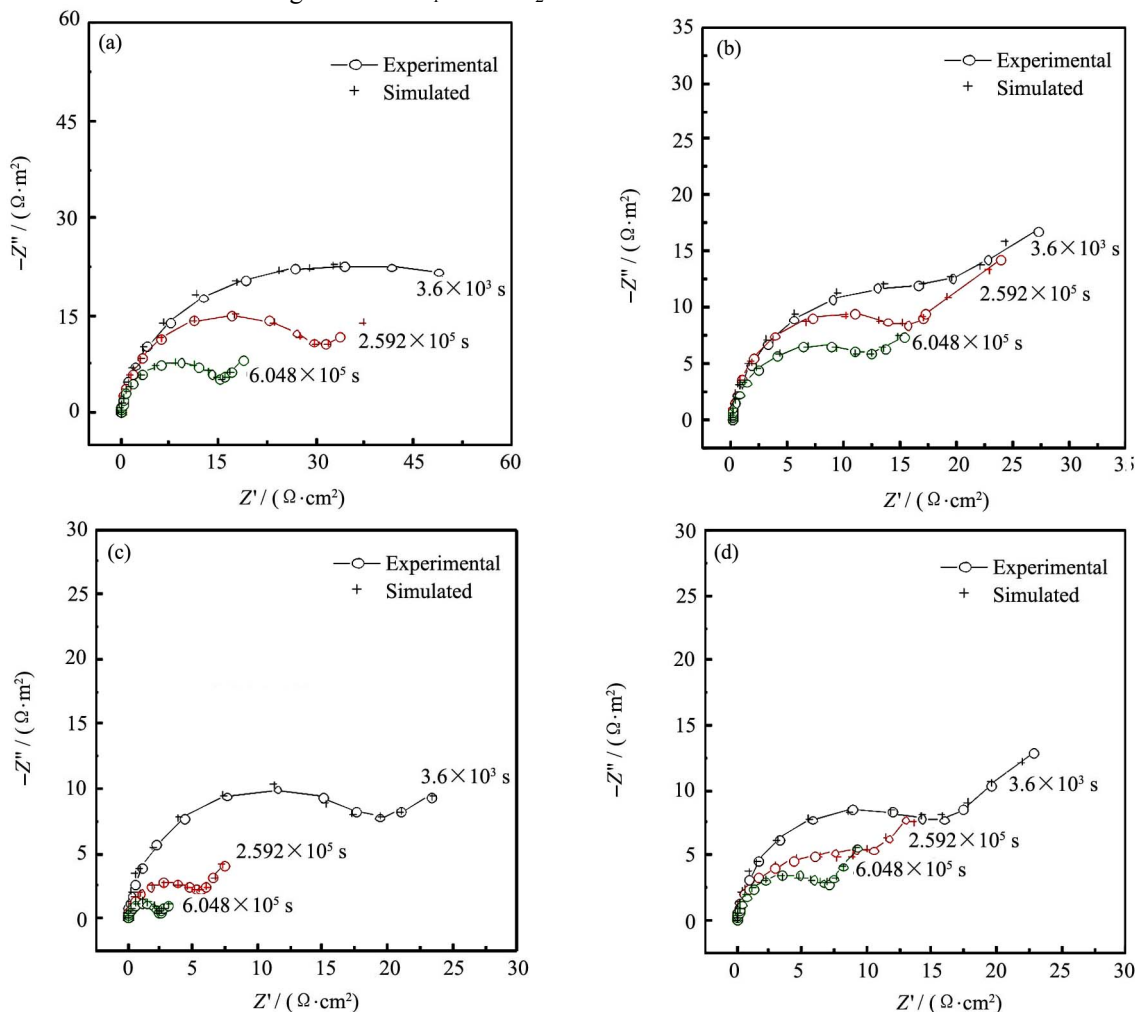


Fig. 6 Nyquist plots after  $3.6 \times 10^3$ ,  $2.592 \times 10^5$  and  $6.048 \times 10^5$  s of exposure in 0.5 mol/L NaCl solution

(a) *m1*; (b) *m2*; (c) *m3*; (d) *m4*

**Table 2** EIS simulation data using an equivalent circuit for two relaxation times ( $R_1\{CPE_1(R_2[CPE_2R_3])\}$ ) for AA6061- T6, *m1*, *m2*, *m3* and *m4* after  $3.6\times 10^3$ ,  $2.592\times 10^5$  and  $6.048\times 10^5$  s of immersion in 0.5 mol/L NaCl solution

Samples	Exposition time/s	$R_1/$ ( $10^{-3} \Omega\cdot m^2$ )	$CPE_1$		$R_2$ ( $\Omega\cdot m^2$ )	$CPE_2$		$R_3/$ ( $\Omega\cdot m^2$ )
			$Y_1$ ( $F m^{-2} s^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha_1$		$Y_2$ ( $F m^{-2} s^{-(1-\alpha)}$ )	$\alpha_2$	
AA6061-T6	$3.6\times 10^3$	1.587	0.803	0.86	0.192	6.753	0.70	1.809
<i>m1</i>	$3.6\times 10^3$	1.645	0.052	0.94	32.400	0.100	0.52	63.000
<i>m1</i>	$2.592\times 10^5$	1.805	0.046	0.94	33.000	1.300	0.90	40.000
<i>m1</i>	$6.048\times 10^5$	1.657	0.052	0.95	16.850	1.800	0.98	21.000
<i>m2</i>	$3.6\times 10^3$	1.642	0.080	0.90	26.080	0.840	0.98	32.000
<i>m2</i>	$2.592\times 10^5$	2.200	0.070	0.97	19.000	0.972	0.98	27.000
<i>m2</i>	$6.048\times 10^5$	1.643	0.074	0.92	14.700	1.400	0.97	20.000
<i>m3</i>	$3.6\times 10^3$	2.02	0.064	0.94	21.653	1.638	0.97	19.804
<i>m3</i>	$2.592\times 10^5$	1.828	0.115	0.91	6.308	3.289	0.98	10.796
<i>m3</i>	$6.048\times 10^5$	2.218	0.080	0.95	2.450	9.346	0.95	2.196
<i>m4</i>	$3.6\times 10^3$	2.203	0.053	0.94	18.326	0.934	0.98	25.000
<i>m4</i>	$2.592\times 10^5$	1.96	0.102	0.92	10.423	1.088	0.85	19.360
<i>m4</i>	$6.048\times 10^5$	2.572	0.094	0.91	7.911	2.471	0.97	15.500

The most significant  $R_3$  values were obtained by samples treated in solution 1 (63 and 32  $\Omega\cdot m^2$ ). The sample *m1* displays the highest one, since after 600 s of treatment a higher surface coverage is achieved as observed by SEM/EDS analysis. Similar charge transfer resistance values in 0.5 mol/L NaCl solution were obtained for AA6061 alloy by Dabalà et al.<sup>[24]</sup> using chloride and hydrogen peroxide assisted solutions at pH 2. This means that the conversion coatings deposited in unbuffered solutions (pH  $\sim 5.5$ –4) retain a corrosion resistance close to that of the coatings obtained at pH 2.

Furthermore, the samples *m1* and *m2* retained  $R_3$  and  $Y_2$  values at the same order of magnitude after  $2.592\times 10^5$  and  $6.048\times 10^5$  s of testing ( $\sim 1 \Omega\cdot m^2$ ) demonstrating good corrosion resistance. Conversely, the systems treated with solution 2 lost their anticorrosive properties (especially *m3*) showing  $R_3$  values from  $\sim 10$  to  $\sim 1 \Omega\cdot m^2$  after  $2.592\times 10^5$  and  $6.048\times 10^5$  s of exposure in 0.5 mol/L NaCl solution. As previously discussed, these results are related to the concentration variation of cerium in the solution caused by the chelating and chaotropic effects of the anions. Therefore, at higher cerium concentrations, the quantity of the insoluble products which form the coating is greater; thus the higher the coverage, the higher the corrosion resistance.

### 3 Conclusions

Cerium conversion coatings were formed on AA6061-T6 alloy by immersion in unbuffered cerium salts aqueous solutions (cerium chloride and nitrate) in the presence of hydrogen peroxide. Their corrosion protection properties in 0.5 mol/L NaCl solution were evaluated applying electrochemical methods (EIS, PDP and OCP) and the results were compared with those obtained for the bare samples.

The EIS results showed that the coatings obtained from unbuffered  $CeCl_3\cdot 7H_2O$  solutions with pH  $\sim 5.4$ –4 exhibited similar morphologic characteristics and corrosion resistance as the coatings deposited in buffered solution with pH 2. The

coatings obtained in chloride solutions in presence of hydrogen peroxide provide the best protection throughout the testing time yielding the highest  $R_3$  ( $\sim 10^1 \Omega\cdot m^2$ ) and the lowest  $Y_2$  values while the less effective were the coatings obtained in nitrate solutions.

The OCP and PDP measurements indicated decreased corrosion current density  $i_{corr}$ , due to lower corrosion rates, as well as ennobled corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and rapidly stabilized open circuit potentials.

The electrochemical results were in good agreement with the SEM/EDS analysis, showing that chloride solutions containing hydrogen peroxide exhibited the greatest coverage of cerium oxides/hydroxides giving rise to thicker and denser uniform coatings with a porous structure.

### References:

- [1] Cohen S M. Replacements for chromium pretreatments on aluminum. *Corrosion*, 1995, **51**(1): 71.
- [2] Hollingsworth E H, Hunsicker H Y. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. ASM Handbook, Corrosion 13, ASM International, Materials Park, OH, 1990: 583.
- [3] Heller D, Fahrenholtz W, O'Keefe M J. Effect of phosphate source on the post-treatment and corrosion performance of cerium based conversion coatings on Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(11): C400.
- [4] Korinek K A. Chromate conversion coatings. Metals Handbook, Corrosion 13, ASM International, Materials Park, OH, 1987: 389.
- [5] Buchheit R G, Hughes A E. Chromate and Chromate-Free Coatings. ASM Handbook, Corrosion 13A: Fundamentals, Testing and Protection, Materials Park, OH, 2003: 720.
- [6] Decroly A, Petitjean J P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **194**(1): 1.
- [7] Meyers B, Lynn S. Chromium elimination. ASM Handbook, Surface engineering 5, ASM International, Materials Park, OH, 1994: 925.
- [8] Mansfeld F, Wang Y. Corrosion protection of high-copper

- aluminum alloys by surface modification. *Brit. Corros. J.*, 1994, **29**: 19.
- [9] Kasten L S, Grant J T, Grebasch N, Voevodin N, Arnold F E, Donley M S. An XPS study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-T3. *Surf. Coat. Tech.*, 2001, **140**(1): 11.
- [10] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by cerous cations. *Met. Forum*, 1984, **7**(4): 211.
- [11] Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui, Yin Zhongda. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. *Corros. Sci.*, 2001, **43**(7): 1283.
- [12] Parkhill R L, Knobbe E T, Donley M S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3. *Prog. Org. Coat.*, 2001, **41**(4): 261.
- [13] Johnson B Y, Edington J, O'Keefe M J. Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, **361**(1-2): 225.
- [14] Gibb H J, Lees P S J, Pinsky P F, Rooney B C. Lung cancer among workers in chromium chemical production. *Am. J. Ind. Med.*, 2000, **38**(2): 115.
- [15] Hu J, Zhao X H, Tang S W, Sun M R. Corrosion protection of aluminum borate whisker reinforced AA6061 composite by cerium oxide-based conversion coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(6): 3814.
- [16] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum. *Mater. Forum*, 1986, **9**(3): 162.
- [17] Hinton B R W, Wilson L. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride. *Corros. Sci.*, 1989, **29**(8): 967.
- [18] Hayes S H, Yu P, O'Keefe T J, O'Keefe M J, Fahrenholtz W G. The phase stability of cerium species in aqueous systems. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(12): C623.
- [19] Wang C, Jiang F, Wang F. Cerium chemical conversion coating for aluminum alloy 2024-T3 and its corrosion resistance. *Corrosion*, 2004, **60**(3): 237.
- [20] Ardelean H, Fiaud C, Marcus P. Enhanced corrosion resistance of magnesium and its alloys through the formation of cerium (and aluminium) oxide surface films. *Mater. Corros.*, 2001, **52**(12): 889.
- [21] Böhm S, Greef R, McMurray H N, Powell S M, Worsley D A. Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(9): 3286.
- [22] Mora N, Cano E, Polo J L, Puente J M, Bastidas J M. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate. *Corros. Sci.*, 2004, **46**(3): 563.
- [23] Aldykiewicz A J, Davenport A J, Isaacs H S. Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(1): 147.
- [24] Dabalà M, Armelao L, Buchberger A, Calliari I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **172**(3-4): 312.
- [25] Arnott D R, Ryan N E, Hinton B R W, Sexton B A, Hughes A E. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 1985, **22-23**: 236.
- [26] Aramaki K. Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate. *Corros. Sci.*, 2004, **46**(6): 1565.
- [27] Hinton B R W, Ryan N E, Arnott D R, Trathen P N, Wilson L, Williams B E. The inhibition of aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations. *Corros. Australia*, 1985, **10**: 12.
- [28] Davenport A J, Isaacs H S, Kendig M W. XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum. *Corros. Sci.*, 1991, **32**(5-6): 653.
- [29] Scholes F H, Soste C, Hughes A E, Hardin S G, Curtis P R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(4): 1770.
- [30] Brunelli K, Dabalà M, Calliari I, Magrini M. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys. *Corros. Sci.*, 2005, **47**(4): 989.
- [31] Hughes A E, Hardin S G, Harvey T G, Nikpour T, Hinton B R W, Galassi A, McAdam G, Stonham A, Harris S J, Church S, Figgures C, Dixon D, Bowden C, Morgan P, Toh S K, McCulloch D, Du Plessis J. Characterisation of various conversion coatings on 2024-T3. *ATB Metall.*, 2003, **43**(1-2): 264.
- [32] Fahrenholtz W G, O'Keefe M J, Zhou H, Grant J T. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **155**(2-3): 208.
- [33] Rivera B E, Johnson B Y, O'Keefe M J, Fahrenholtz W G. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**(3): 349.
- [34] Dabalà M, Ramous E, Magrini M. Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. *Mater. Corros.*, 2004, **55**(5): 381.
- [35] Campestrini P, Terryn H, Hovestad A, de Wit J H W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**(3): 365.
- [36] Pardo A, Merino M C, Arrabal R, Viejo F, Munos J A. Ce conversion and electrolysis surface treatments applied to A3xx.x alloys and A3xx.x/SiCp composites. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(6): 3334.
- [37] Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., N.Y.: Wiley & Sons Inc., 1988.
- [38] Bockris J O, Khan S U M. *Surface Electrochemistry*. N.Y.: Plenum Press, 1993.
- [39] Arurault L, Monsang P, Salley J, Bes R S. Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel. *Thin Solid Films*, 2004, **466**(1-2): 75.
- [40] Stefanov P, Atanasova G, Stoychev D, Marinova T S. Electrochemical deposition of CeO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **180-181**: 446.
- [41] Zhou Y, Switzer J A. Growth of cerium(IV) oxide films by the electrochemical generation of base method. *J. Alloys Compd.*, 1996, **237**(1-2): 1.
- [42] Kanakaraju S, Mohan S, Sood A K. Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited CeO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*, 1997, **305**(1-2): 191.
- [43] Zhitomirsky I, Petric A. Electrochemical deposition of ceria and doped ceria films. *Ceram. Int.*, 2001, **27**(2): 149.

- [44] Zhitomirsky I, Petric A. Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO<sub>2</sub> films. *Mater. Lett.*, 1999, **40**(6): 263.
- [45] Balasubramaniam M, Melendres C A, Mansour A N. An X-ray absorption study of the local structure of cerium in electrochemically deposited thin films. *Thin Solid Films*, 1999, **347**(1-2): 178.
- [46] Wang A Q, Golden T D. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(9): C616.
- [47] Golden T D, Wang A Q. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(9): C621.
- [48] Li E B, Thompson G E. In situ atomic force microscopy studies of the deposition of cerium oxide films on regularly corrugated surfaces. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**(5): 1809.
- [49] Brossard J M, Balmain J, Creus J, Bonnet G. Characterization of thin solid films containing yttrium formed by electrogeneration of base for high temperature corrosion applications. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **185**(2-3): 275.
- [50] Annal Therese G H, Vishnu Kamath P. Cathodic reduction of different metal salt solutions Part I: synthesis of metal hydroxides by electrogeneration of base. *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**(5): 539.
- [51] Kiyota S, Valdez B, Zlatev R, Stoytcheva M, Iñiguez C. Effect of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the corrosion behavior of cerium based conversion coatings on AA6061-T6. *ECS Trans.*, 2011, **33**(30): 23.
- [52] Adam G M, Hinton B R W, Butler A M. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *J. Alloys Compd.*, 1992, **180**(1-2): 15.
- [53] Trompette J L, Arurault L, Fontorbes S, Massot L. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**(8): 2901.
- [54] Douglas B E, McDaniel D H, Alexander J J. *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica, Segunda Edición*. Barcelona, España: Editorial Reverte, S. A., 1994.
- [55] Lurie J. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moscow: Khimija Press, 1971.
- [56] Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, 1888, **24**: 247.
- [57] Shao M, Huang R, Fu Y, Lin C. Investigation of formation and inhibition mechanism of cerium conversion films on Al 2024 alloy. *J. Rare Earths*, 2002, **20**(6): 640.
- [58] Zhao D, Sun J, Zhan L, Tan Y, Li J. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy. *J. Rare Earths*, 2010, **28**: 371.
- [59] Heller D K, Fahrenholtz W G, O'Keefe M J. Effect of phosphate source on post-treatment of cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(11): C400.
- [60] Onofre-Bustamente E, Domínguez-Crespo M A, Torres-Huerta A M, Olvera-Martínez A, Genescá-Llongueras J, Rodríguez-Gómez F J. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel. *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**: 1785.
- [61] Hughes A E, Gorman J D, Paterson P J K. The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part I. *Corros. Sci.*, 1996, **38**(11): 1957.
- [62] Hughes A E, Taylor R J, Hinton B R W, Wilson L. XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings. *Surf. Interface Anal.*, 1995, **23**(7-8): 540.
- [63] Buchheit R G, Mamidipally S B, Schmutz P, Guan H. Active corrosion protection in Ce-modified hydroxalite conversion coatings. *Corrosion*, 2002, **58**(1): 3.
- [64] Flores J F, Olaya J J, Colás R, Rodil S, Valdez B, Gómez de la Fuente I. Corrosion behaviour of TaN thin PVD films on steels. *Corros. Eng. Sci. Techn.*, 2006, **9**: 168.
- [65] Maddela S, O'Keefe M J, Wang Y-M, Kuo H-H. Influence of surface pretreatment on coating morphology and corrosion performance of cerium-based conversion coatings on AZ91 D alloy. *Corrosion*, 2010, **66**(11): 115006.1.
- [66] Cano E, Bastidas D M, Argyropoulos V, Fajardo S, Siatou A, Bastidas J M, Degriñy C. Electrochemical characterization of organic coatings for protection of historic steel. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**(3): 453.
- [67] Song G, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 1999, **1**(1): 11.
- [68] Loveday D, Peterson P, Rodgers B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. *J. Coat. Technol.*, 2004, **1**: 88.
- [69] Bastidas J M, Polo J L, Torres C L, Cano E. A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function. *Corros. Sci.*, 2000, **43**(2): 269.



## Artículo 2

---

*Solution conductivity influence on SVET pitting corrosion studies*

International Journal of Electrochemical Science

## Solution Conductivity Influence on Pitting Corrosion Studies by SVET

R. Zlatev, B. Valdez, M. Stoytcheva\*, R. Ramos, S. Kiyota

Engineering Institute of UABC, Blvd. Benito Juárez s/n, Mexicali 21280, B. C., México

\*E-mail: [margarita@iing.mx1.uabc.mx](mailto:margarita@iing.mx1.uabc.mx)

Received: 4 May 2011 / Accepted: 30 May 2011 / Published: 1 July 2011

---

The controversial statements about the solution conductivity changes occurring above the pits appeared on corroded Al alloy surface were verified. Original local conductometric measuring technique was employed together with SVET to evaluate the solution conductivity influence on the SVET results, completely dependent on the solution conductivity ( $IR_{\text{solution}}$  ohmic drop). Bare and chromated AA 7075-T6 aerospace aluminum alloy specimens were employed in 5 % NaCl solutions for the conductometric/SVET measurements. Artificial “pits” (Pt spots) with known dimensions were used for the SVET measuring instrument calibration. Solution conductivity variations of about 4.8 % above the non-chromated specimens’ surfaces were registered at a distance of 30  $\mu\text{m}$  5 minutes after the specimens’ immersion, against less than 1% changes above the chromated specimens at same conditions. A special noise reduction technique was applied allowing distinguishing of the small changes of the SVET signal caused by the conductivity influence.

---

**Keywords:** AA 7075 alloy, pitting corrosion, chromate conversion coating, SVET, local conductivity

### 1. INTRODUCTION

Localized measuring techniques such as Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) [1-3] and Scanning Reference Electrode Technique (SRET) [4, 5] are powerful tools for pitting corrosion studies. SVET, being a further improvement of SRET provides higher sensitivity due to the conversion of the measured potential gradient into AC signal achieved by probe vibrating. The lock-in amplifier application allows recovering of the very low SVET signals from the extremely noisy environment at more than 60 dB signal to noise ratio (S/N). As a result, amplitudes as low as 5  $\mu\text{V}$  are able to be measured by SVET allowing distinguishing of very small corroded zones, while the minimal potential gradients measurable by SRET are reported to be about 200  $\mu\text{V}$  [6, 7].

The localized techniques allow the determination of the ionic currents distribution flowing between the anodic and the cathodic zones of the corroded surface through the solution, and the corrosion rate determination as well [8]. The ionic currents are evaluated by measurement of the potential gradients appearing as ohmic drops:  $U = IR$  resulting from the currents flowing through the test solution. Since  $U$  depends on the solution resistance  $R = l/\sigma$  (where  $\sigma$  is the solution conductivity) the local solution conductivity appears to be an important parameter determining the SVET results. Oltra [9] stated that the ohmic drop existence stabilizes the localized corrosion processes becoming part of the electrochemical polarization of the system in terms of electrochemical kinetics.

The local conductivity may differ from the bulk one because of: i) the metal dissolution caused by the corrosion process; ii) insoluble corrosion products formation with the participation of ions from the nearest metal surface environment as stated by Vuillemin *et al.* [10] reporting dynamic local changes in surface composition due to precipitation of dissolved species.

The localized corrosion processes can be characterized more completely employing simultaneously several independent local measuring techniques [9]. Ogle *et al.* [11] reported a combination of local pH and current density measurements applied to galvanized steel cut edge corrosion studies. Park and Böhni [12] combined pH measurement with polarization curves registration applied to local corrosion sites containing MnS inclusions. Vuillemin *et al.* [10] reported a combination of SVET, AFM and SAM (Scanning Auger Microscopy) applied to pitting corrosion of a MnS inclusion on 316L stainless steel, employing aggressive solution injection (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl).

As established by Oltra [9], significant changes in solution chemistry may occur very close to the corroded surface, so that the conductivity may be unknown and some of the currents can be controlled by diffusion as well because of the decreased ion concentrations.

On the other hand, Deshpande [13] stated that the local solution conductivity variations are marginal (less than 0.4%) confirming that there was no difference between the bulk conductivity and those close to the galvanic couple. Probably both controversial statements can be true but related to different conditions such as corroded alloy and test solution composition, protection coatings existence and composition etc. No data were published till now proving or denying some of the mentioned controversial statements.

The objectives of the present work is real time local conductivity monitoring of the NaCl test solution above the corroded bare and chromated AA 7075 T6 aluminum alloy in 5% NaCl test solution, at a distance of 30  $\mu\text{m}$  from artificial pits simultaneously with SVET measurements to evaluate the conductivity changes influence on the SVET results.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Artificial microcells (pits) preparation

An artificial microcell imitating anodic and cathodic pits zones was elaborated and used for the SVET instrument calibration. It consisted of two Pt wires 0.1 mm in diameter placed in acrylic resin

support at a distance of 25  $\mu\text{m}$  between them, connected to a homemade low current galvanostat. The acrylic cylinder was polished using finally 1  $\mu\text{m}$  alumina to appear two Pt spots on it.

Another artificial cell was prepared by the same way but replacing one of the Pt wires by AA 7075 T6 one, 0.1 mm in diameter serving as anode zone connected to the galvanostat. The aluminum alloy wire was prepared by rolling of 5 mm thick bar down to 1 mm followed by slow mechanical extension down to about 0.1 mm at increased temperature achieved by electric current passing through the extended wire.

## 2.2. Specimens Preparation

Bare AA 7075 T6 specimens measured 1x1 cm were capsulated in acrylic resin and then polished with abrasive sand paper up to #1500 and finally by 1  $\mu\text{m}$  alumina. The half of the capsulated specimens were chromated applying industrial alodining process yielding coatings composition:  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (48 to 80 %);  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlOF}$ ,  $\text{AlOOH}$  (15 to 30%).

The pits occurrence on the bare and chromated specimens' surface was provoked by immersion into the testing electrolyte followed by SVET/conductivity measurements. For comparison specimens kept in saline chamber according to the ASTM 117 condition were employed as well.

## 2.3. Testing Electrolyte

A relatively high salt concentration 5% ( $0.86\text{mol dm}^{-3}$ ) of NaCl solutions with a conductivity of  $7.01\text{ Sm}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$  was chosen to obtain a sufficiently high signal for the local conductivity avoiding the influence of the conductometric electrodes (probe tips) small size. Deionized water produced by Milli Q reverse osmosis installation (Millipore, USA) was employed for the testing solutions preparation.

## 2.4. SVET - Conductometric Equipment

Homemade equipment was employed for the simultaneous SVET and conductivity measurements with the application of two vibrating probes setup. One of the probes was connected to the amplifier input applied for both, SVET potential gradient ( $IR_{\text{solution}}$  ohmic drop) and conductivity measurements as well.

Pulses of AC sine wave voltage with frequency of 60 Hz, duration of 33.3 ms (two periods of 60 Hz) and amplitude of 100 mV p-p was applied to the second probe at the end of every step of the surface scan performed by precise X-Y linear stages. Voltage driven lens focusing mechanism commonly used in the CD/DVD computer drives was employed for Z direction conductometry/SVET combined probe positioning within  $\pm 1.5\text{ mm}$  and for its vibration with amplitude of 10  $\mu\text{m}$  at a distance of 30  $\mu\text{m}$  from the specimen controlled by a microscope.

A NI USB 6009 Data Acquisition System coupled with especially developed NI Lab View 8.0 based software were used for SVET and conductivity signals data acquisition and for the X-Y stage driving with a step of 0.5  $\mu\text{m}$ .

#### 2.4. SVET noise suppression technique

The noise spectrum analysis of the SVET signal showed that the main noise frequency is the power line one  $F = 60$  Hz (or 50 Hz). For its suppression the specific approach developed by the authors earlier [14] was applied. For this purpose the frequency of the SVET tip vibration was chosen to be  $F/2$  (obtained by dividing the power line frequency by 2) allowing the entire cycle of the tip movement (neutral – down – neutral – up - neutral) to happen within two full power line periods. Digital integration of the SVET signal was applied for every of these two periods and finally, the two integral products were subtracted yielding the SVET measurement value. Since the noise coming from the power line is the same for every one of the two integration periods (coinciding completely with the SVET tip movement cycle) the integral products subtraction eliminates completely the power line noise reducing also the white (rose) noise level. Thus, a total noise suppression of 61 dB (about 1000 times) was achieved without lock-in amplifier application.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

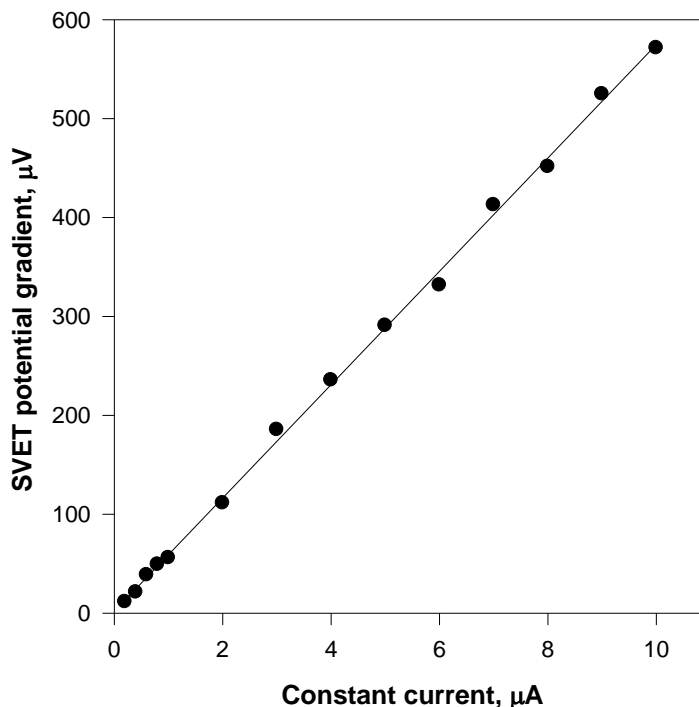
#### 3.1. SVET equipment calibration

The voltage gradient ( $IR_{\text{solution}}$  ohmic drop) measured by SVET can be converted into ion current density applying the following equation proposed by Ogle *et al.* [12]:

$$j = \sigma (\Delta E/A) \quad (1)$$

where:  $j$  is the current density;  $\sigma$  is the specific conductivity of the electrolyte solution;  $\Delta E$  is the potential gradient across the vibration amplitude;  $A$  is the vibration amplitude.

Since  $\sigma$  and  $A$  are constants, this equation can be presented simpler as:  $j = K \Delta E$  assuming the temperature to be constant (since  $\sigma$  is temperature dependent). Thus, the aim of the SVET calibration is the experimental determination of the coefficient  $K$ . The acrylic cell with two artificial “pits” - Pt disc electrodes imitating the anodic and cathodic pits zones described above was employed for this purpose. Known constant currents  $I$  in the range from 0.2 to 10  $\mu\text{A}$  were imposed between them from a galvanostat able to maintain small currents and the Pt micro-disc anode was scanned by the SVET vibrating probe at a constant distance of 30  $\mu\text{m}$ . The maximal potential gradient  $\Delta E$ , measured at the center of the Pt disc was plotted against the imposed constant current  $I$ , shown in Fig. 1 having plot characteristics:  $b[0] = 1.831$ ;  $b[1] = 57.297$  and  $r^2 = 0.998$



**Figure 1.** SVET signal calibration plot obtained in 5% NaCl test solution and artificial pit employment.

Taking into account the Pt electrode surface of  $7.85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  and converting the applied constant current in current density, the coefficient  $K$  calculated as slope of the curve was found to be  $1.274 \cdot 10^2 \text{ A V}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

### 3.3. Conductometric equipment calibration

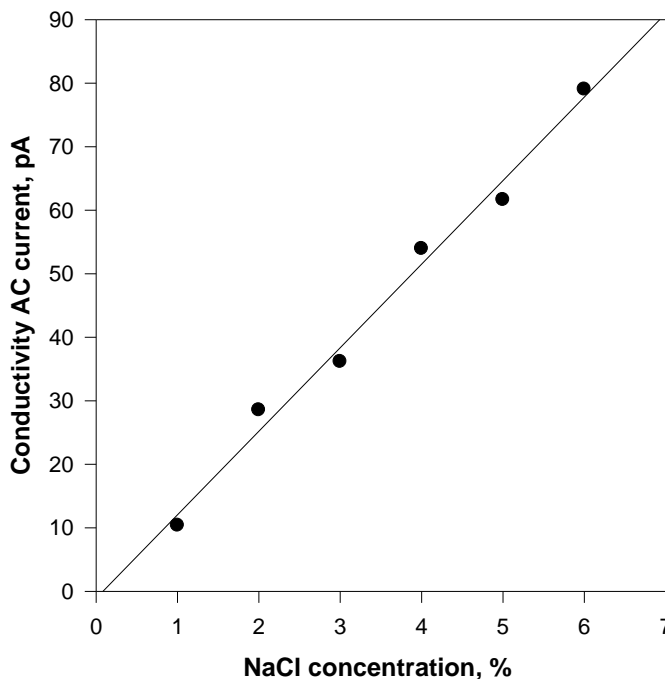
NaCl water solutions with known concentrations from 10 to 60  $\text{g L}^{-1}$  (1 to 6 %) were employed for calibration plot building in coordinates: conductivity AC current – NaCl solution concentration presented in Fig. 2 having the following characteristics:  $b[0] = -1.086$ ;  $b[1] = 3.151$ ;  $r^2 = 0.988$ .

The concentration can be easily converted in conductivity measured in ( $\text{S m}^{-1}$ ) by replacing the concentration values with the corresponding conductivity ones measured by a commercial conductometer or taken from a table. In this paper however all the measured conductivity data are presented using their corresponding concentrations in accordance to Figure 2.

When the conductivity measurements were carried out at a temperature different from the calibration one, temperature compensation was made applying the following equation:

$$\sigma_t = \sigma_{t_{\text{cal}}}[1 + \alpha(t - t_{\text{cal}})] \quad (2)$$

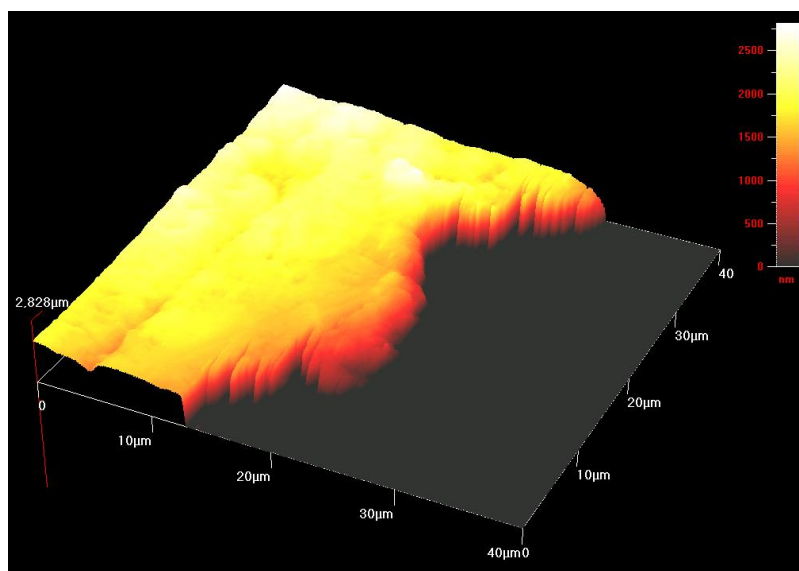
where:  $\sigma_t$  is the solution conductivity at temperature  $t$ ;  $\sigma_{t_{\text{cal}}}$  is the solution conductivity at the temperature of the calibration;  $\alpha = 2\%/^{\circ}\text{C}$  for NaCl solutions.



**Figure 2.** Conductivity calibration plot, obtained by microprobes electrodes in 5% NaCl test solution.

3.2. Precise pit's size determination by AFM application

Pits, having equivalent diameters about 100  $\mu\text{m}$  similar to the diameters of the artificial ones were employed in the real specimens experiment, and also because of the technical difficulties in preparation of smaller artificial ones. The pit sizes were determined by the application of optical microscope and AFM as well. A partial pit's AFM image is shown in Fig. 3.

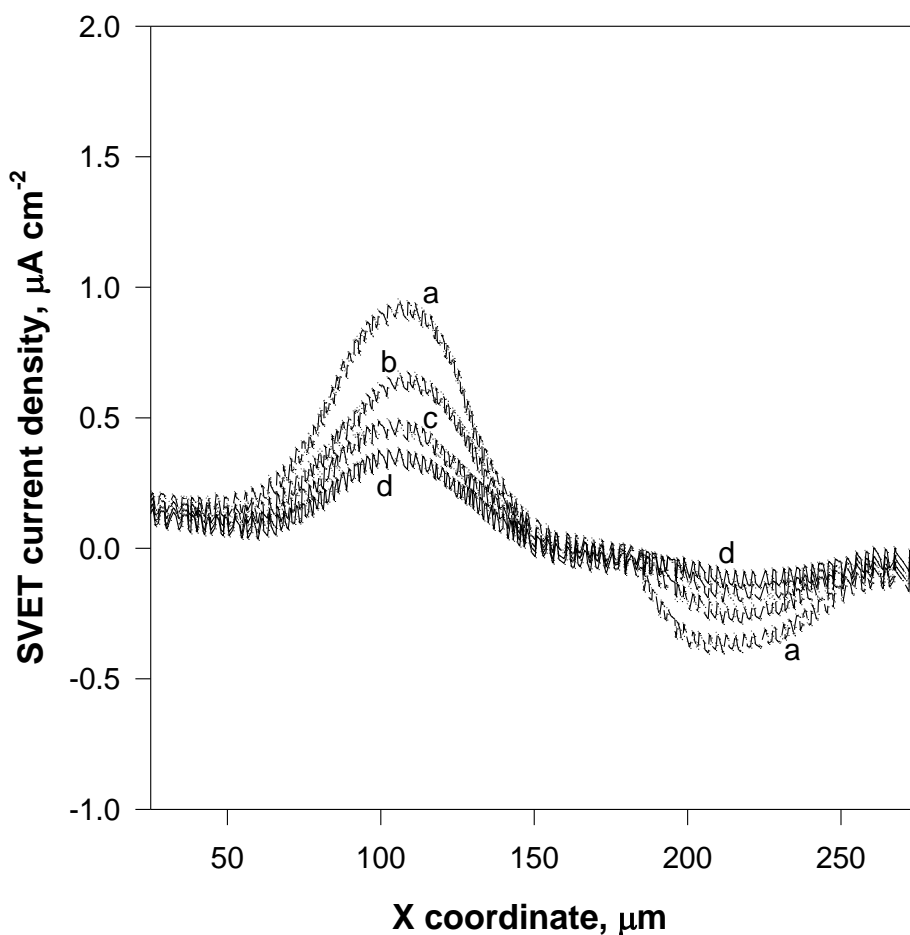


**Figure 3.** Partial AFM image of a pit (black zone) on a chromated (yellow zone) AA 7075 T6 alloy surface.

### 3.4. Bare specimens testing: simultaneous ion current density and conductivity measurement

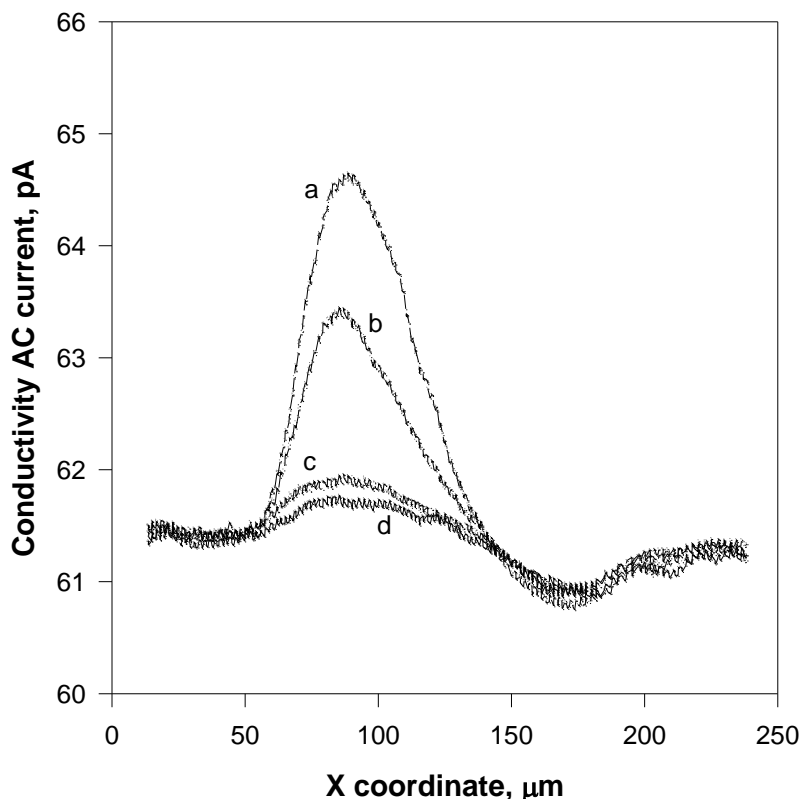
The bare metals exhibited dynamic zones of anodic activity, reflecting sites of localized corrosion when immersed in test NaCl solution. The pits appeared almost immediately, causing significant currents flowing registered during the first SVET scans followed by rapid diminution due to metal passivation on a time scale of tens of minutes. Family of SVET profiles registered by multiple one dimension scan (X axe only, keeping Y = 0) of same pit area every 5 minutes during 20 minutes are shown in Fig. 4. The anodic current decrease with the time can be explained with the passivation, while the cathodic sites are affected by corrosion products precipitation provoking the same result.

The conductivity profile registered simultaneously with the SVET after the specimen immersion is shown in Fig. 5. Maximal deviation of 4.8% was observed at 30  $\mu\text{m}$  above the anodic zones 5 minutes after the specimens' immersion probably due to the metal dissolution, while above the cathodic zones no conductivity change occurred. Obviously, the precipitation appeared above the cathodic site is not capable to decrease the local solution concentration at the interface with the metal since the Na-aluminates are soluble.



**Figure 4.** SVET current density/X coordinate plot above the pit located on bare AA 7075 surface. Curves from **a** to **d** were registered: 5; 10; 15 and 20 minutes respectively after the specimen's immersion into 5% NaCl test solution.

In general, a precipitation strongly depending on the solution and the corroded metal composition can appear provoked by the pH augmentation due to the following cathodic reaction:



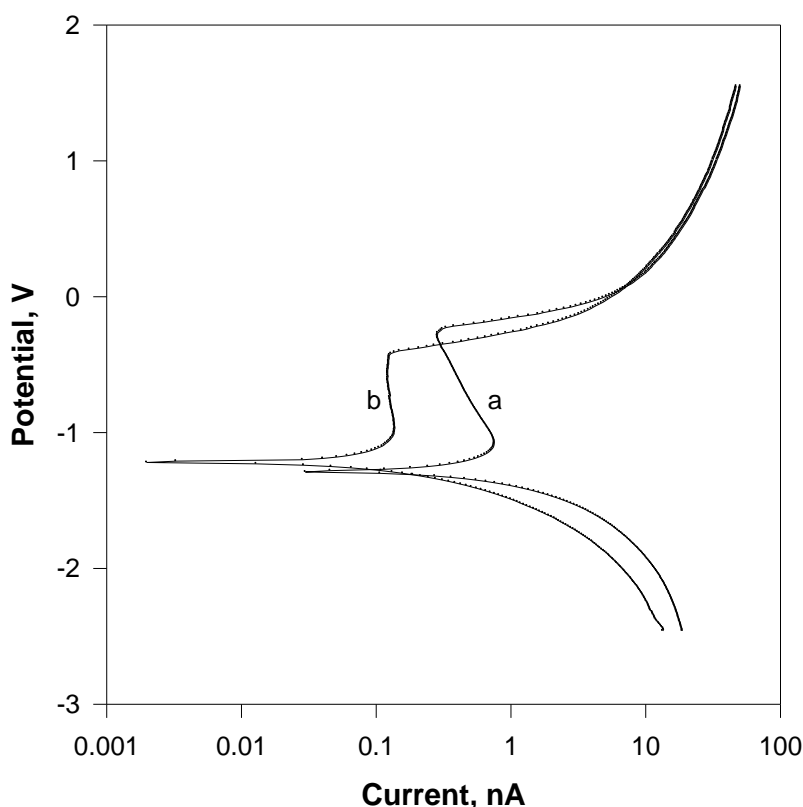
**Figure 5.** Local conductivity/X coordinate plot above the pit characterized by SVET in Fig. 4. Curves from **a** to **d**: 5; 10; 15 and 20 minutes respectively after the specimen's immersion into 5% NaCl test solution.

The values obtained for the maximal local conductivity variations above the bare metal surface of 4.8% are much higher than those (0.4%), reported by Deshpande [13]. On the other hand “significant changes in solution chemistry” stated by Oltra [9] was not registered. The observed conductivity increase faded to its initial (bulk) value due to the surface passivation becoming almost undistinguishable from the noise 15 minutes after the immersion.

### 3.5. Chromated specimens testing: simultaneous ion current density and conductivity measurements

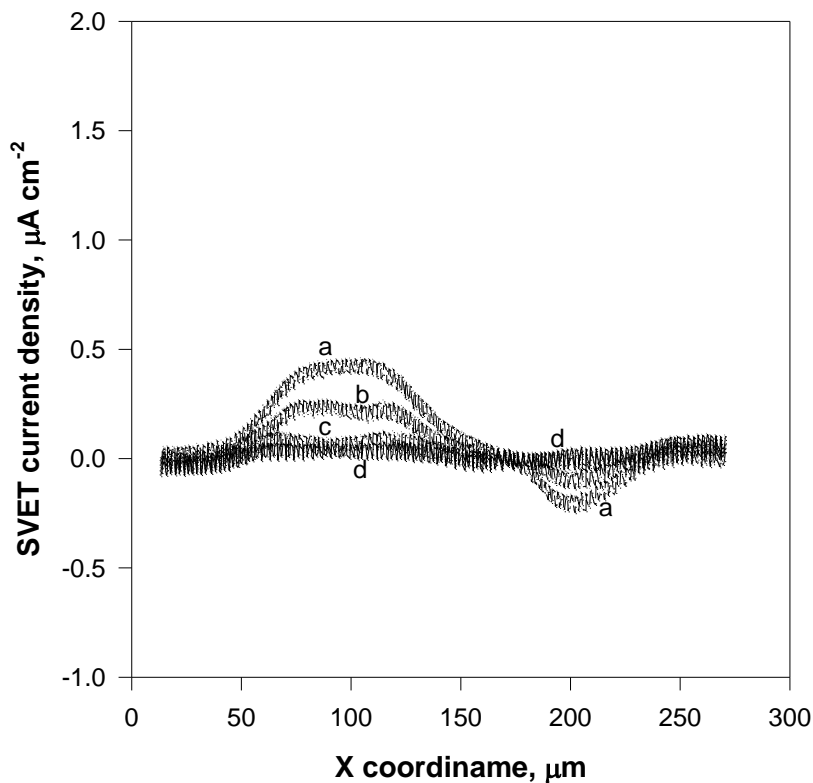
Specimens chromated by industrial alodining process application including 60 s chromating stage were employed. Although the mechanisms of the inhibition of the Al alloys corrosion by chromate conversion coatings remains still unclear, it is assumed that  $\text{Cr}^{6+}$  inhibits the cathodic reactions (primarily oxygen reduction) on the alloy active sites [15, 16] blocking thus the consumption

of the electrons generated from the metal oxidation step at the anodic sites. Several redox reactions may occur such as: direct oxidation of the metal substrates provoked by the oxidizing power of  $\text{CrO}_4^{2-}$  or  $\text{Cr}^{6+}$ ;  $\text{Cr}^{6+}$  reduction to  $\text{Cr}^{3+}$  with composite oxide/hydroxide adherent films formation having a general composition:  $x\text{Al}_2\text{O}_3/y\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $x\text{Al}(\text{OH})_3/y\text{Cr}(\text{OH})_3$ , where  $x$  and  $y$  are variable depending on conditions [17]. On the other hand the negative charge of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  facilitates  $\text{Cr}^{6+}$  migration to anodic sites where passivation processes may occur. As a result the chromate coatings provide regenerating properties protecting mainly the damaged areas by pits sealing as stated by Adrian and Bittner [18]. The potentiodynamic Tafel plots presented in Fig. 6 registered for a single pit 5 and 20 minutes respectively after the specimen immersion into the NaCl test solution showed time dependant anodic current diminution proving the pit sealing. The anodic current diminution within 15 minutes was found to be about 6 times and the pitting potential remains almost unchanged during the pit sealing. After the pits sealing, negligible corrosion activity and hence local solution conductivity changes could be expected above the sealed pit's zone.

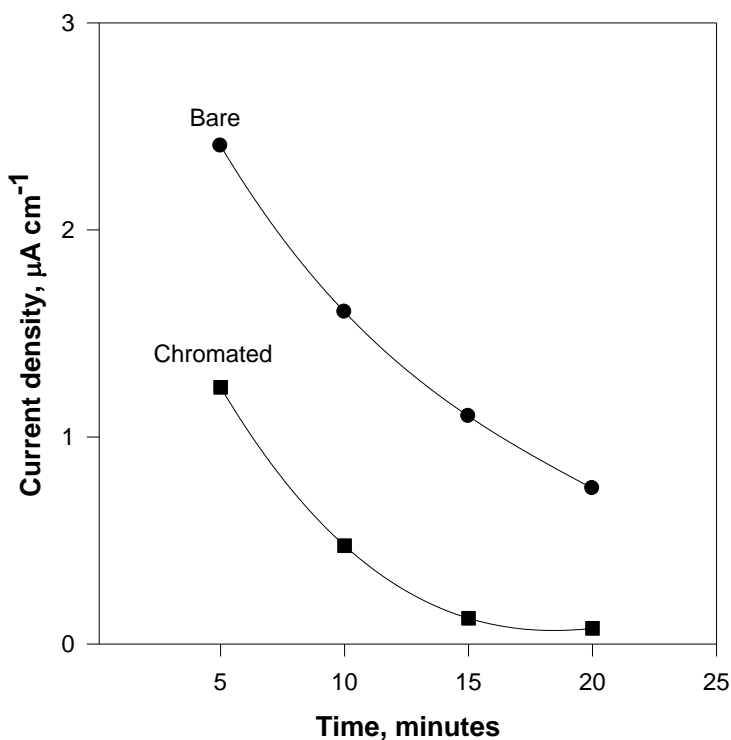


**Figure 6.** Fig. 6. Tafel plots of a pit on chromated (60 s) AA 7075-T6 aluminum alloy. The curves **a** and **b** were registered 5 and 20 minutes after the specimen's immersion into 5% NaCl test solution.

The SVET measurements showed decreased maximal anodic current amplitudes compared with the bare samples results. Family of SVET plots are presented in Fig. 7 measured during 20 minutes after specimen's immersion in 5 minutes intervals. The pit appearing was initiated by scratching the chromated surface in order to obtain comparable conditions with bare samples.



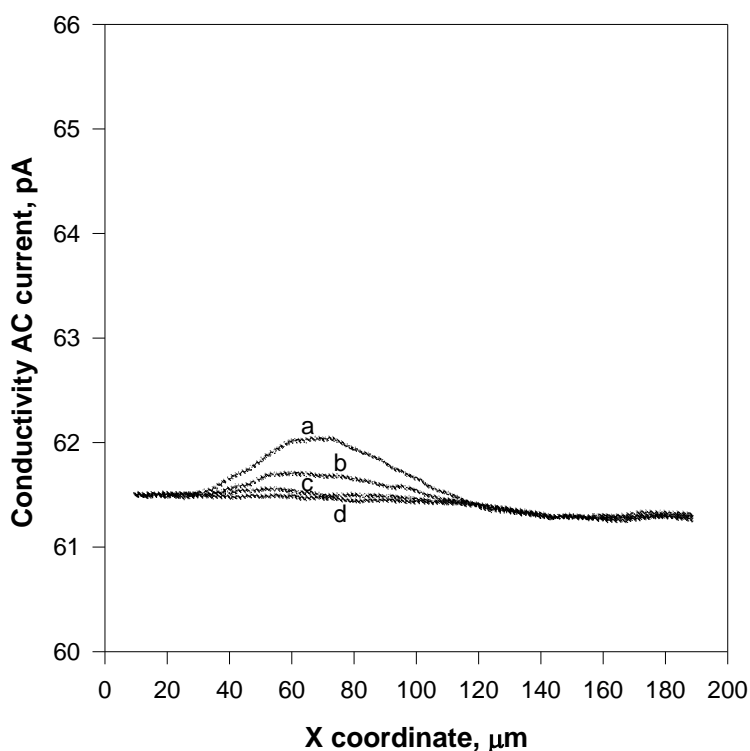
**Figure 7.** SVET current density/X coordinate plots above a pit on chromated AA 7075 T6 alloy. Curves from **a** to **d** were registered: 5; 10; 15 and 20 minutes respectively after the specimen's immersion into 5% NaCl test solution.



**Figure 8.** Maximal current density/time profiles comparison of bare and chromated specimens in 5% NaCl test solution. Data derived from the Figures 4 and 7.

The maximal ion current density measured by SVET 5 minutes after the chromated specimen immersion into the test solution were found to be about two times lower compared with the bare specimens, while 15 minutes later the difference was already about 10 times, as seen from Fig. 8, where the current density/time profile for chromated AA 7075 specimens is presented. The diminished corrosion activity in this case is due obviously to the self regenerating properties of the chromate coatings.

The local conductivity results above the chromated AA 7075 specimen's are also affected by the pits sealing which prevents significant solution conductivity variations. The local conductivity plots measured 5 and 10 minutes after the specimen's immersion are shown in Fig. 9. After the 10th minute from the specimen's immersion (see curves c and d in Fig. 9) the test solution conductivity variations are already too small, not distinguishable from the noise.



**Figure 9.** Local conductivity/X coordinate plot above the pit characterized by SVET presented in Fig. 4. Curves from a to d: 5; 10; 15 and 20 minutes respectively after the specimen's immersion into 5% NaCl test solution.

#### 4. CONCLUSIONS

The controversial statements of about the local conductivity variations of test solution during the corrosion process and their influence on the SVET results were verified combining the SVET with

local conductivity measurements. A special noise suppression technique was applied allowing to detect small SVET signal changes due to the local test solution conductivity variations.

It was found that the maximal conductivity changes are less than 1% occurring above the chromated AA 7075-T6 specimens, 5 minutes after the specimen's immersion, measured at a distance of 30  $\mu\text{m}$  from the corroded metal surface. The conductivity changes above the bare AA 7075-T6 specimens however are considerably higher: 4.8% maximal value measured at the same conditions.

The obtained results lead to the conclusion that the conductivity changes depend on the type of the corroded metal surface and its conditions (coated or bare), explaining thus the controversial statements mentioned above.

## References

1. L. Jaffe and R. Nuccitelli, *J. Cell Biology*, 63 (1974) 614
2. H. S. Isaacs in R. Staehle, B. Brown, J. Kruger and A. Agarwal (Eds), *Localized Corrosion*, NACE-3, NACE, Houston, TX, USA, (1974) p. 158.
3. H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 722
4. H. S. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1288
5. S. Fujimoto and T. Shibata, *Denki Kagaku*, 64 (1996) 967
6. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry-an experimental approach*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, USA, (1975) 216
7. K. R. Trethewey, D. A. Sargeant, D. J. Marsh and A. A. Tamimi, *Corrosion Science*, 35 (1993) 127
8. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 116
9. R. Oltra in: R. Oltra, V. Maurice, R. Akid and P. Marcus (Eds.), *Local probe techniques for corrosion research*, European Federation of Corrosion Publications, number 45, CRC Press, Woodhead Publishing and Maney Publishing, Cambridge England, (2007)
10. B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L. C. Dufour and E. Finot, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1143
11. K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues and X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3654
12. J. O. Park and H. Böhni, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000) 416
13. K. B. Deshpande, *Corrosion Science*, 52 (2010), 2819
14. R. Ramos, R. Zlatev, M. Stoytcheva, B. Valdez, S. Flores, and A. M. Herrera, *ECS Transactions*, 29 (1) (2010) 33
15. He Jie, V. J. Gelling, D. E. Tallman and G. P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3661
16. N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. Khobaib and M. S. Donley, *Progress in Organic Coatings*, 47 (2003) 416
17. Z. Szklarska-Smialowska and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1146
18. G. Adrian and A. Bittner, *Journal of Coating Technology*, 58 (1986) 59



## Artículo 3

---

*Effect of  $\text{NO}_2^-$  in the corrosion behavior of cerium based*

*conversion coatings on AA6061-T6*

Electrochemical Society Transactions

## Effect of $\text{NO}_2^-$ in the Corrosion Behavior of Cerium Based Conversion Coatings on AA6061-T6

S. Kiyota, B. Valdez, R. Zlatev, M. Stoytcheva, C. Iñiguez

Engineering Institute of UABC, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali, B.C., México

Cerium based conversion coatings were immersion deposited on AA6061-T6 and characterized to determine the effect of  $\text{NO}_2^-$  as an additive in the conversion solution on the anticorrosion behavior. The  $\text{NO}_2^-$  addition to the cerium chloride and hydrogen peroxide solution improved the corrosion resistance and coating morphology. Electrochemical measurements were performed by potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.01 M NaCl aqueous solution and the coating morphology was analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM).

### Introduction

Conversion coatings are commonly produced on various engineering alloys, to improve paint adhesion and corrosion resistance (1-3). For military and commercial aircraft applications, a three layer coating system is often employed and consists in an inorganic conversion coating, an organic primer and a topcoat. Chromate conversion coatings (CrCC) have been used as anticorrosive treatments in the industry for over 50 years. Despite their undeniable qualities and advantages, such conversion treatments should be replaced since  $\text{Cr}^{+6}$  is highly toxic and carcinogenic (4-7).

Environmentally benign alternatives to CrCC have been investigated extensively. One of the most studied systems introduced by Hinton et al are salts with rare earth ions that form insoluble hydroxides having exceptional resistance to localized corrosion (8-10). Several papers explain that in aqueous solution of  $\text{Ce}^{+3}$  salts and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cerium deposition occurs at cathodic sites due to the local pH increase produced by the reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (11-15).

It is generally recognized that conversion conditions, such as solution composition, bath temperature, immersion time, type of anion, affect the formation and corrosion properties of the coatings. Different studies of cerium based conversion coatings explain the influence of anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  on the corrosion behavior (1,16).

The aim of this paper was to study the effect of  $\text{NO}_2^-$  in the corrosion behavior and morphology of cerium based conversion coatings using immersion treatment times lower than 10 minutes. The efficiency of the obtained coatings was compared with a conventional  $\text{CeCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution. The protective performance of the coatings was investigated by means of potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS).

## Experimental

### Sample preparation

All experiments were performed using AA6061-T6 panels. This alloy is used in aircraft industry and has nominal composition of 0.8-1.20% Mg, 0.4-0.8% Si, 0.15-0.4% Cu, 0.04-0.35% Cr, 0.70% Fe, 0.15% Mn, 0.25% Zn and 0.20% of impurities.

For electrochemical measurements and surface analysis, samples were prepared from AA6061-T6 coupons mounted in epoxy resin leaving an exposed area of 1 cm<sup>2</sup>. The samples surfaces were polished with different grades of SiC abrasive paper. Prior to the conversion treatment, the samples were degreased using a 5 wt. % commercial alkaline solution (Alcanox<sup>®</sup>) for 5 minutes at 55 ± 5 °C and activated with 10 wt. % HCl solution for 15 minutes at room temperature. After cleaning and activation, panels were rinsed with deionized water. The cerium based conversion treatment was accomplished by immersion with two different solutions (Table I), followed by a final rinsing and drying step with hot air at 60°C.

**TABLE I.** Conversion solution composition and experimental conditions.

Solution	Composition, g L <sup>-1</sup>	Immersion time, min	pH *	Immersion temperature, °C
1	1.5 CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1, 5	3.0	35
2	1.5 CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0.5 NaNO <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1, 5	3.0	35

\*pH adjusted with HCl

### Surface Analysis

Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed using a Quesant Q-Scope 350 (Quesant Instruments, Agoura Hills, CA, USA) in contact mode in order to visualize the morphology of the conversion coatings surfaces obtained with solution 2.

### Electrochemical Cell, Electrodes and Instrumentation

PC4 FAS1 (Gamry Instruments Inc.) potentiostat/galvanostat controlled by CMS300 software was employed for electrochemical measurements. A conventional three-electrode cell was used. Working electrodes consisted in AA6061-T6 with and without conversion treatment. The counter and reference electrodes were graphite and Ag/AgCl/3M KCl respectively.

### Electrochemical measurements

The study of the corrosion behavior was evaluated in NaCl 0.01 M solution at room temperature using 1) potentiodynamic polarization (PDP) performed from -0.9 V<sub>Ag/AgCl</sub> to 0.9 V<sub>Ag/AgCl</sub> vs  $E_{corr}$  with a scan rate of 10 mV/s and 2) electrochemical impedance spectroscopy (EIS), with a frequency range from 0.05 to 10<sup>5</sup> Hz, with a logarithmic sweeping frequency of 10 steps/decade and the amplitude of the sinusoidal perturbation signal was 10 mV vs  $E_{corr}$ .

## Results and Discussion

### Surface Analysis

In order to evaluate the relationship between the corrosion resistance and the surface morphology, the surface observation of the coatings was performed using AFM (Figure 1a-d). The images indicate that coatings consisted in spherical grains over the surface. The samples topography was strongly affected by the addition of  $\text{NO}_2^-$  to the coating solution, during 5 minutes of treatment the protective film seems more homogeneous and the presence of fine grains compared with the other systems is observed. Since the agglomeration of the grains begins over cathodic sites of the metal surface, the presence of  $\text{NO}_2^-$  promotes the formation kinetics and influences the microstructure of the coatings acting as a grain refiner and improving the corrosion protection performance (1,16).

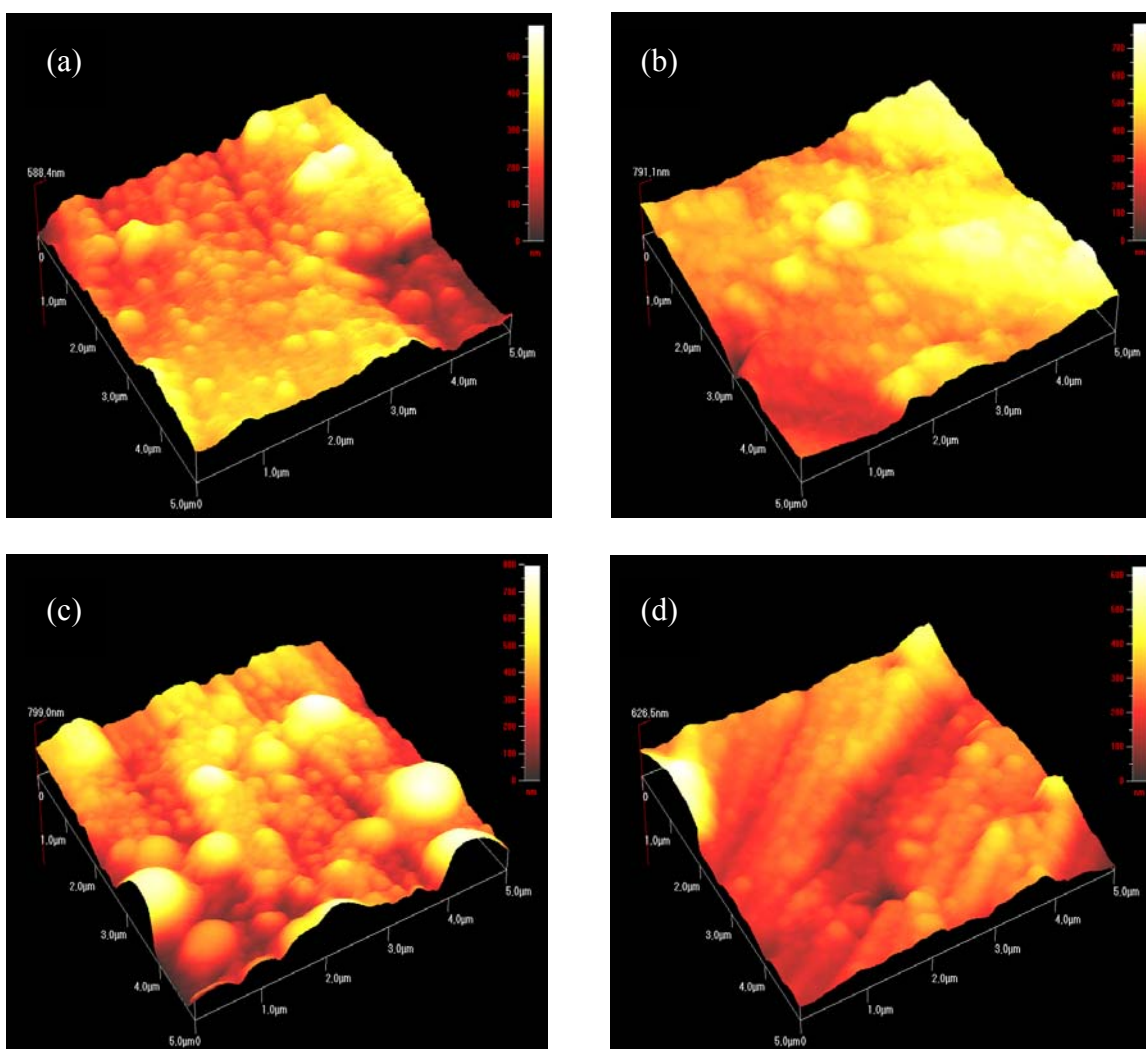


Figure 1. AFM images (a) conversión treatment with solution 1 for 1 minute (b) conversión treatment with solution 1 for 5 minutes, (c) conversión treatment with solution 2 for 1 minute and (d) conversión treatment with solution 2 for 5 minutes.

### Potentiodynamic Polarization (PDP)

Potentiodynamic polarization plots are shown in Figures 2 and 3, the measurements were carried out after 30 minutes of immersion in 0.01 M NaCl solution to reach steady state conditions. Electrochemical parameters obtained by Tafel extrapolation are presented in Table II. PDP plots of the conversion coatings in electrolytic solution indicated a better corrosion behavior for all samples regarding to the bare substrate. A notable difference is observed in the corrosion current density between bare and coated panels. For samples prepared with solution 2,  $i_{corr}$  values were 0.434 and 0.365  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (1 and 5 minutes of treatment), which are 6 and 7 times lower compared to the bare substrate and 5 times lower than those samples treated with solution 1. The corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the treated samples moves toward nobler potentials in a range of 73 to 189 mV regarding to AA6061-T6 (-708 mV), this suggests that cerium based conversion coatings act as anodic inhibitors, improving the corrosion resistance due to the barrier effect which decreases the anodic current of the system. In summary,  $\text{NO}_2^-$  addition generates more resistant coatings showing the lowest values of  $i_{corr}$ , thereby reducing the corrosion rates, attributable to more homogeneous and compact films, good adhesion, etc. Moreover, the lower corrosion resistance of samples treated with solution 1 can be explained in terms of the coating thickness.

**Table II.** Electrochemical polarization parameters in NaCl 0.01 M solution obtained by Tafel extrapolation.

Solution/Sample	Immersion treatment time (min)	$\beta_a$ , $\text{mV dec}^{-1}$	$\beta_c$ , $\text{mV dec}^{-1}$	$i_{corr}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr}$ , mV
AA6061-T6	--	730.2	261.6	2.5	708
1	1	171.2	496.3	2.06	519
1	5	107	388.4	1.9	538
2	1	314.1	343.1	0.434	635
2	5	321.5	303.4	0.365	627

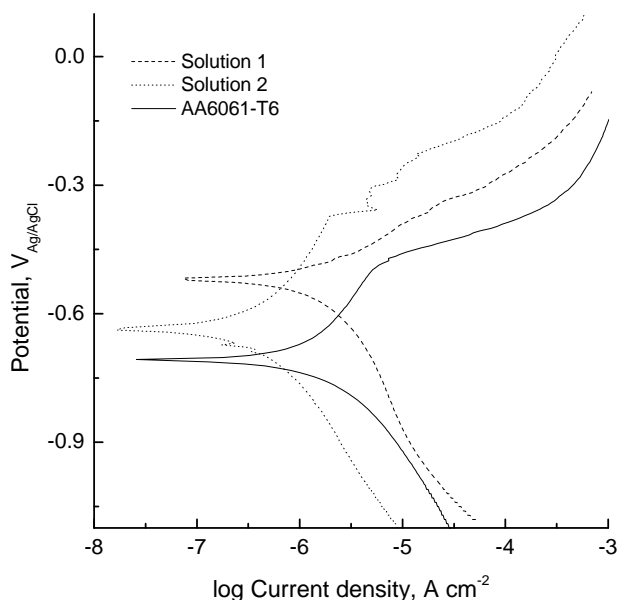


Figure 2. Potentiodynamic polarization for AA6061-T6 with and without treatment for 1 minute in the conversion solution after 30 minutes in 0.01 M NaCl.

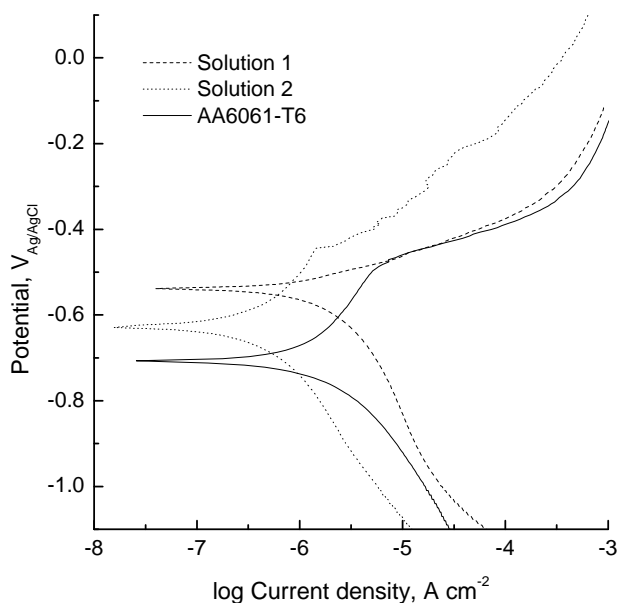


Figure 3. Potentiodynamic polarization for AA6061-T6 with and without treatment for 5 minutes in the conversion solution after 30 minutes in 0.01 M NaCl.

#### Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Nyquist plots for treated and untreated samples evaluated in NaCl 0.01 M are shown in Figures 4 and 5. It is clear the presence of two capacitive loops, one is attributed to the conversion layer impedance and the other is due to the film porosity charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ). Most of the treated samples presented an improvement in the resistive and capacitive properties. In particular,  $\text{NO}_2^-$  addition allows an increase in the semicircle diameter of the second loop at medium and low frequencies regarding to coatings obtained with solution 1 and AA6061-T6, revealing higher  $R_{ct}$ .

Resistance values were calculated by fitting the EIS data to an equivalent circuit model that includes a resistor ( $R_{sol}$ ) modeling the solution resistance in series with a constant phase element ( $\text{CPE}_1$ ) in parallel with another resistor ( $R_{coat}$ ) which correspond to the coating properties, and in series with a circuit constituted by  $\text{CPE}_2$  and  $R_{ct}$  in parallel, that correlate the interaction between substrate and electrolyte and represent the double layer capacitance and charge transfer resistance. Constant phase elements were used instead of capacitors by the consideration of coating defects in the case of not perfect capacitors, which allow that ionic species and electrons cross the interface AA6061-T6/coating. This model was chosen because a cerium based coating consists in a compact but porous film. The same equivalent circuit was used to simulate the impedance spectrum of the untreated aluminum alloy assuming it has a thin film of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina/substrate.

Table III lists  $R_{sol}$  and  $R_{ct}$  obtained from the equivalent circuits described above. The experimental results are well matched with the equivalent circuits. At high frequencies  $R_{sol}$  is in a range of 343.3 to 415  $\Omega \text{ cm}^2$ . The charge transfer resistance for the substrate was 12.593  $\Omega \text{ cm}^2$ . The  $\text{NO}_2^-$  treated systems at 35 °C presented higher  $R_{ct}$  in various orders of magnitude compared with the substrate and it is more evident after 5 minutes of

treatment. Samples treated with solution 1, especially after 1 minute of treatment, are less effective and show poor corrosion resistance to the aluminum alloy. In the systems studied the impedance is proportional to the immersion treatment time in the conversion solution; hence, samples treated during 5 minutes in solution 2 seem to achieve the optimal corrosion resistance conditions. The variation of  $R_{ct}$  values can be related to the change in thickness, homogeneity and density of the coating; therefore, the charge transfer between the coating and solution becomes more difficult as a thicker and denser coating covers the sample surface. (16-22).

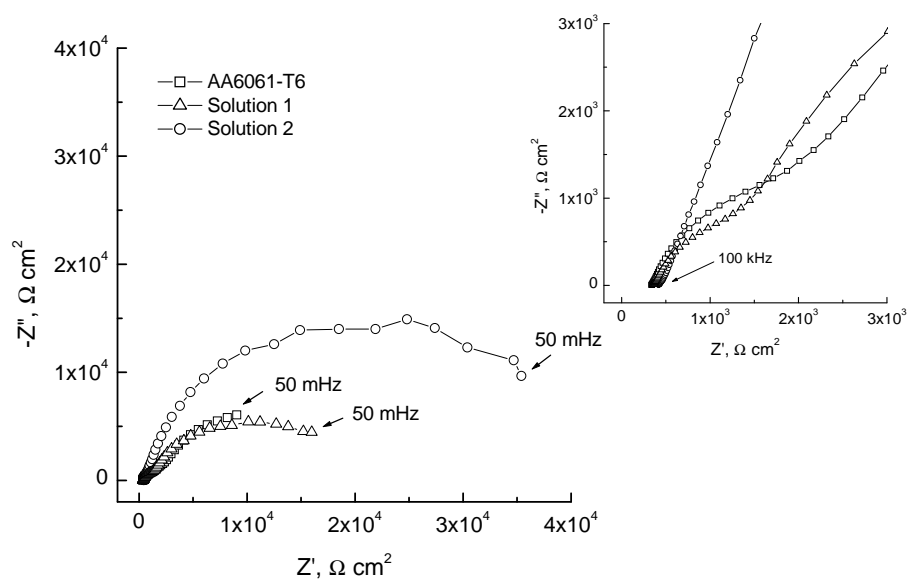


Figure 4. Nyquist diagrams at low and high frequencies for AA6061-T6 with and without treatment for 1 minute in the conversion solution after 30 minutes in 0.01 M NaCl.

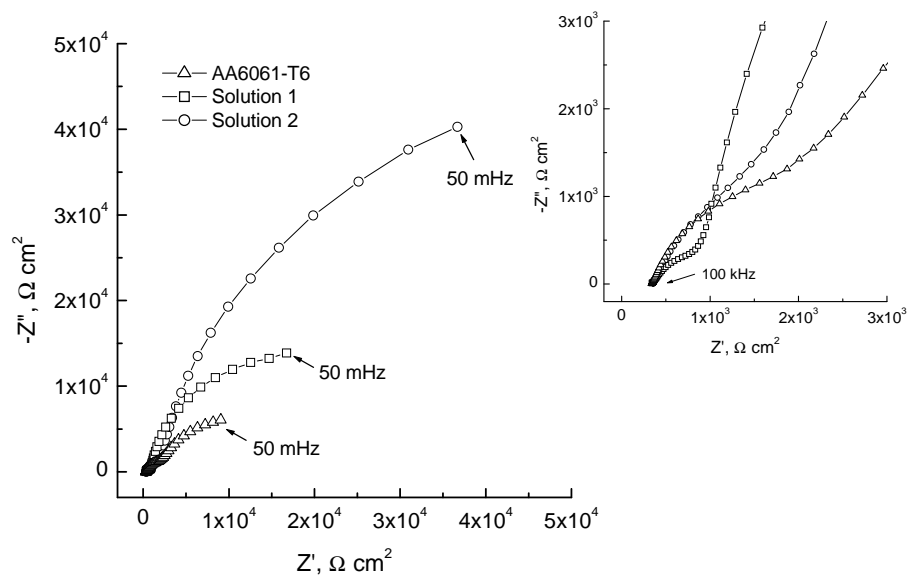


Figure 5. Nyquist diagrams at low and high frequencies for AA6061-T6 with and without treatment for 5 minutes in the conversion solution after 30 minutes in 0.01 M NaCl.

**Table III.** Parameters obtained from modeling of electrochemical impedance spectroscopy data for AA6061-T6 and cerium conversion coatings in 0.01 M NaCl solution.

Solution/Sample	Immersion time	Equivalent Circuit	$R_{sol}$ , $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct}$ , $k\Omega \text{ cm}^2$
AA6061-T6	--	$R_{sol}\{CPE_1(R_p[CPE_2R_{ct}])\}$	344.1	12.593
1	1	$R_{sol}\{CPE_1(R_p[CPE_2R_{ct}])\}$	345.3	17.965
1	5	$R_{sol}\{CPE_1(R_p[CPE_2R_{ct}])\}$	343.3	39.175
2	1	$R_{sol}\{CPE_1(R_p[CPE_2R_{ct}])\}$	415	38.068
2	5	$R_{sol}\{CPE_1(R_p[CPE_2R_{ct}])\}$	360.4	109.110

## Conclusion

From electrochemical analysis was concluded that samples treated with  $\text{NO}_2^-$  assisted solution (solution 2) showed better corrosion resistance behavior even for short times of treatment. A notable improvement in the corrosion current density ( $i_{corr}$ ) and corrosion potential ( $E_{corr}$ ) were obtained indicating a lower corrosion rate regarding to the untreated AA6061-T6. The optimal corrosion parameters were reached after 5 minutes of immersion in the conversion solution 2. This behavior is in agreement with the morphological features since the corrosion resistance can be related to the structure, uniformity, thickness of the protective film;  $\text{NO}_2^-$  addition favored the conversion coating formation kinetics providing an homogeneous deposition of the coating after 5 minutes of treatment.

## Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

## References

1. Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, *Electrochim. Acta*, **51**, 4236 (2006).
2. K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini, *Corros. Sci.*, **47**, 989 (2005).
3. M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 312 (2001).
4. S. Geng, S. Joshi, W. Pinc, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, T. J. O'Keefe, P. Yu, *NACE International's Tri-Service Corrosion Conference*, Denver, Co., (2007).
5. K. A. Korinek, *Chromate conversion coatings, Corrosion Vol. 13*, ASM International, p. 389, USA (1987).
6. R.G. Buchheit, A.E. Hughes, *Chromate and Chromate-Free Conversion Coatings, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, ASM International, 720, USA (1987).
7. A. Decroly, J.P. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 1 (2005).
8. H.J. Gibb., P.S.J. Lees, P.F. Pinsky, B.C. Rooney, *Am. J. Ind. Med.*, **38**, 115 (2000).
9. J. Hu, X.H. Zhao, S.W. Tang, M.R. Sun, *Coat. Surf. Tech.*, **253**, 3814 (2006).
10. B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Materials Forum*, **9**, 162 (1986).
11. B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Corros. Sci.*, **29**, 967 (1989).
12. S.H. Hayes, P. Yu, T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C623 (2002).

13. C. Wang, F. Jiang, F. Wang, *Corrosion*, **60**, 237 (2004).
14. H. Ardelean, C. Fiaud, P. Marcus, *Mater. Corros.*, **52**, 889 (2001).
15. S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3286 (2000).
16. Y. Kobayashi, N. Yamashita, Y. Fujiwara, M. Yamashita, *J. Surf. Fin. Soc, Jpn.*, **55**, 276 (2004).
17. J. F. Flores, J. J Olaya, R. Colás, S. Rodil, B. Valdez, I. Gómez de la Fuente, *Cor. Eng. Sci. Technol.*, **9**, 168 (2006).
18. G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, **1**, 11 (1999).
19. E. Cano, D.M. Bastidas, V. Argyropoulos, S. Fajardo, A. Siatou, J.M. Bastidas, C. Degrigny, *J. S. Stat. Electrochem.*, **14**, 453 (2010).
20. D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *J. Coat. Tech.*, **1**, 88 (2004).
21. J.M. Bastidas, J.L. Polo, C.L. Torres, E. Cano, *Corros. Sci.*, **42**, 275 (2000).
22. K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini, *Corr. Sci.*, **47**, 989 (2005).



## Artículo 4

---

*Electrochemical study of corrosion behavior of rare earth  
based chemical conversion coating on aerospace aluminum alloy*

Electrochemical Society Transactions

# Electrochemical Study of Corrosion Behavior Of Rare Earth Based Chemical Conversion Coating on Aerospace Aluminum Alloy

S. Kiyota, B. Valdez, M. Stoytcheva, R. Zlatev, M. Schorr

Institute of Engineering, Department of Materials, Minerals and Corrosion, Universidad Autónoma de Baja California, C.P. 21280, Mexicali, México

The anticorrosion properties of cerium and praseodymium based chemical conversion coatings deposited on AA6061-T6 were evaluated in NaCl 0.01 M aqueous solution at room temperature using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization (PDP). Coatings microstructure and morphology were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Coatings compositions were characterized by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). The obtained results showed that: 1) Cerium sulphate based coatings possess superior resistance to localized corrosion in comparison to the praseodymium nitrate based ones; 2) One minute of immersion shows good anticorrosive properties of the  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  based coatings; 3) Post-deposition phosphate treatment notably improves the anticorrosive behavior and 4) Hydrogen peroxide addition to the cerium based formulation accelerates the coating formation.

## Introduction

Aluminum alloys are widely used in different industries such as automotive, desalination and in particular in the aerospace sector due to their low cost, excellent strength-to-weight ratio, and resistance to corrosion. However, their tendency to corrosion in the presence of halide ions limits their applications, especially in marine environments. Corrosion of aluminum involves the adsorption of the  $\text{Cl}^-$  ions on the surface, which react with aluminum in the oxide layer, diminishing its thickness (1-2).

Conversion coatings are applied in metal finishing to impart corrosion protection and to improve the adhesion of paint systems to the underlying metal. Chromate conversion coatings have been used as anticorrosive treatments for zinc, steel and aluminum alloys in the industry for over 50 years. Despite their undeniable qualities and advantages, such conversion treatments should soon be withdrawn from any industrial process since hexavalent chromium has been recognized as highly toxic and carcinogenic. Academic research teams have clearly understood the severity of the problem and perform intense research activities on the subject, nevertheless no equivalent substitute treatment has been found until now (3-7).

Recently, it was found that rare earth ions such as  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , and  $\text{Nd}^{3+}$  have an exceptional resistance to localized corrosion through the formation of insoluble hydroxides. Because of their low toxicity, the rare earth salts are not considered as a health hazard. Consequently, coatings containing cerium and other rare earth elements have been recommended as potential replacements of chromate based formulations in metal finishing of aluminum alloys (8-9).

Corrosion protection by cerium salts is generally associated with the precipitation of cerium oxides and hydroxides over cathodic sites on the metal surface. The addition of hydrogen peroxide to the cerium chloride solution diminishes the time for cerium oxide/hydroxide film formation on copper-rich aluminum alloys to about 10 minutes, as demonstrated by Wilson et al. (10-11).

Decroly et al. proposed a mechanism of the conversion coatings formation from an aqueous solution of  $Ce^{+3}$  salts when hydrogen peroxide is added. The deposition of cerium occurs rapidly at cathodic sites due to the strong local pH increase produced by the reduction of  $H_2O_2$  (13).

The acceleration effect of  $H_2O_2$  probably is due to its reduction generating  $OH^-$  ions that increase the pH of the solution above the solubility limit of cerium species in solution, thereby favoring precipitation of cerium oxide/hydroxide on the metal surface. An additional effect of  $H_2O_2$  is the enhancement of  $Ce^{3+}$  oxidation to  $Ce^{4+}$  leading to the formation of a hydroxide film containing mainly  $Ce^{4+}$  (12).

The goal of the present work is the characterization of cerium and praseodymium conversion coatings deposited on AA6061-T6 aluminum alloys using improved formulations to reduce the deposition time. The coating morphology and composition were determined applying scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), respectively. Potentiodynamic polarization (PDP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used for the electrochemical characterization of the anticorrosive properties.

## Experimental

### Materials

Test specimens were prepared from a AA6061-T6 aluminum alloy sheet containing in weight percentage: 0.8-1.20 Mg, 0.4-0.8 Si, 0.15-0.4 Cu, 0.04-0.35 Cr, 0.70 Fe, 0.15 Ti, 0.15 Mn, 0.15 Mn, 0.25 Zn, 0.25 other elements and balance Al. All the reagents:  $Ce_2(SO_4)_3$ ,  $LiClO_4$ ,  $H_2O_2$  (30%),  $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , NaCl, and  $Na_2HPO_4$  were analytical grade and deionized water was used to prepare all the treatment solutions.

### Surface Preparation and Deposition

Prior to the surface preparation the working electrodes (WE) were mechanically polished with SiC abrasive paper to provide a final surface finishing of 1000 grit.

WE were treated applying the following continued procedures for the deposition process:

- i. Degreasing for 5 minutes in a 5 wt% alkaline solution at 55-65°C.
- ii. Rinsing with deionized water for 3 minutes at 60°C.
- iii. Deoxidizing for 15 minutes in a commercial acid solution (Chemcid 2218 solution, 13 wt%, pH 1.5) at room temperature.
- iv. Rinsing with deionized water for 1 minute at room temperature.
- v. Conversion coating deposition process. For PDP and EIS analysis details are given in Table I.

- vi. Rinsing with deionized water for 1 minute at room temperature.
- vii. Drying with warm air.

**TABLE I.** Conversion coating solution composition and experimental parameters for electrochemical measurements

Formulation	Solution composition, g L <sup>-1</sup>	pH	Temperature of deposition, °C	Immersion time, min
1	40 g L <sup>-1</sup> Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; 16 g L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> ; 15.8 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.0	45	1*; 3; 5; 10
Post-treatment 1	25 g L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4.5	100	5*
2	12.32 g L <sup>-1</sup> Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O; 25 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.0	25	1*; 3
3	7.045 g L <sup>-1</sup> Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O; 10 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.0	25	1; 3; 5*; 10

\* Treatment time for WE used in the EIS assays

### Potentiodynamic Polarization (PDP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Electrochemical measurements were performed using a potentiostat PC4 FAS1 from Gamry Instruments Inc. controlled by CMS300 software. A three-electrode cell was used for PDP and EIS measurements. The working electrodes used were cylindrical AA6061-T6 alloy pieces with a surface area of 0.126 cm<sup>2</sup> fixed in a glass rod with epoxy resin. The counter and reference electrodes were graphite and silver/silver chloride (Ag/AgCl/3M KCl) respectively. Measurements were carried out at a scan rate of 10 mV/s from -0.9 V to +0.9 V vs open circuit potential ( $E_{oc}$ ). For EIS analysis, the frequency range was from 0.05 Hz to 10<sup>5</sup> Hz and the amplitude of the sinusoidal perturbation signal was 10 mV, the test solution was 0.01 M NaCl with a pH of 7 at 24 ± 1°C.

### Surface Analysis and Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed using a JEOL JSM-6360 microscope to observe the changes on the morphology of the conversion coatings surfaces. The chemical composition of the converted surfaces tested was analyzed by Energy dispersive X-ray (EDX) using a Quantum EDX system coupled to the SEM.

## **Results and Discussion**

### Potentiodynamic Polarization (PDP)

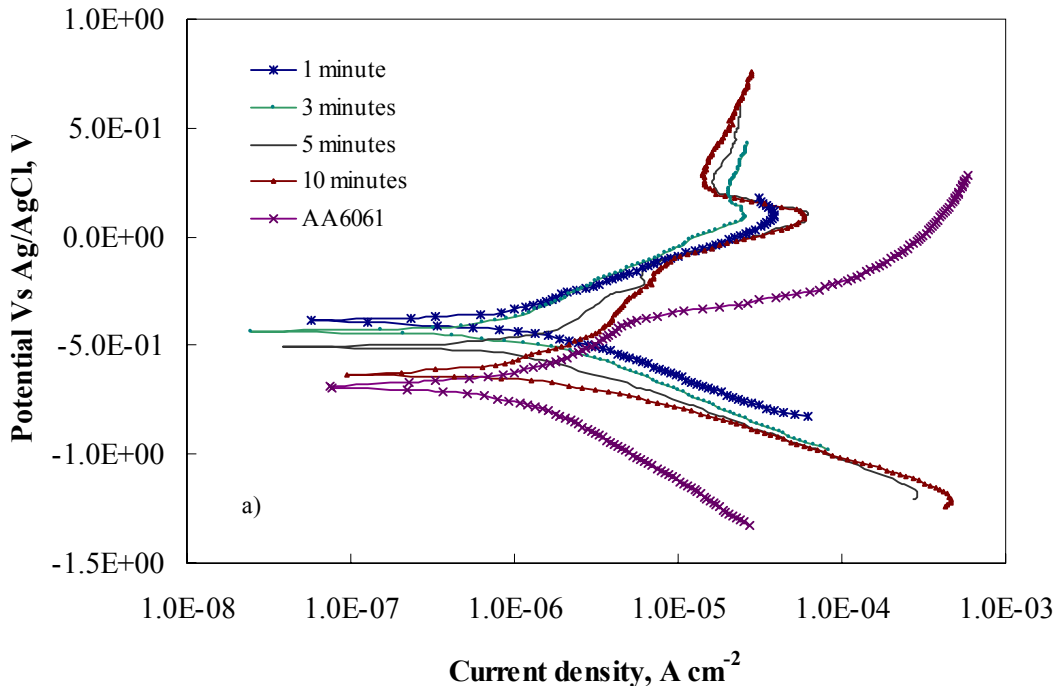
The PDP curves results for AA6061 alloy indicated more positive values of  $E_{corr}$  in almost all the samples tested regarding to the blank, providing an improvement on the corrosion resistance due to the barrier effect of the conversion coating. The electrochemical parameters corrosion potential  $E_{corr}$ , corrosion current  $i_{corr}$  and the Tafel slopes  $\beta_a$  and  $\beta_c$ , obtained by analyses of the polarization plots as a function of the formulation composition and the immersion time of the conversion coating process parameters are presented in Table II.

**TABLE II.** Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic polarization plots.

Formulation	Immersion time, min	$\beta_a$ , mV dec <sup>-1</sup>	$\beta_c$ , mV dec <sup>-1</sup>	$i_{corr}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr}$ , mV
AA6061-T6 untreated	--	339.4	435.5	1.6	688
Formulation 1	1	309.8	262.1	1.14	389
	3	439.2	293	1.14	435
	5	526.8	295.7	1.45	505
	10	728.8	207.8	1.47	628
Formulation 2	1	287.7	164	125	141
	3	1053	92.3	8.54	81.9
Formulation 3	1	473.3	335.5	6.81	656
	3	741.7	293.3	7.39	714
	5	573.9	425.8	5.25	587
	10	733.1	495	11.9	716

Polarization plots of the specimens treated with formulation 1 using the phosphate solution are displayed in Figure 1a and were compared with the blank. A considerable decrease of the current density occurs on the untreated AA6061 specimen at low potential values as a result from an activation process attributed to aluminum dissolution. For 1 min. of treatment the polarization plot shows that the corrosion potential of the conversion film sample increased more than 300 mV and the corrosion current density  $i_{corr}$  decreased from 1.6  $\mu\text{A cm}^{-2}$  to 1.14  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ; where a greater shift towards more positive potentials and increasing corrosion resistance are evident than those specimens treated during 3, 5 and 10 min.

The anodic polarization plot recorded with formulation 2 (Figure 1b) shows a brief passivation zone followed by a fast active process due to the coating porosity which provokes electrolyte penetration favoring the dissolution process for the specimens treated during 1 and 3 min., nevertheless the polarization plots shift to nobler potentials.



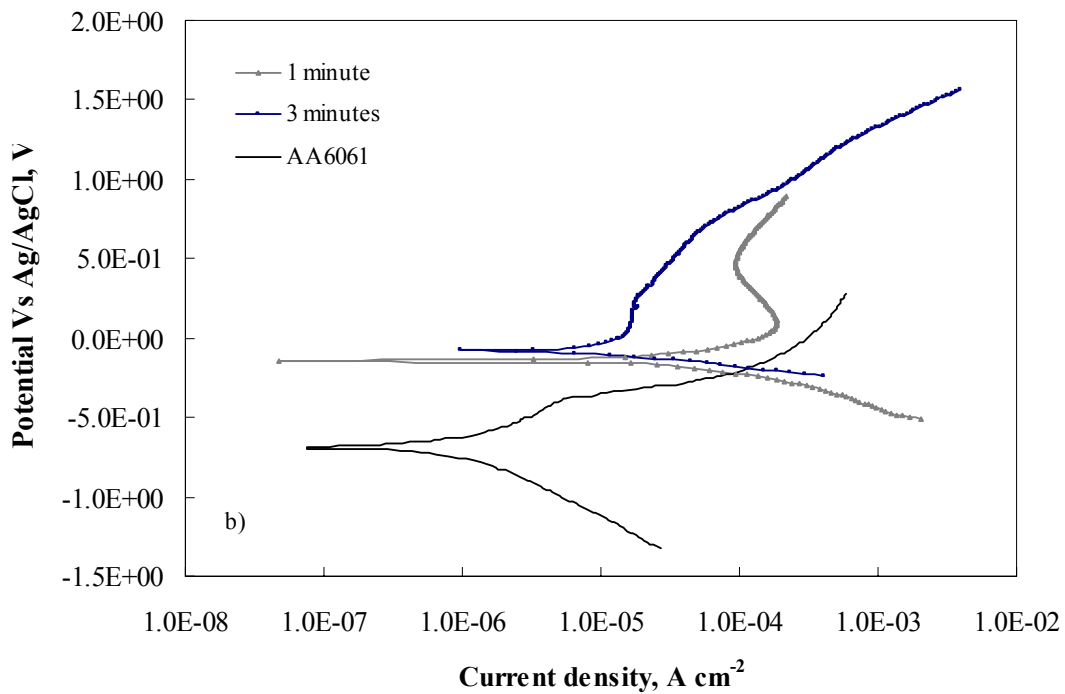


Figure 1. Potentiodynamic polarization plots of AA6061 alloy specimens treated by a) Formulation 1 and b) Formulation 2 at different immersion times.

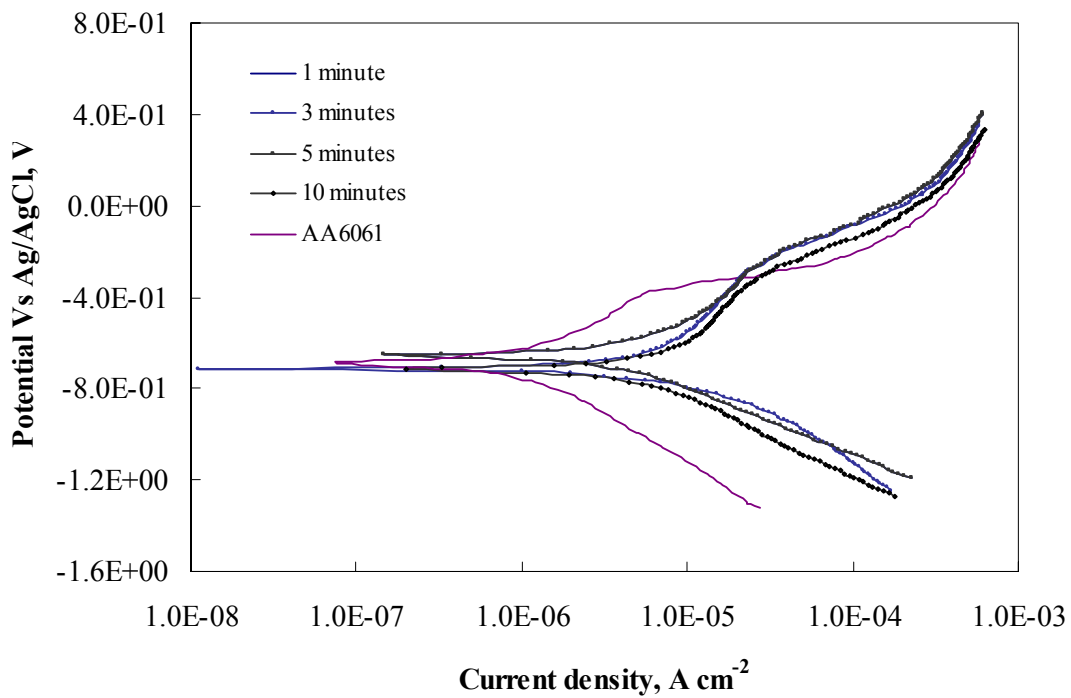


Figure. 2 Polarization curves of untreated AA6061 alloy samples and: a) treated by Formulation 3 at different immersion times.

Figure 2 show very active processes and the  $E_{oc}$  remain at similar values regarding to AA6061 untreated. Hence, formulations with  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  did not provide an appropriate corrosion resistance. The better results obtained were attributed to the coatings obtained by formulations 1 and 2 using  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  that produce a higher corrosion potentials regarding to others coatings. Aluminum samples coated with formulation 1 presented the lowest corrosion current density values with a better corrosion resistance than the blank. These results suggest that formulation 1 ensures a good corrosion resistance after 1 min. immersion treatment time; due to the formation of the conversion layers on the cathodic sites. The rate of cerium precipitation increased and less time was needed to form a protective coating.

### Electrochemical Impedance Spectroscopy

The corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on AA6061 substrates was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy as an alternative to the ASTM B117 salt spray testing. Whereas salt spray test requires up to two weeks for evaluation of the corrosion protection performance provided by the conversion coatings, while the EIS analysis take only a few hours.

Coating polarization resistance was read directly from the plot as the non-zero interception of the curve with the x-axis. For the incomplete semi-circle the impedance can be estimated extrapolating the data to a full semi-circle (17).

The Nyquist diagram of the untreated AA6061 specimen presented in Figure 3 shows a mixed kinetic and diffusion control. A charge transfer controlled process occurs at high frequencies related to the dissolution of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, while at low frequencies the process is controlled by diffusion according to the Warburg impedance (W) model.

For AA6061 alloy specimens treated with formulation 1 the Nyquist diagram indicates a charge transfer process while for formulation 2 a tendency to Warburg Impedance is evident (12). The  $R_p$  value obtained for untreated AA6061 was lower than those for specimens treated with formulation 1 and 2 in the test solution (see Table III), because the nature of the surfaces are modified by conversion coating process which represent a higher corrosion resistance of the material (16).

Nyquist diagram for AA6061 treated with formulation 3 shows a coating dissolution/charge transfer process where the polarization resistance could be obtained at high and low frequencies values. Inductance behavior is evident at low frequencies because of the presence of desorption processes due to the low stability of the passive film. Formulation 3 experiments lower polarization resistance which can be interpreted as a decrease in the corrosion resistance of the coating.

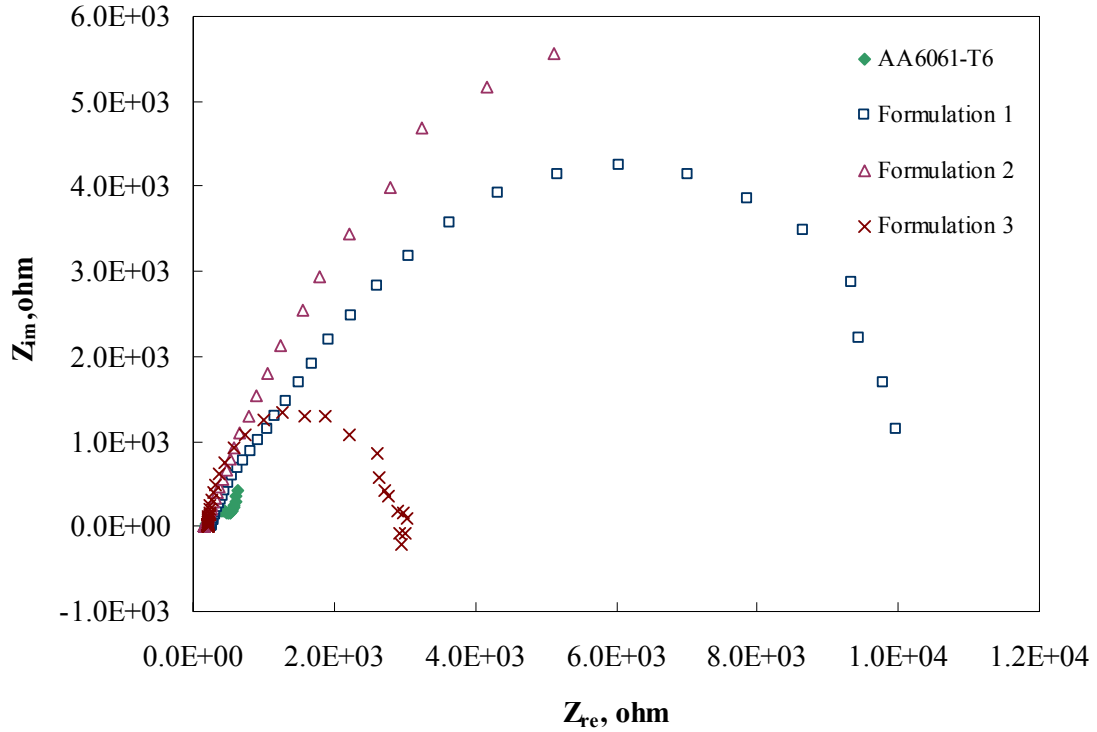


Figure 3. Nyquist diagram for AA6061, AA6061 treated with formulation 1 – 1 min.; formulation 2 – 1 min. and formulation 3 – 5 min. in 0.01 NaCl solution.

In addition, all the treated samples show a higher corrosion resistance than untreated. The relative increase in corrosion resistance is higher in formulation 2 than the other formulations. The polarization resistance of cerium conversion coatings films measured at open circuit potential is represented by the resistance of the substrate exposed to the electrolyte through some open pores. Determination of the conversion layer porosity is difficult because of the small size of defects. The porosity of active materials can be estimated by equation [1] (14, 15):

$$P = (R_{ps} / R_{pc}) * 10^{-(|\Delta E_{corr}|/\beta_a)} \quad [1]$$

Where:  $P$  is the estimated film porosity,  $R_{ps}$  and  $R_{pc}$  are the polarization resistance of the bare substrate and the film respectively,  $\Delta E_{corr}$  is the difference of corrosion potential between the coating and the bare metal and  $\beta_a$  is the anodic Tafel slope for the substrate.

TABLE III. Porosity calculation from PDP and EIS parameters

Formulation	Immersion time, min	$R_p$ , ohm	$R_{sol}$ , ohm	Porosity, P
Untreated AA6061		400	200	-
Formulation 1	1	12010	250	0.00438
Formulation 2	1	7383	250	0.00132
Formulation 3	5	2250	250	0.08959

## Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX) Analysis

In Figure 4a the region consists of dispersed islands. The specimens treated with formulation 1 and 2 during 1 min. give rise to a mixed film formed by cerium rich islands deposited over the cathodic sites of the alloy and an aluminum oxide coating covering the metallic matrix.

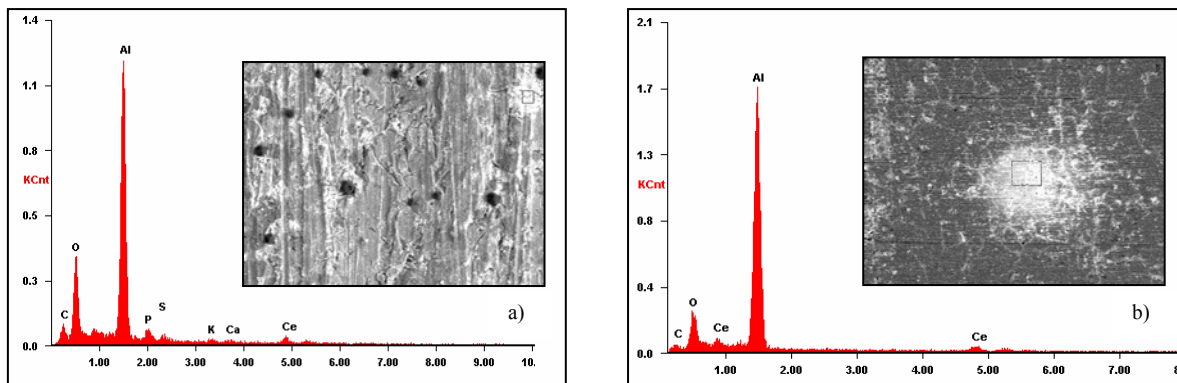


Figure. 4 SEM image and EDX analysis of aluminum after 1 min. conversion treatment by: a) formulation 1; b) formulation 2.

### Conclusion

Cerium and praseodymium based conversion coatings on aluminum alloy AA6061-T6 have been deposited and characterized. Formulations 1 and 2 enhanced corrosion resistance were developed and demonstrated a better behavior than Pr based coatings. The coating deposition time was reduced. Formulation 1 with phosphate sealing solution post-treatment ensured good coating performances and corrosion protection capabilities starting from 1 min. of treatment, while times lower than 1 minute are appropriate and feasible for industrial processes. The hydrogen peroxide added to the cerium formulations accelerated the coating formation process and therefore reduced the immersion times to less than 10 min. The post-treatment with a phosphate solution to seal the coating porosity as an additional stage to the process, yielded a notable improvement in the anticorrosive behavior of the protective film obtained with formulation 1.

### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México) for supporting this work by Grant 228198.

### References

1. S. M. Cohen, *Corrosion*, **51**, 71 (1995).
2. H. Hasannejad, T. Shahrabi, A. S. Rouhaghdam, M. Aliofkhazraei, E. Saebnoori, *Appl Surf Sci* **254**, 5683 (2008).
3. Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, *Electrochim. Acta*, **51**, 4236 (2006).

4. T. Dobrev, M. Monev, I. Krastev, R. Zlatev, *Bulg. Chem. Com.*, **40**, 198 (2008).
5. K. A. Korinek, *Chromate conversion coatings, Corrosion Vol. 13*, ASM International, p. 389, USA (1987).
6. R.G. Buchheit, *A.E. Hughes, Chromate and Chromate-Free Conversion Coatings, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, ASM International, p. 720, USA (1987).
7. A. Decroly, J.P. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 1 (2005).
8. J. Hu, X. Zhao, S. Tang, W. Ren, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8879 (2007).
9. B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Mater. Forum*, **9**, 162 (1986).
10. A. Rudd, C. Breslin, F. Mansfeld, *Cor. Sci.*, **42**, 275 (2000).
11. L. Wilson, B. Hinton, *A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating*, Australian Patent WO 88/06639 (1988).
12. A. Decroly, J. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.*, **1**, 9 (2005).
13. P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J. H. W. de Wit, *Surf. Coat. Technol.*, **176**, 365 (2004).
14. J. F. Flores, J. J Olaya, R. Colás, S. Rodil, B. Valdez, I. Gómez de la Fuente, *Cor. Eng. Sci. Technol.*, **9**, 168 (2006).
15. S. H. Ahn, J. H. Lee, J. G. Kim, J. G. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **177**, 638 (2004).
16. M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 312 (2001).
17. S. Geng, S. Joshi, W. Pinc, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, T. J. O'Keefe, P. Yu, *NACE International's Tri-Service Corrosion Conference*, Denver, Co., (2007)



## Artículo 5

---

*Reversible hydrogen electrode application as indicator  
electrode for real time kinetic study of microbial H<sub>2</sub> production*

Electrochemical Society Transactions

## Reversible Hydrogen Electrode Application as Indicator Electrode for Real Time Kinetic Study of Microbial H<sub>2</sub> Production

Cesar Iñiguez<sup>a</sup>, Roumen Zlatev<sup>\*a</sup>, Margarita Stoytcheva<sup>a</sup>, Benjamin Valdez<sup>a</sup>, Jean-Pierre Magnin<sup>b</sup>, Sayuri Kiyota<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Engineering Institute of UABC, Blvd. Benito Juárez s/n, 21280 Mexicali, B.C., México

<sup>b</sup>LEPMI, UMR 5631, CNRS/UJF/INPG, BP75, 38402 St. Martin d'Hères, France

\*e-mail: [roumen@iing.mx1.uabc.mx](mailto:roumen@iing.mx1.uabc.mx)

The Reversible Hydrogen Electrode (RHE) potential depends on the pH and the H<sub>2</sub> pressure which determines the dissolved hydrogen concentration according to the Henry's law. RHE was applied as hydrogen sensor for real time bacterial hydrogen production rate evaluation employing the photosynthetic *Rhodobacter Capsulatus* strain IR3 in 10 ml reactor containing RCV medium. The reliable determination of the produced H<sub>2</sub> volume for determination of the process rate requires big reactor volumes since the H<sub>2</sub> production rate is small, measured in mL/hour and the precise measurements of small gas volumes is very complicated. The RHE potential monitoring however allows real time determination of the generated H<sub>2</sub> and hence the process rate without consumption of great reagent amounts.

### Introduction

The standard (normal) hydrogen electrode SHE (NHE) is commonly applied for many years as a reference electrode assuming its potential to be zero volts. It is based on the equilibrium presented in equation [1]:



occurring at standardized conditions: hydrogen pressure of 1 bar and hydronium ion concentration of one M/L. The established electrode potential depends on the hydrogen partial pressure and can be expressed by the Nernst equation as follows:

$$E = E_0 + RT/F (\ln a_{\text{H}^+} - \ln (p_{\text{H}_2}/p_0)^{1/2}) \quad [2]$$

where:

$E_0$  is the standard potential which by definition equals to zero

$a_{\text{H}^+}$  is the activity of the hydrogen ions

$p_{\text{H}_2}$  is the hydrogen partial pressure

R is the gas constant

T is the temperature

F is the Faraday constant

$p_0$  is the standard pressure (1 bar)

When the equilibrium described by equation [1] is established at conditions different from the standard ones including solution composition the electrode is called Reversible Hydrogen Electrode (RHE). Its potentials depend on the solution pH at constant H<sub>2</sub> pressure according to the simplified Nernst equation:

$$E_0 = - 0.059 \text{ pH} \quad [3]$$

and on the H<sub>2</sub> pressure (the concentration of the dissolved hydrogen) as well at constant pH, allowing thus the RHE application as indicator electrode (sensor) for dissolved hydrogen in anaerobic conditions. The presence of oxidizing agents in the solution where the RHE is immersed corrupts the equilibrium described by equation [1] and hence the established electrode potential. The RHE is often used as a reference electrode in organic and inorganic phases and different conditions (1-7).

As shown in references (8, 9) the photosynthetic bacterial H<sub>2</sub> production occurs at anaerobic conditions and the RHE can serve as an excellent hydrogen sensor for real time kinetics parameter determination in small reactor volumes. The experimental conditions optimization in order to obtain maximal bacterial H<sub>2</sub> production requires a great number of experiments even if the Design of Experiments (DOE) methodology is applied. Big reactors (5-10 liters) containing big reagents amounts must be employed to obtain precise and reliable results about the produced H<sub>2</sub> gas volume since the process rate is very small (measured in mL/hour).

The existing hydrogen sensors are based on electrical resistance measurements. Penner Reginald for example described electrodeposited Pd nanowire which resistance depend on the absorbed by Pd hydrogen proportional its concentration in the gas phase (10). Unfortunately this type of sensors are not applicable in liquid phase. However, the RHE application as a hydrogen sensor allows precise bacterial H<sub>2</sub> generation rate determination in reactors of few milliliters only by monitoring the RHE potential since its value is proportional to the dissolved H<sub>2</sub> concentration (H<sub>2</sub> pressure). The aim of this work is the RHE application for real time kinetic studies of the microbial H<sub>2</sub> production by the photosynthetic *Rhodobacter Capsulatus* bacterial strain IR3 in RCV medium described in references (9, 10) in 10 ml reactor volume at anaerobic conditions in the presence of light.

## Experimental

### Reagents

All the reagents employed in the experiments were of analytical grade purity. The solutions were prepared with deionized water produced by Milli Q reverse osmosis installation (Millipore, USA). The working electrolyte employed for RHE characteristics determination as H<sub>2</sub> sensor was 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from Sigma. The experiments with the photosynthetic *Rhodobacter Capsulatus* bacterial strain IR3 was carried out in RCV medium having the following composition: DL-malate 7.5 mmol L<sup>-1</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7.5 mmol L<sup>-1</sup>, lactate 30 mmol L<sup>-1</sup>, pH 6.8. The experimental conditions and the methodology for bacterial hydrogen production described by the authors earlier (8, 9) were applied.

### Experimental setup for RHE characteristics determination as a H<sub>2</sub> sensor

The determination of the RHE characteristics as a hydrogen sensor was performed using palatinite Pt ring electrode which is part of a conductometric cell YSI model 3401 containing two equal ring electrodes. The cell was immersed vertically into a 100 ml beaker containing 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> almost to its bottom. The lower Pt ring electrode was employed as a cathode for hydrogen generation, connected to the negative terminal of a controlled power supply. Fisher Pt wire electrode Cat # 13-639-123 was used as anode, connected to the positive terminal immersed in the 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> but out of the conductometric cell and one inch higher from the beaker bottom, preventing thus the entering of the produced oxygen into the conductometric cell and to mix with the hydrogen generated inside.

The upper Pt electrode was used as indicator electrode (hydrogen sensor) connected to the high impedance input of Orion/Thermo pH/mV meter. Model 420A Yokogawa Ag/AgCl 3M KCl was used as a reference electrode. The hydrogen generated on the lower Pt ring of the cell moved up reaching the indicator electrode determining its potential according the hydrogen concentration. This experimental setup is illustrated in Figure 1.

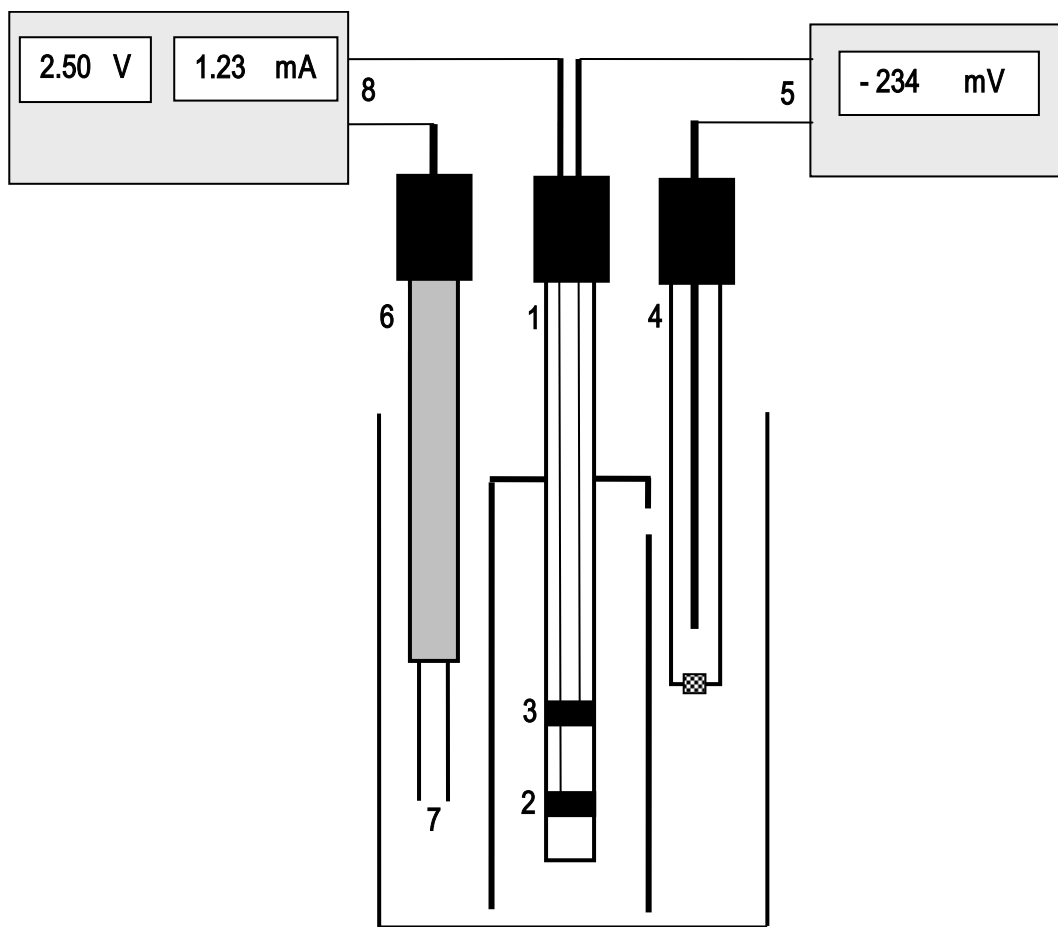


Figure 1. Experimental setup for RHE characteristics determination as a H<sub>2</sub> sensor

The same setup was used in the experiments with the bacterial H<sub>2</sub> production. The beaker containing the conductometric cell, the Pt anode and the reference electrode was put in a closed plastic cylinder in N<sub>2</sub> atmosphere made by N<sub>2</sub> flow. The RCV bacteria medium was kept for 24 hours at low pressure at 40 °C in air thermostat to remove the dissolved oxygen concentration. The N<sub>2</sub> flow purge cannot be applied since the N<sub>2</sub> solubility is a little more than this of the H<sub>2</sub> and the latter is not able to replace it.

### Determination of the generated H<sub>2</sub> volume

A potential of 2.3 V was applied between the generator Pt electrode situated in the lower part of the conductometric cell and the outer anode resulting in hydrogen generation inside the conductometric cell. The mass of the produced hydrogen and then the volume was calculated applying the Faradays law using the electricity quantity evaluated by integration of the registered *i-t* curve. The current was monitored applying a homemade current to voltage converter coupled with a National Instruments USB 6009 Data Acquisition System driven by National Instruments Lab View 8.0 based software.

## Results and discussions

### RHE calibration as H<sub>2</sub> sensor

The RHE calibration was made by plotting the established electrode potential vs.  $\frac{1}{2}\ln[H_2]$  according to the equation [2]. First, the solution was saturated by H<sub>2</sub> generation for 30 minutes. Then RHE potential corresponding to the saturated solution was measured and found to be: -244 mV vs. Ag/AgCl, 3M KCl. The value of the H<sub>2</sub> concentration (at saturation) was evaluated taking into account the H<sub>2</sub> solubility at 1 bar and 25 °C (1.55 mg/L according to the reference (11)) and that the H<sub>2</sub> partial pressure in the air is 0.00005 bars. The saturated H<sub>2</sub> concentration was found to be 61 µg/L.

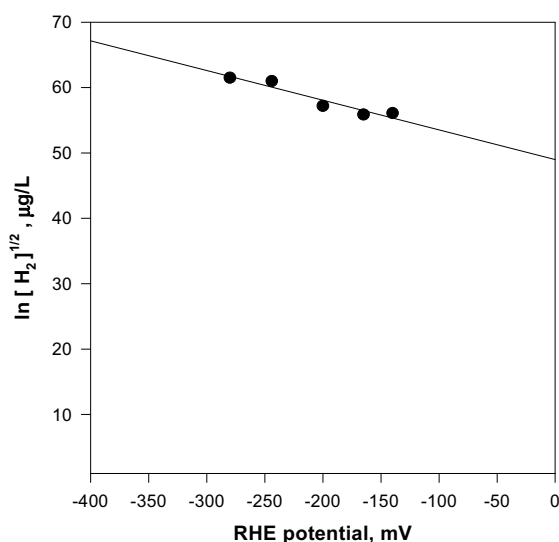


Figure 2. RHE calibration plot for artificial H<sub>2</sub> generating reactor

Since at  $H_2$  concentration equal to zero the potential tend to be infinite  $[\ln(0)]$  as seen from equation [2], in order to obtain different values for the dissolved  $H_2$  concentration to be used for the calibration curve building in coordinates:  $\frac{1}{2} \ln[H_2]$  vs RHE potential, two independent methods can be applied:

1. Changing the temperature from 20 to 40 °C with a step of 5 °C for example results in corresponding changes of the  $H_2$  solubility and hence changes of the equilibrium  $H_2$  concentrations. The corresponding RHE potential values after temperature correction according to the  $(RT/nF)$  term of the Nernst equation [2] have to be plotted vs.  $\frac{1}{2} \ln[H_2]$ .
2. Consecutives short voltage pulses application on the  $H_2$  generating Pt ring electrode obtaining stepwise increase of dissolved  $H_2$  concentration evaluated by calculation taking into account the quantity of the electricity during the pulse evaluated by the Faraday law.

The first method was preferred although its complicity resulting from the empirical way of determination of the pulses duration and the pause between them employed in the second method. Inadequate pulse and pause widths causes the  $H_2$  concentration to increase nonlinearly. Shorter pulses provide better linearity than the larger but very small  $H_2$  concentration range can be achieved. The calibration plot in coordinates:  $\frac{1}{2} \ln[H_2]$  vs RHE potential built by the application of the first method is presented in Figure 2.

#### RHE application for determination of the bacterial $H_2$ generation kinetic parameters

The RHE potential monitoring yields data which can be easily converted in volume of bacterially generated  $H_2$  by the employment of the calibration curve shown in Figure 1 and hence to calculate the process rate. A typical curve in coordinates: generated hydrogen volume vs. time calculated by monitoring of the RHE potential in 10 ml reactor is presented in Figure 3.

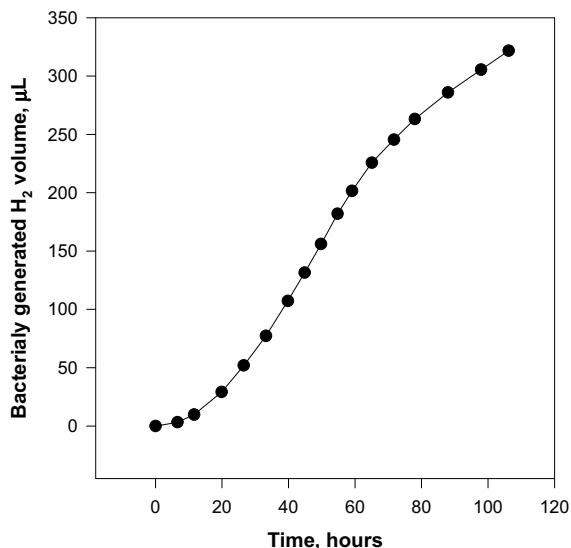


Figure 3. Curve of the  $H_2$  generation calculated by the calibration plot application using the RHE potential monitoring data from 10 ml reactor with photosynthetic *Rhodobacter Capsulatus* bacterial strain IR3 in RCV medium

The precise measurements of small gas volumes measured in micro-liters are impossible in order to build this curve. That is why the RHE seems to be the right tool for bacterial  $H_2$  generation conditions optimization. The corresponding kinetic curve in coordinates:  $H_2$  generation rate vs. time is shown in Figure 4. It was built using the RHE potential values changes for a known period of time. A rate of  $H_2$  generation of  $5.49 \mu\text{L}/\text{hour}$  was determined with the application of 10 ml reactor.

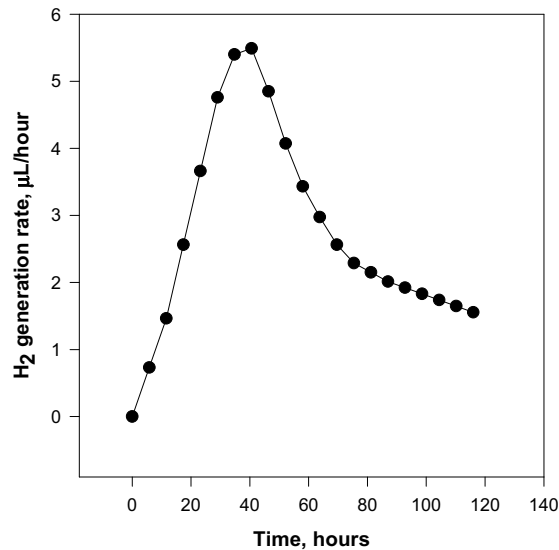


Figure 4. Kinetic curve of  $H_2$  generation built on RHE potential changes monitoring. Reactor volume 10 ml; *Rodobacter Capsulatus* bacterial strain IR3 in RCV medium

#### RHE response time determination in 1M $H_2SO_4$

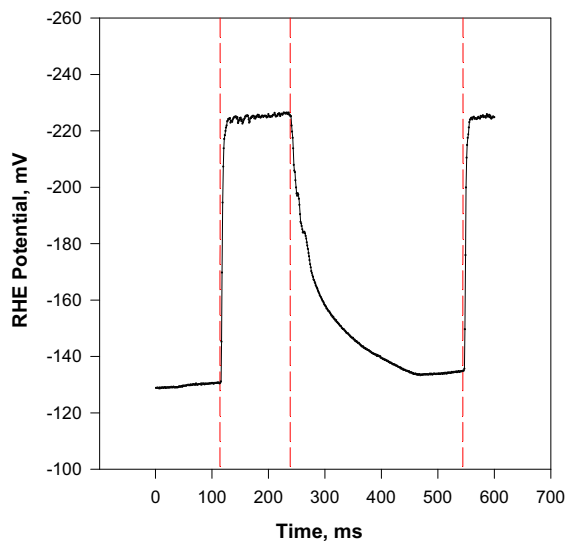


Figure 5. RHE potential vs. time at  $H_2$  generation by short voltage pulses application

The response time is a sensor characteristic with a great importance for the kinetic studies where the correct measurements of time depending parameters is of a great importance for the data reliability. To determine the response time of the RHE short electrical pulses generating  $H_2$  gas were applied to the electrodes in gas produced generator and the RHE response was registered. Since the  $H_2$  transport time from the generator electrode to the RHE cannot be excluding from the response rising time an additional Pt ring was added closed to the RHE one at 1 mm distance used as a generator electrode. The sensor response to 95% was determined to be about 13 ms as seen from the zoomed curve presented in Figure 5. The vertical line there corresponds to the rising edge (the beginning) of the  $H_2$  generating electrical pulse. About 3 ms later the first  $H_2$  bubbles already reached the indicator RHE changing its potential.

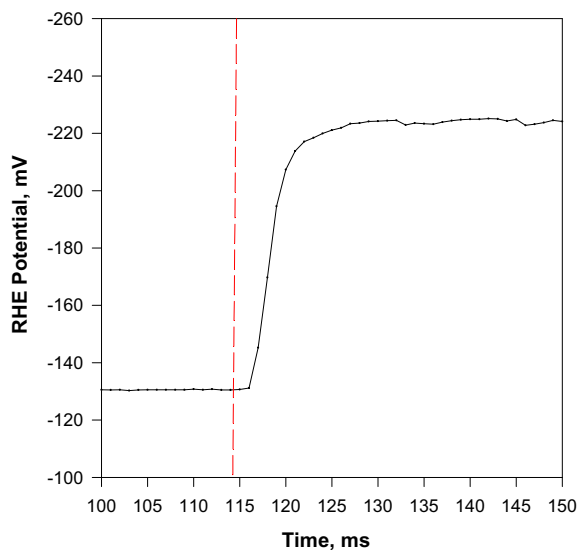


Figure 6. Zoomed curve of the rising RHE response obtained by voltage pulse application on the  $H_2$  generating electrode in the artificial reactor shown in Figure 1.

The long time of the falling edge of the RHE response is not related to the sensor response time. It results from the slow escape rate of the dissolved  $H_2$  from the solution causing the base line increase in Figure 5.

## Conclusions

The ability of application of the RHE for real time kinetic studies of the biological  $H_2$  production by *Rhodobacter Capsulatus* bacterial strain IR3 in RCV medium was tested and proved. RHE was applied as hydrogen sensor for real time bacterial hydrogen production rate evaluation employing the photosynthetic *Rhodobacter Capsulatus* strain IR3 in 10 ml reactor containing RCV medium without measuring of the produced gas volume.

## REFERENCES

1. Park Yejun, Lee Byungjoo, Kim Chunjoong, Kim Jongmin, Nam Seunghoon, Oh Yuhong, Park Byungwoo, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 3688
2. Ishihara Akimitsu, Ohgi Yoshiro, Matsuzawa Koichi, Mitsushima Shigenori, Ota Ken-ichiro, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8005-8012
3. Ji Yanfeng, Li Zhongfang, Wang Suwen, Xu Guofeng, Yu Xianjin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8117
4. Chun Jang H., Ra Keuk H., Kim Nam Y., *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) S14
5. Zhang Peng, Huang Sheng-Yang, B. N. Popov, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) B1163
6. Chun Jang H., Kim Nam Y., Chun Jin Y., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7665
7. Chun Jin Y., Chun Jang H., *Journal of Chemical & Engineering Data* 55 (2010) 2942
8. J. Obeida, J-P Magnin, J-K Flaus, O. Adrotb, J. C. Willison, R. Zlatev, *Int. J. Hydrogen energy* 34 (2009) 180
9. H. Deliang, Y. Bultel, J-P. Magnin, C. Roux, J. Wilison, *J. Power Sources* 141 (2005) 19
10. G. Vertes, F. Nagy, *Magy. Kem. Folioirat.* 65 (1960) 450
11. R. M. Penner, *MRS Bulletin* 35 (2010) 771



## Artículo 6

---

*Novel SVET approach and its application for rapid pitting  
corrosion studies of chromatinized aerospace aluminum alloy*

Electrochemical Society Transactions

## Novel SVET Approach and its Application for Rapid Pitting Corrosion Studies of Chromatized Aerospace Aluminum Alloy

R. Ramos, R. K. Zlatev, M. S. Stoytcheva, B. Valdez, S. Kiyota

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali 21280,  
México

The controversial statements reported till now about the local conductivity of the solution at its interface with the corroded specimen affecting the SVET results were verified by the simultaneous application of a combination of two measuring techniques: SVET and conductometry. Bare and chromatized AA 6061-T6 aerospace aluminum alloy samples in 5% NaCl solutions were employed in the experiments. It was confirmed that the local conductivity variations are negligible above the chromatized specimens obviously because of the pit sealing while about 4% changes were observed 5 minutes after the immersion of the bare samples. An approach for fast automatic detection of pit sites on the entire specimen surface, based on high resolution digital optical scanning coupled with image recognition software was developed and applied in the SVET/Conductivity experiments.

### Introduction

The Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), first developed for biological applications (1), was further improved by Isaacs (2, 3) and applied for pitting, intergranular or galvanic corrosion studies. SVET known also as Scanning Vibrating Probe (SVP) or Current Density Probe (CDP) allows the determination of the current distribution above the local anodic and cathodic electrochemical reactions that happen on the freely corroding metal surface. The ionic current flowing through the solution between the anodic and the cathodic zones of the corroded surface causes occurring of a potential gradient depending on the local solution conductivity and decays with the distance from the corroded surface. A basic study on these phenomena has been reported by Wagner (4). Being a further improvement of the Scanning Reference Electrode Technique developed earlier (SRET) (5, 6), SVET provides higher sensitivity due to its higher signal to noise ratio (S/N): while the potential gradients measured by SRET are about 200  $\mu\text{V}$ , gradients as low as 5  $\mu\text{V}$  are measurable by SVET (7-10). These values are limited by the noise level.

The mechanical vibration of the SVET sensing probe converts the DC potential gradient in AC signal with the frequency of the probe vibration and amplitude proportional to the ion current density above the corroded specimen. By the application of a lock-in-amplifier (LIA) able to recover AC signals with known frequency from very noisy environments (-60 dB), the appearing AC signal is separated and measured.

Local measuring techniques combinations allow more complete characterization of the localized corrosion processes (11). Ogle et al. (12) applied local pH and current

density measurements to galvanized steel cut edge corrosion. Park et al. (13) reported a combination of pH measurement and polarization curves registration at local corrosion sites containing MnS inclusions. Vuillemin et al. (14) reported a combination of SVET, AFM and SAM (Scanning Auger Microscopy) applied to pitting corrosion of a MnS inclusion on 316L stainless steel, employing aggressive solution injection (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl).

As established by Oltra et al. (11), significant changes in solution chemistry may occur very close to the corroded surface, so that the conductivity may be unknown and some of the currents can be controlled by diffusion as well. For example dynamic local change in surface composition due to precipitation of dissolved species coming from inclusion dissolution has been reported by Vuillemin et al. (14). Thus, the effect of the ohmic drop which stabilizes the localized corrosion processes becomes part of the electrochemical polarization of the system in terms of electrochemical kinetics (11).

On the other hand Deshpande (15) stated that the solution conductivity increase is marginal (less than 0.4%) confirming that there was no difference in the conductivity values, closer to the galvanic couple and in the bulk solution.

The mentioned controversial statements determine the need of real time local conductivity monitoring at the nearest surface environments together with the SVET measurements and this is the objective of the present work. An approach allowing fast pits detecting was applied, based on high resolution specimen digital scanning coupled with image recognition software application yielding probable pits coordinates database used further for automatic SVET scanning of the probable pit sites only jumping over the unaffected areas.

## Experimental

### Specimens Preparation and Testing Electrolyte Composition and Concentration

The approach subject of the present work was tested using 1 by 1 cm bare and chromatinized AA 6061 T3 aerospace aluminum alloy specimens. Salt spray testing procedure according to the ASTM B117 standard requirements was applied to provoke pits appearing. The alodining process was applying for the chromatinizing yielding: Cr(OH)<sub>2</sub>HCrO<sub>4</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1.2H<sub>2</sub>O (48 to 80 %); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlOF, AlOOH (15 to 30 %) coatings composition. Although the detailed mechanisms by which Cr<sup>6+</sup> decreases the corrosion rate of Al alloys are still unclear (16) Cr<sup>6+</sup> inhibits the cathodic reactions (primarily oxygen reduction) and the active sites in the alloy (17).

Non-buffered 5% (0.86mol dm<sup>-3</sup>) NaCl solutions with a conductivity of 7.01 Sm<sup>-1</sup> at 20°C was used in all the experiments. This relatively high salt concentration was chosen to obtain a measurable signal employing small size conductometric electrodes (vibrating probe tips).

### SVET / Conductometric Equipment

Home made equipment was applied for the pitting corrosion studies employing two vibrating probes setup allowing SVET and conductivity measurements. One of the probe

tips was used for SVET measurements and both for the conductometric ones. For every step of the surface scan the SVET signal was registered and a sine wave voltage was applied between the probes and the corresponding AC current was registered. A NI USB 6009 Data Acquisition System coupled with NI Lab View software were used for SVET and conductivity measurements, as well as for the application of the conductometric sine wave voltage with amplitude of 100 mV p-p and frequency of 60 Hz, synchronized with the power line. The same frequency was applied for the SVET probe vibration and as reference frequency of the lock-in amplifier.

A PC controlled linear stage mechanisms allowing fast positioning of the vibrating probe were employed for X and Y coordinate specimen scanning. A voltage driven lens focusing mechanism taken from a CD drive was employed for Z direction positioning of the probes (within 1.5 mm) and its vibration with amplitude of 10  $\mu\text{m}$  at 50  $\mu\text{m}$  distance from the specimen. All the movements of the vibrating probe were computer controlled by proper NI Lab View software application.

### Digital Optical Scanning and Image Recognition Software

A commercial Epson Perfection V750-M Pro scanner with optical resolution of 9600/6400 dpi allowing 2.65 by 3.97  $\mu\text{m}$  areas distinction on the sample surface was applied for the digital image acquisition of the corroded sample. The output JPEG file was further processed by a home made image recognition software yielding: a) probable pits recognition; b) real pits distinction from pits looking stains; c) coordinates of the probable pits virtual centers and equivalent diameter determination vs. the sample zero and d) creation of database of pits areas to be scanned by SVET/conductometry equipment.

While some false pits recognition as real (probable) leads to SVET measuring time increase only, the real pits not recognized by the software decrease the reliability of the proposed approach. That is why the recognition threshold of the software was chosen low and the pits having 50% or more calculated probability were included in the data base to be scanned by the SVET equipment.

## **Results and Discussion**

### SVET signal calibration

The equation (1) allows the conversion of the measured potential gradient in current density (12):

$$j = \sigma (\Delta E/A) \quad [1]$$

where:

$j$  is the current density in  $\text{A m}^{-2}$ ;

$\sigma$  is the conductivity of the electrolyte solution assumed to be a constant.

$\Delta E$  is the potential difference across the vibration amplitude in V;

$A$  is the vibration amplitude.

Since  $\sigma$  and  $A$  are constants, the equation [1] can be presented simpler as:  $j = K \Delta E$ . Thus, the aim of the SVET calibration is the determination of the coefficient  $K$ . For this purpose an acrylic cell with two Pt disc electrodes 25  $\mu\text{m}$  in diameter placed on its bottom was employed. Known constant currents ( $j$ ) in the range from 0.2 to 10  $\mu\text{A}$  were imposed between the two Pt electrodes by the application of a galvanostat and the surface above the Pt micro-disc anode was scanned by the SVET probe vibrating with 10  $\mu\text{m}$  amplitude at a constant height of 50  $\mu\text{m}$ . The maximal potential gradient  $\Delta E$  measured at the center of the Pt anode was plotted against the imposed current values and the coefficient  $K$  determined as the slope of the curve was found to be  $7.82 \times 10^5 \text{ A V}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

### Conductometer calibration

NaCl water solutions with known concentrations in the range from 5 to 10  $\text{Sm}^{-1}$  were employed for conductometer calibration. The measured AC current flowing between the two probe tips (caused by the imposed AC voltage with 100 mV p-p amplitude) was plotted against the solution conductivity. The calibration curve has the following characteristics:  $b[0] = 1.06$  and  $b[1] = 0.07$

### Current density/conductivity mapping

Control samples experiments. They involve bare Al 6061-T3 specimens in 5% NaCl solution were carried out as a reference. The bare metals exhibited one or more dynamic zones of anodic activity, reflecting sites of localized corrosion. The pits appeared almost immediately, with the observation of significant currents flowing during the first SVET scan and then decaying rapidly because of the passivation on a time scale of tens of minutes.

Family of SVET profiles registered by multiple X scan of same pit area ( $Y = 0$ ) every 5 minutes during 20 minutes are shown in Fig. 1 (left). The anodic current decreases with the time because of the passivation (curves **a** to **d**), while the cathodic sites are affected by corrosion products precipitation provoking the same effect.

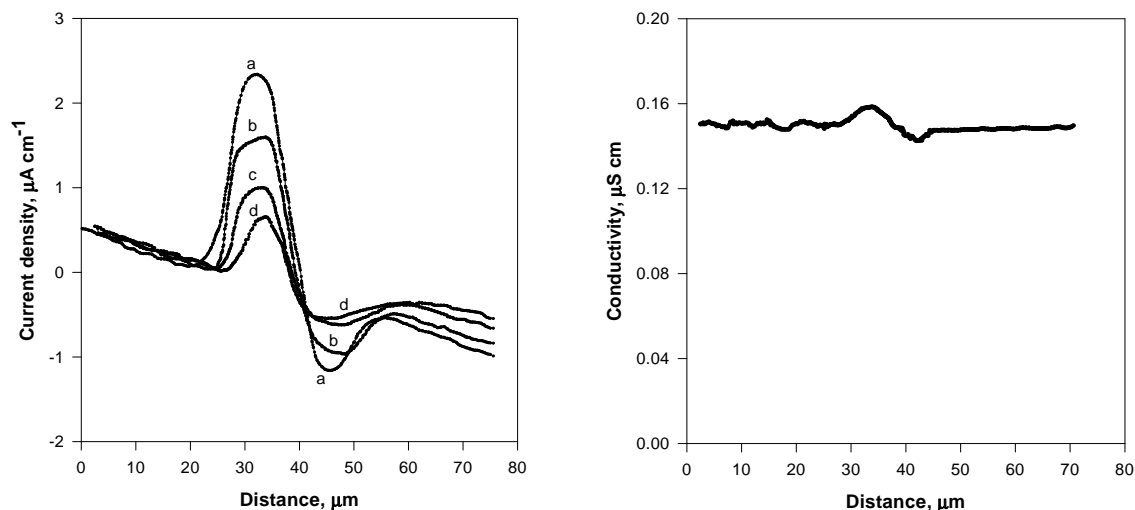


Figure 1. Current density (left) and local conductivity (right) profiles above a pit site

The conductivity profile corresponding to the SVET curve **a** and registered simultaneously 5 minutes after the specimen immersion is shown in Fig.1 (right). A 4.8% increase observed above the anodic zone due to the metal dissolution while the cathodic current decrease with 4.0% probably due to the corrosion products precipitation caused by the increased pH according to the cathode reaction:



The obtained values for the local conductivity are much higher than those reported by Deshpande (15) but not indicating “significant changes in solution chemistry” as stated by Oltra et al. (11). The registered conductivity decreases with the time due to the corrosion products precipitation and becomes rather undistinguishable from the noise 7 minutes after the immersion.

The time dependent anodic current decrease was studied by potentiodynamic Tafel plots as well. Two curves were registered 5 minutes (curve **a** in Fig. 2) and 40 minutes (curve **b** in Fig. 2) after immersion of the specimen in the test solution. The entire specimen surface was covered by polymer resin except the studied pit. As shown in Fig. 2, the anodic current decays about 10 times while the pitting potential remains almost the same during the time of immersion.

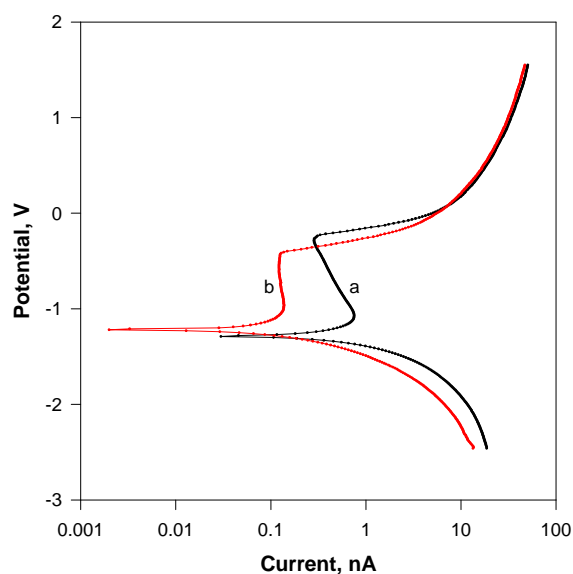


Figure 2. Tafel plots of bare aerospace 6061-T6 aluminum alloy: curve a, 5 minutes of immersion; curve b, 20 minutes of immersion in 5% NaCl test solution

Chromatized samples experiments. They were carried out using specimens chromatized by alodining process including 60 s chromatizing stage. The pits to be studied were searched automatically by the application of high resolution specimen digital optical scanning followed by image processing employing recognition software yielding database containing probable pits centre coordinates and its equivalent diameters

(areas to be scanned). These data were used by the SVET/conductometer scanning equipment for surface mapping.

Pits having equivalent diameter from about 5  $\mu\text{m}$  as the one shown in Fig. 3 up to about 700  $\mu\text{m}$  were studied. The low limit of the pit size was determined by the digital optical scanner resolution.

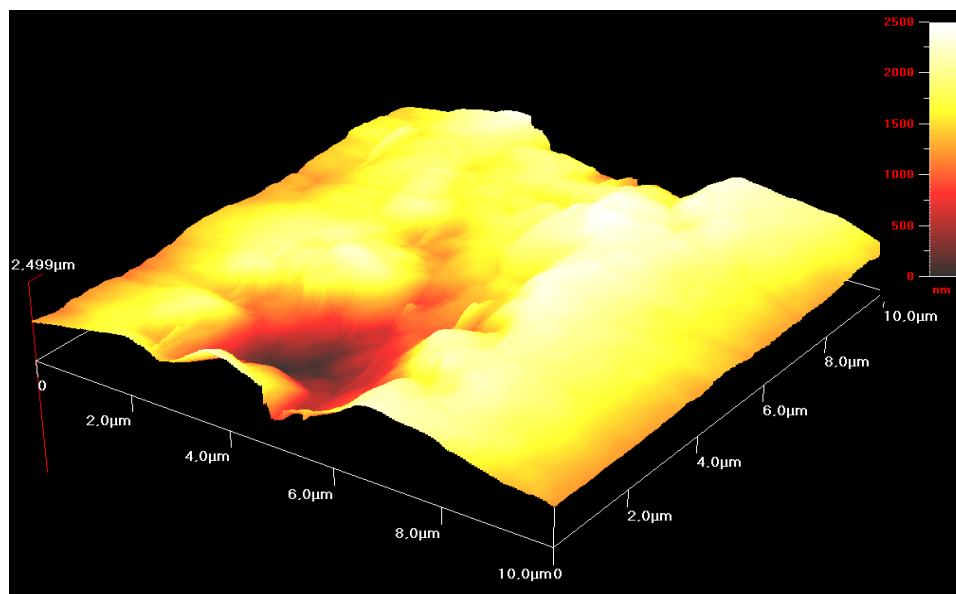


Figure 3. AFM image of the pit studied by SVET/EC

In Fig. 4 is presented a complete 3D SVET map of the current densities distribution above the pit shown in Fig. 3. The conductivity scanning performed simultaneously showed no changes in the local solution conductivity above the pit or at least these changes are smaller than the noise level. The small equivalent diameter of the studied pit may serve as one of the probable explanations of this fact. It is more probable however that the self-sealing of the porous layer and barrier layer formation occurring during the immersion in testing solution prevent the conductivity changes. Unfortunately the SVET/conductometer equipment is not sufficiently rapid to register this process occurring very rapidly since the measuring unit needs time for the positioning above the studied pit.

Although the mechanisms of chromate inhibition of the corrosion rate of Al alloys to remain still unclear the chromate-containing coatings protects mainly the damaged areas (18, 19). Several redox reactions are possible, including direct oxidation of metal substrates.(29,30) may occurs provoked by the oxidizing power of  $\text{CrO}_4^{2-}$ . In these processes the  $\text{Cr}^{6+}$  is reduced to  $\text{Cr}^{3+}$  and as a consequence, composite oxide/hydroxide adherent films are formed with the general composition  $x\text{Al}_2\text{O}_3/y\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $x\text{Al}(\text{OH})_3/y\text{Cr}(\text{OH})_3$ , where x and y are variable, depending on conditions (20). The negative charge on  $\text{CrO}_4^{2-}$  (or  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) facilitates migration of  $\text{Cr}^{6+}$  to anodic sites where such passivation processes occur. Based on these facts lead one may concludes that the local conductivity above the bare metal pit zones undergoes changes during its contact

with the NaCl test solution due to the metal dissolution. The presence of chromate however provokes pits sealing and hence no local solution conductivity changes occurs.

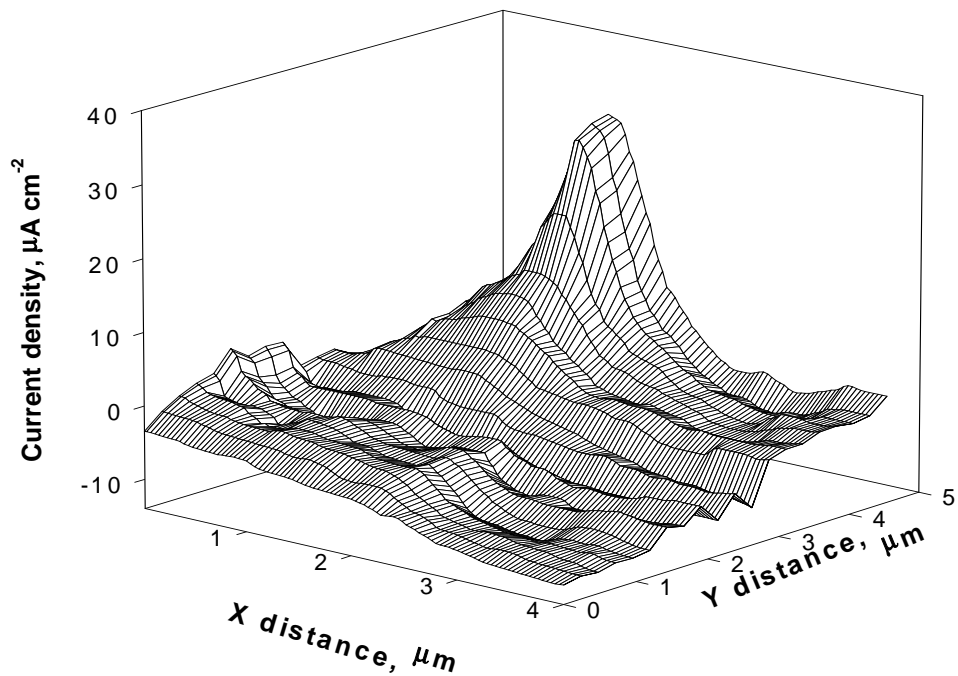


Figure 4. SVET map of the current density distribution above the pit shown in Figure 3

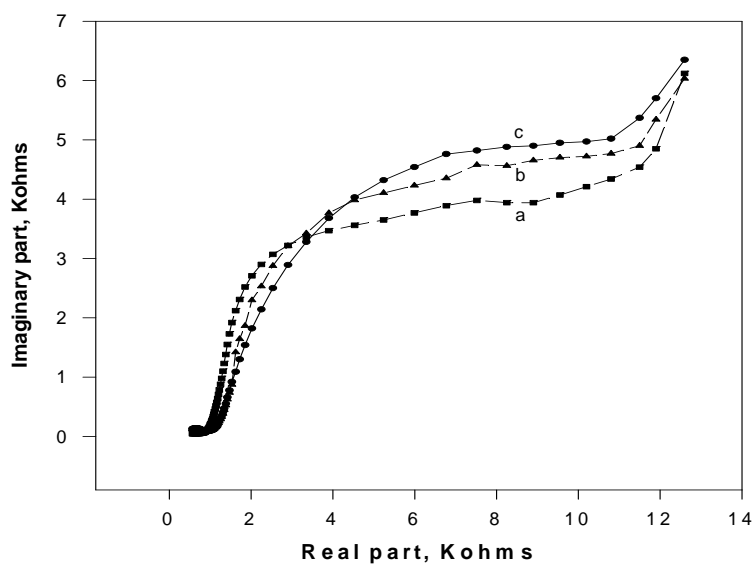


Figure 5. Nyquist curves of chromated Al 6061-T3 aluminum alloy specimen in 5% NaCl. From curve a to curve c: 5; 10 and 20 min after the immersion

The chromatized specimen pits self sealing was confirmed by EIS experiments as well: as seen from Fig. 5 the registered Nyquist curve shows a capacitive behavior. Curve **a** corresponds to the very beginning of the corrosion process while curves **b** and **c** are related to the corrosion process in progress demonstrating an improvement of the corrosion resistance most probably due to the pits sealing.

#### Determination of the Software Reliability Percentage

While all the probable pits having equivalent diameters more than 15  $\mu\text{m}$  were 100% recognized by the software, its reliability percentage decreased to 90.6 % together with the decrease of the pits size to 5  $\mu\text{m}$  compared with the microscopic observation results. The average number of the “false” pits (pits-like stains) was found to be about 9 % of the discovered real pits. While the recognition of some false pits cause extension of the SVET measuring time only, the omitting of some real pits causes software reliability decreasing. That is why the recognition threshold of the software was chosen low and all pits having 50% or more calculated probability were included in the data base to be scanned by the SVET/conductometry equipment.

#### **Conclusions**

An approach allowing fast pits searching was applied, based on a high resolution specimen digital scanning coupled with image recognition software application yielding probable pits coordinates database used further for automatic SVET scanning of the probable pit sites only jumping over the unaffected areas.

The controversial statements of Oltra et al. (11) and Deshpande (15) about the local conductivity changes of the SVET test solution affecting the results obtained by this measuring technique were verified combining the SVET with local conductivity measurements simultaneously. It was found that no changes occurs in case of chromatized by alodining process AA 6061 - T6 specimens, while in the case of bare specimens the conductivity changes are 10 fold higher that these stated by Deshpande (15). Being about 4% only, they can not be considered as “significant”, as claimed by Oltra et al. (11).

#### **Acknowledgments**

Rogelio Ramos Irigoyen acknowledges CONACyT, Mexico for the grant received to complete his Ph. D. thesis work (Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, Instituto de Ingeniería, UABC).

#### **References**

1. L. Jaffe and R. Nuccitelli, *J. Cell. Biol.*, **63**, 614 (1974).
2. H. S. Isaacs, in: *Localized Corrosion*, R. Staehle, B. Brown, J. Kruger and A. Agarwal, Editors, Vol. 3, p. 158, NACE International, Houston, (1974).
3. H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 722 (1991).
4. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 116 (1951).
5. H. S. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1288 (1985).

6. S. Fujimoto and T. Shibata, *Denki Kagaku*, **64**, 967 (1996).
7. R. S. Thornhill and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, 614 (1938).
8. R. S. Thornhill and U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, 2109 (1938).
9. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry: an experimental approach*, p. 216, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA (1975).
10. K. R. Trethewey, D. A. Sargeant, D. J. Marsh and A. A. Tamimi, *Cor. Science*, **35**, 127 (1993).
11. R. Oltra, in: *Local probe techniques for corrosion research*, R. Oltra, V. Maurice, R. Akid and P. Marcus, Editors, European Federation of Corrosion Publications, number 45, CRC Press, Woodhead Publishing and Maney Publishing, Cambridge England, (2007).
12. K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues and X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3654 (2000).
13. J. O. Park and H. Böhni, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 416 (2000).
14. B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L. C. Dufour and E. Finot, *Corros. Sci.*, **45**, 1143 (2003).
15. K. B. Deshpande, *Corrosion Science* **52**, 2819 (2010)
16. Jie He, V. J. Gelling, D. E. Tallman and G. P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3661 (2000).
17. N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. Khobaib and M. S. Donley, *Progress in Organic Coatings*, **47**, 416 (2003).
18. H. Wienand and W. Ostertag, *Modern Paint Coat.*, **November**, 38, (1984).
19. G. Adrian and A. Bittner, *J. Coat. Technol.*, **58**, 59 (1986).
20. Z. Szklarska-Smialowska and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1146 (1974).



## Artículo 7

---

*Influence of irregularities in electrolyte on the cathodic  
protection of steel: A numerical study*

Journal of Petroleum Science and Engineering

Manuscript Number:

Title: Influence of irregularities in electrolyte on the cathodic protection of steel: a numerical study

Article Type: Research Paper

Keywords: Finite element method; Cathodic protection; Sacrificial anode; Steel electrode

Corresponding Author: Professor José María Bastidas,

Corresponding Author's Institution: CENIM-CSIC

First Author: José María Bastidas

Order of Authors: José María Bastidas

Abstract: This paper shows how the last algebraic matricial form can be obtained when the finite element method (FEM) is used to approximate the potential distribution of a cathodic protection system which includes low conductivity irregularities in the domain. Likewise, the corresponding variational formulation is built. Numerical results, validated with the commercial software COMSOL, show the importance of considering irregularities in the domain, because otherwise unprotected systems may be obtained.

1  
2  
3  
4 **INFLUENCE OF IRREGULARITIES IN ELECTROLYTE ON THE CATHODIC**  
5  
6 **PROTECTION OF STEEL: A NUMERICAL STUDY**  
7  
8  
9

10  
11  
12  
13  
14 R. Montoya<sup>1</sup>, B. Valdez<sup>2</sup>, S. Kiyota<sup>2</sup> and J. M. Bastidas<sup>1\*</sup>  
15

16 <sup>1</sup> National Centre for Metallurgical Research (CENIM), CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8,  
17  
18 28040 Madrid, Spain  
19

20  
21 <sup>2</sup> Institute of Engineering, Department of Materials, Minerals and Corrosion, Autonomous  
22  
23 University of Baja California (UABC), Blvd. Benito Juarez s/n, 21280 Mexicali, Baja  
24  
25 California, Mexico  
26  
27

28  
29  
30  
31 **ABSTRACT**  
32

33 This paper shows how the last algebraic matricial form can be obtained when the  
34  
35 finite element method (FEM) is used to approximate the potential distribution of a cathodic  
36  
37 protection system which includes low conductivity irregularities in the domain. Likewise,  
38  
39 the corresponding variational formulation is built. Numerical results, validated with the  
40  
41 commercial software COMSOL, show the importance of considering irregularities in the  
42  
43 domain, because otherwise unprotected systems may be obtained.  
44  
45  
46  
47

48  
49  
50 **Key Words:** Finite element method; Cathodic protection; Sacrificial anode; Steel electrode  
51  
52

53  
54  
55 \* Corresponding Author, Tel.: +34 91 553 8900; Fax: +34 91 534 7425; E-mail Address:  
56  
57 bastidas@cenim.csic.es (J. M. Bastidas)  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## 1 INTRODUCTION

Cathodic protection (CP) is the only rehabilitation method that in practice stops the corrosion of chloride-polluted or carbonated reinforced concrete structures (RCS) (González, 2007). Thus is important to assess the influence of irregularities in the concrete matrix on the CP of steel reinforcements. A parameter that can be used to model concrete is its conductivity ( $\kappa$ ) (Peelen et al., 2008; Bertolini et al., 2009).

CP consists of shifting the electrode potential of steel to a more negative value where the corrosion rate is acceptably low. As a consequence the anodic reaction is suppressed ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) and the cathodic reaction is enhanced ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ; or  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), thus lowering the overall corrosion current. The direct current (DC) for CP systems can be supplied either via mains power in impressed current CP systems (ICCP) or by a sacrificial anode CP system (SACP). In a SACP device, single or multiples anodes distribute the cathodic current in the protected structure. For buried structures the anodes are often inert graphite, while for immersed seawater structures they may be high-silicon cast iron or platinum-coated titanium. Magnesium, zinc, aluminium, and aluminium-zinc-indium alloy sacrificial anodes, welded to buried and immersed structures, provide long-term CP.

The distribution of the protection current depends on several parameters such as the geometry, electrolyte conductivity, polarization behaviour, position and dimension of the sacrificial anodes, and the geometry of the corroding and passive zones.

CP efficiency may be verified using the criterion of measuring polarized potential values between  $-0.85$  and  $-1.0$  V vs. a copper/copper sulphate reference electrode ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ) (CSE) (Funahashi et al., 1991; Montoya et al., 2009; Parsa et al., 2010). This

criterion is  $-0.51$  and  $-0.66$  V vs. a standard hydrogen electrode (SHE).

The aim of this paper is to develop a numerical model based on the finite element method (FEM) to assess the CP performance of steel immersed in an electrolyte with small irregularities of different conductivities. The FEM numerical technique is used since the boundary element method (BEM) considers homogeneous environmental conditions that cannot easily be changed. The numerical results are compared using the COMSOL multiphysics commercial software program. The electrochemical potential distribution on a domain containing small irregularities is presented when a CP system is modelled.

## 2 NUMERICAL METHOD

Numerical methods have been used to design both CP and electrochemical systems using the BEM, FEM and finite differences method (FDM). These methods have been adapted to calculate the current and potential distributions in structures. FDM was one of the first methods developed and has the disadvantage of being unstable in complex geometry systems. This limitation is solved using the FEM technique. However, these methods require the discretization of a large volume domain, generating a great number of equations (Strommen, 1992; Rektorys, 1980; Reddy, 1998), but may be directly applied in the case of an inhomogeneous domain.

In the past, numerical methods have also been used to predict steel corrosion behaviour by addressing coplanar electrode configurations with varying degrees of polarization effects. Such analyses have generally been limited to a one-dimensional approach in rectangular coordinate systems. In all of these numerical treatments the governing field equations were the Poisson and Laplace equations:

$$-\kappa\Delta\phi = -\kappa\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right) = f(x, y, z) \quad (1)$$

with the additional assumption that the electrolytic medium and electrode materials possessed constant electrical properties (Kasper et al., 1983), where  $\Delta$  is Laplace's operator,  $\kappa$  is the electrolyte conductivity ( $S\ m^{-1}$ ), and  $\phi$  is the electrode potential (V). The BEM and FEM methods have been used for numerical modelling of galvanic corrosion and CP (Munn et al., 1991; Jia et al., 2004; Canelas et al., 2008; DeGiorgi et al., 2005; Lee et al., 1993; Montoya et al., 2005; Lambert et al., 2008; Amaya et al., 2003) and chloride removal from concrete (Wang et al., 2001). CP of pipelines has also been modelled by coupling the FEM and BEM methods and including non-negligible ohmic voltage drops (Brichau et al., 1994). CP of coated pipelines with a bare metal surface has been modelled using the BEM technique coupled with an iterative Newton-Raphson algorithm (Orazem et al., 1997a; Orazem et al., 1997b).

Different boundary conditions have often been introduced. Polarization curves describing the kinetics of electrochemical reactions are imposed at the steel/environment interface, either in the form of the Butler-Volmer equation:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[ -\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (2)$$

or by introducing the limiting current of oxygen diffusion:

$$i_{lim} = \frac{1 - \exp \left[ -\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right]}{\frac{1}{i_0} + \frac{\exp \left[ -\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right]}{i_{lim}}} \quad (3)$$

In Eqs. 2 and 3,  $i_0$  is the corrosion current density ( $A m^{-2}$ ),  $E_{corr}$  the corrosion potential (V),  $i_{lim}$  the limiting current density of oxygen ( $A m^{-2}$ ), and  $\beta_a$  and  $\beta_c$  the anodic and cathodic slopes of the polarization curves, respectively ( $V dec^{-1}$ ).

The boundary value problem corresponding to the schema represented in Fig. 1a) is:

$$-\kappa\Delta\phi^* = f(x, y), \text{ in } \Omega \quad (4)$$

$$-\kappa \frac{\partial\phi^*}{\partial n} = 0, \text{ in } \Gamma_1 \quad (5)$$

$$-\kappa \frac{\partial\phi^*}{\partial n} = h(\phi^*), \text{ in } \Gamma_2 \quad (6)$$

$$\phi^* = \phi_{fix}^*, \text{ in } \Gamma_3 \quad (7)$$

where  $\phi^*$  is the electrode potential (V) in the electrolyte (domain  $\Omega$ ),  $h(\phi^*)$  is a function that represents the polarization curve of steel immersed in the electrolyte,  $\phi_{fix}^*$  is the output potential of the anode whose value depends on the material used as sacrificial anode or on the external impressed current CP (ICCP) applied to the inert anode, and  $\kappa$  is the conductivity of the electrolyte. Moreover,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  and  $\Gamma_3$  represent the electrically insulated, cathodic and anodic boundaries, respectively. Before developing the variational formulation of the problem (Eqs. 4-7), it is necessary to homogenize the Dirichlet condition and to redefine it as follows:

$$-\kappa\Delta\phi = f(x, y), \text{ in } \Omega \quad (8)$$

$$-\kappa \frac{\partial\phi}{\partial n} = 0, \text{ in } \Gamma_1 \quad (9)$$

$$-\kappa \frac{\partial\phi}{\partial n} = h(\phi), \text{ in } \Gamma_2 \quad (10)$$

$$\phi = 0, \text{ in } \Gamma_3 \quad (11)$$

It should be noted that the solution of the physical problem is  $\phi^*$  and not  $\phi$ , so the last step in the numerical process will be to find  $\phi^*$  from  $\phi$ .

## 2.1 Variational Formulation

With the essential and homogeneous boundary conditions of the problem, Eq. 11, the variational space ( $\gamma$ ) is defined as (Montoya, et al., 2005):

$$\gamma = \{v \in H^1(\Omega) : v(\Gamma_3) = 0\} \quad (12)$$

where  $H^m(\Omega) = \{v : \partial_\alpha v \in L^2(\Omega) \forall \alpha \ni |\alpha| \leq m\}$ , and  $L^2(\Omega) = \{f : (\Omega) \rightarrow \mathfrak{R} / \int_\Omega |f(x)|^2 dx < \infty\}$ .

It should be noted that the latter integral is used in the Lebesgue sense. If each member of Eq. 8 is multiplied by the  $v$  parameter and integrated in the domain  $\Omega$ :

$$\int_\Omega v \kappa \Delta \phi = - \int_\Omega f v, \quad \forall v \in \gamma \quad (13)$$

and if the Green's theorem is used to reduce the dimensionality of the problem, the resulting equation is:

$$\frac{1}{\kappa} \int_\Omega \text{div}(v \nabla \phi) dx - \int_\Omega \nabla \phi \cdot \nabla v dx = - \frac{1}{\kappa} \int_\Omega f v, \quad \forall v \in \gamma \quad (14)$$

Eq. 14 using the divergence theorem becomes:

$$\frac{1}{\kappa} \int_{\Gamma(1) \cup \Gamma(2) \cup \Gamma(3)} v \nabla \phi \cdot n - \int_\Omega \nabla \phi \cdot \nabla v dx = - \frac{1}{\kappa} \int_\Omega f v, \quad \forall v \in \gamma \quad (15)$$

If the boundary conditions are used it follows that:

$$\int_{\Gamma(2)} v h d\Gamma - \int_\Omega \nabla \phi \cdot \nabla v dx = - \frac{1}{\kappa} \int_\Omega f v dx, \quad \forall v \in \gamma \quad (16)$$

On the other hand, if:

$$a(\phi, v) \equiv \int_\Omega \nabla \phi \cdot \nabla v dx \quad (17)$$

and

$$l(v) \equiv \int_{\Omega} f v dx + \int_{\Gamma(2)} v h d\Gamma \quad (18)$$

are defined, the classic weak formulation is reached, which means:

$$a(\phi, v) = \frac{1}{\kappa} l(v), \quad \forall v \in \gamma \quad (19)$$

## 2.2 Finite Element Method (FEM)

In this section it is useful to consider two sub-domains with different conductivities, as the case represented in Fig. 1b.

The problem is raised in a finite dimension space. A partition of the domain  $\Omega$  is fixed with  $N$  parts, and a finite dimension sub-space of  $H^1(\Omega)$ , called  $C_N$  and formed by  $\varphi_i : \Omega \rightarrow \mathfrak{R}$ , where  $\varphi_i$  are continuous polynomial functions in  $\mathfrak{R}^2$  (two-dimensional Euclidean vector space) for  $i=1, \dots, N$ , is built.

Now the problem is to find  $\phi_N \in C_N$ , so:

$$a(\phi_N, v) = \frac{1}{\kappa} l(v), \quad \forall v \in C_N \quad (20)$$

Let  $\Phi_i$ ,  $i=1, \dots, N$  be a base of  $C_N$ . Then the solution  $\phi$  is approximated by  $\phi_N$ , which is expressed as a linear combination of  $\Phi_i$ , so:

$$\phi_N = \sum_{i=1}^N a_i \Phi_i \quad (21)$$

where the  $a_i$  coefficient is the unknown quantity to be found. In this way the numerical solution is simplified to:

$$\sum_{i=1}^N a_i \int_{\Omega} \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial x}(x, y), \frac{\partial \Phi_i}{\partial y}(x, y) \right) \cdot \nabla v(x, y) dA = \int_{\Gamma(2)} \frac{1}{\kappa} v h d\Gamma + \int_{\Omega} \frac{f(x, y) v(x, y)}{\kappa} dA, \quad \forall v \in \gamma \quad (22)$$

in particular, if  $v$  is replaced by the elements of the base ( $\Phi_i$ ) then:

$$\sum_{i=1}^N a_i \int_{\Omega} \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial x}(x, y), \frac{\partial \Phi_i}{\partial y}(x, y) \right) \cdot \left( \frac{\partial \Phi_j}{\partial x}(x, y), \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}(x, y) \right) dA = \int_{\Gamma(2)} \frac{1}{\kappa} \Phi_j h d\Gamma + \int_{\Omega} \frac{f(x, y) \Phi_j(x, y)}{\kappa} dA$$

(23)

Eq. 23, considering  $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$  and conductivities  $\kappa_1$  and  $\kappa_2$  in  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$ ,

respectively, can be written as:

$$\sum_{i=1}^N a_i \int_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial x}(x, y), \frac{\partial \Phi_i}{\partial y}(x, y) \right) \cdot \left( \frac{\partial \Phi_j}{\partial x}(x, y), \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}(x, y) \right) dA = \int_{\Gamma(2)} \frac{1}{\kappa_1} \Phi_j h d\Gamma + \int_{\Omega_1} \frac{f(x, y) \Phi_j(x, y)}{\kappa_1} dA$$

$$+ \int_{\Omega_2} \frac{f(x, y) \Phi_j(x, y)}{\kappa_2} dA$$

(24)

or in a matrix form:

$$\begin{bmatrix} \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} dx & \dots & \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_N}{\partial y} \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} dx \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \frac{\partial \Phi_N}{\partial y} dx & \dots & \int_{\Omega} \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_N}{\partial y} \frac{\partial \Phi_N}{\partial y} dx \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix} =$$

$$\frac{1}{\kappa_1} \begin{bmatrix} \int_{\Omega_1} f(x, y) \Phi_1 + \int_{\Gamma(2)} \Phi_1 h \\ \vdots \\ \int_{\Omega_1} f(x, y) \Phi_N + \int_{\Gamma(2)} \Phi_N h \end{bmatrix} + \frac{1}{\kappa_2} \begin{bmatrix} \int_{\Omega_2} f(x, y) \Phi_1 \\ \vdots \\ \int_{\Omega_2} f(x, y) \Phi_N \end{bmatrix}$$

(25)

The solution to Eq. 25 is found using a numerical method, and in this paper the Gauss-Seidel algorithm has been used. However, it should be borne in mind that  $h$  is a function of  $\Phi_N$ , hence an iterative method should be considered in the numerical calculation.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

A typical case of a cathodic protection (CP) system is shown in Fig. 1, where a steel boundary ( $\Gamma_2$ ) is being protected by a circular zinc anode ( $\Gamma_3$ ) at a fixed potential ( $-1.0$  V

1  
2  
3  
4 vs. CSE). The domain ( $\Omega$ ) where the Laplace equation is solved with the suitable boundary  
5  
6 conditions is considered seawater with a specific conductivity ( $\kappa=8.63 \text{ S m}^{-1}$ ). The rest of  
7  
8 the boundaries ( $\Gamma_1$ ) are considered electrically insulated.  
9  
10

11  
12 Fig. 2a shows a 2D top view of the calculated isopotential distribution lines for a  
13  
14 steel wire without irregularities in the electrolyte (domain  $\Omega$ ) (blank specimen), while Fig.  
15  
16 2b shows the calculated potential distribution on the steel wire ( $\Gamma_2$ ). It can be observed that  
17  
18 the potential profile (Fig. 2b) of the steel side of the domain  $\Omega$  is fully cathodically  
19  
20 protected, i.e. the steel electrochemical potentials are between  $-0.85$  and  $-1.0 \text{ V vs. CSE}$ ,  
21  
22 due to the presence of the circular zinc anode which has an output potential of  $-1.0 \text{ V vs.}$   
23  
24 CSE.  
25  
26  
27  
28  
29

30  
31 Fig. 3 shows three cross-section views of the calculated electrochemical potential  
32  
33 distribution for the steel wire in the presence of an irregularity located near the cathode, and  
34  
35 for three conductivities: Fig. 3a for  $0.5\kappa$ , Fig. 3b for  $0.2\kappa$ , and Fig. 3c for  $0.09\kappa$ . It can be  
36  
37 seen that the conductivity parameter has an influence on the electrochemical potential  
38  
39 profiles. For the  $0.09\kappa$  ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ) conductivity, a sharp increase in the potential profile  
40  
41 is observed. Simulation results show that a conductivity of  $0.777 \text{ S m}^{-1}$  has a negative  
42  
43 influence on the cathodic protection (CP) level, yielding a potential more positive than  
44  
45  $-0.85 \text{ V vs. CSE}$ , see Fig. 3c. Accordingly, the protection is not applied on the complete  
46  
47 steel structure having a small irregularity in the electrolyte and with low conductivity  
48  
49 ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ). Full protection occurs for conductivities of  $4.315$  and  $1.726 \text{ S m}^{-1}$ , Fig. 3a  
50  
51 and Fig. 3b, respectively.  
52  
53  
54  
55  
56

57  
58 Fig. 4 shows a cross-section view of the calculated electrochemical potential  
59  
60 distribution for the steel wire in the presence of an irregularity located in the middle of the  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 electrolyte (domain  $\Omega$ ) and for the lowest simulated conductivity ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ). It can be  
5  
6 observed that the potential profile of the steel is fully protected, i.e. steel electrochemical  
7  
8 potentials are between  $-0.85$  and  $-1.0 \text{ V vs. CSE}$ , which is the applied criterion for the  
9  
10 determination of proper cathodic protection (CP).  
11  
12  
13

14 Fig. 5a shows a 2D top view of the calculated isopotential distribution lines for the  
15  
16 steel wire specimen in the presence of an irregularity located near the anode and for a  
17  
18 conductivity of  $0.777 \text{ S m}^{-1}$ . Fig. 5b shows the corresponding cross-section view for the  
19  
20 steel wire,  $\Gamma_2$ . It can be observed that potential profile of the steel is completely  
21  
22 cathodically protected. The steel specimen is fully protected, see Fig. 2b for comparison.  
23  
24  
25

26 Fig. 6a shows a 2D top view of the calculated isopotential distribution lines for the  
27  
28 steel wire specimen in the presence of an irregularity located near the cathode. The  
29  
30 dimension of the irregularity was twice that simulated in Fig. 5a, and for a conductivity of  
31  
32  $0.09\kappa$  ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ). Fig. 6b shows a cross-section view of the calculated potential  
33  
34 distribution for the steel wire specimen in the presence of an irregularity, twice that  
35  
36 simulated in Fig. 5a, and located near the cathode for a conductivity of  $0.09\kappa$ , as in Fig. 6a.  
37  
38 It can be observed that the electrochemical potential profile of the steel wire specimen is  
39  
40 not completely cathodically protected.  
41  
42  
43  
44  
45

46 Fig. 7 shows a cross-section view of the calculated potential distribution for the  
47  
48 steel wire specimen in the presence of an irregularity located along most of the cathode, and  
49  
50 for a conductivity of  $0.09\kappa$  ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ). It can be observed that the potential profile of the  
51  
52 steel specimen is completely unprotected.  
53  
54  
55

56 Fig. 8a shows a 2D top view of the calculated isopotential distribution lines for the  
57  
58 steel wire specimen in the presence of an irregularity located along the cathode, but with  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 three well defined pores located at 0.025, 0.8, and 1.4 m. In an attempt to generalize the  
5  
6 present numerical study, it may be assumed that this situation could be representative of a  
7  
8 steel rebar embedded in a concrete specimen with irregularities along the concrete. The  
9  
10 conductivity of the irregularity is  $0.9\kappa$  ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ). Fig. 8b shows a cross-section view of  
11  
12 the calculated electrochemical potential distribution, as in Fig. 8a. The steel wire specimen  
13  
14 is not fully protected. However, the potential profile of Fig. 8b indicates that the presence  
15  
16 of well defined pores facilitates the cathodic protection (CP) process. From a practical point  
17  
18 of view this situation is very interesting because protection is favoured, and with additional  
19  
20 small sacrificial anodes complete protection will be achieved, which means a cathodic  
21  
22 protection (CP) system with a low energy cost. Nevertheless, and thinking about  
23  
24 generalization indicated above, in a real concrete structure the anodes are located near the  
25  
26 cathode and the presence of pores facilitates the access of oxidant agents, such as chloride  
27  
28 ions and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), causing pitting corrosion and carbonation of the steel-  
29  
30 reinforced concrete structure with the consequent damage.

#### 31 32 33 34 35 36 37 38 **4 CONCLUSIONS**

39  
40  
41 The last algebraic matricial form was obtained when the finite element method  
42  
43 (FEM) was used to simulate a cathodic protection (CP) system including irregularities in  
44  
45 the domain. The simulation has been made by assuming the suitable boundary conditions.  
46  
47 The validity of FEM results was checked using the COMSOL multiphysics commercial  
48  
49 software program. Numerical calculation showed that the size of an irregularity affects the  
50  
51 electrochemical potential profile distribution, lowering the protection level as the  
52  
53 irregularity size increases. The results also showed that the closer the low conductivity  
54  
55 irregularities were to the cathodes, the more the protection level decreased. The simulation  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 results furthermore showed that the potential variation, in the presence of irregularities  
5  
6 along most of the cathode, occurred in a narrow band outside the applied criterion for the  
7  
8 determination of proper cathodic protection ( $-0.85 \text{ V vs. CSE} \leq E_{\text{protection}} \leq -1.0 \text{ V vs. CSE}$ ).

9  
10 In general, the simulation results showed that low conductivity ( $0.777 \text{ S m}^{-1}$ ) has to be  
11  
12 taken into account in all the tested CP systems, because it has a negative influence on the  
13  
14 protection level. On the other hand, the presence of well defined pores in the low  
15  
16 conductivity irregularity is favourable in order to obtain a good protection level of the  
17  
18 reinforced concrete structure.  
19  
20  
21  
22

## 23 **ACKNOWLEDGEMENTS**

24  
25  
26 S.K. expresses her gratitude to CONACYT of Mexico for the scholarship granted to  
27  
28 her R.M. expresses his gratitude to the National Autonomous University of Mexico  
29  
30 (UNAM) for financial support. The authors express their gratitude to Project No. BIA2008-  
31  
32 05398 from the CICYT, Spain, for financial support.  
33  
34  
35

## 36 **REFERENCES**

37  
38 Amaya, K., Aoki, S., 2003, Effective boundary element methods in corrosion analysis, Eng.  
39  
40 Anal. Bound. Elem. 27, 507-519.  
41  
42 Bertolini, L., Redaelli, E., 2009, Throwing power of cathodic prevention applied by means  
43  
44 of sacrificial anodes to partially submerged marine reinforced concrete piles: results of  
45  
46 numerical simulations, Corros. Sci. 51, 2218-2230.  
47  
48  
49 Brichau, F., Deconinck, J., 1994, A numerical-model for cathodic protection of buried pies,  
50  
51 Corrosion 50, 39-49.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 Canelas, A., Herskovits, J., Telles, J.C.F., 2008, Shape optimization using the boundary  
5 element method and a SAND interior point algorithm for constrained optimization,  
6  
7 Comput. Struct. 86, 1517-1526.  
8  
9

10  
11 DeGiorgi, V.G., Wimmer, S.A., 2005, Geometric details and modelling accuracy  
12 requirements for shipboard impressed current cathodic protection system modelling, Eng.  
13  
14 Anal. Bound. Elem. 29, 15-28.  
15  
16

17  
18 Funahashi, M., Bushman, J.B., 1991, Technical review of 100 mV polarization shift  
19 criterion for reinforcing steel in concrete, Corrosion 47, 376-386.  
20  
21

22  
23 González, J.A., 2007, Prediction of reinforced concrete structure durability by  
24 electrochemical techniques, Corrosion 63, 811-818.  
25  
26

27  
28 Jia, J.X., Song, G., Atrens, A., John, D.S., Baynham, J., Chandler, G., 2004, Evaluation of  
29 the BEASY program using linear and piecewise linear approaches for the boundary  
30  
31 conditions, Mater. Corros. 55, 845-852.  
32  
33

34  
35 Kasper, R.G., April, M.G., 1983, Electrogalvanic finite-element analysis of partially  
36 protected marine structures, Corrosion 39, 181-188.  
37  
38

39  
40 Lambert, P., Mangat, P.S., O'Flaherty, F.J., Wu, Y.-Y., 2008, Influence of resistivity on  
41 current and potential distribution of cathodic protection systems for steel framed masonry  
42  
43 structures, Corros. Eng. Sci. Techn. 43, 16-22.  
44  
45

46  
47 Lee, S.H., Townley, D.W., Eshun, K.O., 1993, A boundary element model of cathodic well  
48 casing protection, J. Comput. Phys. 107, 338-347.  
49  
50

51  
52 Montoya, R., Aperador, W., Bastidas, D.M., 2009, Influence of conductivity on cathodic  
53 protection of reinforced alkali-activated slag mortar using the finite element method,  
54  
55 Corros. Sci. 51, 2857-2862.  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4 Montoya, R., Rendón, O., Genesca, J., 2005, Mathematical simulation of cathodic  
5 protection system by finite element method, Mater. Corros. 56, 404-411.  
6

7  
8  
9 Munn, R.S., Devereux, O.F., 1991, Numerical modelling and solution of galvanic corrosion  
10 systems: Part II. Finite-element formulation and descriptive examples, Corrosion 47, 618-  
11 634.  
12  
13

14  
15  
16 Orazem, M.E., Esteban, J.M., Kennelley, K.J., Degerstedt, R.M., 1997a, Mathematical  
17 models for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays: Part 1  
18 theoretical development, Corrosion 53, 264-272.  
19  
20

21  
22  
23 Orazem, M.E., Esteban, J.M., Kennelley, K.J., Degerstedt, R.M., 1997b, Mathematical  
24 models for cathodic protection of an underground pipeline with coating holidays: Part 2  
25 case studies of parallel anode cathodic protection systems, Corrosion 53, 427-436.  
26  
27

28  
29  
30 Parsa, M.H., Allahkaram, S.R., Ghobadi, A.H., 2010, Simulation of cathodic protection  
31 potential distributions on oil well casing, J. Petrol. Sci. Eng. 72, 215-219.  
32  
33

34  
35  
36 Peelen, W.H.A., Polder, R.B., Redaelli, E., Bertolini, L., 2008, Modelling of ion transport  
37 and heterogeneous equilibria in cathodic protection systems for concrete, Mater. Corros.  
38 59, 81-89.  
39  
40

41  
42  
43 Reddy, B.D., 1998, In: Introduction Functional Analysis, Springer Verlag, London, pp.  
44 286-297.  
45

46  
47  
48 Rektorys, K., 1980, In: Variational Methods in Mathematics, Science and Engineering,  
49 Prentice Hall, Prague, pp. 383-398.  
50

51  
52  
53 Strommen, R.D., 1992, In: Computer Modelling in Corrosion, R.S. Munn, Editor, ASTM  
54 STP 1154, Philadelphia, PE, USA, pp. 229-447.  
55

56  
57  
58 Wang, Y., Li, L.Y., Page, C.L., 2001, A two-dimensional model of electrochemical  
59 chloride removal from concrete, Comp. Mater. Sci. 20, 196-212.  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**FIGURE CAPTIONS**

Fig. 1. (a) Schematic representation of the modelled system. The electrolyte ( $\Omega$ ) is limited by electrically isolated, cathodic and anodic boundaries,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  and  $\Gamma_3$ , respectively. (b) The modelled system includes two sub-domains  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  for electrolyte and irregularity, respectively.

Fig. 2. (a) Top view of calculated isopotential lines distribution for a steel wire without irregularities (blank specimen). (b) Cross-section view of calculated potential distribution for steel wire without irregularities.

Fig. 3. Cross-section view of calculated potential distribution for a steel wire with an irregularity located at coordinates (140 cm, 160 cm) and a conductivity of  $0.5 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$  (Fig. 3a),  $0.2 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$  (Fig. 3b), and  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$  (Fig. 3c).

Fig. 4. Cross-section view of calculated potential distribution for a steel wire with an irregularity located in the middle of the domain at coordinated (100 cm, 100 cm) and a conductivity of  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$ .

Fig. 5. Presence of an irregularity at the anode, coordinates 200 cm, 200 cm, and a conductivity of  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$ . (a) Top view of calculated isopotential lines distribution for a steel wire. (b) Cross-section view of calculated potential distribution for a steel wire.

Fig. 6. Presence of an irregularity at the anode, twice that in Fig. 5, and a conductivity of  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$ . (a) Top view of calculated isopotential lines distribution for steel wire. (b) Cross-section view of calculated potential distribution for steel wire.

Fig. 7. Cross-section view of calculated potential distribution for steel wire with an irregularity, conductivity  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$ .

Fig. 8. Presence of an irregularity through the cathode and three well defined pores,

1  
2  
3  
4 conductivity  $0.09 \times 8.63 \text{ S m}^{-1}$ . (a) Top view of calculated isopotential lines distribution for  
5  
6  
7 steel wire. (b) Cross-section view of calculated potential distribution for steel wire.  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## \*Highlights

The last algebraic matricial form for modelling a cathodic protection system.  
Potential distribution of a cathodic protection system.  
Irregularities in the electrolyte were considered.

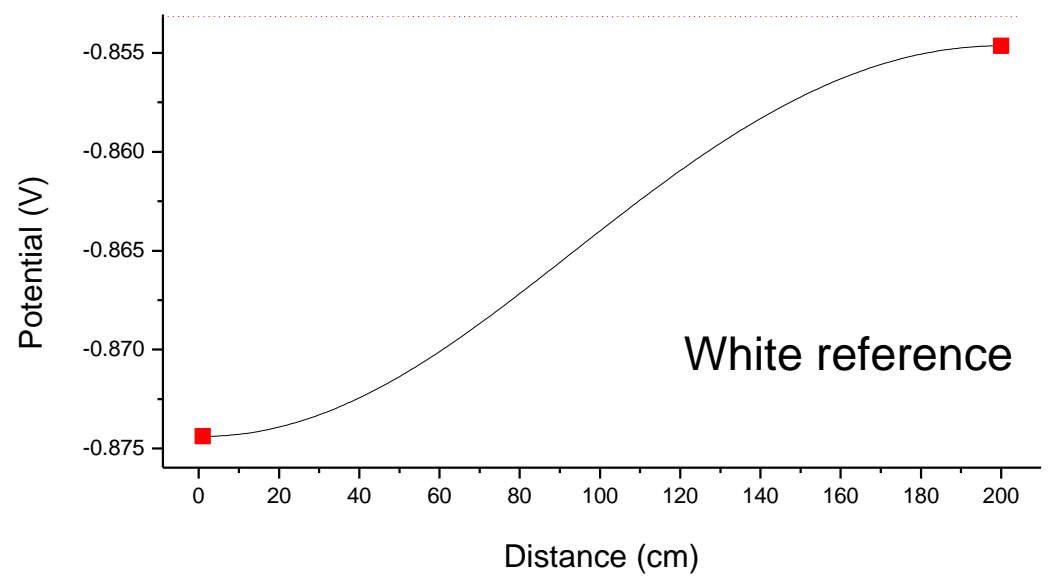
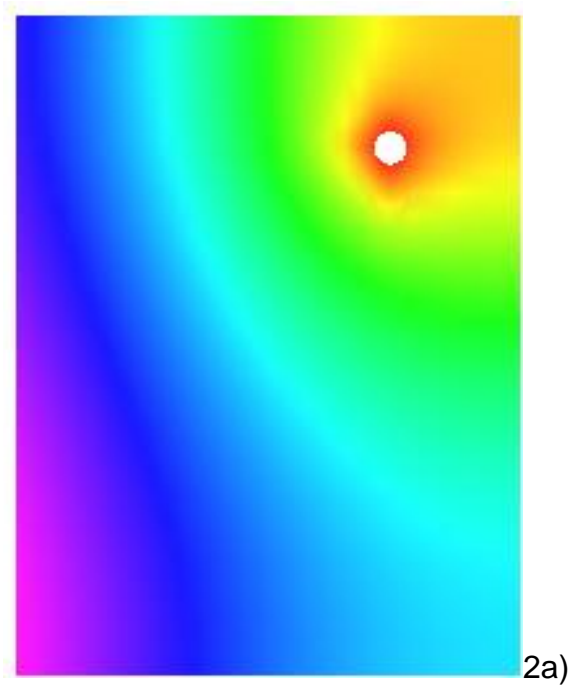
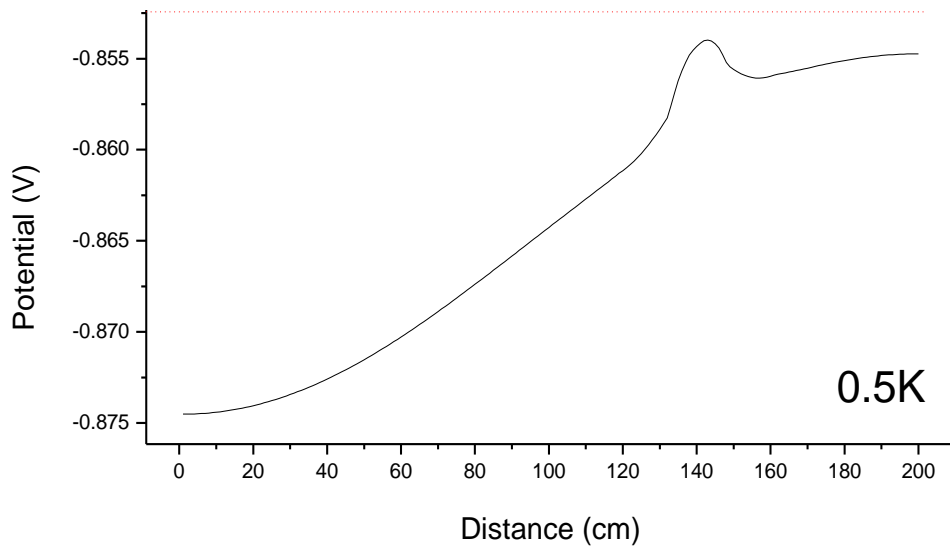
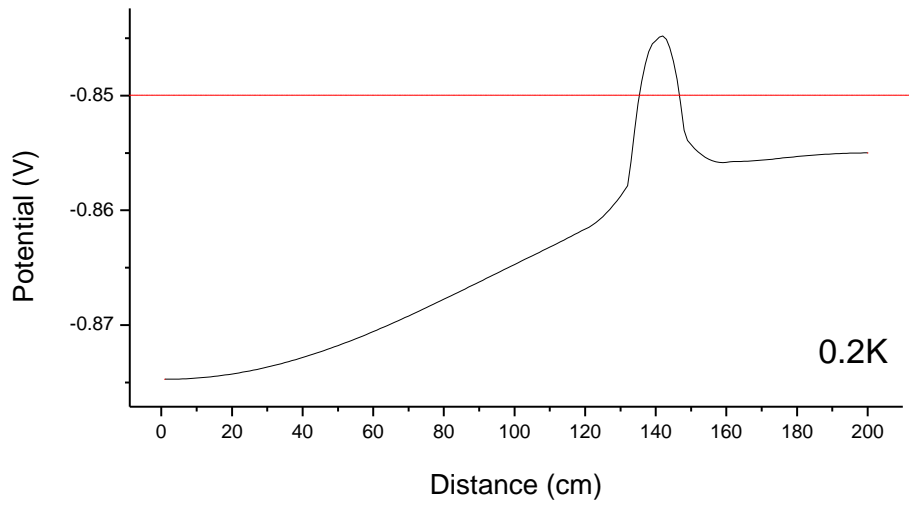


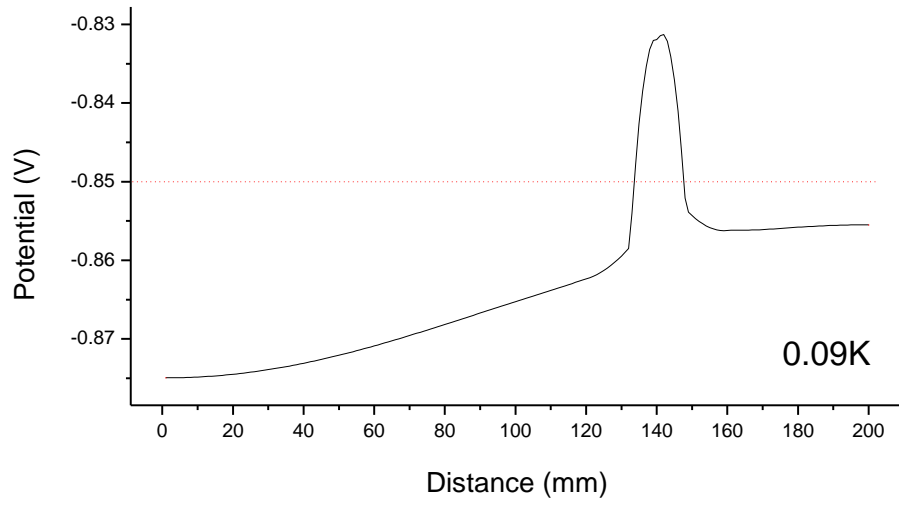
Figure 2b



3a)



3b)



3c)

Figure 3

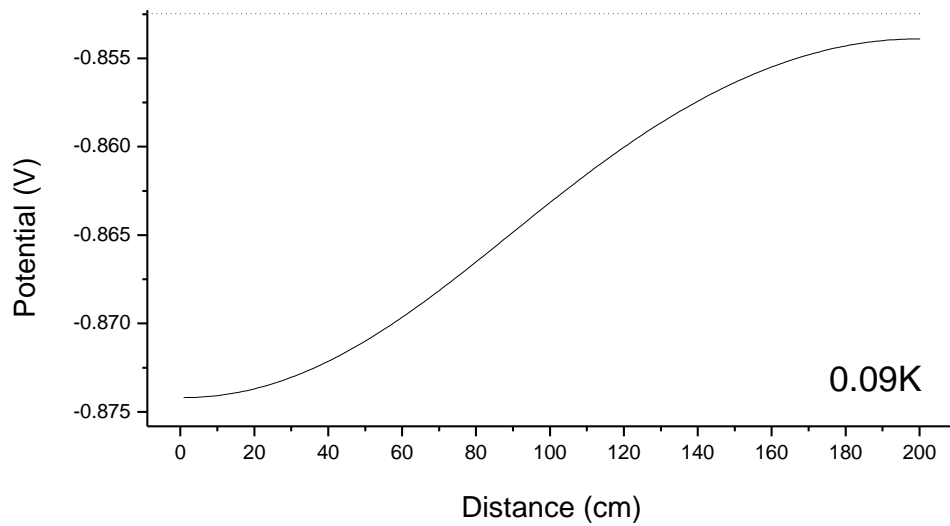


Figure 4

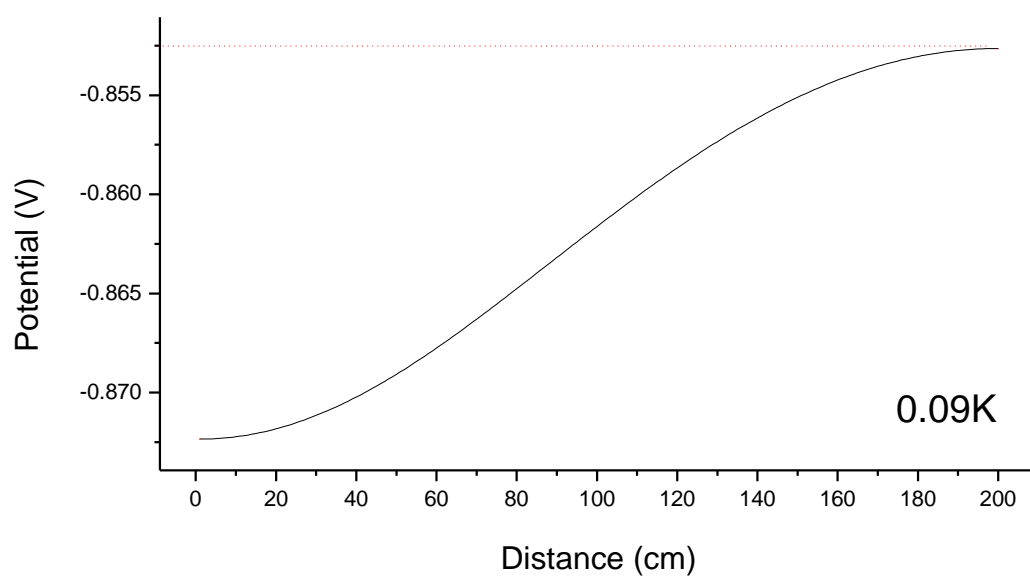
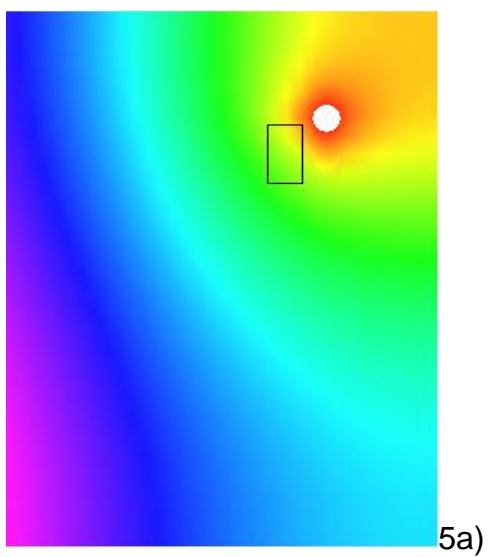


Figure 5b

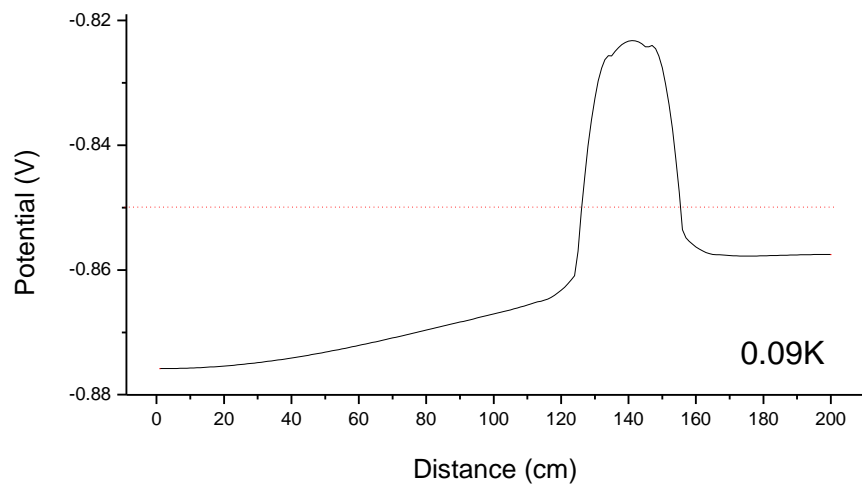
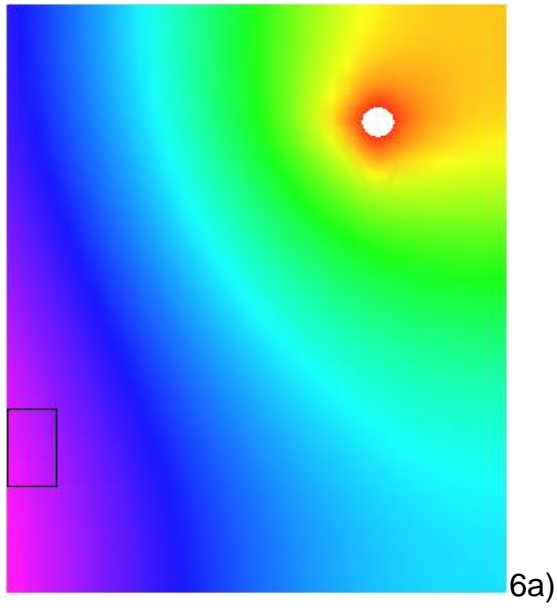


Figure 6b

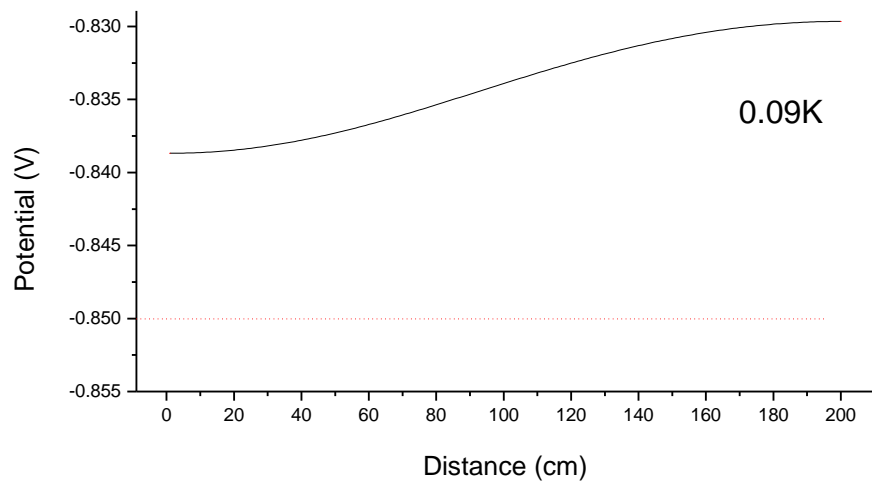


Figure 7

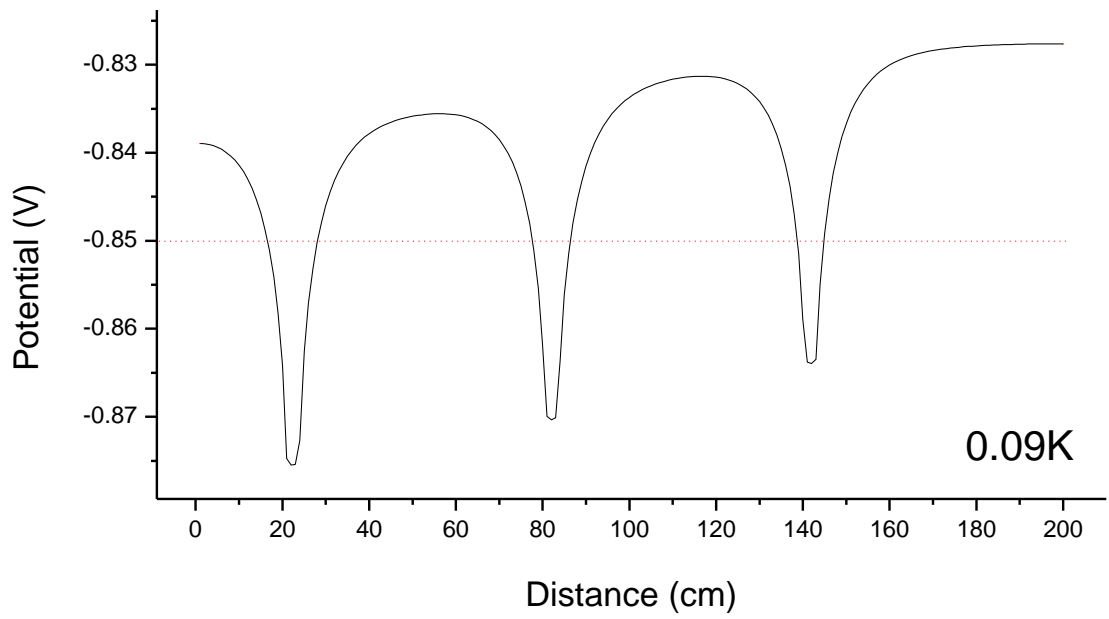
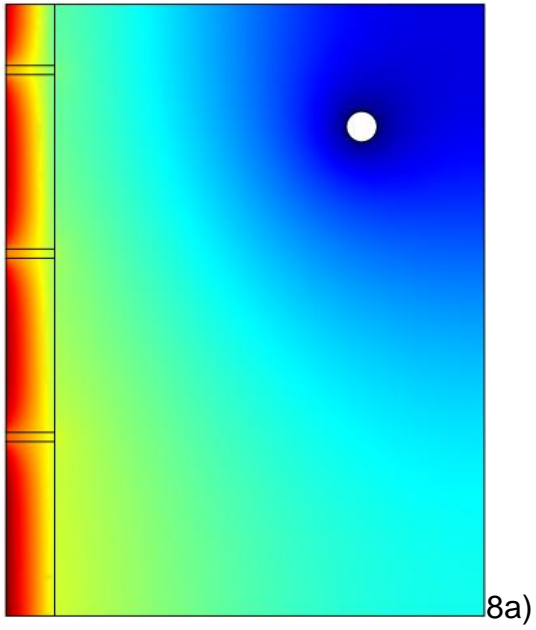


Figure 8b

Figure  
[Click here to download high resolution image](#)

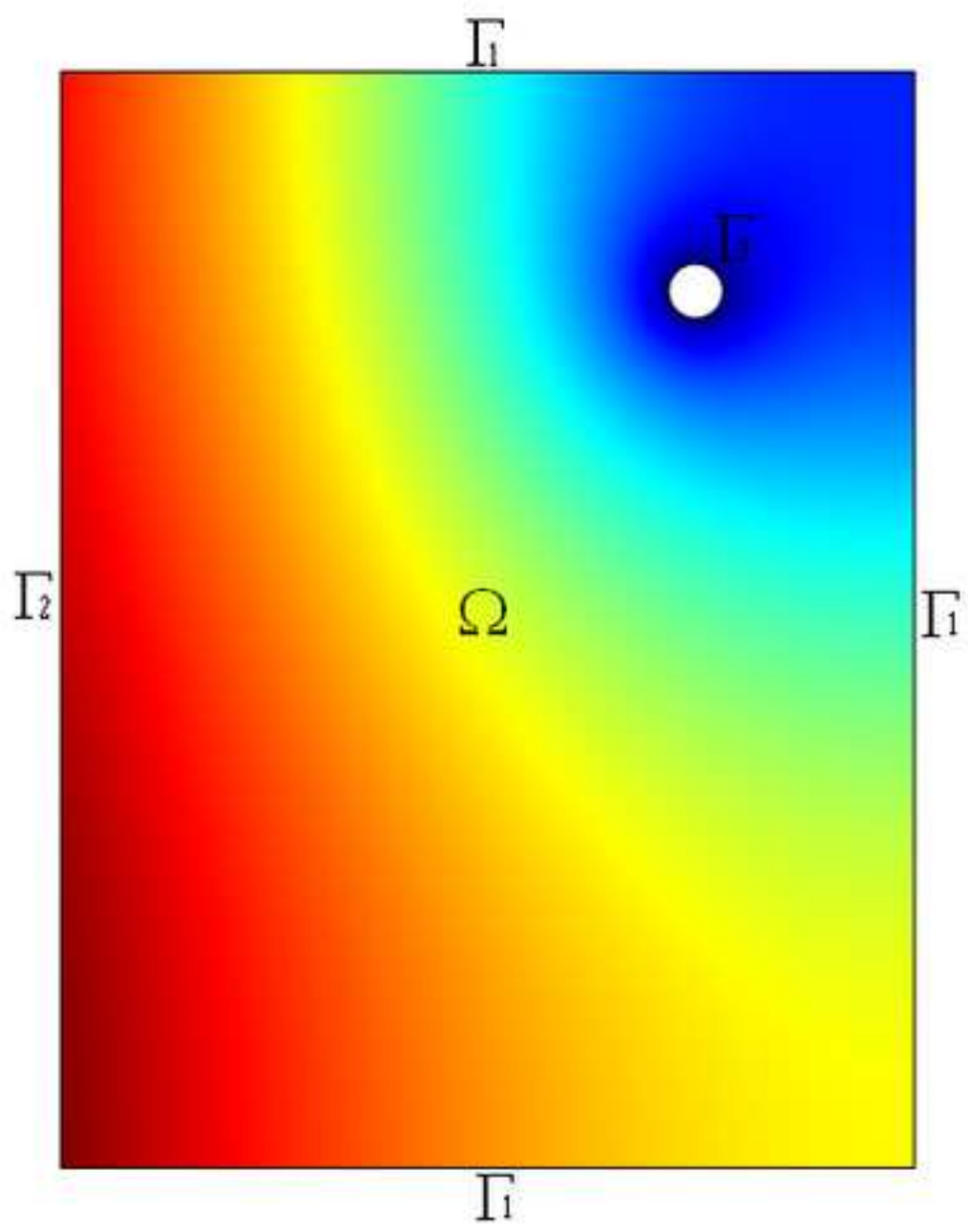


Figure  
[Click here to download high resolution image](#)

