



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE CONVERSIÓN DE CERIO
EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO BAJO CONDICIONES
DE POLARIZACIÓN

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

QUIMICA – CORROSION

P R E S E N T A:

IQM MARIA ELENA OLVERA MARTINEZ

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GOMEZ

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Mendoza Flores Juan
Secretario: M. en C. Duran Romero Rubén
Vocal: Dr. Palomar Pardavé Manuel
1^{er}. Suplente: Dr. Genescá Llongueras Joan
2^{do}. Suplente: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
Facultad de Química, Edificio “D” de Metalurgia

TUTOR DE TESIS:
Dr. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México en especial a la Facultad de Química por permitirme continuar con mi formación profesional

Al Dr. Francisco Javier por su amistad y apoyo incondicional.

Juan Mendoza, no tengo palabras para agradecerte todo el apoyo y paciencia que me has brindado.

Rubén Durán y Fidel Guadarrama gracias por todo el apoyo brindado.

A todos mis amigos y compañeros que me apoyaron para la realización de la tesis.

Y en especial....

A mi familia y mis preciosas nenas Jessica y Lizbeth por su paciencia y cariño

ÍNDICE

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	6
RESUMEN.....	7
INTRODUCCIÓN.....	8
OBJETIVO.....	9
CAPÍTULO 1.....	10
1. GENERALIDADES.....	11
1.1 Cerio.....	11
1.2 Aluminio.....	12
1.3 Tratamientos de superficie para aluminio.....	14
1.4 Tratamientos químicos de conversión.....	15
1.4.1 Cromo trivalente.....	15
1.4.2 Compuestos de Molibdato.....	16
1.4.3 Tratamientos con permanganato.....	16
1.4.4 Sales de metales de tierras raras.....	16
1.4.5 Sales de metales de transición complejos.....	16
1.4.6 Pretratamientos Orgánicos.....	17
1.4.7 Silanos.....	17
1.5 Tratamientos químicos de conversión con cromatos.....	18
1.6 Tratamientos químicos de conversión con sales de cerio.....	21
1.7 Técnicas Electroquímicas.....	26
1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	26
1.7.2 Resistencia a la Polarización.....	38
1.7.3 Curvas de Polarización.....	40
1.8 Técnicas de Análisis Superficial.....	45
1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	45
CAPÍTULO 2.....	48
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	49
2.1 Efecto de la concentración de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, pH y tiempo de inmersión sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente.....	49
2.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión.....	52
2.3 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas.....	54
2.4 Análisis de la microestructura obtenida en los diferentes tratamientos de conversión a través del Microscopio Electrónico de Barrido.....	55
CAPÍTULO 3.....	56
3. RESULTADOS.....	57
3.1 Efecto de la concentración de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, pH y tiempo sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente.....	57
3.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión.....	65
Tratamiento de conversión aplicado a 40 °C.....	65
Tratamiento de conversión aplicado a 65 °C.....	67

3.3 Microestructura obtenida en los diferentes tratamientos de conversión observada a través de MEB	68
3.4 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas	71
3.4.1 Resistencia a la Polarización (R_p).....	71
3.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	74
3.4.3 Curvas de Polarización	82
CAPÍTULO 4	85
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	86
4.1 Efecto de la concentración de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, pH y tiempo sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente	86
4.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión	90
4.3 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas	91
CAPÍTULO 5	94
5. CONCLUSIONES	95
Anexo I Micrografías obtenidas del MEB correspondientes a las placas con el tratamiento de conversión a temperatura ambiente, 40 y 65 °C evaluadas en NaCl	95
Anexo II Muestras con tratamientos de conversión a tiempos de inmersión mayores en $CeCl_3 \cdot 7H_2O$	99
BIBLIOGRAFÍA	102

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X
R_p	Resistencia a la polarización
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X
SHE	Electrodo Normal de Hidrógeno
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
CA	Corriente Alterna
Z	Impedancia, Ohms.cm ²
Z_w	Impedancia difusional o de Warburg, Ohms.cm ²
R_s	Resistencia de la solución, Ohms
R_f	Resistencia de la película o del poro de la película, Ohms.cm ²
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga, Ohms.cm ²
C_f	Capacitancia de la película de pintura u óxido, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
CPE	Elemento de fase constante
R_p	Resistencia a la polarización, Ohms.cm ²
η	Sobrepotencial, Volts
i_a	Densidad de corriente anódica, A/cm ²
i_c	Densidad de corriente catódica, A/cm ²
E_{corr}	Potencial de corrosión, Volts
ΔG	Energía Libre de Gibbs, KJ/mol

RESUMEN

El presente trabajo estudia los tratamientos de conversión química aplicados a temperatura ambiente, 40 y 65 °C sobre un sustrato de aluminio basados en soluciones de cloruro de cerio. Se evaluó el efecto de dos concentraciones (1 y 10 g/L con 0.3% de H₂O₂), a tres diferentes pH's, y un tiempo de exposición de 10 minutos mediante el seguimiento del potencial a circuito abierto. El microscopio electrónico de barrido así como el análisis mediante EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X) se utilizó para confirmar la presencia o ausencia del compuesto de cerio que se esperaba depositar sobre el sustrato de aluminio. Finalmente se evaluó el grado de protección del recubrimiento obtenido, en una solución de NaCl al 3% mediante la aplicación de técnicas electroquímicas como son R_p, EIS y Curvas de polarización. Los resultados indican un aumento en la resistencia a la corrosión del aluminio originado por el tratamiento de conversión aplicado.

INTRODUCCIÓN

Las capas de conversión de cromatos han sido el principal apoyo en la tecnología de acabados de superficie para aluminio, zinc, aleaciones ferrosas y cadmio desde hace 50 años. Sin embargo, desde hace aproximadamente 20 años se está realizando un enorme esfuerzo para eliminar el cromo de estos tratamientos. Parte de esta actividad se ha enfocado en el desarrollo de tecnologías para recubrimientos de conversión libres de cromatos debido a su toxicidad y efectos carcinógenos. En el caso de las aleaciones de aluminio, las investigaciones para reemplazos adecuados han sido complicadas por los rigurosos requisitos de diseño impuestos por las especificaciones militares e industriales.^{16, 20}

La idea de los recubrimientos de conversión con cerio sobre aluminio, fue propuesta por Hinton et al. a mediados de 1980's. Hinton descubrió que la adición de cerio a una solución de cloruro de sodio, reducía significativamente la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio 7075. El resultado inspiró un gran interés en ellos y otros expertos para investigar el proceso de formación y caracterización de los recubrimientos de conversión de cerio sobre aleaciones de aluminio.⁴⁰

OBJETIVO

Depositar un compuesto de Ce sobre aluminio, mediante el tratamiento de conversión química, determinando las condiciones óptimas de concentración, pH, y temperatura de depósito, para mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato en una solución de NaCl al 3%.

Para la realización del objetivo se considera:

- ☞ Evaluar el efecto de dos concentraciones de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 y 10 g/L), al pH correspondiente a cada concentración de cerio y a un pH de 2 y 4, manteniendo constante el tiempo de inmersión de 10 minutos durante el tratamiento de conversión aplicado a temperatura ambiente.
- ☞ Determinar el efecto de dos temperaturas (40 y 65°C), sobre el tratamiento de conversión a la concentración y pH óptimos encontrados en el inciso anterior.
- ☞ Analizar a través del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) la microestructura obtenida y correlacionarla con las condiciones de cada tratamiento.
- ☞ Evaluar el tratamiento de conversión sobre el sustrato de aluminio mediante la aplicación de técnicas electroquímicas.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1. GENERALIDADES

1.1 Cerio

El cerio es el elemento más abundante de la serie de elementos conocida como lantánidos o tierras raras. Aunque el cerio es el lantánido más abundante y se encuentra en muchos minerales, este usualmente se presenta como elemento traza más que como un componente esencial.

Químicamente el cerio se caracteriza por tener dos estados de valencia estables, Ce^{3+} y Ce^{4+} .

En general los lantánidos, incluyendo al cerio, son muy poco tóxicos, cuando se administra oralmente existe una pobre absorción y el tracto intestinal tiende a deshacerse del lantánido. La solubilidad es un aspecto crítico de la biodisponibilidad oral de un material y la naturaleza del anión es frecuentemente la determinante en la toxicidad de un material.¹

Las aplicaciones tecnológicas del Ce dependen principalmente de la alta afinidad termodinámica del elemento por el oxígeno y el azufre, ya que sus óxidos se utilizan en la industria óptica y en la industria de fabricación de vidrio, sus sales se emplean en la fotografía y en la industria textil como agente para aleaciones en metales especiales resistentes al calor y como catalizador en la refinación del petróleo.²

Los compuestos sólidos del cerio (IV) son amarillos anaranjados y sus disoluciones presentan una coloración análoga a las de dicromato de potasio; las disoluciones de cerio (III) son incoloras³.

Las soluciones céricas son estables indefinidamente, presentan un cambio en el estado de oxidación y solo pueden utilizarse en medio ácido, ya que en medio alcalino tiene lugar la precipitación de hidróxido o del óxido hidratado.³

1.2 Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio es la bauxita (la bauxita según la Asociación Mineralógica Internacional es un nombre de mineral obsoleto el cual se ha reemplazado por diáspora gibbsita böhmite⁴) constituida por una mezcla de minerales. Algunos yacimientos lateríticos (que contienen porcentajes de hierro más elevados) poseen hasta un 35% de Al_2O_3 . Los depósitos de bauxita más importantes desde un punto de vista comercial son la gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y están localizados en Australia, Guayana, Francia, Brasil, Ghana, Guinea, Hungría y Jamaica⁵.

Su aplicación en la construcción representa el mercado más grande de la industria del aluminio. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio, a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. En las aplicaciones eléctricas, los alambres y cables de aluminio son los productos principales. Se encuentra en el hogar en forma de utensilios de cocina, papel de aluminio, herramientas, aparatos portátiles, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, y en equipo deportivo como esquís y raquetas de tenis.⁶

Debido a su elevada proporción resistencia-peso es muy útil para construir aviones, vagones ferroviarios y automóviles. Por su elevada conductividad térmica, el aluminio se emplea en utensilios de cocina y en pistones de motores de combustión interna.⁷

El aluminio posee una alta afinidad por el oxígeno, por lo cual en contacto con el aire, la superficie del aluminio y sus aleaciones, se recubren

espontáneamente de una fina capa de óxido de aluminio, de espesores de 30-100 Å (0.01µm), que le confiere cierto grado de protección. Esta protección se debe a que el óxido formado sobre el aluminio es adherente y compacto, actuando como barrera que impide que iones agresivos del ambiente interactúen con el metal base. Sin embargo, la estabilidad de esta capa en ambientes corrosivos se ve afectada en sus propiedades químicas por su delgado espesor, experimentando una corrosión localizada⁸.

Las condiciones de estabilidad termodinámica de esta capa pueden determinarse utilizando el diagrama de pourbaix. El aluminio pasivado con una capa de hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) permanece pasivo en agua en un intervalo de pH de 4 a 8,5 aproximadamente.

El comportamiento del aluminio frente a la corrosión es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales, excepto el magnesio tienden a ser catódicas frente al aluminio. El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos o álcalis que en medio neutro. En general el aluminio resiste a la corrosión en los siguientes medios: NH_4OH , ácido acético, y muchos ácidos orgánicos, ácidos grasos, agua destilada, atmósfera no marina y atmósferas sulfurosas. Por el contrario la resistencia a la corrosión es baja en: ácidos fuertes como HCl, HBr, H_2SO_4 y HF, álcalis, mercurio y sus sales, agua de mar, disolventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamiento similares a los descritos para el aluminio. Factores tales como relación superficie/volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales modifican su resistencia a la corrosión, por esta razón para prevenir el proceso de degradación del metal y sus aleaciones se han desarrollado diversos métodos de protección⁹.

1.3 Tratamientos de superficie para aluminio

Entre los muchos factores que afectan la durabilidad y la integridad de la capa protectora del aluminio, se encuentra la adecuada selección de un pretratamiento, el cual es crucial para darse cuenta de cómo afecta a su resistencia y durabilidad. El objetivo del pretratamiento es desarrollar una superficie limpia, uniforme y humectable

La preparación de superficie, en general, consiste en: una limpieza inicial para remover contaminantes de la superficie (desengrasado), una limpieza química para remover productos de corrosión formados durante el proceso de fabricación, y un tratamiento químico o electroquímico para estabilizar la superficie y promover la adhesión si es que se recubrirá de capas subsecuentes. Dependiendo del uso al que va a estar sometido se tienen diferentes procesos de acabados o tratamientos superficiales, estos pueden ser de tipo *mecánico, químico o electroquímico*.¹⁰

El acabado mecánico envuelve comúnmente el lijado y pulido de la superficie. El pulido es un paso que se realiza para eliminar marcas en la superficie de la pieza

El proceso de acabado electroquímico conocido más comúnmente como anodizado, se utiliza para incrementar el espesor de la película de óxido del aluminio. El resultado es una película más compacta, dura y adherente la cual posee una mejor resistencia a la corrosión, el espesor depende del uso al cual va a estar sometida la pieza pero generalmente oscila entre 5 y 25 micras.

Los acabados químicos son procesos en los cuales el agente químico reacciona con la superficie metálica para alterar su forma o para producir un compuesto químico más adherente. El tratamiento de conversión es un tipo de acabado químico superficial, el cual mejora notablemente la resistencia a la corrosión y la adhesión (especialmente los que están basados en Cr (VI), para posteriores aplicaciones de recubrimientos orgánicos¹¹.

1.4 Tratamientos químicos de conversión

Los tratamientos de conversión hacen más densa la capa de óxido natural del aluminio y permite un mejor enlace con pinturas, lacas u otro tipo de recubrimientos. Las películas obtenidas por conversión química son más económicas que las obtenidas por anodizados¹¹. Los tratamientos químicos de conversión son comúnmente aplicados a las superficies para incrementar la resistencia a la corrosión y mejorar la adhesión de las pinturas sobre sustratos de aluminio. Una capa de conversión química es una capa protectora muy fina de óxido de aluminio y de otros compuestos procedentes de la solución, las ventajas de estos tratamientos es la economía y la relativa facilidad para su aplicación.

Desde hace aproximadamente 50 años, los tratamientos químicos de conversión con cromatos han sido muy exitosos, independientemente de las desventajas. El uso de cromo hexavalente Cr (VI) en los tratamientos de conversión se considera peligroso debido a la toxicidad del compuesto. A la fecha se han desarrollado diversos métodos de tratamientos de conversión libres de cromatos para reemplazar los tratamientos de cromo ya existentes, estos deben ser ambientalmente aceptables y de bajo costo para que representen una alternativa. Algunos métodos sustituyen el ión de cromo por el ión de la sustancia alternativa. De esta forma podemos encontrar algunos métodos que utilizan:¹²

1.4.1 Cromo trivalente

Sustituyendo el Cr (VI), con otro ión menos tóxico como lo es el Cr (III) se obtienen una capa muy similar. El cromo trivalente ofrece mejor consistencia en cuanto al color, pero la complejidad en el control del proceso y requisitos para obtener una superficie libre de residuos presenta algunos inconvenientes.

1.4.2 Compuestos de Molibdato

El molibdato no es un componente tóxico, pero este no tiene una efectiva protección contra la corrosión para aluminio.

1.4.3 Tratamientos con permanganato

Estos tratamientos han sido desarrollados basados en el uso de permanganato de potasio, el cual es muy efectivo en la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio. Además la química del óxido de manganeso es muy similar a la del óxido de cromo, las películas de óxido de manganeso resultan del tratamiento con permanganato de potasio y estas están a la par en cuanto a su resistencia a la corrosión con las tradicionales películas obtenidas con cromo.

El KMnO_4 ha sido utilizado desde hace más de 70 años como un tratamiento químico para el agua, y con la excepción del cloro, es el más ampliamente utilizado. El tratamiento de residuos y desechos es relativamente fácil. La película puede resistir altas temperaturas sin romperse. La capa es uniforme en color y textura, además remueve muy poco aluminio del sustrato durante el proceso que se lleva a cabo en una solución de pH neutro.

1.4.4 Sales de metales de tierras raras

Las investigaciones¹² han demostrado que sales de compuestos de Cerio (cloruro o nitrato) son buenos inhibidores de la corrosión porque forman una película protectora mixta de óxido de aluminio y óxido de cerio sobre la superficie del metal. Se ha desarrollado un proceso patentado en la Universidad de Missouri¹³ el cual envuelve una simple inmersión del sustrato metálico en una solución acuosa de sal de cerio, un agente oxidante y varios aditivos orgánicos.

1.4.5 Sales de metales de transición complejos

Este es un proceso de conversión, el cual incorpora metales tales como zirconio, titanio, cobalto, o hafnio con otros compuestos como fluoruro u oxígeno. Metales de transición típicos como fluorotitanio y óxido de zirconio.

Este tratamiento a menudo ofrece resistencia a la corrosión a largo plazo y una excelente adhesión para un recubrimiento posterior, sin embargo el uso de algunos materiales es costoso y la eliminación de los desechos puede ser complicada.

1.4.6 Pretratamientos Orgánicos

Los sistemas orgánicos desarrollados se basan en dos características para su desempeño:

-Primero, la acción quelante de una combinación de hidroxilo fenólico, amina, e hidroxilo primario.

-Segundo, el hecho de que ellos forman parte de un sistema polimérico multifuncional.

Por ejemplo, en la práctica se ha encontrado que en el caso del reemplazo para Cr (VI), el sistema orgánico necesita combinarse con un metal pesado menos tóxico (como el zirconio) para producir un aumento en las propiedades derivadas del polímero base.

1.4.7 Silanos

El silano proporciona el potencial para reemplazar efectivamente los tratamientos basados en cromo. Este posee tanto propiedades orgánicas como inorgánicas con una estructura de $R-Si-(OR')_3$.

Varios tratamientos con silanos, especialmente aquellos que envuelven el bis-1,2-(triethoxysilyl) etano (BTSE), se han desarrollado para aluminio y sus aleaciones. Cuando las aleaciones de aluminio son pintadas, frecuentemente son sensibles a la corrosión filiforme, se ha encontrado que es un tratamiento efectivo, tratar la superficie del metal con un silano no funcional (BTSE) y un organofuncional (γ -APS).

1.5 Tratamientos químicos de conversión con cromatos.

El aluminio se recubre espontáneamente de una fina capa de óxido de aluminio formada por el contacto del metal con el aire, la cual sin embargo, es una barrera insuficiente a largo plazo para prevenir la corrosión y no es una adecuada base para una aplicación posterior de pinturas. Por lo tanto, se requiere un proceso de acabado para reducir la susceptibilidad a la corrosión y mejorar la adhesión de las pinturas sobre aluminio y sus aleaciones. Uno de los tratamientos de superficie más ampliamente utilizados son los que utilizan cromatos (capas de conversión de cromatos) debido a su excelente resistencia a la corrosión y relativamente bajo costo de aplicación. Este proceso fue primeramente introducido por la industria de la aviación como una alternativa al anodizado y desde entonces ha encontrado una extensa aplicación.

El tratamiento se lleva a cabo en una solución ácida que contiene uno o más fuentes de cromo hexavalente, el cual desafortunadamente tiene un efecto altamente tóxico. Esto lleva a diversos problemas relacionados con el ambiente y de salud durante la producción, almacenamiento y aplicación del tratamiento, y a causado la introducción de leyes con respecto a límites de eliminación de desechos y exposición. Como consecuencia, durante las últimas dos décadas se han realizado esfuerzos para hallar tratamientos adecuados que sustituyan el proceso de conversión de cromatos. Para algunas aplicaciones, como las ruedas de carro o marcos de ventanas, existen tratamientos adecuados libres de cromato. Sin embargo, para partes industriales, como los componentes de avión, los requisitos de resistencia a la corrosión son más rigurosos y solo se encuentran en sistemas basados en cromatos. Recientemente se ha desarrollado un nuevo enfoque en este contexto, los investigadores intentan una mejor comprensión del mecanismo de formación y protección del proceso de conversión de cromatos, y están utilizando este nuevo conocimiento para encontrar tratamientos alternativos.

Para ello se ha investigado acerca de la morfología y composición de las capas de cromatos formadas sobre la superficie del aluminio y aleaciones. Se sabe que su estructura esta compuesta de una capa porosa relativamente gruesa, separados del sustrato de aluminio por una capa delgada y densa, la composición de esta capa puede ser una mezcla de óxidos aluminio y cromo. Utilizando el microscopio electrónico de barrido, el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio de fuerza atómica, se ha demostrado que la capa externa es porosa y no es uniforme y esencialmente está compuesta de pequeñas partículas esféricas con un diámetro del orden de diez nanómetros. Considerando la composición química de la capa porosa, se ha llegado a un acuerdo en que el principal componente es un hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, el cual parcialmente se deshidrata dando lugar al Cr_2O_3 durante el proceso de secado¹⁴.

Este proceso de formación de película es electroquímico y su cinética depende de las propiedades de la capa de óxido natural del aluminio, las reacciones¹⁴ que envuelve la formación de la película de conversión son:

La oxidación del aluminio:



La reducción de Cr(IV):



Las partículas intermetálicas presentes en las aleaciones de aluminio actúan como ánodos o cátodos locales afectando el comportamiento electroquímico de la aleación y estas aleaciones están cubiertas por una capa de óxido diferente en estructura, espesor y composición. Por lo tanto, se puede esperar que la microestructura de las aleaciones de aluminio influya en la nucleación, crecimiento y propiedades finales del tratamiento químico de conversión de cromatos.¹⁵

El proceso de conversión que envuelve el uso de cromatos y dicromatos se considera el mejor tratamiento de conversión el cual proporciona una buena protección contra la corrosión. Actualmente, solo las películas formadas en solución de cromato satisfacen los requerimientos de resistencia a la corrosión de la especificación militar estadounidense MIL-C-81706/MIL-DTL-81706B¹⁶ (requisitos tales como, excelente resistencia a la corrosión cuando se evalúa en cámara salina durante un tiempo de exposición de 168 horas, buena adhesión entre el recubrimiento de conversión y un primario de epóxico, el recubrimiento de conversión debe cumplir con un determinado peso por unidad de área y con ciertos requisitos de almacenamiento), esto aunado a los bajos costos y fácil aplicación es la razón principal del uso generalizado de los tratamientos químicos de conversión de cromatos para el aluminio y sus aleaciones. Diversas investigaciones se han llevado a cabo a través de los años con el objetivo de comprender la resistencia a la corrosión de estos tratamientos.

La teoría predominante se basa en la reparación dinámica de defectos en la capa de conversión, un comportamiento denominado auto-sellado debido a la presencia de especies Cr(VI) en la película misma, este modelo sostenido principalmente por L. Xia, E. Akiyama, M. W. Kending, A. J. Davenport, y G. E. Thompson¹⁷, asume que durante la exposición a un ambiente agresivo las especies de Cr(VI) salen de la película y difunden hacia los defectos tales como hoyos o desperfectos en la película, y entonces se reducen a Cr(III) y precipitan o son adsorbidos en las paredes de los defectos.

Sin embargo, recientemente D. Chidambaram et al, demostraron que la protección contra la corrosión se debe a los iones Cr(VI).

La explicación para la protección a la corrosión también se basa en un sellado de los defectos en la película y por la probable reducción de las especies de Cr(VI) a Cr(III) cerca de las picaduras, lo que ocasiona un aumento en el pH que tiene como resultado la repasivación de las picaduras.¹⁷

1.6 Tratamientos químicos de conversión con sales de cerio.

Debido a que la conversión de películas es importante para impartir resistencia a la corrosión a las aleaciones de aluminio que son utilizadas en la industria aeronáutica, los tratamientos de conversión basados en cerio juegan un papel interesante como reemplazos posibles para los sistemas de cromatos que están en uso actualmente. Los cromatos son una de las diecisiete sustancias más tóxicas en el mundo según EPA¹⁸ (Environmental Protection Agency EU). Las películas basadas en Ce no son tóxicas en naturaleza y pueden ser aplicadas a las superficies de aluminio por medio de métodos electrolíticos y espontáneos (inmersión).¹⁹

A mediados de 1980, Hinton²⁰ y colaboradores examinaron la inhibición de la corrosión de aleaciones de aluminio con sales de tierras raras disueltas en soluciones acuosas, y mostraron que estos compuestos son efectivamente inhibidores de la corrosión para aleaciones de Al, Fe y Zn. Los trabajos mostraron que adiciones de 100 a 1 000 ppm de CeCl₃ en soluciones de cloruros, suprimían la corrosión de aleaciones de aluminio en pruebas de polarización potenciodinámica. El análisis de la superficie mostró la incorporación de cerio a la película protectora. Las pruebas de polarización mostraron la inhibición de la reacción catódica.

El problema de estos tratamientos basados en cerio, es el tiempo tan largo requerido para formar la capa protectora, hasta una semana en la mayoría de los casos. El grupo de Hinton, eventualmente comprendió que la cinética de deposición del cerio se incrementaba sustancialmente utilizando soluciones de Ce(IV). De esta forma, se obtenían películas altamente resistentes a la corrosión por contacto de la aleación con soluciones ligeramente ácidas de 1 000 a 10 000 ppm de CeCl₃ conteniendo pequeñas cantidades de H₂O₂. La finalidad del peróxido es oxidar de Ce(III) a Ce(IV) en solución.

La mezcla de recubrimiento de Ce(III) y Ce(IV) se forma de esta manera en un tiempo entre 6 y 10 minutos.

Hinton²¹ y Mansfeld demostraron que los tratamientos con soluciones acuosas de sales de tierras raras (cerio, lantano, itrio y neodimio), efectivamente inhiben la corrosión de las aleaciones de aluminio. Estos estudios revelaron que la protección contra la corrosión, puede ser atribuida a la formación de una película de óxido hidratado del elemento de tierras raras sobre los sitios catódicos de la superficie del metal.

Los estudios de Hinton²² sugirieron que los iones de Ce^{3+} en soluciones de cloruros inhiben la corrosión a través de la supresión de la reacción catódica, sin embargo G. Mc. Adam y el propio Hinton mostraron que los niveles de inhibición dependen del tipo de sal de cerio, la concentración y el pH de la solución.

Trabajos posteriores de A. J. Aldykewic,²³ establecieron que las películas de cerio se forman en los sitios catódicos en la superficie de la aleación, suprimiendo la reducción del oxígeno. Se propuso que la formación de la película ocurre cuando la actividad catódica local aumenta el pH de la solución cerca de la superficie, estimulando la precipitación del hidróxido de cerio. Quizá el hecho más importante fue mostrar que la película puede ser formada por inmersión, o bajo condiciones de polarización catódica, la cual desarrolla condiciones alcalinas en la superficie del electrodo e induce a la precipitación del cerio.

L.S. Kasten²⁴ en un artículo sobre el estudio de recubrimientos de sol-gel dopados con cerio, indica que la protección contra la corrosión, proporcionada por el recubrimiento que contiene cerio, se lleva a cabo principalmente por la inhibición de la reacción catódica del oxígeno. Esta inhibición en soluciones aireadas, se debe a que la película de óxido /hidróxido de cerio crea una

barrera que impide el paso del oxígeno a la superficie metálica, retardando la velocidad de corrosión total.

El tratamiento de conversión básico implica inmersión total de la aleación en un baño que contiene iones de cerio a temperatura ambiente. Sin embargo, se requieren tiempos de exposición muy largos para obtener altos niveles de protección. M. Bethencourt y F. J. Botana emplearon la activación térmica para reducir estos tiempos. En su trabajo emplearon aleaciones de aluminio inmersas en soluciones de CeCl_3 a 323 K. Esta activación permitió reducir considerablemente la duración del tratamiento por un factor de 200. El análisis mediante MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) y EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva), confirman una mezcla de recubrimiento el cual consiste de islas compuestas de cerio situadas sobre los sitios catódicos de la aleación y una película de alúmina libre de Cl y Ce cubriendo la matriz metálica.^{25,26}

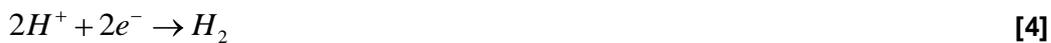
Puesto que se ha demostrado que el Cr^{6+} es tóxico, Hinton²⁷ y colaboradores investigaron y demostraron que los recubrimientos de conversión base cerio constituyen una alternativa prometedora para la sustitución de los recubrimientos base cromato, sin embargo el trabajo original de Hinton requirió tiempos de inmersión de 100 h para una protección substancial contra la corrosión.

Recientes estudios en la universidad de Missouri han reducido estos tiempos a través de pre-tratamientos y adición de aditivos a la solución con la cual se realiza el tratamiento de conversión. W. G. Fahrenholtz, y Matthew J. O'Keefe,²⁷ realizaron la caracterización de recubrimientos de conversión mediante MEB, EDS y XPS (Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X), aplicando diferentes pre-tratamientos a la superficie y agregando aditivos a la solución para reducir el tiempo del tratamiento, la conclusión a la que llegaron revela que los diferentes pretratamientos y aditivos modifican la composición y la morfología del recubrimiento, mediante pruebas de cámara salina comprobaron que se aumentaba la resistencia a la corrosión y no encontraron

correlación entre el estado de oxidación del Ce y la protección contra la corrosión.

Para Scott A. Hayes²⁸ et al., el mecanismo general de deposición del proceso de conversión, tanto en procesos electrolíticos como no electrolíticos, se da como un incremento en el pH de la solución en la interfase del cátodo, lo cual lleva a la precipitación de los compuestos de cerio, postulan que el recubrimiento final inicialmente se deposita como un óxido o hidróxido con un estado de oxidación de Ce(IV) con la posibilidad de algo de Ce(III).

Las reacciones que pueden incrementar el pH son:



otra posible reacción sería la reducción del oxígeno:

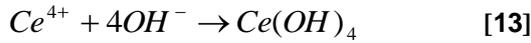
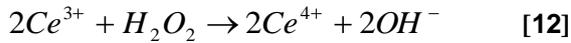


La reacción para la precipitación y formación de la película puede ser:

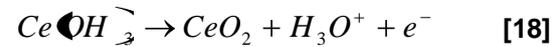
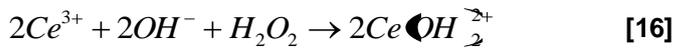
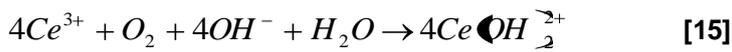


La formación del recubrimiento de conversión de cerio se controla por el incremento local de pH que precipita los compuestos de cerio en la superficie del metal. La reacción puede ser iniciada, polarizando catódicamente el sustrato, o colocando este en una solución donde la disolución espontánea del metal en los ánodos locales dirige la reacción de reducción del oxígeno, generando OH⁻ y neutralizando los H⁺ en los sitios catódicos.²⁸

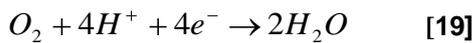
C. Motte et al ⁴¹, propusieron de igual forma, que el aumento de pH ocasiona la precipitación de cerio, de acuerdo a las siguientes reacciones:



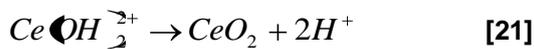
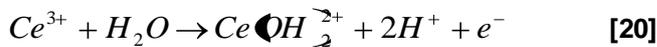
L. Arurault et al ⁴², proponen las siguientes reacciones para la precipitación del hidróxido de cerio y la reacción que da origen al CeO₂:



Para M.A. Arenas et al ⁴³, la reacción de reducción en medio ácido es:



Y el mecanismo de precipitación se da de acuerdo a las siguientes reacciones:



Y para la cual la solubilidad se relaciona con la siguiente ecuación:

$$\log [Ce(OH)_2^{2+}] = 19.22 - 2pH \quad [22]$$

Básicamente las reacciones propuestas anteriormente, comprenden la mayoría de las reacciones de precipitación del cerio encontradas en la literatura.

1.7 Técnicas Electroquímicas

1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es un método en el cual se utiliza una señal en corriente alterna (CA). Esta señal se aplica a un electrodo en un intervalo de frecuencias y se mide su respuesta, usualmente se aplica una pequeña señal de potencial y se mide la corriente resultante. El equipo procesa las mediciones de corriente-tiempo y potencial-tiempo y proporciona la impedancia a diferentes frecuencias.

La impedancia es el término utilizado para describir la resistencia en corriente alterna. En corriente directa la relación entre potencial y corriente es dada por la ley de Ohm:

$$V = IR \quad [23]$$

Donde V , en volts, es la corriente que cruza la resistencia, R , en Ohms e I es la corriente en Amperes.

Para una señal en corriente alterna:

$$V = IZ \quad [24]$$

Donde Z es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia depende de la frecuencia de la señal aplicada. Para una señal en corriente alterna, la frecuencia f , en hertz, es el número de ciclos por segundo²⁹.

Es conveniente describir a la corriente y al potencial como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o diagrama de Argand.³⁰

Un potencial sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

$$E = \Delta E \sin \omega t \quad [25]$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad [26]$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar, como se muestra en la figura 1.

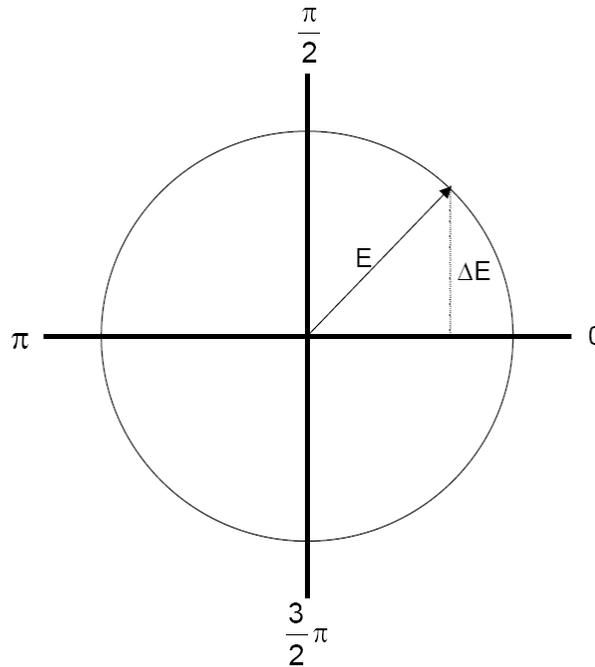


Figura 1 Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación [13]³⁰

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto se representa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad [27]$$

Lo anterior significa que en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo θ , como se ilustra en la figura 2.

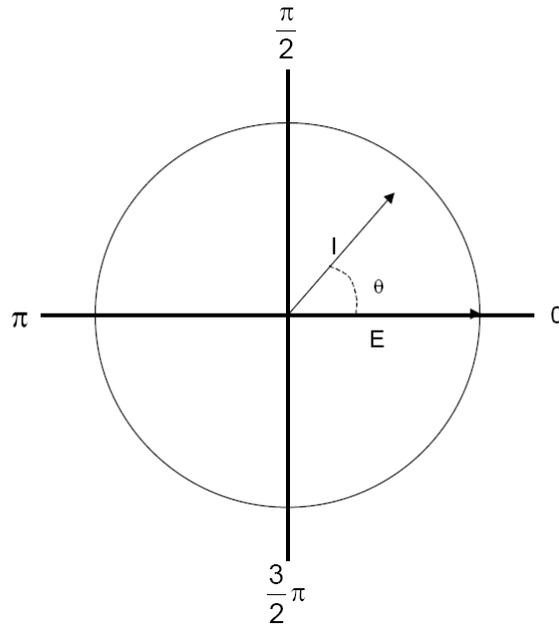


Figura 2 Fasores de corriente (I) y Potencial (E) separados por un ángulo de fase θ ³⁰

La impedancia³¹ $Z(\omega)$ de la interfase electroquímica, es un número complejo el cual puede ser representado en dos formas:

$$\text{Coordenadas Polares: } Z(\omega) = |Z| e^{j\theta} \quad [28]$$

$$\text{Coordenadas Cartesianas: } |Z| = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imag}} \quad [29]$$

Donde $|Z|$ es el módulo de la impedancia, $j = \sqrt{-1}$, $\theta =$ ángulo de fase, Z_{real} y Z_{imag} son la parte real e imaginaria de la impedancia. Las relaciones entre las ecuaciones 28 y 29 están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$|Z| = (Z_{\text{real}})^2 + (Z_{\text{imag}})^2 \quad [30]$$

$$\phi = \text{Arc tan } \frac{Z_{\text{imag}}}{Z_{\text{real}}} \quad [31]$$

$$Z_{\text{real}} = |Z| \cos \theta \quad [32]$$

$$Z_{\text{imag}} = |Z| \text{ sen } \theta \quad [33]$$

Dos tipos de diagramas son utilizados para describir estas relaciones como se muestra en la figura 3.

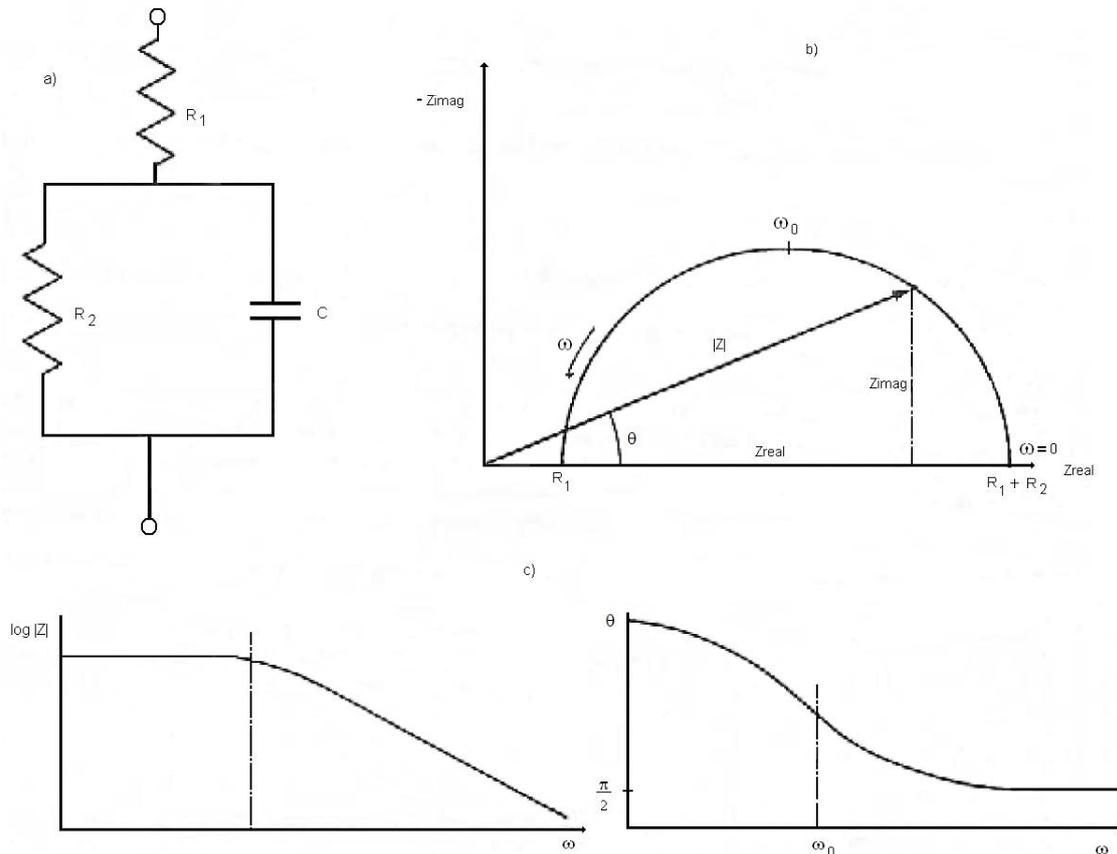


Figura 3 Representación gráfica de a) circuito equivalente, b) diagrama en el plano complejo y c) diagrama de Bode³¹

Estas formas de representación gráfica sobre un amplio intervalo de frecuencias son los diagramas de Nyquist y Bode, los cuales sirven para determinar los componentes individuales de un circuito equivalente, la cual representa la interfase metal/solución o en la mayoría de los casos metal recubierto/solución.

El diagrama de Nyquist grafica el componente resistivo (Z' o Z_{real}) en el eje de las abcisas contra el componente capacitivo (Z'' o Z_{imag}) en el eje de las ordenadas. El componente capacitivo tiene valores negativos ($-Z''$), pero convencionalmente en corrosión se grafica en el primer cuadrante del plano complejo del diagrama de Nyquist.

El diagrama de Bode es un tipo de representación gráfica de funciones complejas dependientes de una variable real (la frecuencia angular o lineal), se grafica en el eje de las abcisas el logaritmo de la frecuencia f y en el eje de las ordenadas el logaritmo del modulo de la impedancia $|Z|$ o el ángulo de fase θ .

El objetivo de estas graficas, no solo es obtener el modelo de circuito equivalente que represente la interfase metal recubierto/solución, sino determinar los valores de los componentes del circuito equivalente, representados por las resistencias y capacitores como son R_s , R_f , C_f , C_{dl} , R_{ct} en un medio de exposición dado.

Es importante, ser capaz de reconocer la forma de los diagramas de impedancia de metales recubiertos en términos de comportamientos resistivos, capacitivos o inductivos, o cuando se presenta difusión de productos o reactivos de y hacia la superficie metálica

La forma de la gráfica para un resistor puro, R , es un simple punto en el eje x en el diagrama de Nyquist, o una línea recta paralela al eje de las abcisas ($\log f$) la cual intercepta el eje de las ordenadas ($\log |Z|$) en el valor de la resistencia en el diagrama de Bode. La línea recta indica que la impedancia es independiente de la frecuencia y no tiene un componente capacitivo y el ángulo de fase, θ , es cero a todas las frecuencias como se muestra en la figura 4.

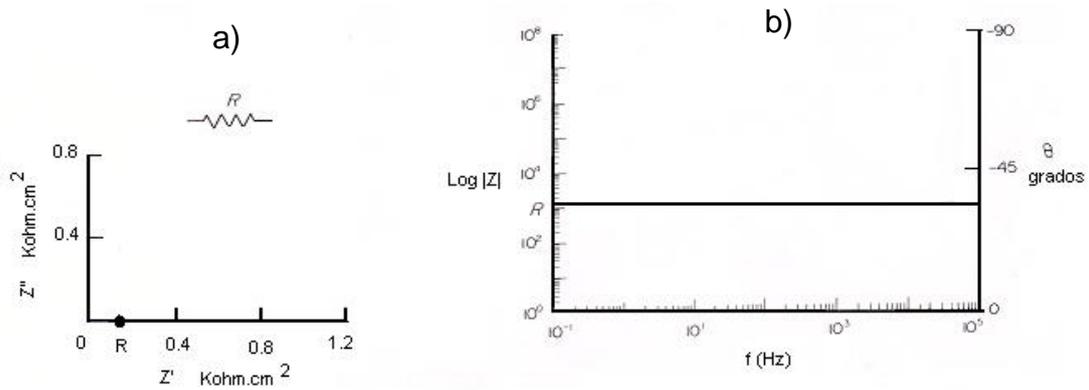


Figura 4 Forma de la gráfica para una resistencia a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode

La forma de la gráfica para un capacitor puro en el diagrama de Nyquist, es una línea vertical en $x = 0$, lo cual indica que el componente resistivo es cero. El diagrama de Bode para este capacitor es una línea recta de pendiente -1 y que el valor de θ es -90° a todas las frecuencias (Figura 5).

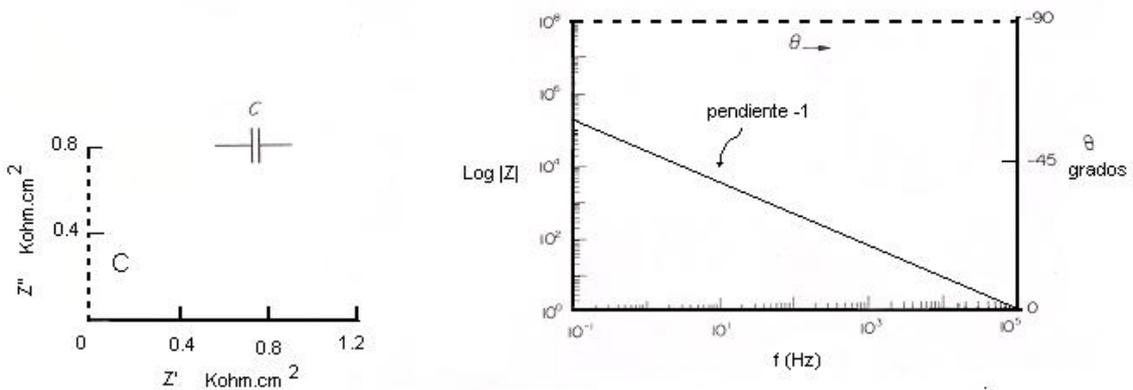


Figura 5 Forma de la gráfica para un capacitor a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode

Para sistemas donde existe una combinación en serie de resistencia/capacitor (Figura 6), los diagramas son diferentes que cuando se presentan arreglos en paralelo de resistencia/capacitor (Figura 7), tal que el análisis de su forma no solo permite el calculo de los componentes individuales, sino también indica como están combinados.

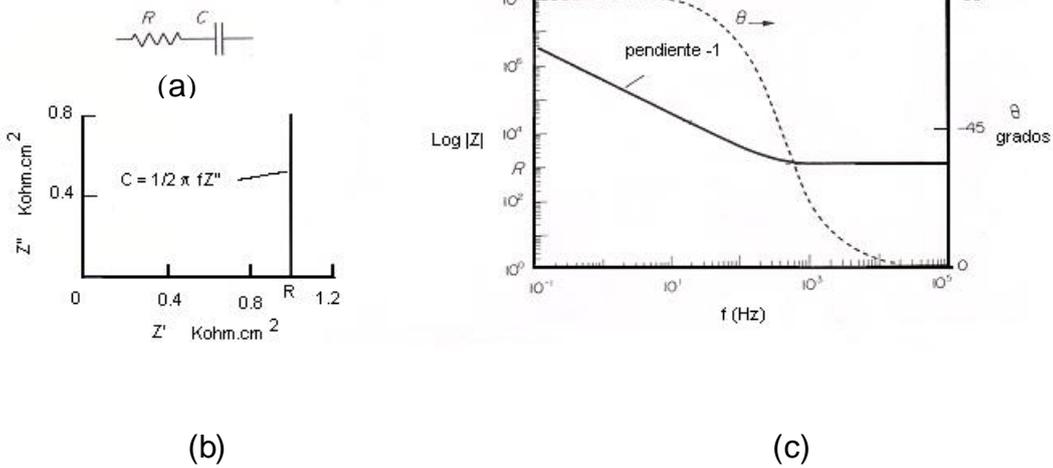


Figura 6 a) Combinación en serie de resistencia y capacitor, b) Diagrama de Nyquist y c) Diagrama de Bode³².

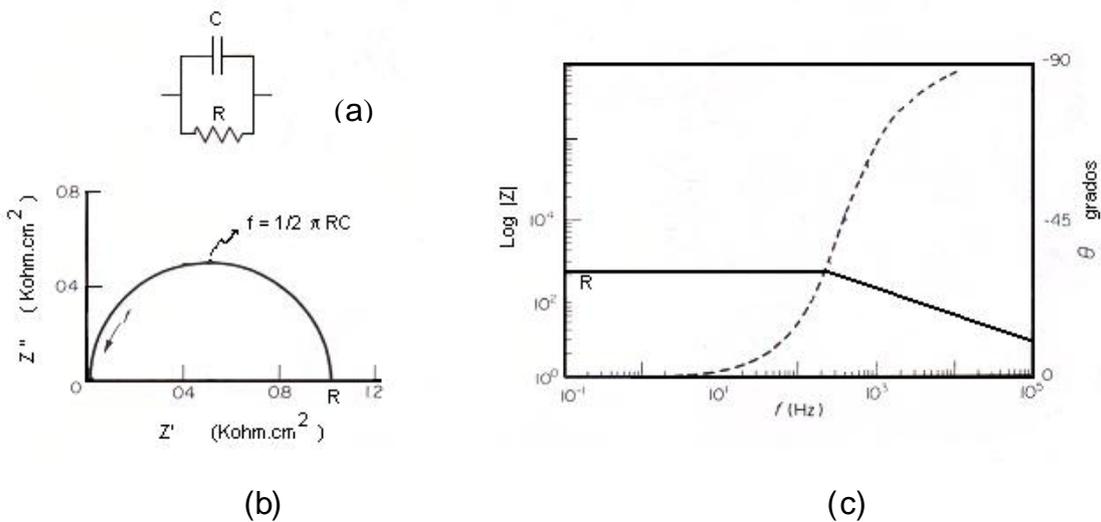


Figura 7 a) Combinación en paralelo de resistencia y capacitor, b) Diagrama de Nyquist y c) Diagrama de Bode.³²

Para el caso de metales sin una capa de óxido, la forma de los diagramas es como la figura 8.

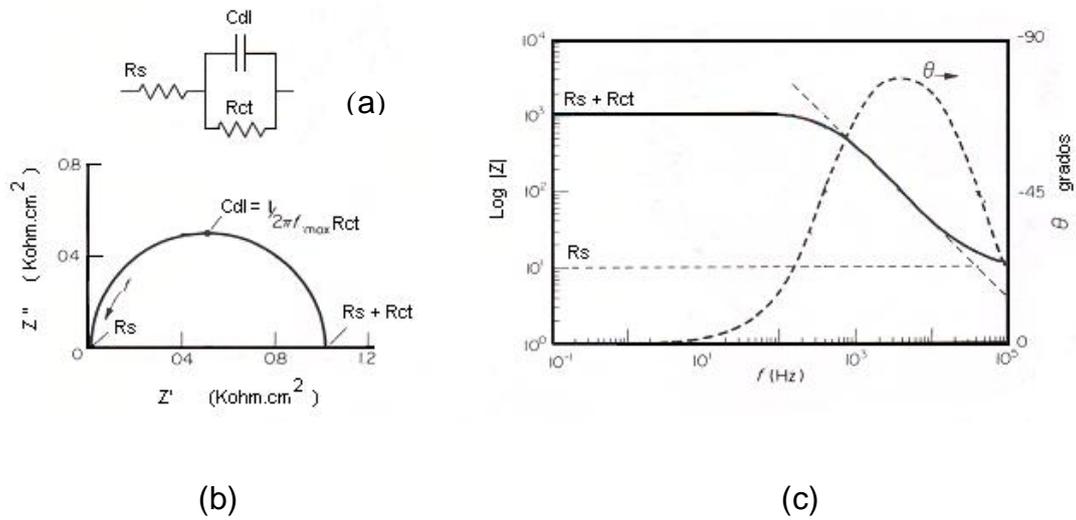


Figura 8 a) Modelo de circuito equivalente para representar la interfase metal desnudo/solución, b) su diagrama de Nyquist y c) Diagrama de Bode.³²

Un modelo de circuito equivalente para el caso de metal pintado/solución, requiere la inclusión de los parámetros de la película de pintura al circuito equivalente. Se han propuesto diferentes modelos para representar la interfase, el más utilizado es como el de la figura 9.

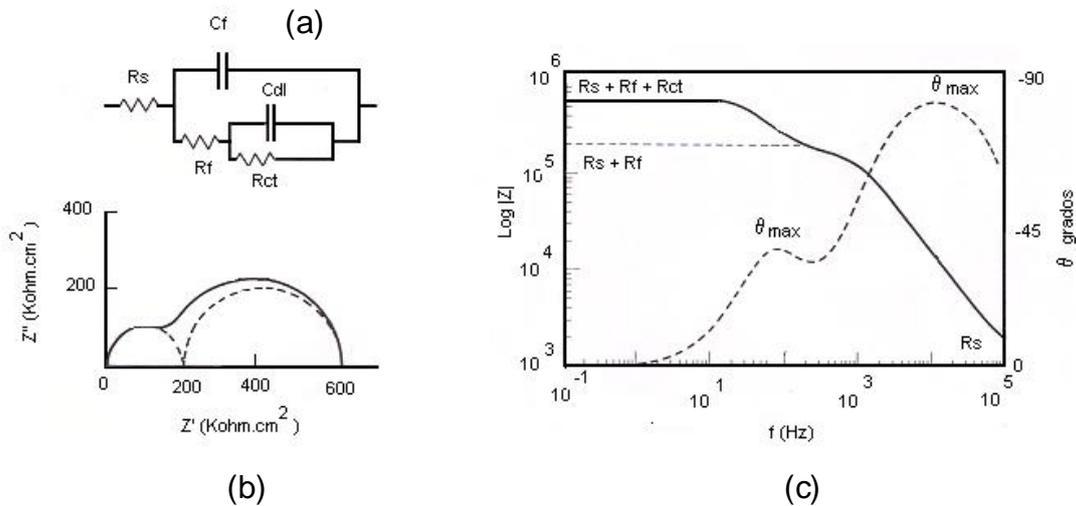


Figura 9 Modelo de circuito eléctrico equivalente para una interfase metal pintado/solución en ausencia de difusión, b) Diagrama de Nyquist y c) Diagrama de Bode.³²

La resistencia R_f , se interpreta como la resistencia de la película o del poro de la película debida a la penetración del electrolito. R_s es la resistencia de la solución. El capacitor, C_f , se interpreta como la capacitancia del capacitor eléctrico que consiste en el metal y el electrolito, con la película de pintura actuando como dieléctrico. R_{ct} se interpreta como la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa formada por el metal en contacto con el electrolito.

El primer semicírculo proporciona información acerca de la película de pintura, este se obtiene a altas frecuencias, el segundo semicírculo contiene información acerca del sustrato este se obtiene a bajas frecuencias.

En muchos casos el circuito equivalente anterior, no es adecuado como modelo para la representación de la interfase metal pintado/solución, cuando un proceso de difusión se presenta dentro de los poros de la película de pintura. Se tiene entonces una resistencia debida al proceso de difusión, comúnmente llamada impedancia difusional o Warburg, Z_w , colocada en serie con la resistencia a la transferencia de carga.³²

La impedancia difusional es un número complejo en el cual la parte real e imaginaria son iguales, esta impedancia es igual al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia ($1/\sqrt{\omega}$), a altas frecuencias este término es pequeño y el proceso de difusión solo se observa a bajas frecuencias (representado por una línea recta a 45° del eje).³³

La figura 10 muestra algunos ejemplos del proceso de difusión reflejado en los diagramas de Nyquist y Bode y su correspondiente circuito eléctrico equivalente.

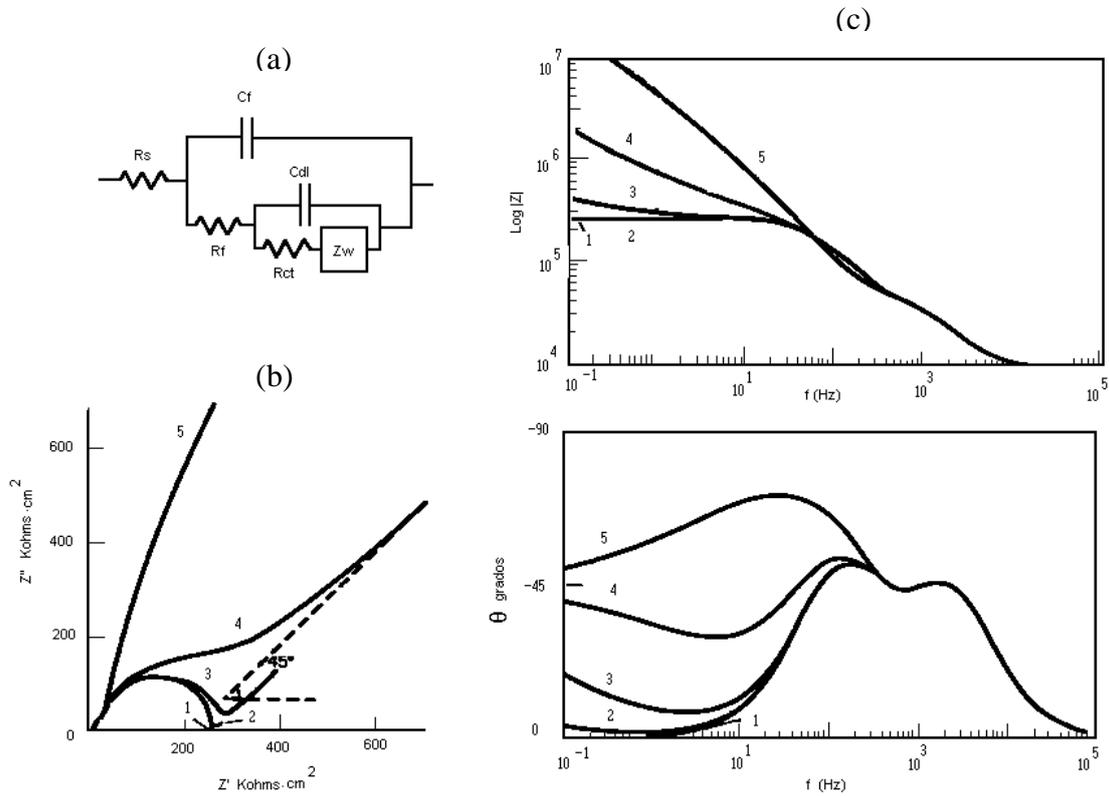


Figura 10 a) Modelo de circuito equivalente para una interfase metal pintado/solución en presencia de difusión, b) diagramas de Nyquist, c) diagramas de Bode, efecto de cómo varía el coeficiente de difusión en las formas de los diagramas.³²

El análisis de la información generada por la técnica de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse: Gráfico, y un ajuste de los datos obtenidos, a través de circuitos eléctricos equivalentes.

Un circuito eléctrico equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistores, capacitores, inductores y otras formas de impedancia distribuidas), que dan la misma respuesta, en todo el intervalo de frecuencias de una celda de corrosión.

Los valores de los componentes del circuito que son calculados, son subsecuentemente utilizados para proporcionar información acerca de la velocidad de corrosión o el mecanismo de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que puede cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico mismo, debe tener una explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

Un problema que se presenta comúnmente en los estudios de EIS, es la estimación de parámetros, a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial. Esta situación se presenta cuando la relación RC es muy grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los cuales se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta. En casos como el descrito, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de los datos.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS, a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos de manera sencilla, mediante diferentes métodos numéricos.

A fin de ajustar espectros de impedancia con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés).

Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE, esta dada por:

$$Z_{\text{CPE}}=Z_0(j\omega)^{-n} \quad [33-a]$$

Cuando $n=0$, entonces el CPE es una resistencia con $R=Z_0$, Si $n=1$, el CPE es un capacitor con $C=1/Z_0$. La impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es un caso especial y sucede cuando $n=0.5$. No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de Z_0 .³⁰

1.7.2 Resistencia a la Polarización

La resistencia a la polarización puede ser relacionada a la velocidad de corrosión general para metales cerca de su potencial de corrosión E_{corr} . La medición de resistencia a la polarización, es una técnica rápida para medir la velocidad de corrosión en tiempo real. La técnica puede ser utilizada para monitorear la velocidad de corrosión de aleaciones e inhibidores.

En este método, un pequeño barrido de potencial ΔE , definido con respecto al potencial de corrosión ($\Delta E = E - E_{corr}$), se aplica a una muestra metálica, registrándose la corriente resultante como se muestra en la figura 11. La resistencia a la polarización, R_p ; de un electrodo corroído se define como la pendiente de la gráfica E contra densidad de corriente en $i = 0$ como lo muestra la ecuación 34:

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad [34]$$

La densidad de corriente de corrosión i_{corr} (mA/cm^2), se relaciona a la R_p ($\Omega \cdot cm^2$) por medio del coeficiente de Stern-Geary, B (V).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad [35]$$

El coeficiente B, se puede calcular mediante la ecuación 36:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)} \quad [36]$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel, obtenidas a partir de curvas de polarización.³⁴

En casos donde una de las reacciones es controlada por difusión, la constante de Stern-Geary se puede calcular mediante la siguiente ecuación:³⁵

$$B = \frac{b}{2.303} \quad [37]$$

Donde b es la pendiente de Tafel controlada por activación en V/dec

A partir de la ecuación 38 es posible calcular la velocidad de corrosión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 3.27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} Pe}{\rho} \quad [38]$$

Pe es el peso equivalente de la especie corroída en gramos, ρ es la densidad del material en g/cm^3 , i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A/cm}^2$ y la velocidad de corrosión esta dada en milímetros por año.

Existen diversas fuentes de error en las mediciones de la resistencia a la polarización³⁵, una de ellas es la resistividad del electrolito, el cual incrementa la resistencia a la polarización y es función de la geometría de la celda, la ecuación 39 puede utilizarse para aproximar el valor verdadero de la R_p :

$$R_p = R_a - \rho l \quad [39]$$

Donde:

R_a es la resistencia a la polarización aparente en $\Omega \cdot \text{cm}^2$,

ρ = es la resistividad del electrolito en $\Omega \cdot \text{cm}$ y,

l es la distancia entre el espécimen y la punta de Luggin en cm.

R_p es la resistencia a la polarización real en $\Omega \cdot \text{cm}^2$

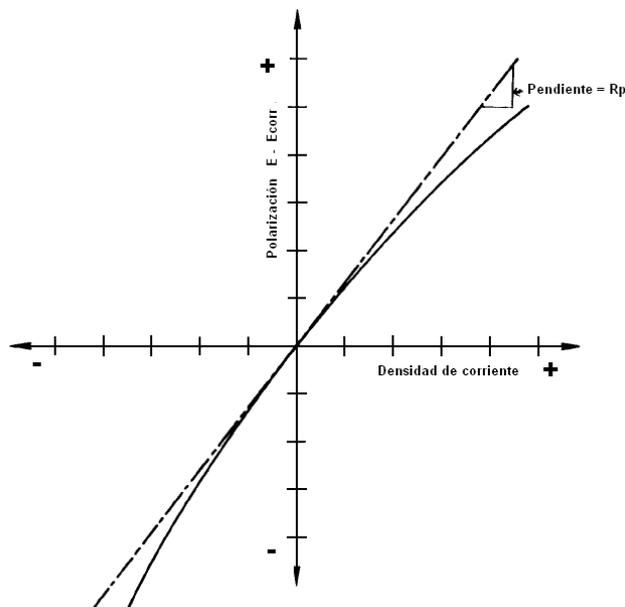


Figura 11 Diagrama de polarización lineal³⁶

1.7.3 Curvas de Polarización

Una de las relaciones más importantes de la electroquímica es la ecuación conocida como de Butler-Volmer, la cual refleja la variación esperada en la corriente a medida que se modifique el potencial del electrodo desde un potencial de equilibrio (E°). Si la concentración de los reactivos y de los productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma de:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad [40]$$

Donde β_a y β_c , son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad [41]$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad [42]$$

Esta ecuación [40], se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, esto se conoce como control por activación o control activacional.

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos de i_0 , β_a y β_c es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en una escala logarítmica.

Se denomina zona de Tafel aquella región en la cual el potencial que corresponde a $\eta/\beta_a \gg 1$, la ecuación [40] se convierte en:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad [43]$$

Tomando logaritmos de base diez y definiendo las constantes de Tafel anódicas a_a y b_a se obtiene la ecuación de Tafel de la zona anódica.

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad [44]$$

$$a_a = -2.303\beta_a \ln i_0 \quad [45]$$

$$b_a = 2.303\beta_a \quad [46]$$

De manera análoga se obtiene la ecuación para la zona catódica. Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódicos y catódicos de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor de potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio i_0 , el inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona los coeficientes de Tafel β_a y β_c .

Las mediciones de polarización llevaron al desarrollo en 1930, de la teoría del potencial mixto, con el objeto de poder explicar los resultados experimentales obtenidos. La figura 12a muestra una representación esquemática de una reacción anódica y catódica, típicas de un proceso de corrosión, así como la figura 12b muestra la correspondiente curva de polarización experimental.

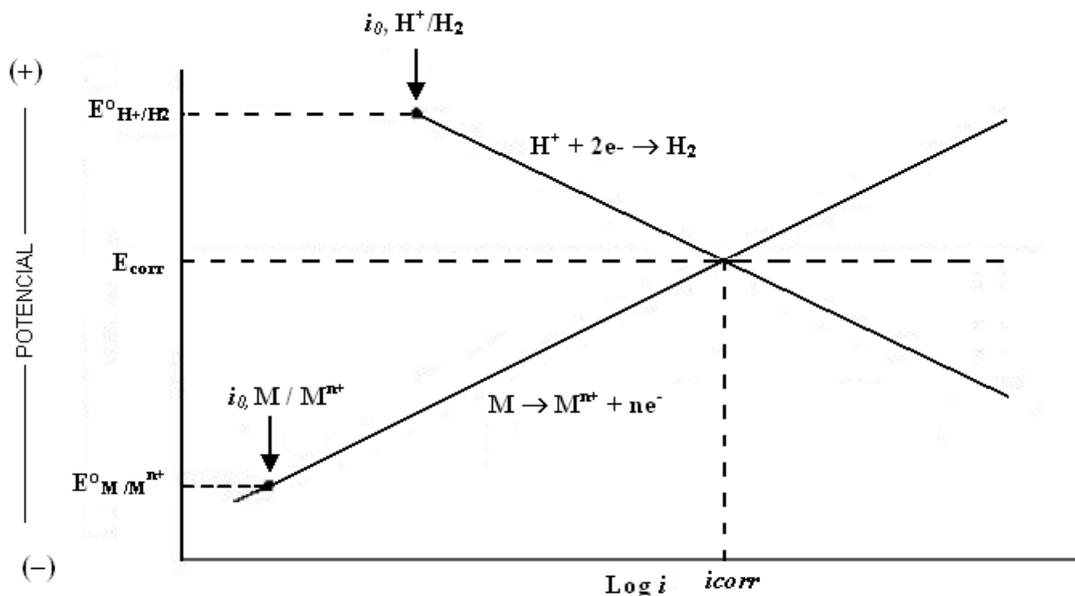


Figura 12 a Representación esquemática de las reacciones anódica y catódica de un proceso de corrosión³⁷

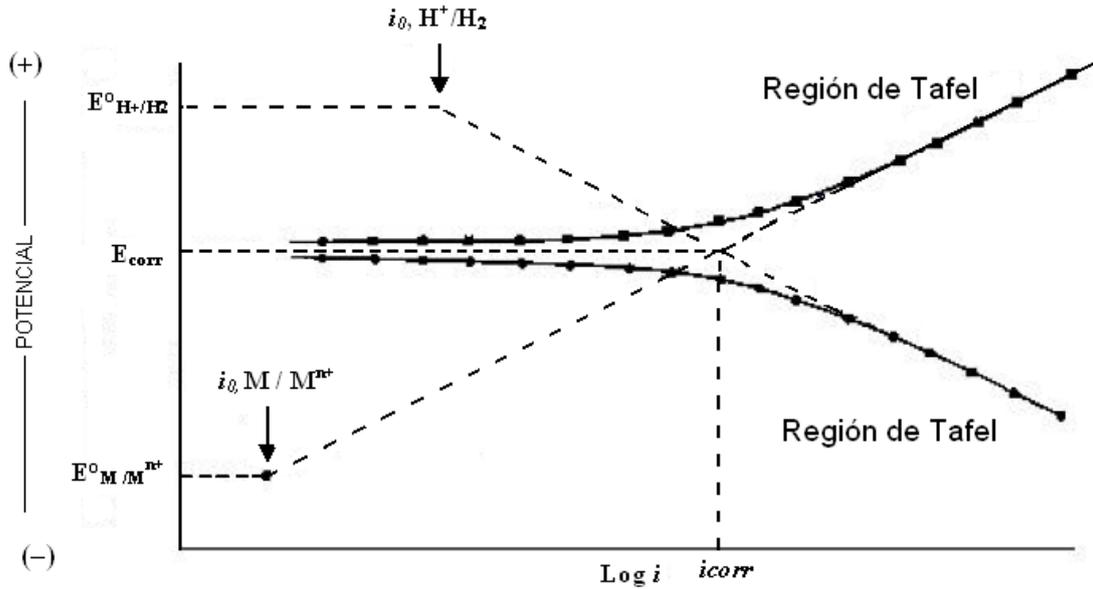
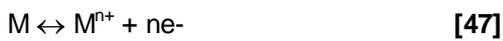


Figura 12 b Curva de Polarización experimental derivada de las reacciones mostradas en la figura anterior³⁷

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, como es el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse, a partir de la teoría de la cinética electroquímica que las densidades de corriente de los procesos parciales



Se ajustan a las siguientes expresiones:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad [49]$$

$$i_c = -i_{corr} \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad [50]$$

Donde T representa la temperatura absoluta, R la constante de los gases perfectos, F la constante de Faraday, n el número de electrones

intercambiados por el proceso redox, α y $(1-\alpha)$ los coeficientes de carga, relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo, η el sobrepotencial aplicado y i_{corr} la densidad de corriente.

El equilibrio eléctrico existente en el potencial de corrosión libre, expresado como:

$$i_{tv} = i_a + i_c = 0$$

$$i_a = |i_c| = i_{corr}$$

impide la determinación directa de i_{corr} . Cuando se rompe dicho equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia experimentalmente una corriente externa, resultante de la suma de los procesos parciales:

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad [51]$$

Partiendo de esta ecuación conocida como de Wagner y Traud, se consigue, a través de dos casos límite, la aproximación de alto campo (extrapolación de Tafel) y la de bajo campo (Resistencia a la polarización), una estimación de i_{corr} , es decir, de la velocidad de corrosión.

Para polarizaciones suficientemente grandes (Método de extrapolación de Tafel):

$$\eta \geq \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{o bien} \quad -\eta \geq \frac{RT}{(1-\alpha)n F}$$

la ecuación de Wagner y Traud se reduce a las ecuaciones de las semireacciones anódica y catódica que corresponde con las rectas de Tafel respectivas, con pendientes

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad \text{o bien} \quad b_c = \frac{-2.3RT}{(-\alpha) \eta F}$$

Para comprobarlo basta tomar logaritmos en cualquiera de las citadas ecuaciones, para la reacción anódica:

$$\log i_a = \log i_{corr} + \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad [52]$$

de donde:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_{corr} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad [53]$$

En las proximidades de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo, para $\eta=0$ (es decir cuando $E = E_{corr}$), $i_a = |i_c| = i_{corr}$, lo cual permite determinar la i_{corr} buscada sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta el valor de $E = E_{corr}$.³⁷

1.8 Técnicas de Análisis Superficial

1.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El límite de resolución de un microscopio óptico, viene determinado por la longitud de onda de la luz con la que se ilumina el objeto, el límite de resolución puede disminuirse si se emplea una radiación con una menor longitud de onda. La longitud de onda efectiva de un haz de electrones fuertemente acelerados es muchos órdenes de magnitud menor que la de la luz visible e incluso que la de la luz ultravioleta (0.004 nm a 100 kV frente a los 200-800 nm de la luz). La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas, es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial, y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos.

En microscopía electrónica se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino, es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la misma muestra a analizar. Por ello, la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre 10^{-7} y 10^{-10} bar.

La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra) como se muestra en la figura 13. La utilización de una o de otra nos permite obtener distintas informaciones de la muestra.

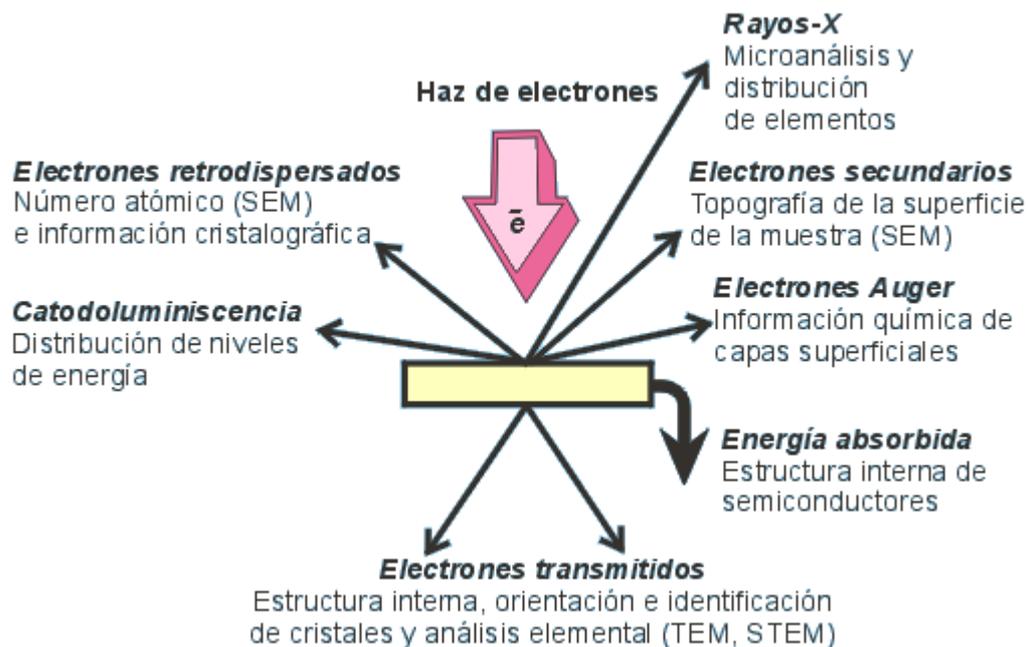


Figura 13 Ilustración esquemática que muestra la interacción de los electrones sobre una muestra y los tipos de radiación que se obtiene.³⁸

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales para el microscopio electrónico de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones, varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del metal, es decir, depende de la topografía de la muestra. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. El espectro de radiación X emitido por una muestra, puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico mediante EDS (espectroscopia de energía dispersiva).³⁸

La importancia de la caracterización por MEB, radica en su capacidad de analizar la estructura de la superficie de materiales (orgánicos, inorgánicos y biológicos), a nivel micro y nanométrico con el fin de correlacionarla con las propiedades superficiales de la muestra, tales como rugosidad, fenómenos de interfase, etc.

Con esta técnica puede también realizarse análisis químico a escala nanométrica (nanoanálisis químico), para obtener información de la naturaleza y composición de los materiales.³⁹

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Efecto de la concentración de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH y tiempo de inmersión sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente

Los parámetros de concentración de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH, y tiempo de tratamiento se establecieron basándose en la revisión bibliográfica.

2.1.1 Composición del sustrato

Se utilizaron como sustrato placas de aluminio con la siguiente composición:

Al %	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Zn %	Ni %	Cr %	otros %
99.4	0.0788	0.3536	0.0638	0.0106	< 0.005	0.0096	0.0019	<0.0010	0.0318

Las dimensiones de las placas cortadas de forma cuadrada, fueron de 2x2 cm, las cuales se utilizaron para el tratamiento de conversión a temperatura ambiente y de 1x1 cm para el tratamiento de conversión aplicado a 40 y 65 °C.

2.1.2 Composición de la solución para el tratamiento de conversión

Se utilizó una solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a las concentraciones de 1 y 10 g/L con 0.3 % en volumen de H_2O_2 . La adición de H_2O_2 , se utilizó para oxidar el Ce^{3+} a Ce^{4+} en solución. El tratamiento de conversión, se realizó utilizando tres diferentes pH's para cada concentración, como se muestra en la tabla 1.

El pH medido para cada concentración de cerio antes de la adición de H_2O_2 fue de:

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1 g/L] = 5.58

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [10 g/L] = 5.69

Se preparo un litro de solución de cloruro de cerio de cada concentración, utilizándose un volumen de 350 mL cada vez que se realizaba una prueba, a este volumen se le adicionó 1.05 ml de H_2O_2 , midiéndose los siguientes pH's para cada concentración:

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1 g/L] con 0.3% H_2O_2 = 4.6

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [10 g/L] con 0.3% H_2O_2 = 4.26

A partir de estos valores de pH, se ajustaron los pH ácidos de 4 y 2 para cada concentración, con pequeñas adiciones de HCl para no modificar la concentración de Cl^- en solución.

TABLA 1 Matriz de experimentos para el tratamiento de conversión a temperatura ambiente

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/L	pH de la solución con 0,3% vol. de H_2O_2 *	Tiempo de tratamiento
1	4.6	10 min
	4	
	2	
10	4.26	10 min
	4	
	2	

*siempre menor a 6 para prevenir la precipitación de Ce

2.1.3 Procedimiento

Antes de la aplicación del tratamiento, las placas de aluminio se desengrasaron con acetona, se secaron y enseguida se le dio un pre-tratamiento superficial, sumergiendo las placas en una solución de H_2SO_4 0.05 M durante 5 minutos para crear un perfil de anclaje homogéneo en toda la superficie; se enjuagaron con agua destilada y se secaron con papel absorbente.

En una celda de acrílico como se muestra en la figura 14, se colocó la placa de aluminio sujetándola de un lado con un tornillo, una de las caras se expuso a la solución de cerio, se adicionó a la celda 350 ml de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1.05 ml de H_2O_2 , (cuando se realiza el tratamiento a pH de 4 y 2, se utiliza HCl para el ajuste del pH), enseguida se realizó la conexión de la placa de aluminio que actúa como electrodo de trabajo, y en la solución se sumerge el electrodo de referencia de calomel para medir el potencial a circuito abierto durante los diez minutos que dura el tratamiento. El área expuesta fue aproximadamente 1cm^2 , para el monitoreo del potencial a circuito abierto, se utilizó un potenciostato marca Solartron 1280B, el software utilizado fue Corrware. Los tratamientos de conversión se realizaron por triplicado para cada concentración de cloruro de cerio y de pH.

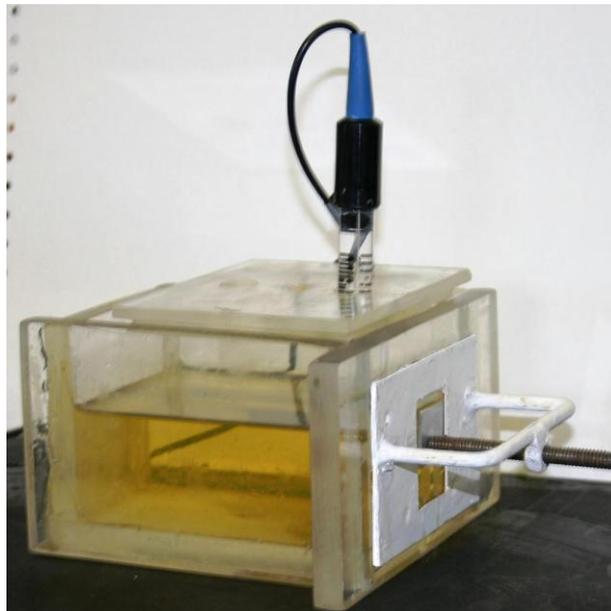


Figura 1 Celda de acrílico utilizada para el tratamiento de conversión sobre aluminio a temperatura ambiente (la temperatura promedio fue de 20 °C).

2.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión

El tratamiento de conversión se realizó a las temperaturas de 40 y 65 °C.

2.2.1 Composición de la solución

Se utilizó una solución de 1g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 0.3% volumen de H_2O_2 , el pH de la solución fue de 4.6. La composición de la solución fue la misma para ambas temperaturas.

Debido a que la solución se tenía que calentar para alcanzar la temperatura deseada, el desarrollo de esta parte se llevo a cabo en una celda de vidrio de 5 bocas, la cual se coloco en una parrilla de calentamiento como se muestra en la figura 15.



Figura 2 celda de vidrio de cinco bocas, utilizada en el tratamiento de conversión aplicado a 40 y 65 °C

A las placas de aluminio, se les aplicó el mismo pretratamiento que en la parte experimental 2.1.3

2.2.2 Procedimiento

Se adicionó a la celda de vidrio 500 ml de la solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ más 1.5 mL de H_2O_2 , se utilizó un puente salino para evitar que el electrodo de calomel estuviera en contacto directo con la solución y se colocó un termómetro de vidrio dentro de la solución, posteriormente se colocó la celda de vidrio en la parrilla de calentamiento. Para poder establecer la conexión eléctrica de la placa de aluminio, se realizó un orificio en una esquina de la placa y se conectó un alambre de cobre aislando la junta con una resina epóxica, como se muestra en la figura 16, esto se realizó, debido a que el sustrato se sumergió completamente en la solución de cloruro de cerio. La placa de aluminio se colocó hasta que se alcanzó la temperatura deseada, de igual manera se midió el potencial a circuito abierto durante los diez minutos que duró el tratamiento de conversión. Los tratamientos de conversión se realizaron por triplicado para cada temperatura (40 y 65 °C), sin agitación de la solución.

El tratamiento aplicado bajo condiciones de agitación solo se realizó una vez para cada temperatura. La agitación de la solución se realizó mediante la introducción de un agitador magnético, sin embargo la agitación no es constante.



Figura 3 Muestra de la placa de aluminio utilizada en el tratamiento de conversión a 40 y 65 °C

2.3 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas

Con los parámetros obtenidos anteriormente de concentración, pH, y tiempo de inmersión (1g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.3% en volumen de H_2O_2 , pH =4.6) se realizó el tratamiento de conversión en diversas placas de aluminio a temperatura ambiente, 40 y 65 °C.

Posterior a cada tratamiento se enjuagaron con agua destilada y se secaron ligeramente con papel absorbente. Para evaluar la resistencia a la corrosión del tratamiento aplicado a las tres temperaturas, se realizaron pruebas de R_p , impedancia y curvas de polarización en NaCl al 3% a las 5 horas de exposición como se muestra en la tabla 2. Para las pruebas electroquímicas se utilizó la celda de acrílico de 350 mL de capacidad, un electrodo de grafito, un electrodo de calomel y la placa de aluminio (como electrodo de trabajo). Para todas las pruebas el área expuesta fue aproximadamente 1 cm².

Para la prueba de R_p se aplicó una polarización de ± 10 mV, con respecto al E_{corr} , a una velocidad de barrido de 0.166 mV/seg.

Para las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) se aplicó un barrido de frecuencia de 10000 Hz a 0.1 Hz y una amplitud de 10 mV.

Para las curvas de polarización (CP) se aplicó un barrido de potencial de -300 a 300 mV con respecto al E_{corr} , a una velocidad de barrido de 1 mV/seg.

En todas las pruebas se utilizó un potenciostato marca Solartron modelo 1280B, el software utilizado fue Corrware, Corrview, Zview y Zplot.

TABLA 2 Pruebas electroquímicas efectuadas para la evaluación del tratamiento de conversión, expuestas durante 5 horas en una solución de NaCl al 3%

Tratamiento de Conversión	Tiempo de exposición de la placa de Al en NaCl al 3%				
	5 min	30 min	1 hora	3 horas	5 horas
Blanco	EIS	EIS	EIS	EIS	R_p , EIS, CP
Tambiente	EIS	EIS	EIS	EIS	R_p , EIS, CP
40 ° C	EIS	EIS	EIS	EIS	R_p , EIS, CP
65 ° C	EIS	EIS	EIS	EIS	R_p , EIS, CP

2.4 Análisis de la microestructura obtenida en los diferentes tratamientos de conversión a través del Microscopio Electrónico de Barrido

Una vez aplicado cada tratamiento sobre las placas de aluminio a las tres temperaturas consideradas, (temperatura ambiente, 40 y 65 °C), se realizaron las pruebas electroquímicas, de esta manera se hizo en conjunto el análisis de la microestructura obtenida mediante el tratamiento de conversión a cada temperatura específica, y el análisis de la zona afectada en las evaluaciones electroquímicas como se ejemplifica en la figura 17, así como el correspondiente análisis de la superficie mediante EDS de cada zona.

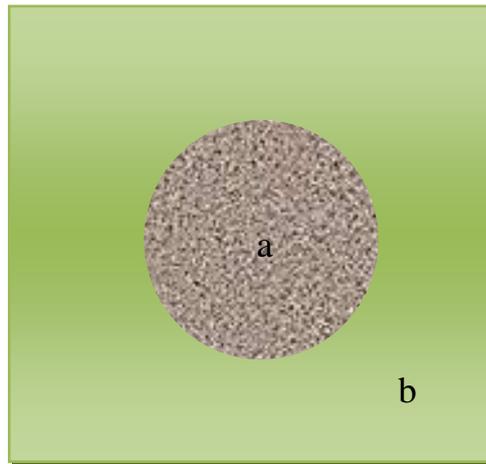


Figura 4 Esquema de una placa de aluminio con tratamiento de conversión, mostrando dos zonas de análisis: a) zona de la placa en donde se evaluó electroquímicamente el tratamiento y b) zona en donde se realizó el análisis de la microestructura obtenida y su correspondiente análisis mediante EDS

El anexo I se realizó para complementar los resultados de la evaluación electroquímica a través de las imágenes del MEB.

El anexo II se realizó para mostrar el aspecto del tratamiento de conversión sobre las placas de aluminio, realizando un análisis mediante MEB y EDS de la estructura obtenida.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS

3. RESULTADOS

3.1 Efecto de la concentración de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH y tiempo sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente

La figura 18, compara los potenciales a circuito abierto para las concentraciones de 1 y 10 g/L de cerio utilizadas, la variación del potencial a circuito abierto de la placa de aluminio en la solución de cerio de 1 g/L de $\text{pH}=4.6$, se caracteriza por el aumento en el potencial en dirección positiva desde el comienzo de la inmersión del sustrato (-0.663 a -0.627 mV), probablemente el aumento en el potencial se debe a la formación de un compuesto de cerio o de aluminio sobre la superficie, a simple vista no se observa la formación de ninguna película. El aumento en el potencial se dio al inicio y los 200 segundos de inmersión, después del cual aunque no se estabiliza ya no presenta un aumento considerable.

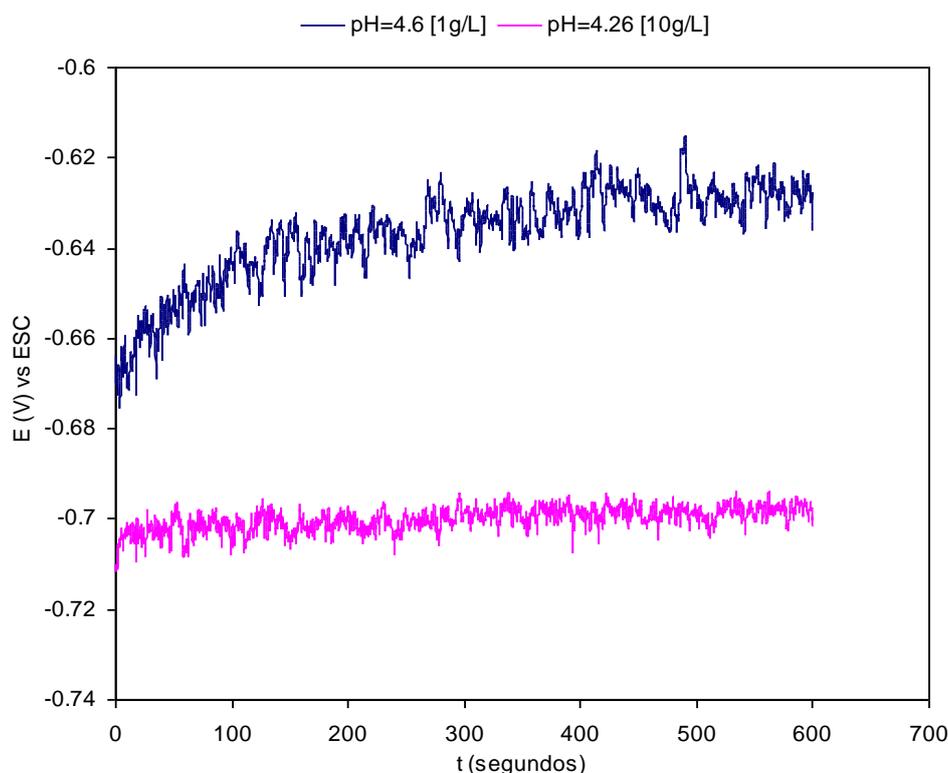


Figura 1 Potencial a circuito abierto vs tiempo de exposición, cuando el tratamiento se realiza a las concentraciones de 1 y 10 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente.

Cuando la placa de aluminio se expone a la solución de cerio de 10 g/L con un pH de 4.26, el cambio en el potencial no es significativa (-0.710 a -0.701 mV), incluso se mantiene en este intervalo de potencial a lo largo del tiempo que dura el tratamiento.

La figura 19 muestra la variación del potencial a circuito abierto, cuando el tratamiento se realiza en una solución de cerio de 1 y 10g/L a un pH = 4.

El potencial a circuito abierto para ambas concentraciones no muestra un cambio considerable a través del tiempo que dura el tratamiento Para la concentración de 1 g/L la variación en el potencial registrado es de 7 mV en dirección positiva, a la concentración de 10 g/L, el cambio en el potencial a circuito abierto es aproximadamente de 26 mV en dirección positiva.

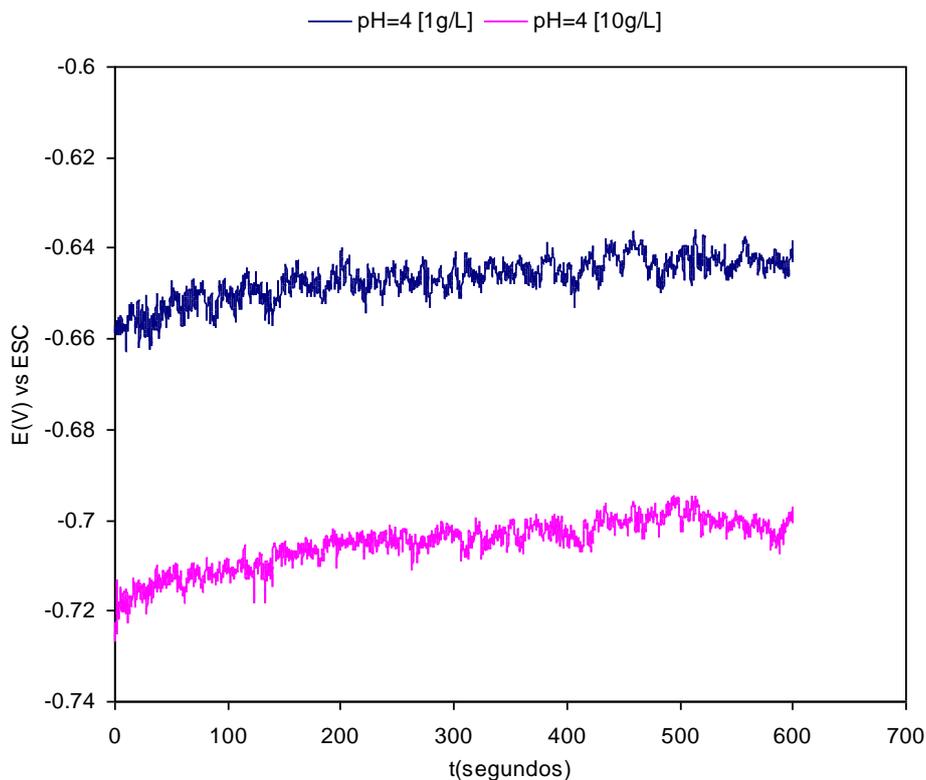


Figura 2 Potencial a circuito abierto vs tiempo de exposición, cuando el tratamiento se realiza a las concentraciones 1 y 10 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a un pH=4 y a temperatura ambiente.

La figura 20, muestra los potenciales a circuito abierto registrados durante el tratamiento de conversión a ambas concentraciones a un pH=2. A la concentración de 1 g/L, se observa un aumento en el potencial aproximadamente de 10 mV (-0.684 a -0.673 mV) durante los primeros 50 segundos, a partir del cual, este se mantiene sin cambio considerable. Para la concentración de 10 g/L no se observa un cambio apreciable en el potencial (-0.701 a -0.694 mV).

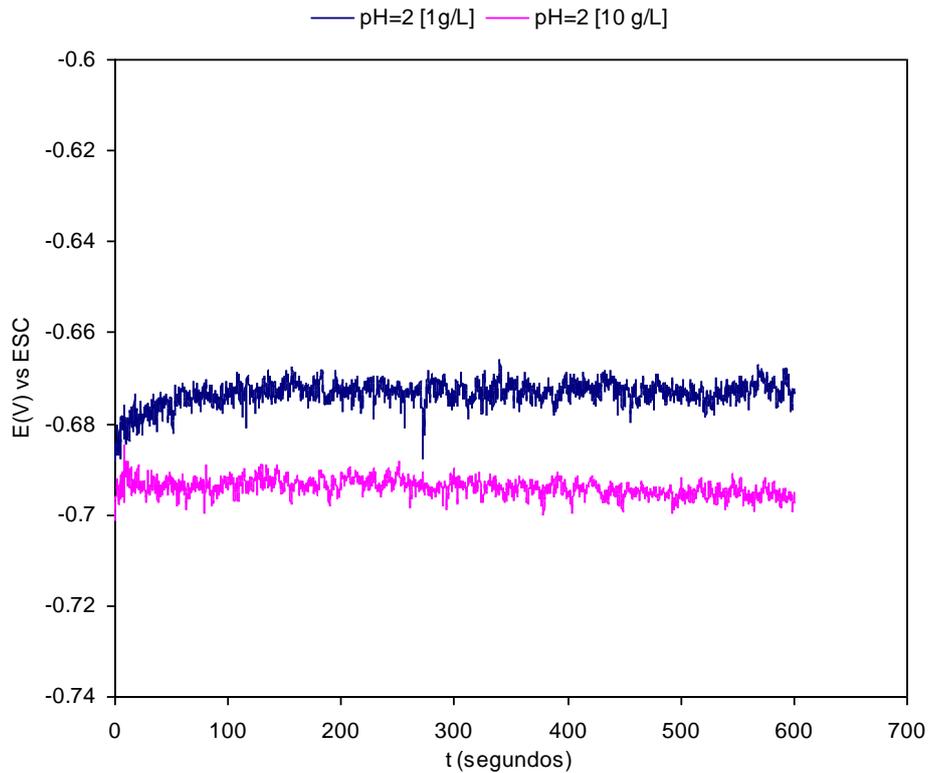


Figura 3 Potencial a circuito abierto vs tiempo de exposición para la placa de aluminio en una solución de 1 y 10 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a un pH=2

La figura 21, muestra los potenciales a circuito abierto para la concentración de 10 g/L en diferentes pH's. Los cambios en el potencial a circuito abierto durante todo el tiempo en el cual están sumergidas las placas de aluminio, fueron de 10 mV como máximo para los pH's de 2 y 4.26. A pH 4 el cambio en el potencial es de aproximadamente 20 mV. A ningún pH, se observa cambios en la superficie de la placa (Figura 21).

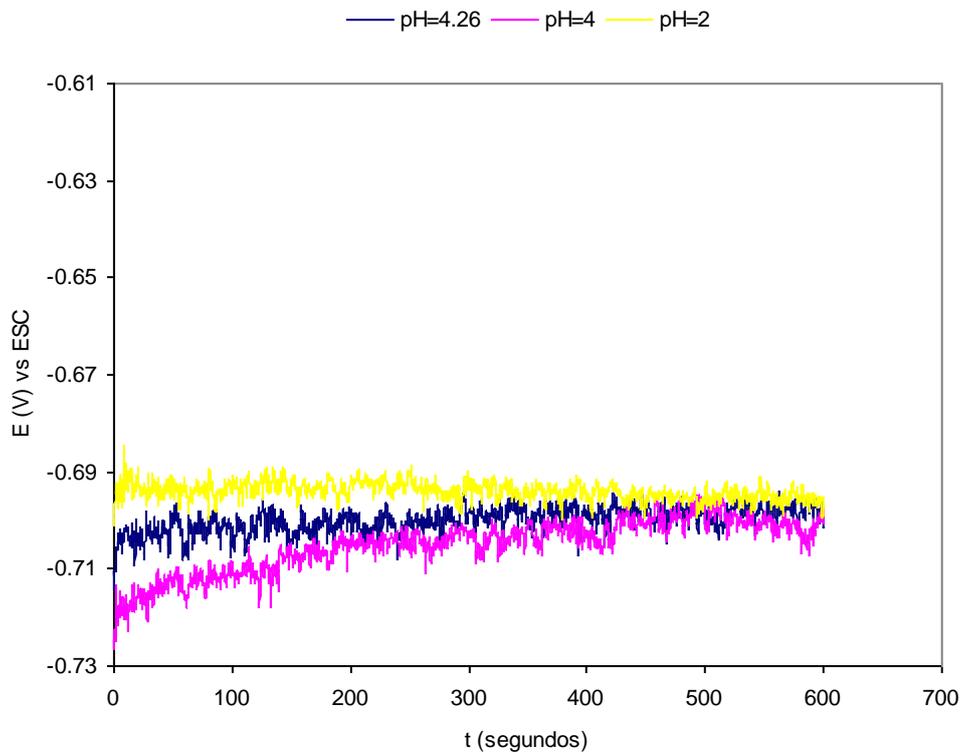


Figura 4 Potencial a circuito abierto vs tiempo, para una misma concentración [10 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] a un pH de 4.26, 4 y 2 a temperatura ambiente.

Para el tratamiento aplicado a la concentración de 1 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la solución con un pH de 4.6 es la que registra un cambio en el potencial a circuito abierto más positivo (36 mV) con respecto a las soluciones de pH 2 y 4 (Figura 22). Visualmente no se puede apreciar sobre la superficie de la placa la formación de un precipitado de cerio a ningún pH.

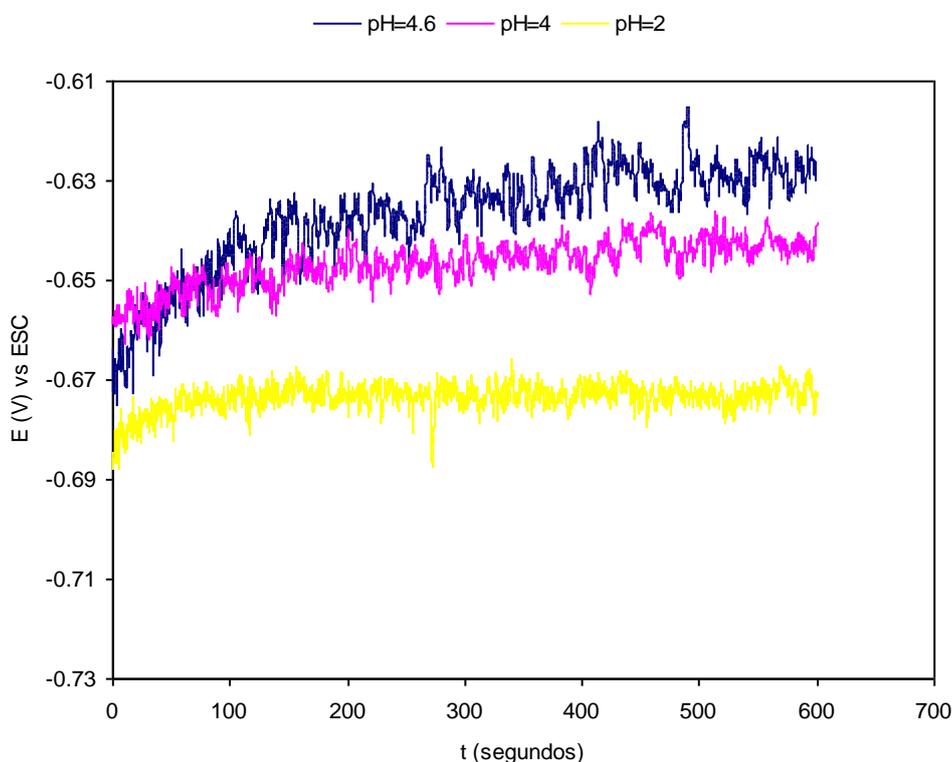


Figura 5 Potencial a circuito abierto vs tiempo, para una misma concentración [1 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] a un pH de 4.6, 4 y 2 a temperatura ambiente.

El seguimiento del potencial de la placa de aluminio, permite seguir la dinámica de la formación del precipitado de cerio. Aún cuando no se observa que ocurra la precipitación de algún compuesto sobre el sustrato, termodinámicamente se puede demostrar que el tratamiento de conversión es posible y se lleva a cabo a través de las siguientes reacciones:

Al sumergir la placa de aluminio en una solución ácida y aireada, se presentan las siguientes reacciones:

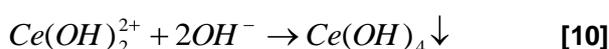
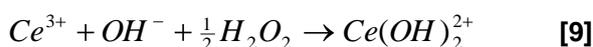
La oxidación del aluminio:



Y la reacción de reducción del oxígeno:



La reacción catódica genera condiciones alcalinas en la superficie del sustrato ocasionando un aumento local de pH, si el aumento de pH es mayor a 6 debe ocurrir la precipitación del óxido o hidróxido de cerio, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las ecuaciones 9 y 10 son reacciones propuestas por Scout A, Hayes, Thomas J. O'Keefe.²⁸ Y la ecuación [17] es una reacción propuesta por L. Arurault, P. Monsang.⁴²

Termodinámicamente, se puede demostrar la espontaneidad de las reacciones propuestas mediante el cálculo de la energía libre de cada reacción.

Especie	$Ce(OH)_2^{2+}$	OH^{-}	H_2O_2	Ce^{3+}	CeO_2	H_2O	$Ce(OH)_4$
$\Delta G^{\circ}(KJ/mol)^{28}$	-1025.92	-157.2	-124.3	-718.6	-916.3	-237.1	-929.27

Para la ecuación [9]: $Ce^{3+} + OH^{-} + \frac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Ce(OH)_2^{2+}$

$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta G[Ce(OH)_2^{2+}] - [\Delta G(Ce^{3+}) + \Delta G(OH^{-}) + \Delta G(\frac{1}{2}H_2O_2)]$$

$$\Delta G_r^{\circ} = [-1025.2] - \left[(-718.6) + (-157.2) + \left(\frac{-124.3}{2}\right)\right]$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -87.97 \text{ KJ/mol}$$

Para la ecuación [10]: $Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ce(OH)_4 \downarrow$

$$\Delta G_r = [\Delta G_{Ce(OH)_4}] - [\Delta G_{Ce(OH)_2^{2+}} + 2\Delta G(OH^-)]$$

$$\Delta G_r = [-929.27] - [(-1025.92) + 2(-157.2)]$$

$$\Delta G_r = 411.05 \text{ KJ/mol}$$

Para la ecuación [17]: $Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow CeO_2 + 2H_2O$

$$\Delta G_r = [\Delta G_{CeO_2} + 2\Delta G_{H_2O}] - [\Delta G_{Ce(OH)_2^{2+}} + 2\Delta G(OH^-)]$$

$$\Delta G_r = [(-916.3) + 2(-237.1)] - [(-1025.92) + 2(-157.2)]$$

$$\Delta G_r = -50.18 \text{ KJ/mol}$$

Para un $\Delta G < 0$, las ecuaciones [9] y [17] son espontáneas y termodinámicamente son viables.

De las figuras 18, 19 y 20, al comparar las dos concentraciones (1 g/L y 10 g/L) a un mismo valor de pH, únicamente para la concentración de 1 g/L, a un pH de 4.6, existe un aumento hacia potenciales más positivos de aproximadamente 36 mV. El potencial a circuito abierto para la concentración de cerio de 10 g/L de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, no presenta cambios apreciables en el potencial durante todo el tiempo de inmersión. No hay evidencia física que en el sustrato se forma alguna capa de óxido de aluminio o de cerio a ninguno de los tres pH's evaluados.

La figura 21 y 22, compara los potenciales a circuito abierto a una misma concentración a diferente pH, se observa que de igual forma a 10 g/L de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ prácticamente no hay cambio en el potencial durante todo el tiempo que esta sumergida la placa a ningún valor de pH (Figura 21). En la figura 22, para la concentración de 1 g/L se pueden ver que el mayor desplazamiento de potencial ocurre a un pH de 4.6, lo cual puede indicar el comienzo de la precipitación del óxido de cerio sobre la superficie del sustrato, sin embargo a simple vista no se observó la formación o la precipitación de ningún compuesto.

Del análisis anterior, se obtienen las siguientes condiciones para efectuar la segunda parte del tratamiento:

- $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1g/L, 0.3% vol. de H_2O_2 a un pH = 4.6
- Tiempo de inmersión del sustrato en la solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 Minutos.

3.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión

Con los parámetros de concentración de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH y tiempo determinados anteriormente, se realizó el tratamiento de conversión a 40°C (Figura 23).

Tratamiento de conversión aplicado a 40°C

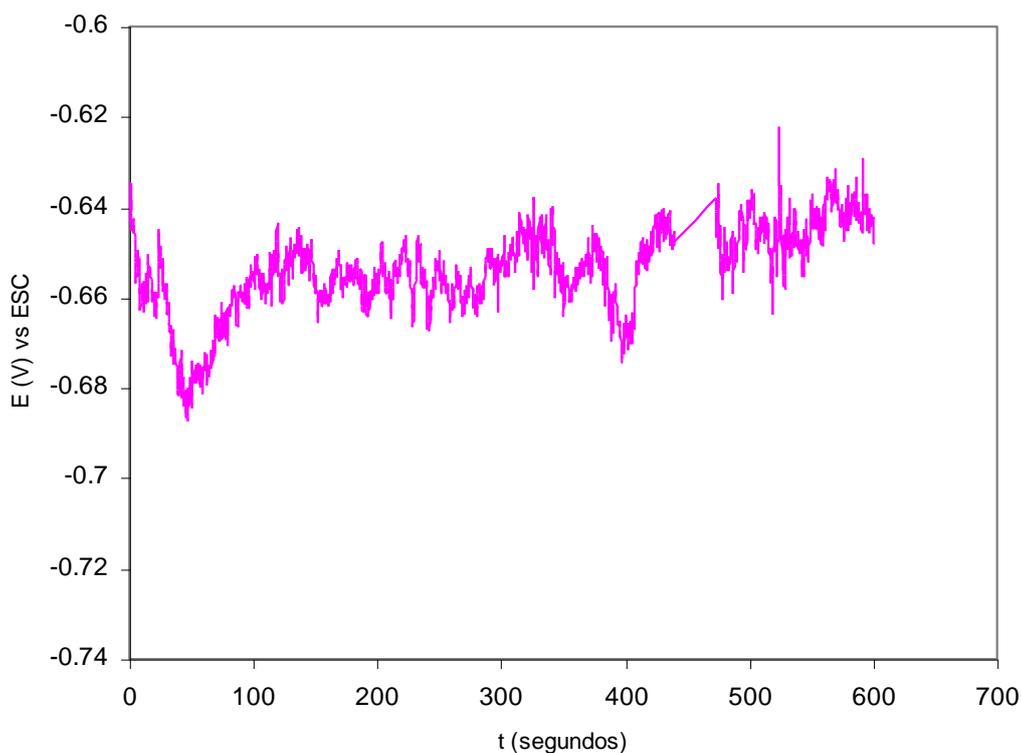


Figura 6 Potencial a circuito abierto vs tiempo para Al en una solución de 1 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH = 4.6, 40°C .

En la figura anterior, se observa que el potencial se va haciendo más negativo al inicio, quizá debido a la disolución de la película de óxido de aluminio, sin embargo a los pocos segundos empieza a aumentar desde un potencial de -0.685 V hasta aproximadamente -0.650 V, lo que hace suponer que comienza a formarse un depósito sobre la superficie, visualmente se aprecia la formación de una tenue película amarilla en una esquina de la placa, y la formación de burbujas sobre la superficie de la placa.

La figura 24, muestra el tratamiento de conversión el cual se realizó nuevamente agitando la solución durante los primeros 250 segundos, después de lo cual se dejó de agitar 50 segundos aproximadamente y de nueva cuenta se continuó agitando la solución el resto del tiempo que duró el tratamiento.

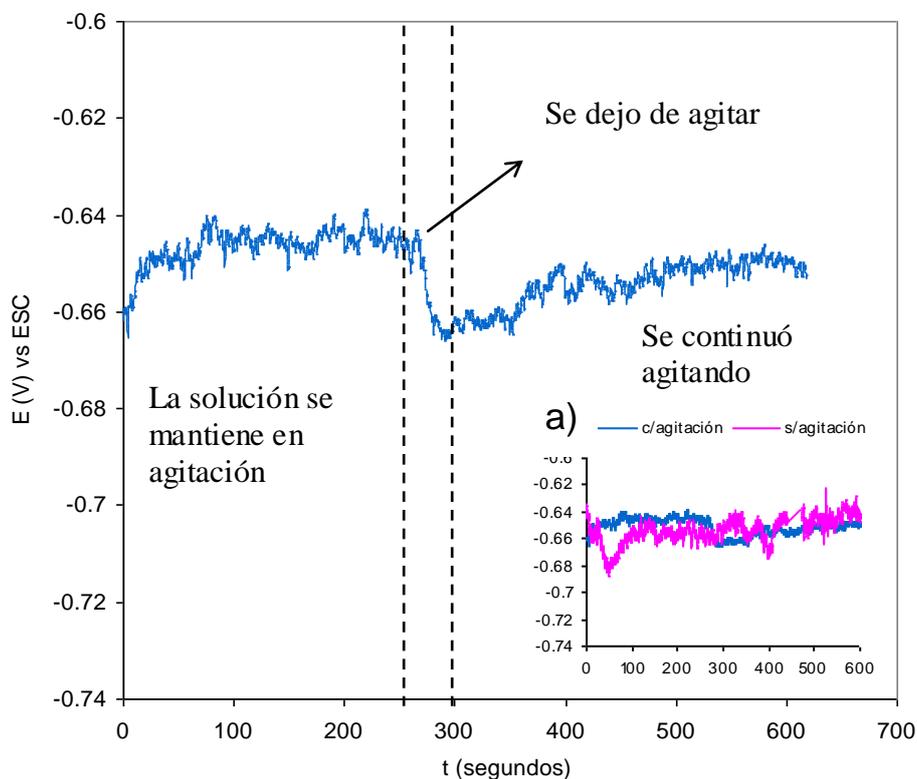


Figura 7 Repetición del tratamiento de conversión agitando la solución bajo las mismas condiciones de concentración, pH y temperatura. La figura 24 a) es una comparación de los potenciales a circuito abierto en ambas condiciones.

La figura 24 a), contiene una gráfica comparativa de potenciales a circuito abierto en ambas condiciones, prácticamente los potenciales se mantienen en el mismo intervalo de potencial, por lo que se puede deducir que las burbujas no interfieren con el tratamiento de conversión. Las burbujas que se forman no pueden ser completamente eliminadas con la agitación, sin embargo, a través del seguimiento del potencial estas no parecen afectar el tratamiento de conversión.

Tratamiento de conversión aplicado a 65 °C

La figura 25, muestra el potencial a circuito abierto del tratamiento de conversión realizado a 65 °C sin agitación de la solución.

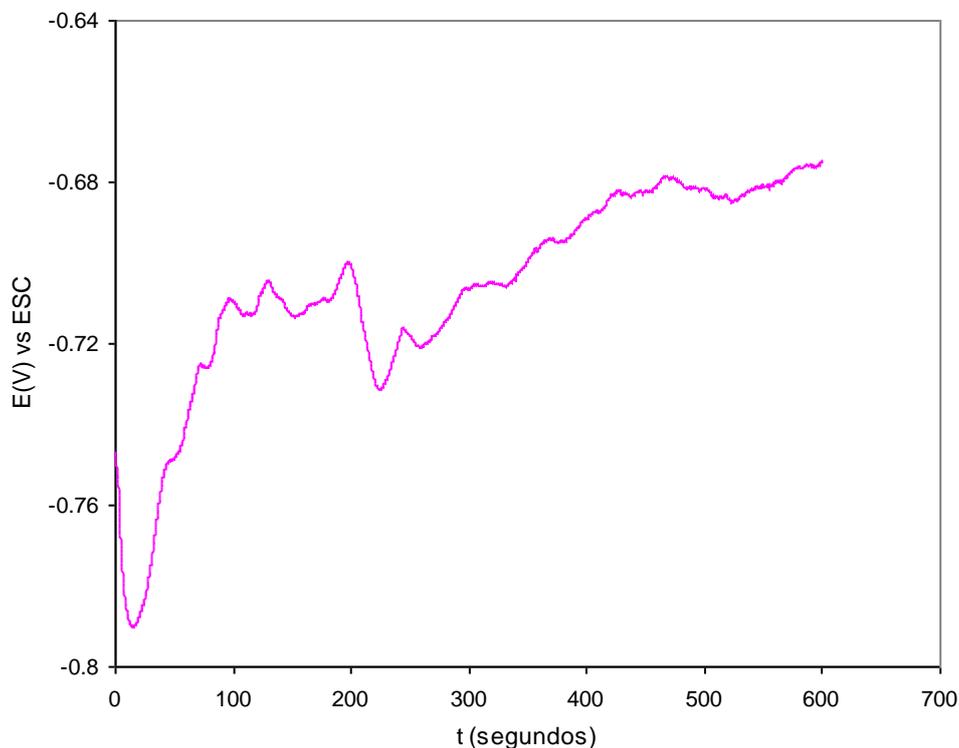


Figura 8 Potencial a circuito abierto vs tiempo para Al en una solución de 1 g/L de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, pH = 4.6, 65 °C, sin agitación.

Durante los primeros 20 segundos, el potencial se desplaza de -0.746 mV hasta -0.788 mV, potenciales más negativos, lo cual puede indicar que la capa de óxido de aluminio comienza a disolverse. Después de lo cual, el potencial comienza a aumentar durante todo el tiempo que dura el tratamiento llegando hasta -0.675 mV, y se observa que puede seguir aumentando si el tratamiento se prolonga por más tiempo.

3.3 Microestructura obtenida en los diferentes tratamientos de conversión observada a través de MEB

La figura 26, muestra la superficie de una placa de aluminio sin tratamiento de conversión, en la cual se observan imperfecciones del sustrato. Esta fotografía se muestra como referencia para observar la superficie de la placa antes y después de los tratamientos.

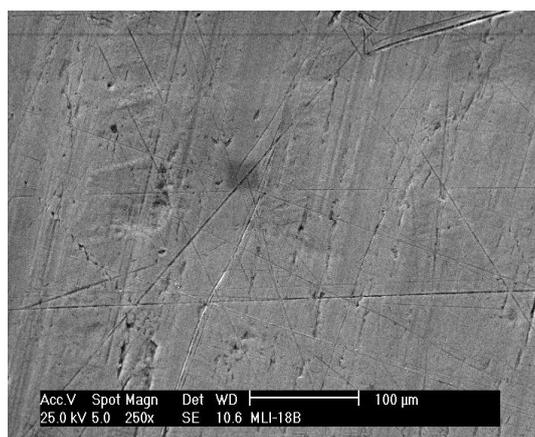
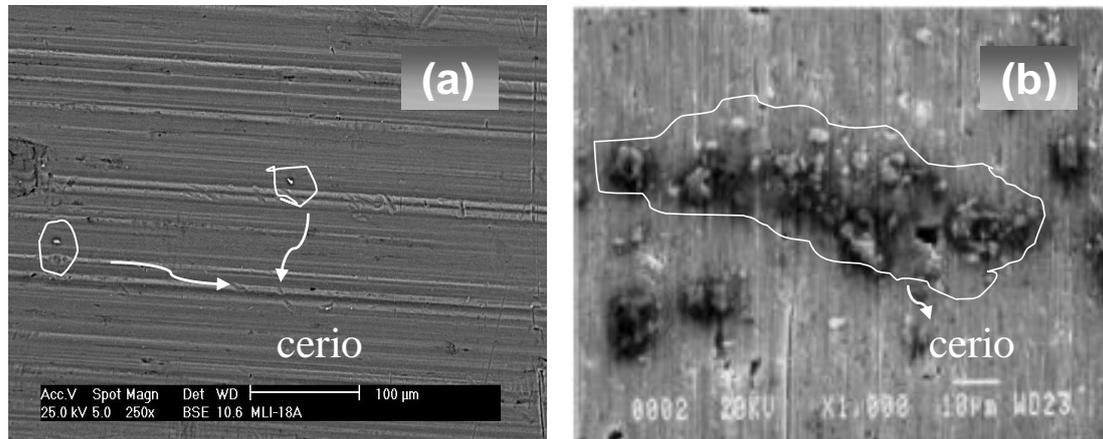


Figura 9 Aspecto de la superficie de una placa de aluminio sin tratamiento de conversión.

La figura 27 (a), muestra el aspecto de la superficie cuando el tratamiento se realiza a temperatura ambiente. A simple vista no se observa la formación de algún depósito sobre el sustrato, sin embargo a través del MEB se puede observar pequeñas partículas de cerio depositadas sobre la superficie.

El análisis a través de EDS (Figura 27 c), confirma que existe cerio sobre la placa en mínima cantidad, sin embargo no se puede afirmar que existe una película sobre todo el sustrato. El tiempo de inmersión es un factor determinante para el tratamiento, y posiblemente los 10 minutos en los cuales estuvo inmersa la placa de aluminio no fueron suficientes para que se obtuvieran en mayor cantidad un precipitado de cerio, el cual presumiblemente, es un hidróxido u óxido de cerio.

Para confirmar lo anterior, se muestra la imagen de MEB obtenida de la literatura⁴⁴ (figura 27 b), en la cual se observa que para un tiempo de exposición de 2 días se deposita en mayor cantidad el precipitado de cerio.



C:\p\USR\2006\6Ameb074\ML1 18a.spc

Label A: ML1 18a

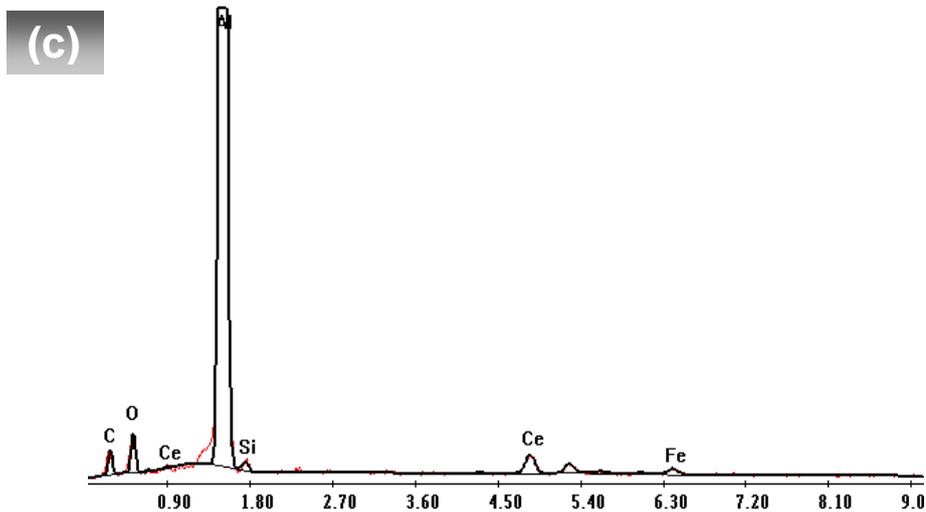
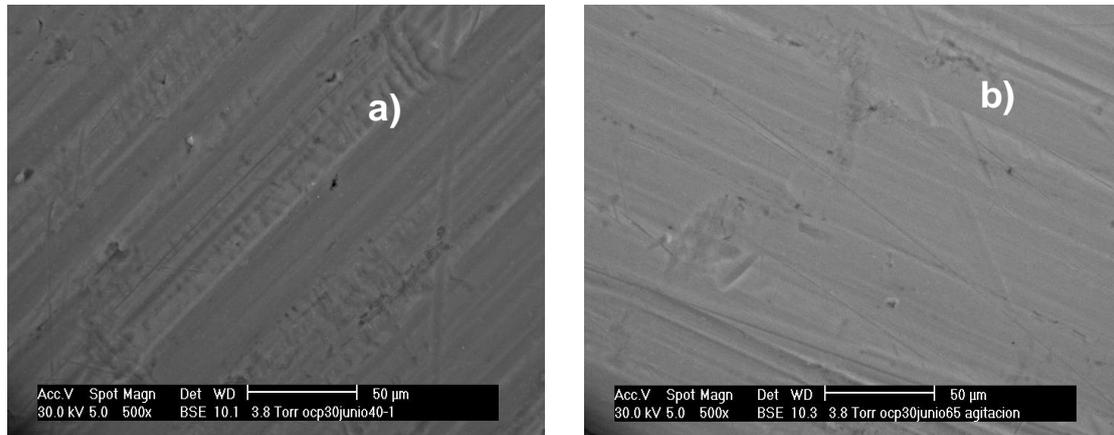


Figura 10 Aspecto del tratamiento de conversión de la placa de aluminio a) Obtenida experimentalmente con 1 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, durante 10 minutos de inmersión a 20 °C, b) Encontrado en la literatura⁴⁴ con las siguientes condiciones: aleación AA5083, 0.5 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, durante 2 días de inmersión a 25 °C, c) Espectro de EDS mostrando el análisis puntual de la superficie, correspondiente a la figura 26 (a).

La figura 28 (a) y (b), muestra la placa de aluminio con el tratamiento de conversión a 40 y 65 °C respectivamente, en ambas superficies no se observa la presencia de algún depósito de cerio sobre el sustrato. El análisis de EDS (Figura 28 c), confirma la presencia únicamente de Al y O lo cual explicaría el aumento en dirección positiva del potencial a circuito abierto, debido a que solo se forma una capa el óxido de aluminio.



C:\x\USR\2006\6Ameb074\ocp30junio40-1.spc

Label: ocp30junio40-1

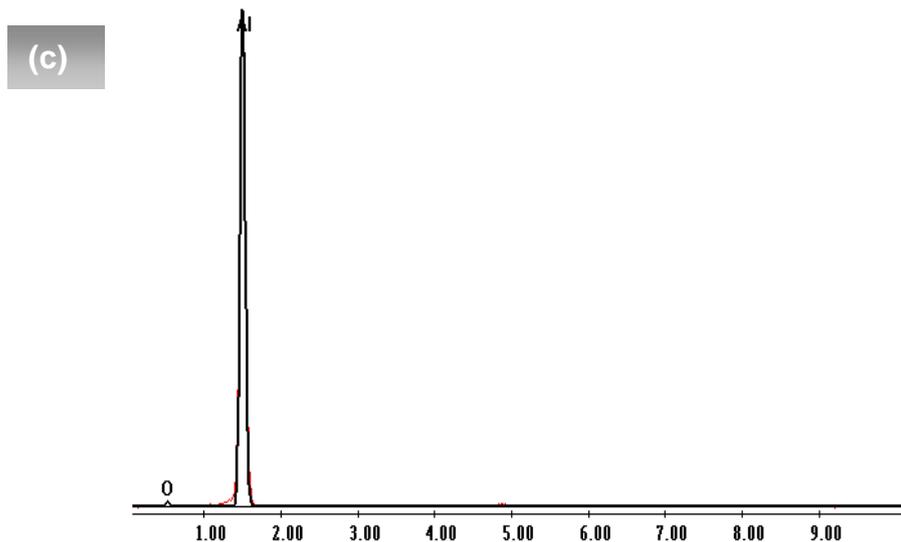


Figura 11 Imagen de MEB que muestra la superficie de la placa de aluminio con el tratamiento de conversión realizado a) 40 °C, b) 65 °C y c) Espectro de EDS, mostrando el análisis puntual de superficie correspondiente a la figura 27 a, en la cual solo se tiene Al y O.

3.4 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas

3.4.1 Resistencia a la Polarización (R_p)

La evaluación del grado de protección para el tratamiento de conversión aplicado a temperatura ambiente, 40 °C y 65 °C, se efectuó en una solución salina de NaCl al 3% mediante la técnica de R_p durante 5 horas de exposición (Figura 29), se incluye la evaluación de un blanco como referencia.

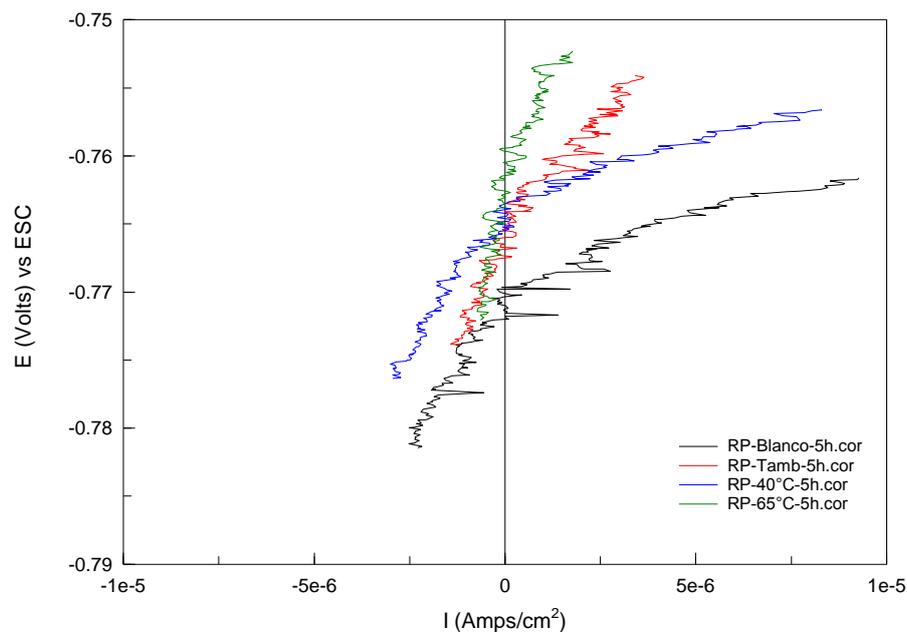


Figura 12 Gráfica de R_p de la placa de aluminio con los tres tratamientos aplicados a temperatura ambiente, 40 y 65 °C, evaluado en NaCl al 3% después de 5 horas de exposición.

Los datos obtenidos de las pruebas de R_p se muestran en la tabla 4. El potencial de corrosión para la placa de aluminio sin tratamiento (blanco) es de -0.771 mV, el potencial para los tratamientos aplicados a diferente temperatura prácticamente son iguales, la diferencia entre estos potenciales y el blanco es menos de 10 mV, solo se observa un cambio en las pendientes, las cuales se relacionan a la resistencia a la polarización de cada placa. Los datos obtenidos de las pruebas de R_p se muestran en la tabla 3.

Tabla 1 Datos obtenidos de la prueba de resistencia a la polarización para todos los tratamientos evaluados.

Placa con Tratamiento	Tiempo de exposición (Horas)	E_{corr} (V) vs ESC	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$(1/R_p) \times 10^{-4}$
Blanco	5	-0.771	1984	5.040
Tambiente	5	-0.764	3928	2.546
40 °C	5	-0.766	3935	2.541
65 °C	5	-0.762	8252.8	1.212

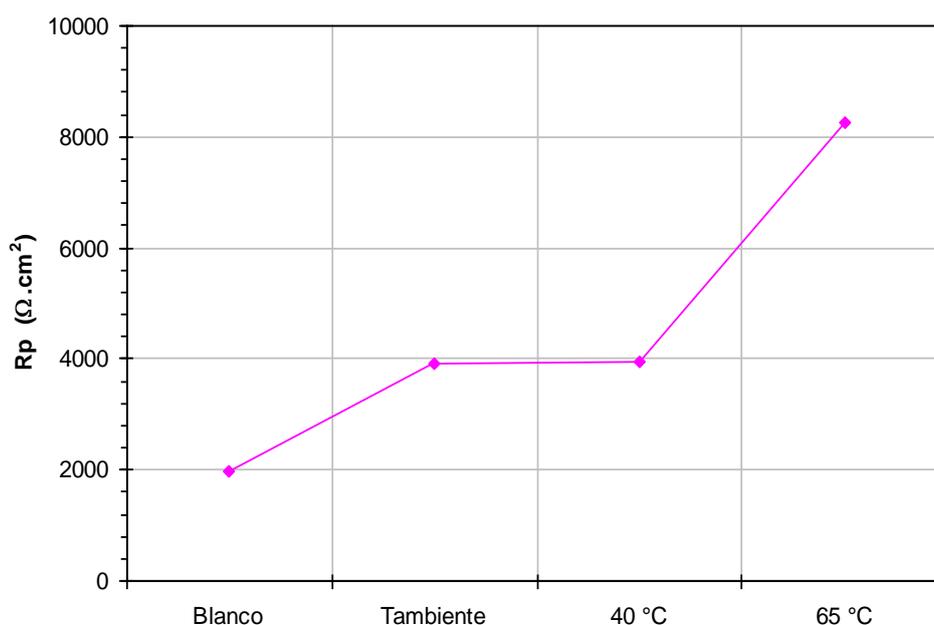


Figura 13 R_p obtenida de los diferentes tratamientos aplicados en la placa de aluminio, y una placa sin tratamiento utilizada como referencia después de 5 horas de exposición en NaCl al 3%.

En la figura 30, se graficó R_p para cada uno de los tratamientos aplicados y como referencia para una placa sin tratamiento de conversión (blanco).

La R_p para el blanco es menor que para las placas con los tratamientos de conversión, el valor de la R_p para la placa con el tratamiento de conversión a temperatura ambiente y 40 °C son iguales y aumentaron el doble con respecto a la R_p de la placa sin tratamiento, para la placa con tratamiento de conversión a 65 °C, aumento cuatro veces su resistencia con respecto al blanco.

La figura 31, muestra los valores de $1/R_p$ para cada uno de los tratamientos aplicados, incluida una placa sin tratamiento de conversión. $1/R_p$ se relaciona a con la tendencia a la corrosión del sustrato recubierto.

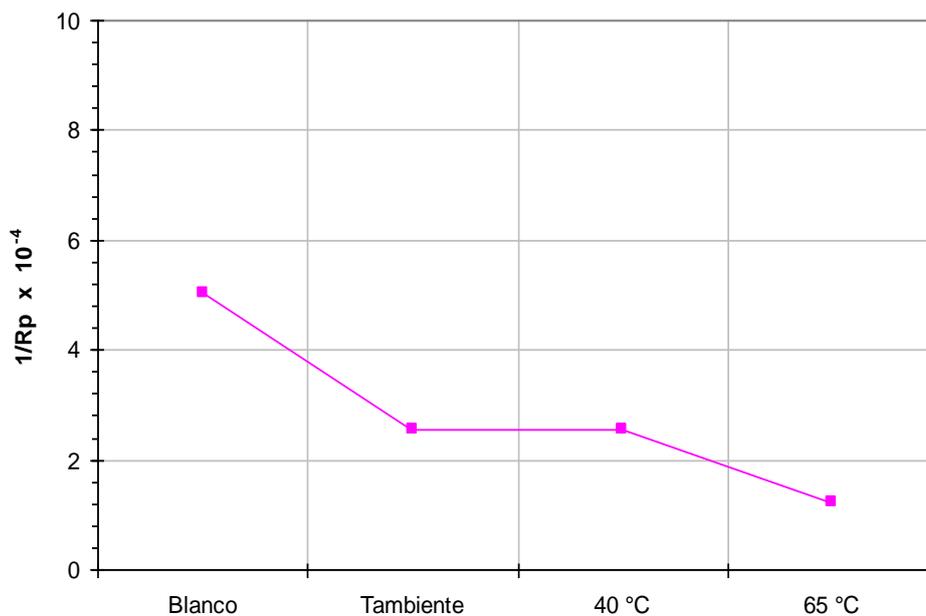


Figura 14 Gráfica de $1/R_p$ para cada uno de los tratamientos aplicados, incluida una placa sin tratamiento como referencia.

Se observa que para el blanco la tendencia a corroerse es mayor que para las placas con el tratamiento de conversión aplicado, este comportamiento es de esperarse debido a que la capa natural de óxido de aluminio es muy delgada (aproximadamente $0.01\mu\text{m}$), aún cuando esta le confiere cierto grado de protección y actúa como barrera para impedir que los iones agresivos del medio (NaCl) interactúen con el metal base, la estabilidad de esta capa se ve afectada en ambientes corrosivos con el paso del tiempo.

3.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 32, muestra los diagramas de Nyquist para cada tratamiento aplicado incluyendo una placa sin tratamiento, evaluados durante cinco horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

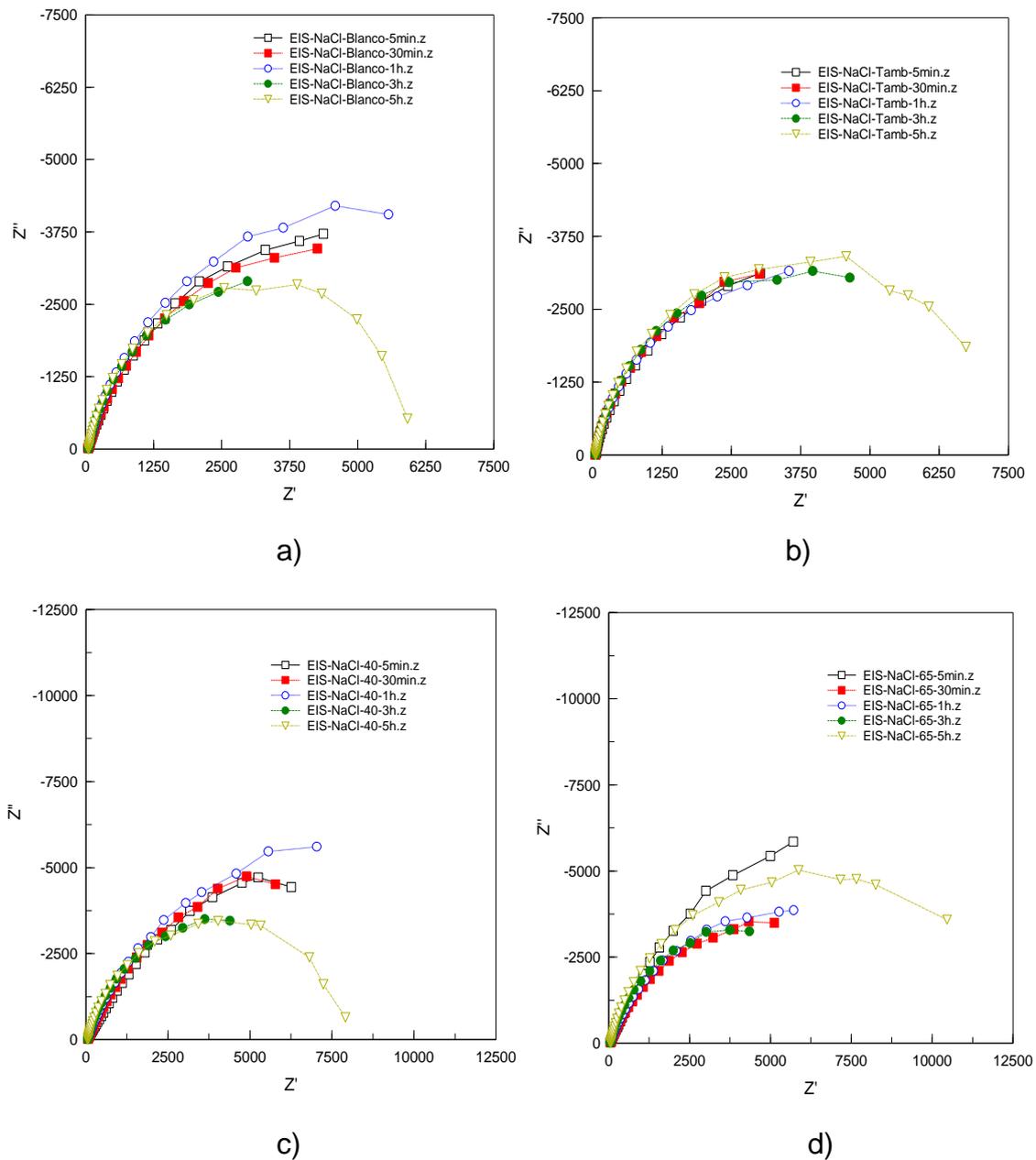


Figura 15 Diagramas de Nyquist obtenidos a 5 min, 30 min, 1 y 5 horas a) placa sin tratamiento, b) tratamiento aplicado a temperatura ambiente, c) 40 °C y d) 65 °C.

La figura 33, compara los diagramas de Nyquist y Bode (ángulo de fase vs frecuencia y modulo de la impedancia vs frecuencia), obtenidos para los diferentes tratamientos de conversión y para una placa sin tratamiento después de un tiempo de exposición de 5 horas.

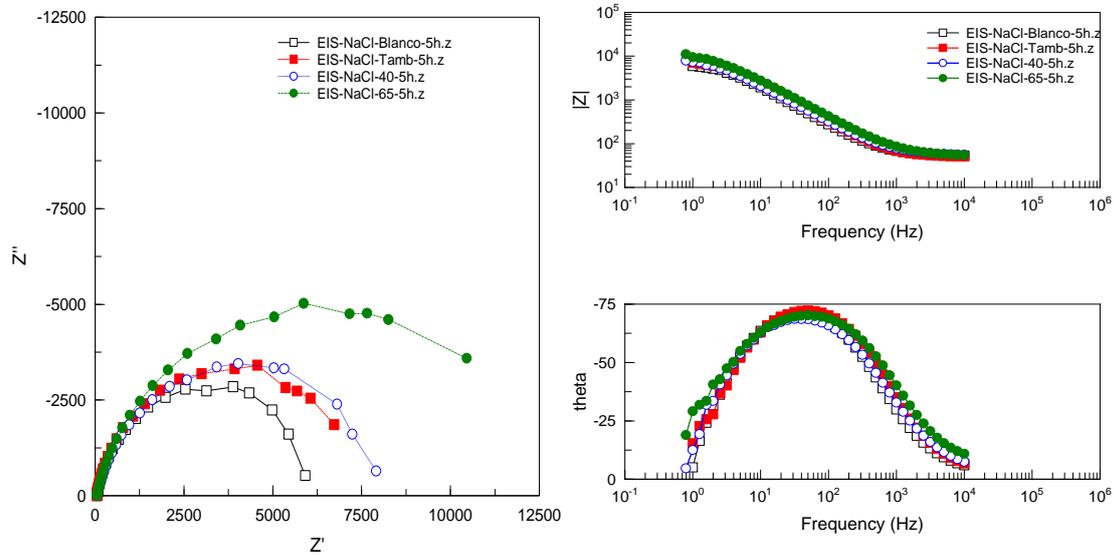
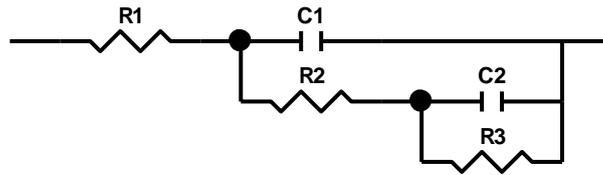


Figura 16 Espectros de impedancia a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode obtenidas de los tratamientos aplicados a temperatura ambiente, 40 y 65 °C sobre las placas de aluminio, después de 5 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

Los datos que arrojan los espectros de impedancia, se determinaron mediante la simulación de circuitos eléctricos equivalentes, para obtener los valores de los componentes que integran al circuito que mejor se ajuste a los datos obtenidos experimentalmente.

Caso a) Se propone el siguiente circuito eléctrico:



Donde:

	Element	Freedom	Value	Error	Error %
$R1 = R_s$	R1	Free(+)	55.46	0.68818	1.2409
$R2 = R_f$	R2	Free(+)	745.7	71.059	9.5292
$R3 = R_{ct}$	R3	Free(+)	5012	115.55	2.3055
$C1 = C_f$	C1	Free(+)	4.9849E-6	9.5742E-8	1.9206
$C2 = C_{dl}$	C2	Free(+)	3.3146E-6	1.4946E-7	4.5091

Figura 17 Circuito eléctrico equivalente propuesto para la placa de aluminio sin tratamiento de conversión, evaluada después de las 5 horas de exposición y los resultados obtenidos de la simulación.

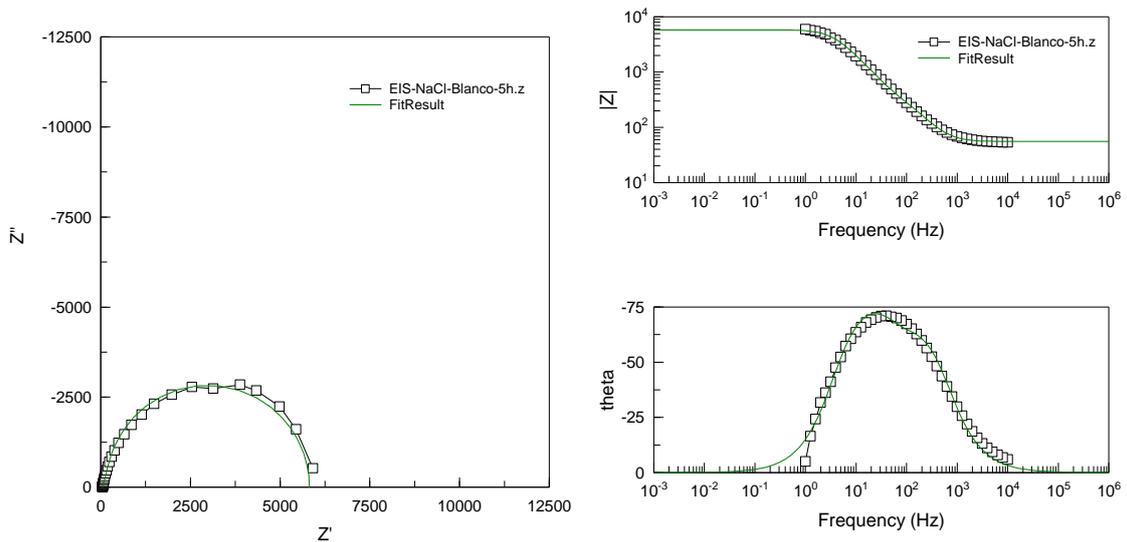
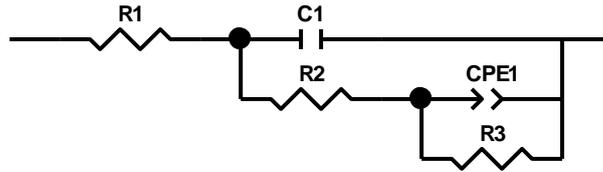


Figura 18 Simulación obtenida con el circuito eléctrico propuesto en la figura 34.

Se observa que el semicírculo no se ajusta totalmente a los datos experimentales, se considera utilizar un CPE, en vez del C2.

Caso b) Circuito equivalente utilizando un CPE, en lugar del capacitor C2:



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	53.62	0.62092	1.158
C1	Free(+)	4.2046E-6	1.5745E-7	3.7447
R2	Free(+)	188.4	40.795	21.653
CPE1-T	Free(+)	6.335E-6	4.8228E-7	7.6129
CPE1-P	Free(+)	0.85568	0.014372	1.6796
R3	Free(+)	6040	139.17	2.3041

Figura 19 Circuito eléctrico equivalente utilizando un CPE, y los resultados obtenidos de la simulación.

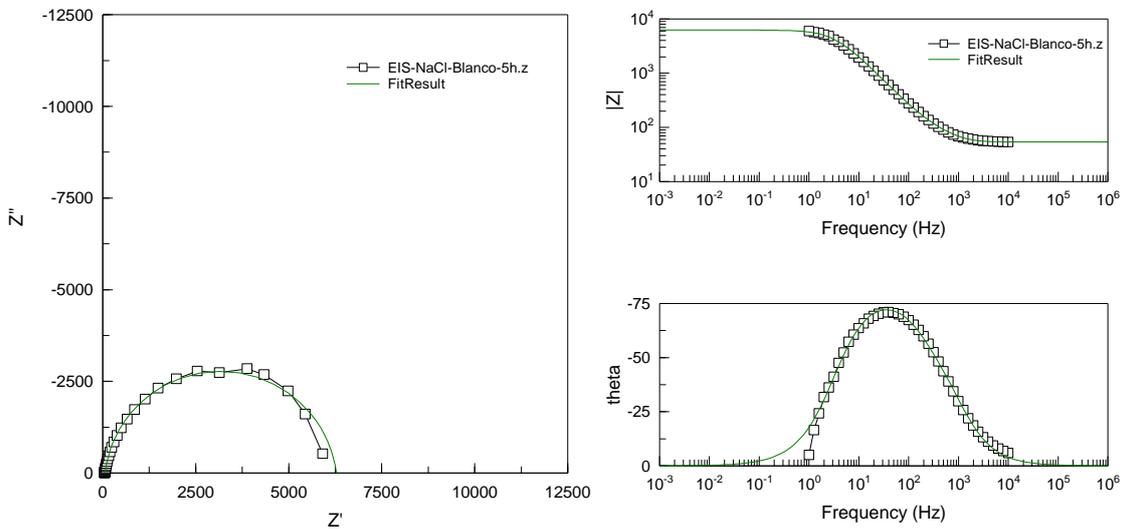


Figura 20 Simulación obtenida con el circuito eléctrico propuesto en la figura 36.

Se observa que con este modelo propuesto, el semicírculo obtenido no se ajusta perfectamente a lo experimental, y presenta un porcentaje de error más grande en los valores de los componentes del circuito que cuando se utilizan dos capacitores.

El programa de simulación nos define a CPE por una expresión matemática que involucra dos parámetros, T y P relacionados por:

$$Z_{CPE} = 1/T(j\omega)^P \quad [56]$$

La ecuación [56] es similar a la [33-a], los parámetros T y P son equivalentes a Z_0 y n respectivamente en dicha ecuación. Cottis y Turgoose²⁹ hacen referencia a una consideración práctica: si n es mayor a 0.8, el CPE puede considerarse como un capacitor. Utilizando este criterio, para el caso b se tiene para el parámetro “p” un valor mayor a 0.8, por lo que se considera utilizar dos capacitores como en el caso a, para la obtención de los datos experimentales.

La tabla 4, muestra los datos obtenidos de los diagramas de Nyquis para cada tratamiento de conversión utilizando el modelo de circuito eléctrico propuesto.

Tabla 2 Datos obtenidos de todos los tratamientos de conversión, a diferentes tiempos de exposición en una solución de NaCl al 3%.

Placa con Tratamiento	Tiempo de exposición (min)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.cm^2$)	$(1/R_p) \times 10^4$	C_f $\mu F/cm^2$
Blanco	5	53.19	11102	0.901	1.209
	30		10077	0.992	1.440
	60		10020	0.998	1.801
	180		7215	1.386	2.582
	300		5987	1.670	4.204
T ambiente	5	50.67	9640	1.037	1.427
	30		8057	1.241	1.943
	60		7332	1.364	2.012
	180		7378	1.355	3.046
	300		7486	1.336	3.355
40 °C	5	56.51	17656	0.566	0.456
	30		16603	0.602	0.724
	60		17017	0.588	0.921
	180		9468	1.056	1.746
	300		7893	1.267	3.061
65 °C	5	51.43	20122	0.497	0.866
	30		11031	0.907	0.436
	60		11129	0.899	0.589
	180		8474	1.180	0.600
	300		12371	0.808	0.875

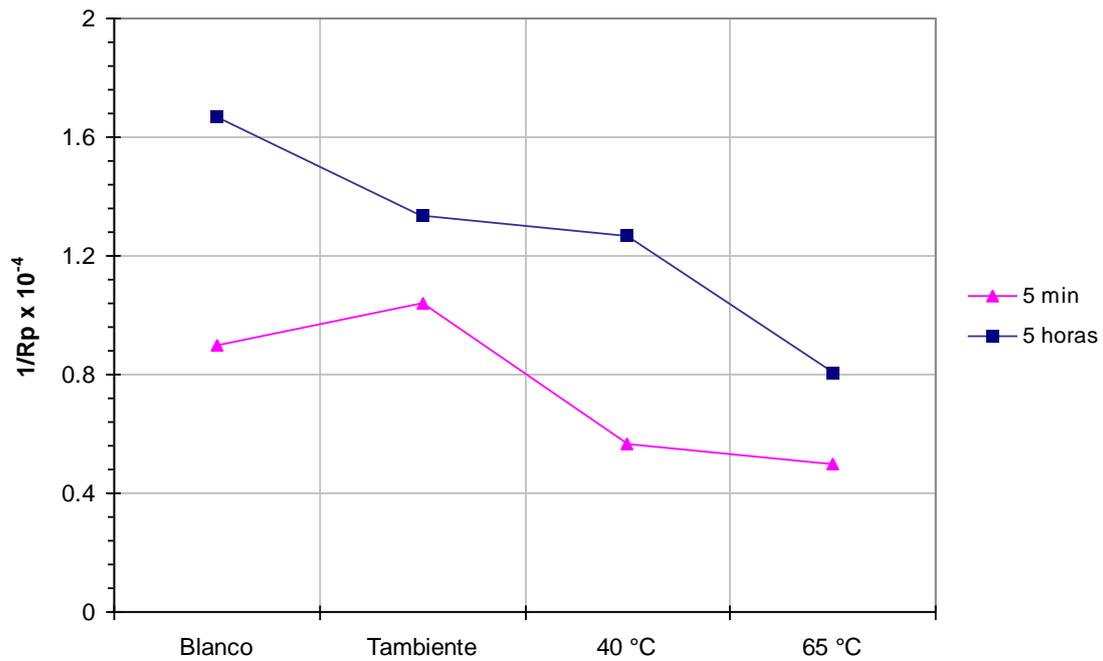


Figura 21 Variación de $1/R_p$ para todas las condiciones de tratamiento aplicado, a 5 min y 5 horas de exposición.

La figura 38 grafica los valores de $1/R_p$ para cada uno de los tratamientos aplicados, y como referencia para una placa sin tratamiento de conversión (Blanco) evaluados después de 5 minutos y 5 horas de exposición en una solución de NaCl al 3%.

A los cinco minutos de exposición, el valor de $1/R_p$ para el blanco es mas grande que para las placas en las cuales se aplicó el tratamiento de conversión a 40 y 65 °C, sin embargo para la placa tratada a temperatura ambiente este valor es ligeramente mayor (1.037), al obtenido en la placa sin tratamiento (0.901).

A las cinco horas de exposición, se observa que la tendencia a corroerse va en aumento para todos los casos.

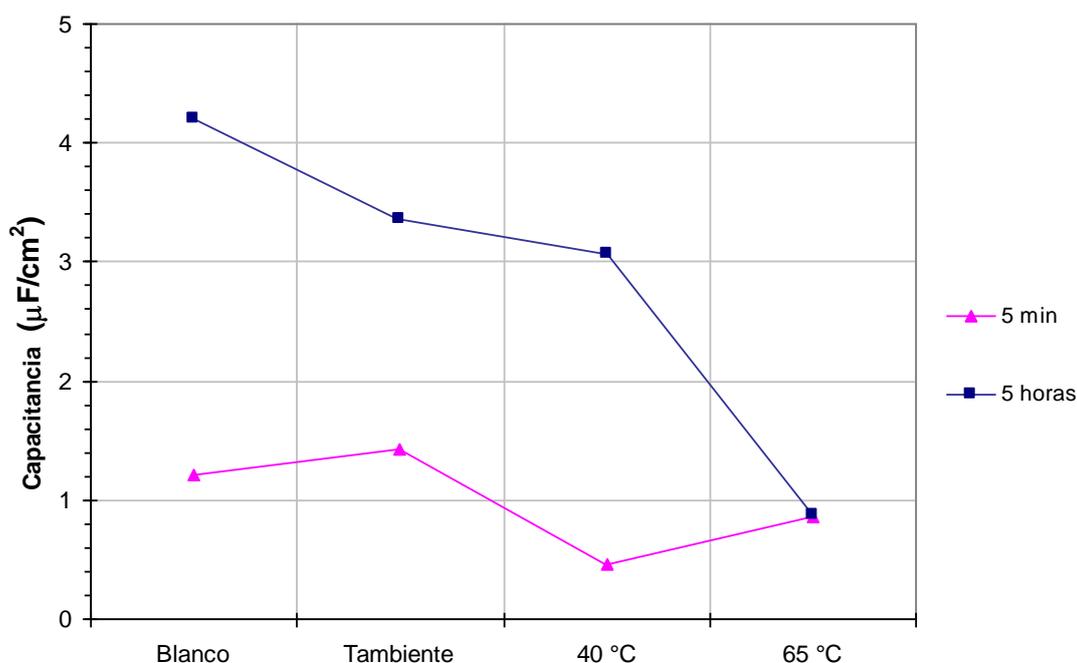


Figura 22 Capacitancia obtenida de cada uno de los tratamientos aplicados sobre las placas de aluminio, datos obtenidos después de 5 minutos y 5 horas de exposición en NaCl al 3%.

La figura 39, compara los datos de capacitancia obtenidos entre cada uno de los tratamientos de conversión y una placa sin tratamiento, a dos diferentes tiempos de exposición (5 minutos y 5 horas). A los cinco minutos de exposición las capacitancias de la placa en blanco ($1.209 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) y de la placa con tratamiento de conversión a temperatura ambiente ($1.427 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) son prácticamente iguales, para los tratamientos de conversión a 40 y 65 °C respectivamente, la capacitancia es menor a este tiempo de exposición.

Conforme transcurre el tiempo de exposición en el medio salino, la capacitancia aumenta para la placa sin tratamiento y los tratamientos a temperatura ambiente y 40 °C, sin embargo el valor de la capacitancia para la placa a 65 °C no aumento la capacitancia.

3.4.3 Curvas de Polarización

La figura 40, presenta las curvas de polarización obtenidas en una solución de NaCl al 3% al final del tiempo de exposición para el aluminio con los tres tratamientos aplicados. Se incluye una placa sin tratamiento como referencia.

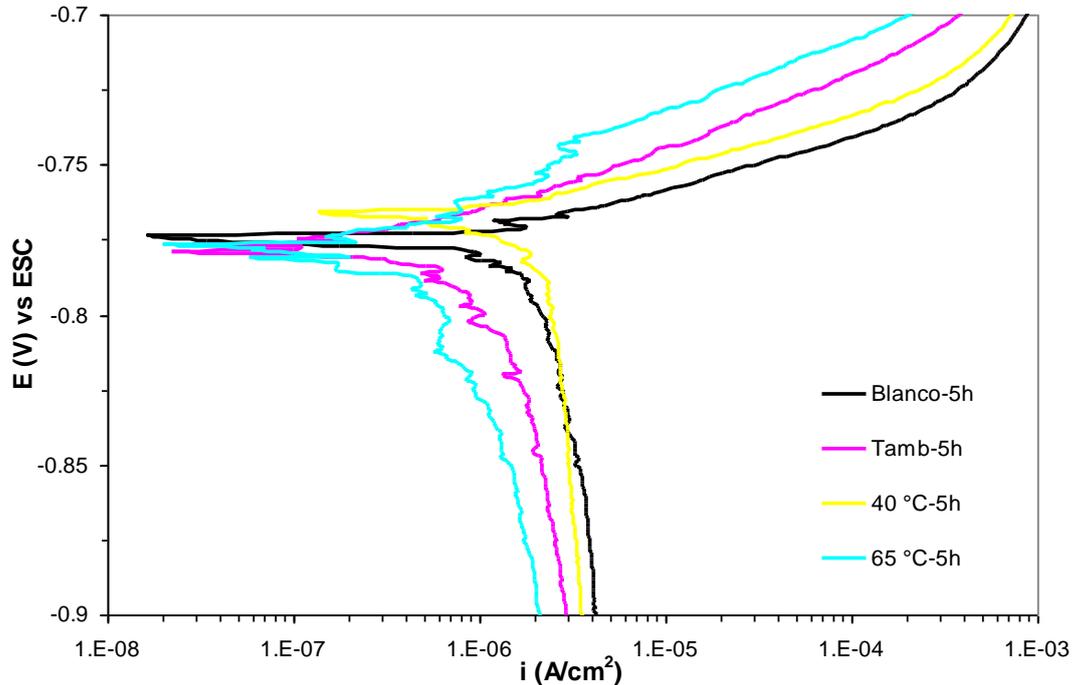
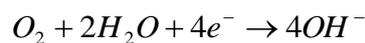


Figura 23 Curvas de polarización para todos los tratamientos aplicados sobre aluminio, después de 5 horas de exposición.

Se observa que en todas las curvas de polarización, existe una corriente límite y se presenta un control difusional de la reacción catódica. La reacción de catódica que se presenta es la reducción del oxígeno, y esta dada por la siguiente ecuación:



La reacción anódica es la disolución de la capa de óxido del aluminio:



La tabla 5 muestra los parámetros cinéticos obtenidos de las curvas de polarización para cada tratamiento de conversión, se incluye como referencia una placa sin tratamiento de conversión (blanco)

Tabla 3 Datos obtenidos de las curvas de polarización de cada uno de los tratamientos de conversión, evaluados en una solución de NaCl al 3% después de cinco horas de exposición.

Placa con Tratamiento	Tiempo de exposición (Horas)	E_{corr} (V) vs ESC	b_a (mV/dec)	i_{lim} ($\mu A/cm^2$)
Blanco	5	-0.774	15.49	3.826
Tambiente	5	-0.779	22.45	2.626
40 °C	5	-0.765	15.78	3.160
65 °C	5	-0.776	25.80	1.725

En la figura 41, se grafica el potencial de corrosión para cada uno de los tratamientos de conversión y para la placa utilizada como blanco.

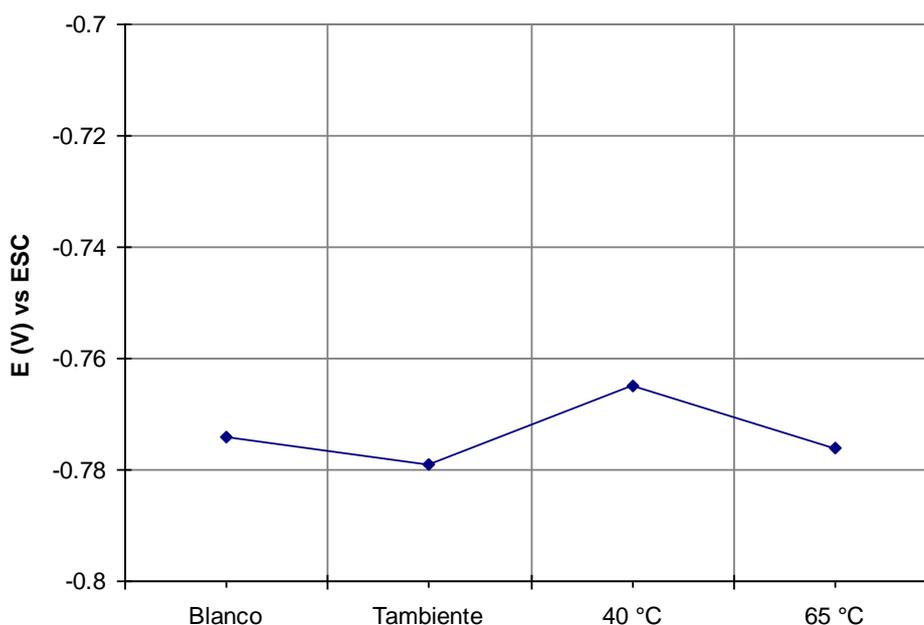


Figura 24 Potencial de corrosión (E_{corr}) para cada tratamiento de conversión aplicado sobre la placa de aluminio y para una placa sin tratamiento después de cinco horas de exposición.

Se observa que el E_{corr} de las placas con los tratamientos de conversión a temperatura ambiente y 65 °C prácticamente es el mismo, y solo se desplazan con respecto al potencial de la placa sin tratamiento menos de 5 mV en dirección negativa, en tanto que el potencial de la placa con el tratamiento a 40 °C se desplazó en dirección positiva aproximadamente 10 mV.

En la figura 42, se grafica la corriente límite obtenida para cada tratamiento de conversión. La corriente límite para cada placa con el tratamiento de conversión es menor a la obtenida para la placa sin tratamiento (Blanco).

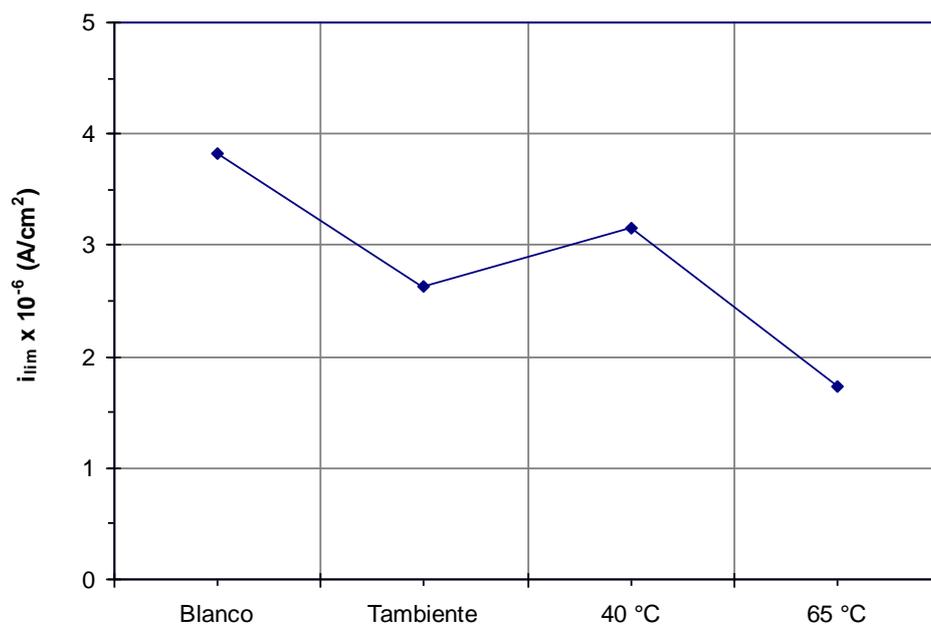


Figura 25 i_{lim} para cada tratamiento de conversión aplicado sobre la placa de aluminio y para una placa sin tratamiento después de cinco horas de exposición.

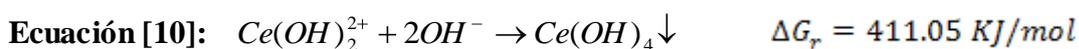
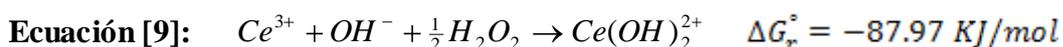
CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Efecto de la concentración de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, pH y tiempo sobre el tratamiento de conversión a temperatura ambiente

Desde el punto de vista termodinámico, el tratamiento de conversión aplicado a temperatura ambiente es posible. Mediante el cálculo del ΔG , se demuestra la espontaneidad de las reacciones propuestas para la precipitación del cerio:



Estas reacciones propuestas en la literatura^{28, 42} resumen el mecanismo de precipitación del cerio, un valor de $\Delta G < 0$ indica la espontaneidad de una reacción. En un principio se propuso que sucedían las reacciones 9 y 10, sin embargo el cálculo del ΔG indica que la reacción [10] no ocurre de forma espontánea. Se propuso entonces la ecuación 17, la cual es otra forma en la cual el cerio puede precipitar, el cálculo del $\Delta G < 0$ por lo tanto la reacción propuesta, termodinámicamente es posible.

Por otra parte el seguimiento del potencial, a través del tiempo que dura el tratamiento permite analizar el comportamiento en la interfase metal-solución especialmente cuando se modifican las condiciones del medio. El máximo potencial a circuito abierto registrado, fue de 36 mV en dirección positiva (Figura 18 y 22), este potencial se obtuvo con las siguientes condiciones: 1g/L de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, 0.3% de H_2O_2 , pH=4.6 a una temperatura de 20 °C en promedio.

Teóricamente un cambio en el potencial hacia potenciales mas positivos puede explicarse utilizando el diagraman de Evans. Para una reacción catódica controlada por difusión, un desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más positivos y un aumento de la i_{lim} solo es posible si se agita la solución (Figura 43).

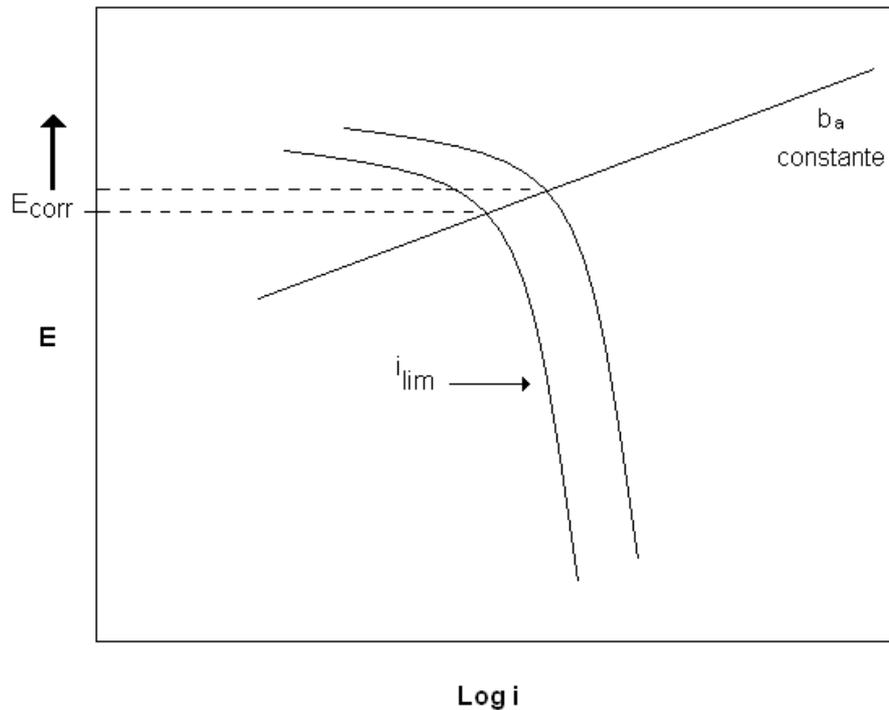


Figura 1 Diagrama de Evans para un proceso de corrosión, en el cual la reacción catódica es controlada por difusión.

Como el tratamiento de conversión aplicado a temperatura ambiente, no se realizó en condiciones de agitación, la explicación anterior no es viable. La única forma de que el potencial de corrosión se mueva en dirección positiva, es modificando la pendiente anódica como se muestra en la figura 44, esto significaría que sobre el sustrato se comienza a precipitar o depositar un compuesto de cerio.

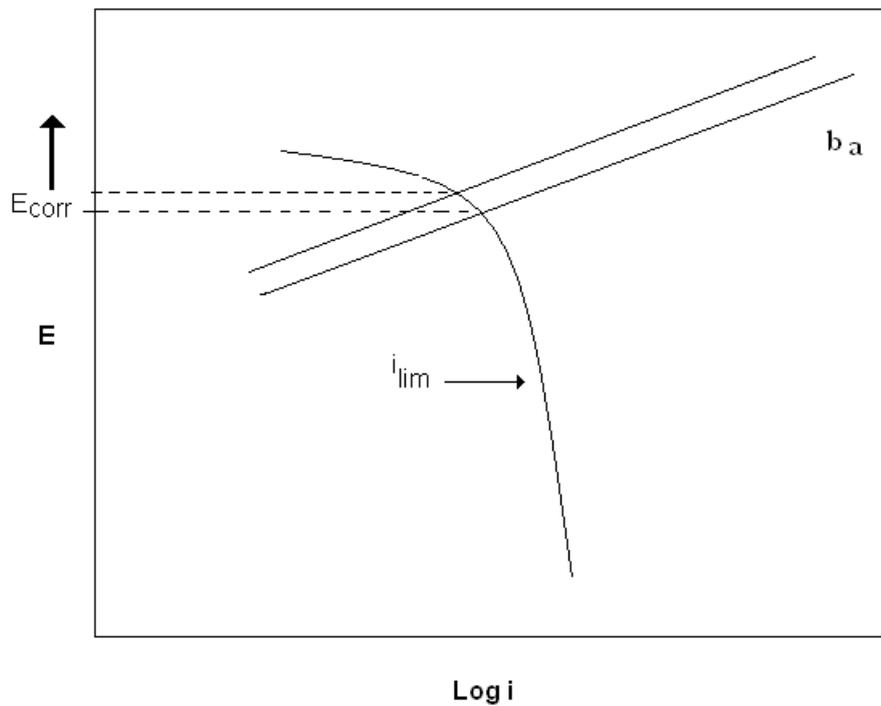


Figura 2 Diagrama de Evans para un proceso de corrosión, para el cual la pendiente anódica se modifica aumentando el E_{corr} hacia potenciales mas positivos.

No obstante este cambio en el potencial, no se observa el depósito de óxido de cerio sobre el sustrato de aluminio, lo anterior se comprueba cuando la placa se analiza mediante el microscopio electrónico de barrido como se muestra en la figura 27, en la cual solo se observan diminutas partículas que el análisis puntual de EDS demuestra que corresponde a cerio.

La figura 45 muestra el diagrama de Pourbaix para el cerio, en este diagrama se indican las mediciones de potencial y pH para todos los casos a los cuales se aplico el tratamiento de conversión:

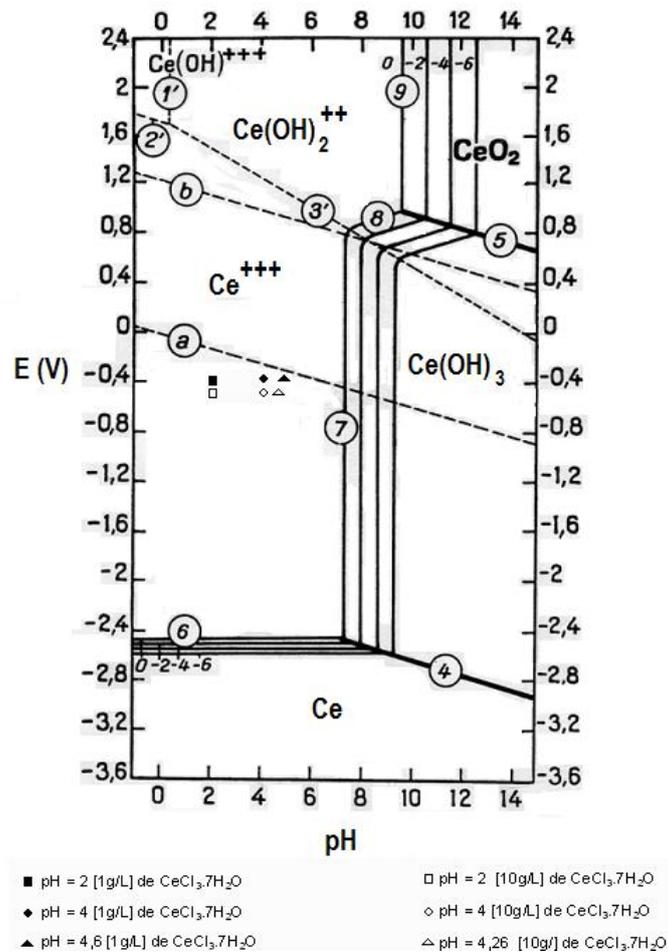


Figura 3 Diagrama de Pourbaix para el cerio, se muestra los valores de potencial a la cual se encuentra cada uno de los tratamientos de conversión a temperatura ambiente.

En todas las condiciones a las cuales se aplico el tratamiento de conversión a temperatura ambiente, los valores de potencial se encuentran en la región donde el cerio se encuentra en solución, incluso los valores de potencial a la concentración de 10 g/L se encuentran por debajo de los potenciales obtenidos cuando la placa de aluminio se expone en una solución de 1 g/L.

La explicación por la cual no se observa que sobre la superficie del aluminio se deposite el compuesto de óxido de cerio se relaciona al tiempo de exposición, si termodinámicamente se comprueba que el proceso se puede llevar a cabo, entonces la cinética del proceso es lenta y es necesario un tiempo de inmersión más grande para permitir la precipitación del cerio. En el anexo II se muestra que a tiempos de exposición mayor a 3 horas (a temperatura ambiente), se obtiene una película de óxido de cerio cubriendo de forma irregular la superficie entera de la placa.

4.2 Efecto de la temperatura sobre el tratamiento de conversión

La aplicación del tratamiento de conversión a temperaturas más altas que la temperatura ambiente promedio, en este caso a 40 y 65 °C, desplaza los potenciales a circuito abierto hacia valores más negativos con respecto al potencial obtenido en la placa con el tratamiento de conversión a temperatura ambiente (Figura 46).

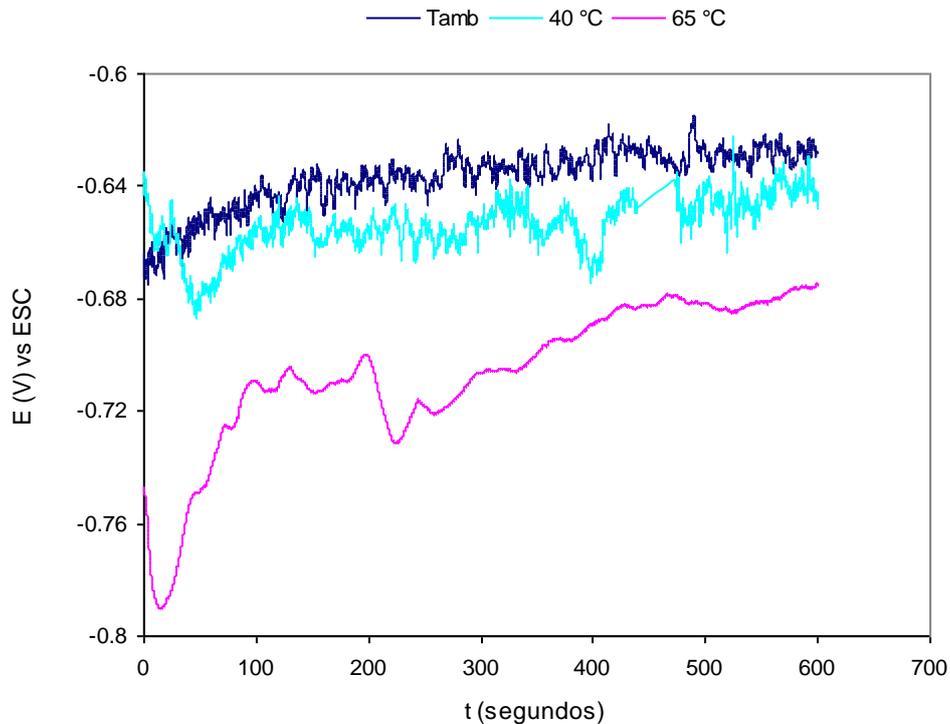


Figura 4 Comparación del potencial a circuito abierto obtenido para el tratamiento de conversión aplicado a temperatura ambiente, 40 °C y 65 °C vs tiempo de exposición.

Visualmente no se aprecia la formación del precipitado de cerio a cuando el tratamiento se aplica a 40 °C ni a 65 °C, el análisis de las superficies mediante el MEB (Figura 28 a y 28 b), no muestra la presencia del óxido de cerio, el análisis de EDS confirma que solo se tiene Al y O sobre la placa (Figura 28 c).

La activación térmica se proponía como una opción para reducir los tiempos de tratamiento para acelerar la cinética de deposición, sin embargo se vuelve a confirmar que el tiempo de exposición es insuficiente para permitir la formación del precipitado de cerio sobre la placa de aluminio.

4.3 Evaluación de la Resistencia a la Corrosión mediante Técnicas Electroquímicas

El grado de protección que confieren los tratamientos se evaluaron mediante R_p , EIS y curvas de polarización en una solución de NaCl al 3% durante un tiempo de exposición de cinco horas. Los datos obtenidos mediante la técnica de polarización lineal y EIS, aunque no son iguales reflejan la misma tendencia, como se muestra en la figura 47.

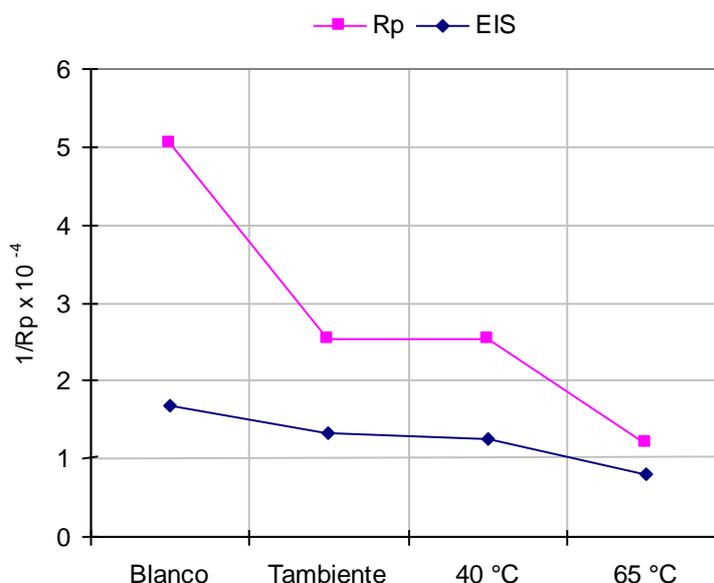


Figura 5 Comparación de los valores de $1/R_p$ obtenidos la técnica de resistencia a la polarización e Impedancia después de cinco horas de exposición en NaCl.

Al evaluar una placa sin tratamiento como referencia, se observa que es mayor su tendencia a la corrosión que para las placas con los tratamientos de conversión a temperatura ambiente, 40 y 65 °C. Los valores de $1/R_p$ para los tratamientos aplicados a temperatura ambiente y 40 °C son similares, el valor de $1/R_p$ para el tratamiento de conversión aplicado a 65 °C es más pequeño.

Evidentemente los tratamientos de conversión aplicados a diferentes temperaturas, modificaron la superficie del aluminio confiriéndole un grado de protección más alto que para la placa sin tratamiento de conversión, esto también puede observarse en los datos de capacitancia obtenidos de cada una de las placas con los tratamientos de conversión aplicados como se muestra en la figura 39, un aumento en la capacitancia con el tiempo de exposición se debe a la absorción del electrolito en la película de óxido de aluminio. Este aumento es más evidente en la placa sin tratamiento de conversión, sin embargo es de notar que para la placa con el tratamiento de conversión a 65 °C, la capacitancia no cambio durante el tiempo de exposición, aún cuando no se observa que se forme un precipitado sobre la superficie, es posible que únicamente se este sellando los poros de la película de óxido de aluminio.

La figura 40, muestra las curvas de polarización obtenidas al final del período de exposición (5 horas). Se observa que los potenciales de corrosión no presentan mucha diferencia con respecto al blanco, la reacción de reducción del oxígeno es controlada por difusión, presentándose una corriente límite para cada caso.

De acuerdo a la literatura^{25, 26} el compuesto de cerio que se forma sobre el sustrato de aluminio actúa como inhibidor catódico, sin embargo no se observo un desplazamiento significativo del potencial de corrosión en sentido negativo para ninguno de los tratamientos de conversión.

El anexo I complementa los resultados de la parte de análisis de la estructura, se puede apreciar el ataque local de la película de óxido de aluminio por la prueba acelerada.

El anexo II muestra físicamente el tratamiento de conversión, este se obtuvo con tiempos de más de tres horas, incluso para la placa con tratamiento de conversión a 40 °C, se dejó más tiempo del necesario para formar la película de cerio, la mayoría de la bibliografía consultada, indica que el depósito se forma a determinado tiempo de exposición, cuando se sobrepasa este tiempo se continúa depositando el compuesto de cerio pero este ya no es homogéneo ni adherente, por lo que es importante establecer el tiempo óptimo para realizar el tratamiento de conversión.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1.- El seguimiento del potencial a circuito abierto durante el tiempo de exposición de la placa de aluminio, permitió observar el comportamiento de la interfase metal-solución cuando se modifican las condiciones de tratamiento. La concentración de 10 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no registró variaciones significativas del potencial a ningún valor de pH. El mayor cambio en el potencial fue de 36 mV en dirección positiva, cuando se sumergió la placa de aluminio en una solución de 1 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1g/L] a un pH de 4.6

2.- Al aumentar la temperatura del tratamiento de conversión a 40 °C y 65 °C, no se observa que se favorezca la cinética de deposición del cerio, visualmente no se aprecia la formación de ningún precipitado de cerio sobre la superficie de la placa de aluminio.

3.- El análisis a través del microscopio electrónico de barrido y el análisis superficial de EDS, confirma la presencia de cerio únicamente cuando el tratamiento de conversión se realiza a temperatura ambiente. Sin embargo solo se observa la presencia de diminutas partículas de cerio de forma aislada y no como una película que cubre al sustrato.

4.- De acuerdo a los resultados obtenidos a través de la técnicas electroquímicas utilizadas, se concluye que el tratamiento de conversión aplicado en las siguientes condiciones: 1g/L $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 0,3% H_2O_2 , pH = 4,6 a 65 °C, mejora aproximadamente en un 50 % el grado de protección del aluminio en el NaCl.

5.- Se requiere de un mayor tiempo de exposición para permitir la precipitación del óxido de cerio sobre la placa de aluminio.

Anexo I Micrografías obtenidas del MEB correspondientes a las placas con el tratamiento de conversión a temperatura ambiente, 40 y 65 °C evaluadas en NaCl

Este anexo complementa los resultados de la parte 3.3 y 3.4. Se presenta las micrografías de las placas con tratamiento de conversión a temperatura ambiente, 40 y 65 °C evaluadas en NaCl al 3% durante 5 horas de exposición.

En la figura 48, para la placa con tratamiento de conversión a temperatura ambiente (20 °C) se muestra el daño en la película cuando se realiza la curva de polarización. Se aprecia en la micrografía nódulos dispersos en una matriz de óxido de aluminio, desafortunadamente no fue posible identificarlos a través de EDS.

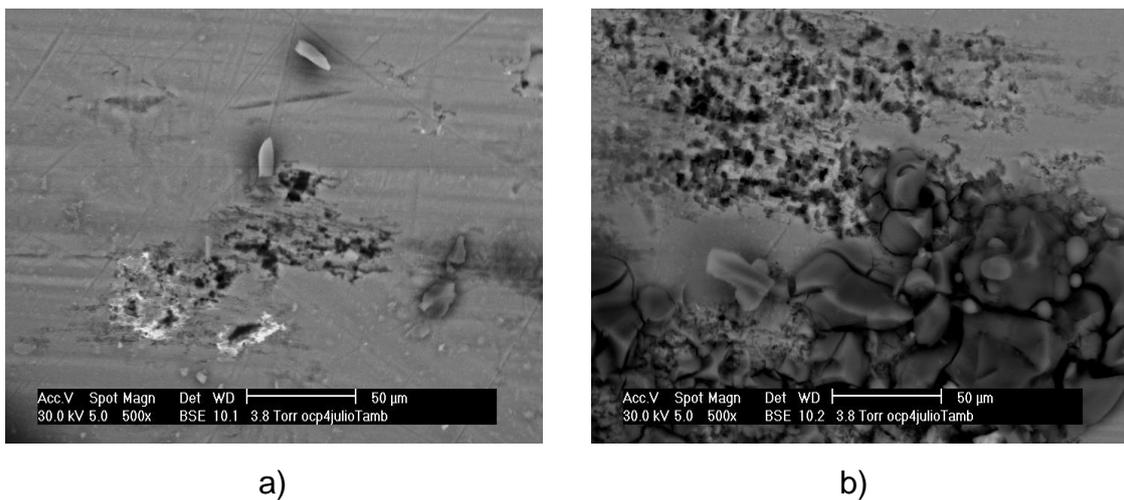


Figura 48 a) Imagen que muestra el daño en la placa de aluminio, b) aspecto de la misma placa observada desde una zona distinta, en la micrografía se observa partículas de NaCl adheridos a la superficie

La figura 49, corresponde a la placa de aluminio con el tratamiento de conversión aplicado a 40 °C, nuevamente se muestra el daño a la película de conversión causado por la prueba acelerada.

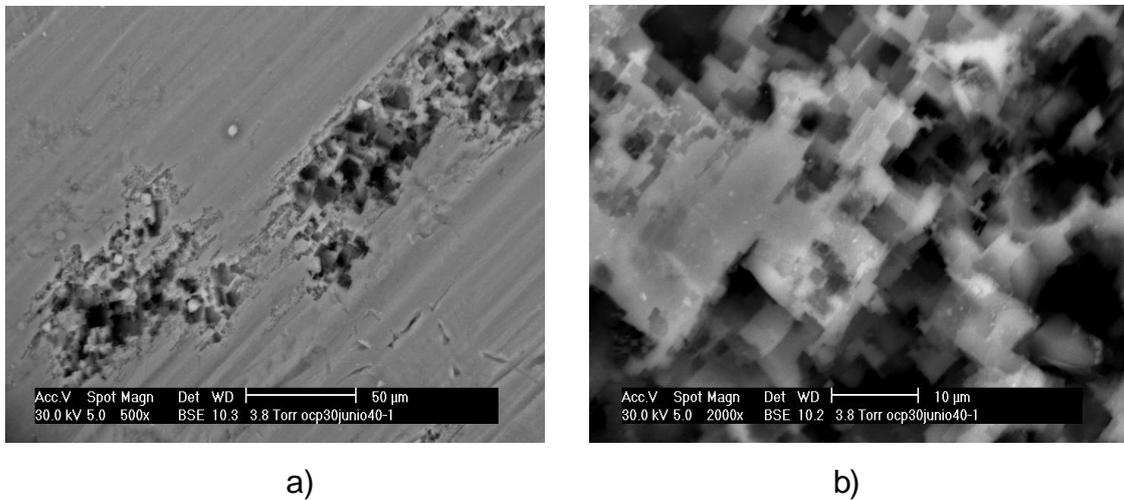


Figura 49 Micrografía para el tratamiento aplicado a 40 °C a) aspecto del daño a la superficie y b) micrografía de la misma placa tomada a una resolución de 2000x, en la cual se puede apreciar pequeñas partículas en la película que no sufrió daño.

En la figura 49 a, solo se puede ver la capa de óxido que cubre al sustrato y el ataque del mismo, no hay evidencia de que sobre la superficie se haya depositado el hidróxido/óxido de cerio hidratado. Para verificar si es que se había efectuado el depósito de cerio sobre la superficie se procedió a tomar una micrografía a una resolución mayor.

La figura 49 b, muestra la imagen obtenida a una resolución cuatro veces mayor, y en efecto se aprecia diminutas partículas en la parte de la película que no sufrió daño, no fue posible identificar las partículas que se observan.

La figura 50 muestra a la placa con el tratamiento aplicado a 65 °C, se observa que el daño a la superficie es mayor y prácticamente se presenta en toda el área evaluada.

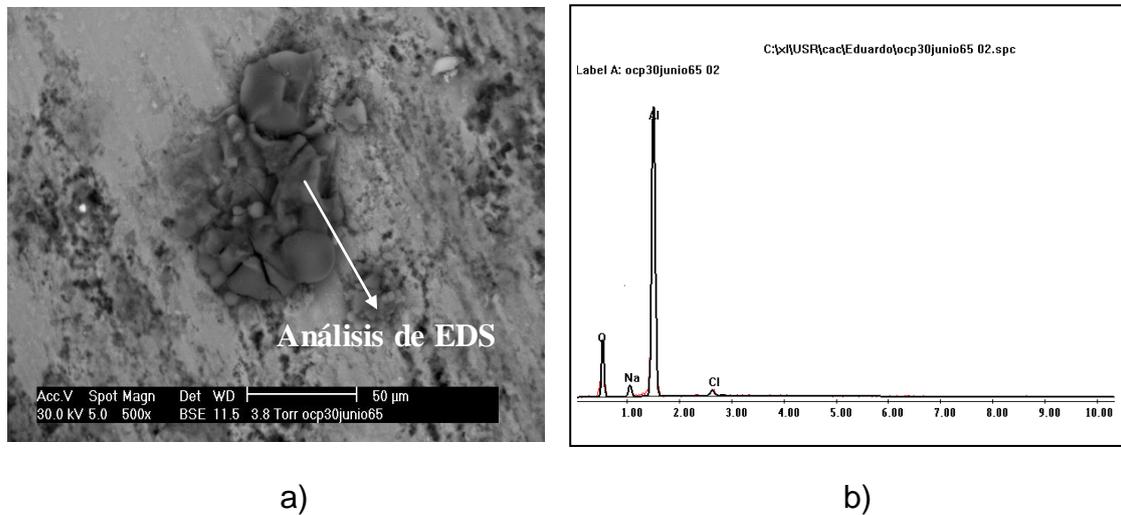


Figura 50 Micrografía de la placa de aluminio con el tratamiento aplicado a 65 °C, y b) su análisis de EDS, mostrando que solo existe sobre la superficie Al, O, Na y Cl.

Como se puede apreciar en la figura anterior, se presentan partículas depositadas sobre la superficie de la placa y prácticamente en todas las micrografías tomadas se encuentran presentes, para verificar que se debe a los productos de corrosión o a partículas de la solución salina se realizó un análisis de EDS, comprobándose que efectivamente se trata de partículas de NaCl sobre la matriz de óxido de aluminio (figura 50 b).

Anexo II Muestras con tratamientos de conversión a tiempos de inmersión mayores en $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Este anexo tiene la finalidad de:

1.- Mostrar físicamente los tratamientos de conversión a las tres temperaturas utilizadas (Ambiente, 40 y 65 °C), ya que aún cuando toda la literatura consultada menciona que se obtienen recubrimientos de conversión amarillos al adicionar H_2O_2 a la solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, estos no muestran el aspecto final de las superficies.

La figura 51, muestra tres placas de aluminio con los tratamientos de conversión a Ambiente, 40 y 65 °C, pero con tiempos de exposición durante los tratamientos de más de tres horas.

Se observa la película de óxido de cerio de color amarillo depositada en las tres placas. Para los tratamientos de conversión a 40 y 65 °C esta película se aprecia como un gel amarillo.

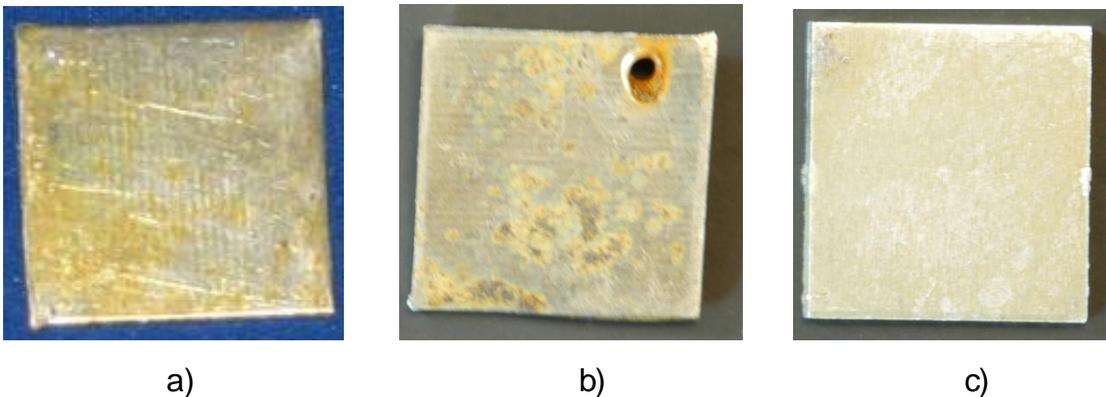


Figura 51 Tratamiento de conversión a) Temperatura ambiente b) 40 °C y c) 65 °C respectivamente.

Las siguientes micrografías muestran la estructura obtenida del tratamiento de conversión a 40 °C y su análisis mediante EDS.

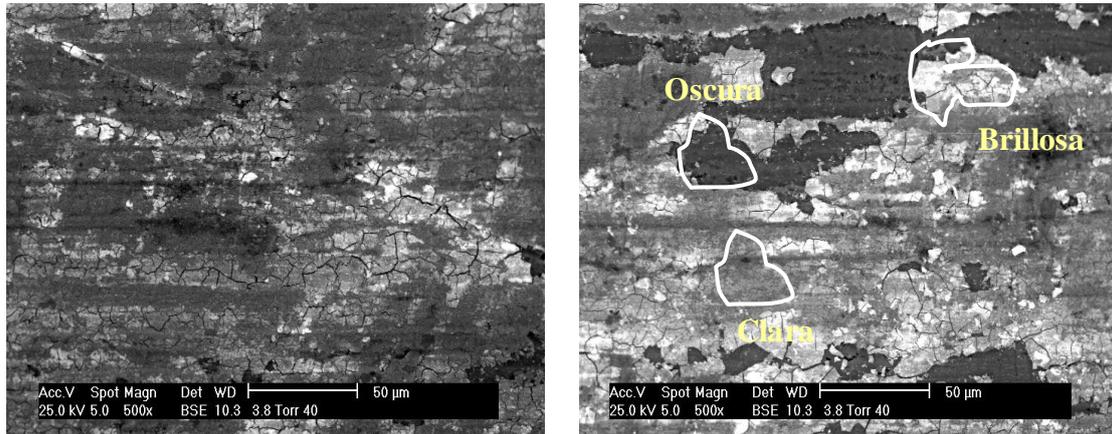
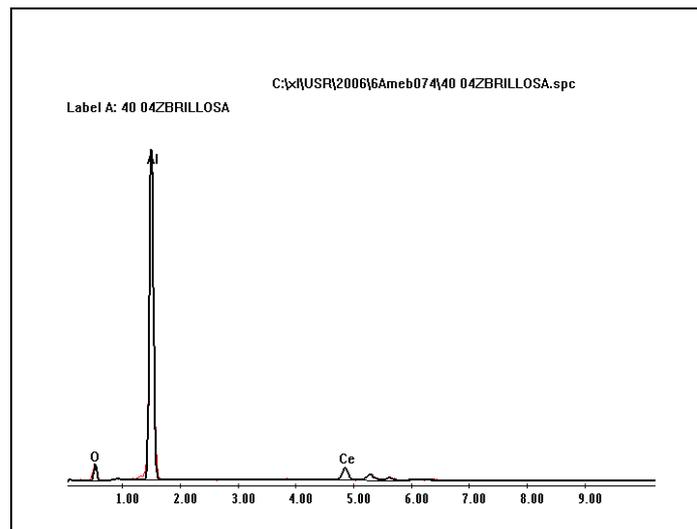


Figura 52 Placa con tratamiento de conversión a 40 °C, vista desde dos zonas diferentes en la misma placa. En la micrografía derecha se muestran las zonas de análisis.

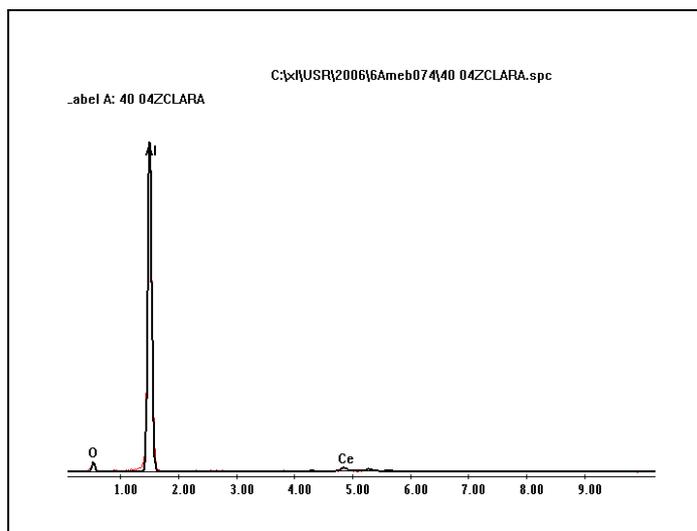
La figura 52, muestra una película agrietada que no se deposita de manera homogénea, se aprecian tres zonas que para efectos de análisis se denominó brillante, clara y oscura, el análisis de EDS muestra que las zonas brillante y clara corresponden a cerio depositado, y la zona oscura es óxido de aluminio (figura 53).

El agrietamiento se origina tal vez cuando el depósito se deshidrata originando esfuerzos dentro de la película.

a)



b)



c)

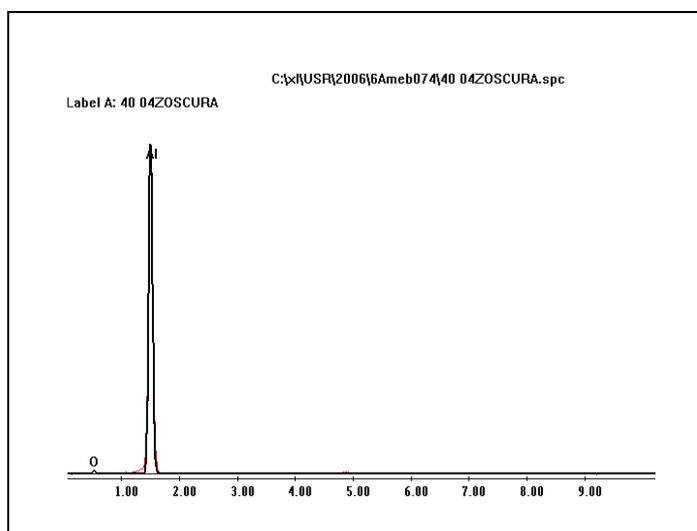


Figura 53 Espectros de EDS obtenidos de las tres zonas que se aprecian en la micrografía anterior, a) zona brillante, b) zona clara y c) zona oscura

BIBLIOGRAFÍA

1. Molycorp Inc. *Cerium a guide to its role in chemical technology* Mountain Pass, CA U.S.A, (1992)
2. Página de Química de la UAM Iztapalapa
<http://www.quimica.izt.uam.mx/tgaq/resources/pt/elem/ce.html>
3. Gilbert. H. Ayres. *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Harla
4. Página de Geociencias de la UNAM
<http://satori.geociencias.unam.mx/LGM/Obsolet41.pdf>
5. Gunnar Nordberg, F. William Suderman Jr. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Capítulo 63 Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad* 4ª ed.
6. http://www.lenntech.com/espanol/referencias_tabla_periodica.html
7. http://www.quiminet.com.mx/ar7/ar_%25E7%25D9%258B%250FD%258E%255B.htm
8. Yorma Sepúlveda Paredes, *Boletín Científico Tecnológico* No. 8 Chile, (2004).Universidad de Santiago de Chile
9. María Teresa Balile Puig, Tesis Doctoral, *Estudio de la conformación de componentes aluminio-silicio en estado semisólido*, Capítulo 8, 2005, Universidad Politécnica de Cataluña.
10. Gary Alan Nitowsky, Tesis Doctoral, *Topographic and surface chemical aspects of the adhesion of structural epoxy resins to phosphorus oxo acid treated aluminum adherents*, Blacksburg Virginia (1998).
11. Aalco, Amari Metals Ltd, The Hersham Centre, Hersham Green, Aluminium Fabrication.
http://www.aalco.co.uk/technical/datasheets/Aalco_Datasheet_Al_Fabrication.pdf
12. Finishing Notes Newsletter of the Cape Metals Finishing Association, The Cape Metal Finishing Association, Issue 2 April (2001) 1-17.
13. University Of Missouri, Office of Technology & Special Projects, *Cerium Based Spontaneous Coating Process For Corrosion Protection of Aluminum Alloys*, U.S. Patent No. 7,048,807 issued May 23 2006.

14. P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terry, J. Vereecken and J.H. W. de Wit, *Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys I. Formation Mechanism*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2) B59-B70 (2004).
15. P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terry, J. Vereecken and J.H. W. de Wit, *Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys II: Effect of the Microstructure*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (6) B359-B369 (2004).
16. Military Specifications MIL-C-81706/MIL-DTL-81706B, Chemical Conversion Materials for Coating Aluminum and Aluminum Alloy.
17. P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terry, J. Vereecken and J.H. W. de Wit, *Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys III. Corrosion Protection*, Journal of the Electrochemical Society, 151 (6) B370-B377 (2004).
18. <http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>
19. <http://www.accelrys.com/cases/bae/cerium.html>.
20. R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, *Active Corrosion Protection in Chromate and Chromate-Free Conversion Coatings*, NACE International, Houston (2000) p. 67-92
21. Manuele Dabalà, Lidia Armelao, Alberto Buchberger, *Cerium-based conversion layers on aluminum alloys*, Applied Surface Science 172 (2001) 312-322.
22. G. M^c. Adam, B. R. W. Hinton and A. M. Butler, *The role of Anion in the Inhibition of Corrosion on Al Alloy with cerium Salts* Defense Science and Technology Organization Platforms Sciences Laboratory.
23. R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, *Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings*. Corrosion Science, Vol 58, No.1, 2002
24. L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold and M.S. Donley, *An XPS study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-T3*, Surface and Coatings Technology 140 (2001) 11-15.

25. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna and M. Marcos, *Ceralumina: Cerium-Aluminium Oxide Heterogeneous Conversion Coatings*, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica.
26. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna and M. Marcos, *Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys*, Applied Surface Science. 2004
27. William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou, J. T. Grant, *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys*. Surface & Coatings Technology 155 (2002) 208 – 213
28. Scott A. Hayes, Pu Yu, Thomas J. O'Keefe, Matthew J. O'Keefe. *The phase stability of cerium species in aqueous systems*, Journal Of the Electrochemical Society, 149 (12) C623-C630 (2002).
29. Robert Cottis, Stephen Turgoose, *Electrochemicals Impedance and Noise*, NACE International, 1996.
30. J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá, *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión*, Notas.
31. Claude Gabrielli, *Identification of Electrochemicals Processes by Frequency Response Analysis*, Technical Report Number 004/83, Issue 3 March 1998, Paris France.
32. G. W. Walter *A Review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, Corrosion Science Vol. 26, No. 9, pp 681-7703, 1986.
33. N.D. Cogger and N.J. Evans, *An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement*, Technical Report No. 6, Issue 5, May 1999.
34. ASTM G 59-97 (Reapproved 2003) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements
35. ASTM G 102-89 (Reapproved 1999) Standard Practice for Calculations of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
36. ASTM G 3-89 (Reapproved 1999) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

37. J. Genescá Llongueras, Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Facultad de Química UNAM.
38. http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm
39. Información obtenida del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución del Instituto Mexicano del petróleo
40. Xingwen Yu, Chunan Cao, *Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy*, Thin Solid Films, 423 (2003) 252-256 .
41. C. Motte, n. Maury, M. G. Olivier, J. F. Willem, *Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel*, Surface and Coatings Technology, 2004, 1-10.
42. L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, *Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel*, Thin Solids Films, 466 (2004) 75-80.
43. M. A. Arenas, J.J. de Damborenea, *Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel*, Electrochimica Acta, 48 (2003) 3693- 3698.
44. M.J. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, *High protective, environmental friendly and short time developed conversion coatings for aluminium alloys*, Applied Surface Science, 189 (2002), 162-173.