

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

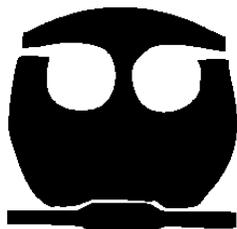
OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ALÚMINA CON  
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE CERIO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTORA EN INGENIERÍA**  
QUÍMICA - CORROSIÓN

PRESENTA:  
**M. I. KARINA CRUZ HERNÁNDEZ**

TUTOR:  
**DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**



2012



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: Dra. Elsa Miriam Arce Estrada  
Secretario: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez  
Vocal: Dr. José Gonzalo González Rodríguez  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar  
2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Lugar donde se realizó la tesis:  
Laboratorio de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Edificio “D “,  
Facultad de Química, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**  
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a todas las personas que con sus aportaciones me han hecho más fácil y ameno el camino para concluir este trabajo.

En primer lugar a mis padres: Irene y Ramón por todo su amor apoyo y comprensión, especialmente a la memoria de mi madre. A mis queridos hermanos: Betty, Ramón y Norma.

A Roberto López, por tu amor, tu apoyo incondicional y desvelarte conmigo.

A mi entrañable amiga Martha Rivera.

También a mis queridos Suegros: Teresa y Manuel.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez: por su tiempo, entrega y constante trabajo en el desarrollo y dirección de esta tesis. Además de su amistad, la cual se que perdurara aún después de terminado este proyecto.

A los profesores: M. M. Carlos Rodríguez Rivera, I.Q.M. Gerardo Aramburo Pérez, Ing. Iván Puente Lee y a la Dra. Guillermina González Manera; por todo el apoyo técnico. Al D.I. Mauricio Ferrusca y L.C. Angélica Moro por su apoyo en las traducciones al inglés.

A Myriam Rodríguez por tu amistad y porque siempre estuviste ahí para ayudarme.

Al Dr. Ignacio González Martínez y Dr. Víctor M. Ugalde Saldívar por permitirme el uso del MEQB.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón por sus sabios consejos como parte de mi comité tutorial, además de su trato cordial y su amistad.

El apoyo de los proyectos: UNAM, DGAPA, PAPIIT IN105809 Evaluación de óxidos como protección anticorrosiva, e IN119611 Preparación y caracterización de óxidos protectores en biomateriales.

Finalmente al apoyo financiero otorgado por el **Conacyt** para la realización de este trabajo.

## ÍNDICE

<b>Objetivos</b>	1
<b>Hipótesis</b>	2
<b>Resumen</b>	3
<b>Abstract</b>	4
<b>Introducción</b>	5
<b>1. Antecedentes teóricos</b>	
1.1 Corrosión	7
1.2 Aluminio	8
1.2.1 Corrosión del aluminio	9
1.3. Protección del aluminio	10
1.3.1 Anodizado del aluminio	11
1.3.2 Recubrimientos	12
1.3.3 Tratamientos de conversión química	13
1.3.3.1 Cromatizado	14
1.3.3.2 Fosfatizado	15
1.3.3.3 Pavonado	15
1.3.3.4. Ceriatado	16
1.4 Técnicas electroquímicas de evaluación de la corrosión	19
1.4.1 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )	19
1.4.2 Curvas de polarización	21
1.4.3 Microscopio electroquímico de barrido (MEQB)	22

---

---

1.5. Caracterización superficial	24
1.5.1 Microscopio electrónico de barrido	24
1.5.1.1 Microanálisis químico	27
<b>2. Metodología experimental</b>	
2.1 Condiciones Generales	28
2.1.1 Material utilizado	28
2.1.2 Preparación de placas	29
2.1.3 Descripción de la celda, equipo y electrolito de prueba	29
2.2 Anodizado	30
2.3 Ceriado	
2.3.1 Preparación de la disolución	30
2.4 Evaluación electroquímica	
2.4.1 Resistencia a la polarización	31
2.4.2 Curvas de polarización cíclica	31
2.4.3 Microscopio electroquímico de barrido	32
2.5 Inspección visual y análisis químico	32
<b>3. Resultados y análisis</b>	33
3.1 Anodizado	34
3.2 Ceriado sobre aluminio	36
3.3 Ceriado sobre aluminio anodizado	39
3.4 Ceriado sobre aluminio anodizado previo al sellado	45
3.5 Ceriado sobre aluminio utilizando ácido bórico como acelerador	47
3.6. Microscopía electroquímica de barrido	53
3.7 Microscopía electroquímica de barrido y Microscopía electrónica de barrido	55
3.7.1 MEB y MEQB para aluminio anodizado ceriado	56
3.7.2 MEB y MEQB para aluminio anodizado ceriado con ácido bórico	62

---

---

<b>Conclusiones</b>	72
<b>Referencias Bibliográficas</b>	74
<b>Abreviaturas</b>	82
<b>Anexo</b>	83

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Determinar el comportamiento electroquímico del ceriado en la pasivación y protección anticorrosiva del aluminio 1200, incorporándolo en la matriz del óxido.

### **Objetivos Particulares**

- Determinar el comportamiento, frente a la corrosión del aluminio, con ceriado mediante técnicas electroquímicas: Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización cíclicas (CPC).
- Determinar en qué condiciones experimentales se mejora el comportamiento del ceriado sobre aluminio 1200.
- Caracterizar la morfología de la película de conversión así como su composición química por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Caracterizar el comportamiento electroquímico de la superficie con y sin ceriado por medio de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Microscopio Electroquímico de Barrido (MEQB).

## **Hipótesis**

### **Hipótesis Principal**

El ceriado protege al aluminio 1200 gracias a que se incorpora en la matriz del óxido, optimizando el anodizado.

### **Hipótesis Particulares**

- El óxido de cerio se incorpora en los poros y/o huecos formados durante el anodizado en el aluminio 1200.
- Al incorporarse el óxido de cerio en los poros del anodizado tiene un efecto de “auto-reparado” y la protección es más prolongada.
- Los aceleradores utilizados incrementan la protección proporcionada por el ceriado sobre el aluminio.

## **Resumen**

Existen diferentes maneras de contrarrestar el efecto del proceso de corrosión en las pérdidas económicas, entre ellas se utilizan diferentes tipos de recubrimientos: metálicos y/o recubrimientos químicos (fosfatizado, pavonado, fluorotitanatura, fluorozirconatura, tratamientos a base de tierras raras o cromatizado) que actúan como protección anticorrosiva. Cuando se requiere de una mayor protección se utiliza además pintura después de alguno de estos tratamientos. Los tratamientos de conversión se utilizan además para promover la adherencia de pinturas.

Esta tesis tiene el objetivo de evaluar la protección anticorrosiva que proporciona el ceriado (recubrimiento de conversión de cerio –RCCe–) sobre aluminio, con diferentes condiciones de aplicación, es decir, el ceriado sobre aluminio, ceriado sobre aluminio anodizado, ceriado sobre aluminio previo al sellado del anodizado y además utilizando aceleradores en el proceso de ceriado, tales como peróxido de hidrógeno y ácido bórico. La evaluación se realizó mediante técnicas electroquímicas (resistencia a la polarización – $R_p$ –, curvas de polarización cíclicas –CPC– y mapas del microscopio electroquímico de barrido –MEQB–), y también caracterizando la superficie del aluminio mediante microscopio electrónico de barrido (MEB).

Las pruebas electroquímicas mostraron que el anodizado es mejor cuando se realiza a una concentración de 10 % V/V de ácido sulfúrico, la protección anticorrosiva del tratamiento de ceriado es mejor cuando se realiza a 0.1 g/L de cloruro de cerio ( $CeCl_3$ ), y que el uso de una concentración mayor no necesariamente mejora la protección al aluminio, cuando se usaron aceleradores aumentó la protección anticorrosiva en el proceso de ceriado y de los aceleradores utilizados, el que proporciona mayor protección anticorrosiva al aluminio, es el ácido bórico. El tratamiento de ceriado antes del sellado con agua destilada a ebullición no mejoró las propiedades anticorrosivas pues el proceso redujo la cantidad de sales de cerio en la superficie, por lo que se sugiere realizar el sellado por algún otro método.

---

---

## **Abstract**

### **Optimization of Alumina Films with Cerium Conversion Coatings**

Metallic coatings and chemical treatments are used to avoid the effect of corrosion process in economic loss, which act as anticorrosive protection. When higher protection is required, paint is used after chemical conversion coatings (phosphatizing, blueing, fluorotitanating, fluorozirconating, rare earths based treatments or chromating) in order to promote the adherence of paints.

The purpose of this paper is to evaluate the protection that supplies the cerium conversion coatings (CeCC) on aluminium, at different conditions, like, CeCC on aluminium, CeCC on anodized aluminium, CeCC on anodized aluminium previous to sealing of anodizing, and CeCC also using as accelerators hydrogen peroxide and boric acid. The evaluation was carried out measuring electrochemical techniques (polarization resistance, cyclic polarization curves and scanning electrochemical microscopy –SECM–), and also performing a comparative analysis by surface characterization of aluminium on scanning electronic microscopy (SEM).

The electrochemical tests shown that anodizing is better at 10 % V/V concentration of sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ), anticorrosion protection provided by CeCC is better on 0.1 g/L of cerium chloride ( $CeCl_3$ ), even better than lower and higher concentrations. The protection increases using accelerators; the best of them being boric acid. Using the CeCC before the sealing of anodizing did not improve the anticorrosion properties, so is suggested another sealing, like cold sealing.

## Introducción

Desde hace varios años, se ha investigado sobre el uso de tierras raras como alternativa a los tratamientos de conversión existentes, específicamente como tratamiento alternativo al cromado para evitar su uso y con ello disminuir la contribución del deterioro al medio ambiente. Estos estudios incluyen diversos materiales, tales como acero, acero inoxidable, acero galvanizado y diversas aleaciones de aluminio [1-42]. Sin embargo, hasta ahora no se ha logrado superar o al menos igualar el desempeño de los procesos con cromo.

Las variaciones realizadas en el uso de las sales de cerio han incluido muchas variables entre ellas: diferentes maneras de aplicar el ceriado (por inmersión o por rociado) sin encontrar diferencias significativas [1]; el tiempo de tratamiento: mantenerlo fijo [2-9], ó variarlo desde unos segundos hasta días [1, 9-20], obteniéndose resultados bastante rentables sin necesidad de utilizar horas en el ceriado [10, 11, 13-15]; la variación de sales (nitrato y cloruro), donde los mejores resultados se han obtenido con cloruro [1-2, 10-14, 21-24]; variaciones en la concentración de la sal (desde 0 hasta 148 g/L) obteniéndose buenos resultados en concentraciones de máximo 1 g/L [9, 12, 21, 23-32]; usando diferentes sales como electrolito de soporte para el ceriado (cloruro, nitrato y sulfato de sodio) siendo el cloruro el más eficiente [16]; uso de temperatura (desde temperatura ambiente hasta temperatura de ebullición) con buenos resultados después de los 60 °C [3-7, 10-14]; anodizado para las piezas de aluminio (con ácido sulfúrico) obteniéndose buenos resultados al aportar espacio en los poros del anodizado para los óxidos o hidróxidos de cerio [3-4, 15]; aplicación de varias capas del tratamiento con el fin de propiciar que la capa de ceriado cubra al sustrato por completo y que el cerio depositado sea Ce (IV)[13].

Se ha eliminado al oxígeno en el electrolito de prueba lo cual muestra el efecto de los iones cloruro sin la intervención del oxígeno [16]; activación de la superficie del metal (ácida, alcalina ó mixta) con mejores resultados en la alcalina [4, 8, 16-17]; y el uso de aceleradores (peróxido de hidrógeno, cloruro de cobre, ácido bórico, permanganato de potasio) siendo el peróxido y el ácido bórico los que proporcionan los mejores resultados tanto para acelerar la reacción como para obtener capas más delgadas y adheridas al sustrato [1, 3-8, 11-13, 15-20, 25-26, 33].

Además se ha tratado de explicar el papel del cerio en la protección que proporciona al sustrato, sin haberse llegado a comprender completamente la forma en que actúan las sales de cerio sobre la corrosión [6, 16, 21, 27].

En este trabajo se buscó optimizar el proceso de ceriado evaluando el desempeño anticorrosivo del cloruro de cerio aplicado a 65 °C en aluminio 1200; primeramente se realizó una evaluación para determinar las mejores condiciones para anodizar, posteriormente se evaluó el ceriado a diferentes concentraciones y se utilizaron aceleradores (peróxido de hidrógeno y ácido bórico). Finalmente se realizó una caracterización superficial al aluminio mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electroquímica (MEQB).

## 1. Antecedentes teóricos

### 1.1 Corrosión

La corrosión puede definirse como “ ... el deterioro de una sustancia (usualmente un metal) o sus propiedades debido a la reacción con su medio ambiente” [43]. Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión son muy grandes, y se pueden evaluar de diversas formas, el informe HOAR se ha vuelto un clásico por ser el primer estudio formal en el que se detallan los costos de la corrosión por industrias ó sectores.

El problema de la corrosión incluye la destrucción o daño de estructuras metálicas, construcciones y cualquier proceso en el que se utilicen metales y/o aleaciones, por lo que produce pérdidas económicas (directas e indirectas) cuantiosas que pueden llegar a ser de 2 a 4 % del producto interno bruto en países desarrollados e incrementándose hasta el 6 % en países subdesarrollados; además de agotamiento y/o contaminación de las reservas naturales y peligro para la seguridad humana [43, 44]; por ello durante muchos años se ha estudiado y tratado de dar una explicación a los diferentes tipos de corrosión y también a la búsqueda de medidas que ayuden a eliminarla o al menos a disminuir su efecto. Existen diversas clasificaciones de la corrosión y también muchas maneras de proteger a los metales existentes, para este estudio sólo se hará una breve descripción del aluminio que será el metal a emplear y para darle contexto se tratará también de los recubrimientos, además de las pruebas electroquímicas y de caracterización superficial que se realizarán.

## 1.2 Aluminio

El aluminio es el segundo metal más abundante en la tierra, es un metal no ferroso que se utiliza ampliamente en la industria por sus aprovechables propiedades y su versatilidad, propiedades tales como su baja densidad, bajo punto de fusión, maleabilidad, ductilidad, dureza, elevada conductividad eléctrica y térmica, neutralidad magnética y resistencia a la corrosión; además es económico y en aleaciones se le puede dar una mayor resistencia mecánica [45, 46].

Gracias a estas propiedades el aluminio y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones, ya que se utilizan en la industria de la construcción, arquitectura, equipo industrial, satélites, empaques farmacéuticos y de alimentos; en el transporte tienen un gran uso, en aviones suele ser el componente principal, también se usa en vagones ferroviarios, en barcos; en automóviles se utiliza en molduras, parrillas, partes del motor, difusores, discos de frenos y para efectos decorativos en los rines; también es ampliamente usado para aplicaciones eléctricas, utensilios de cocina, papel aluminio, herramientas, aparatos portátiles y equipo deportivo (esquíes, raquetas de tenis, bicicletas) [45, 47].

El aluminio forma, de manera espontánea, una capa de óxido de aluminio, que en general es muy delgada y poco protectora; cuando se requiere una mayor protección se deben utilizar otras técnicas tales como: anodizado, pintura, inhibidores, y durante los últimos años, se han utilizado también tratamientos de conversión entre los cuales se encuentran el cromatizado, tratamientos con permanganato de potasio o con sales de cerio (cloruro o nitrato).

### 1.2.1 Corrosión del Aluminio

El aluminio es un metal altamente reactivo, con una gran afinidad por el oxígeno, sin embargo, es muy resistente a la mayoría de las atmósferas y a una gran variedad de sustancias químicas; esta resistencia se debe a que la capa que se forma de manera espontánea, tiene carácter inerte y protector. El aluminio es anfótero en la naturaleza, lo que significa que es estable en un ambiente neutro, pero, soluble en ambientes ácido o alcalino (como se puede predecir del diagrama de Pourbaix –figura 1.1–).

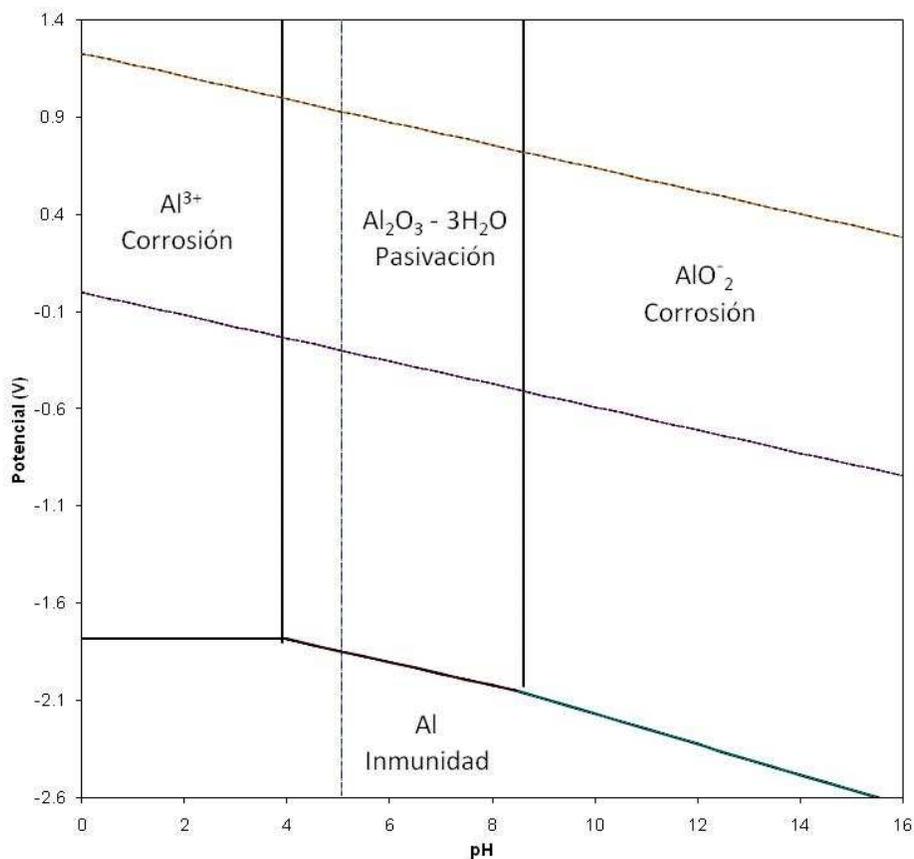


Figura 1.1 Diagrama pH - potencial (Pourbaix) del aluminio

En el aluminio, la composición del sólido, las fases adicionales y su morfología influyen en la corrosión resultante, los procesos que se pueden dar en este metal son: corrosión uniforme, por picaduras, crevice, galvánica, filiforme, intergranular, erosión, fatiga, microbiológica, y/o por difusión de hidrógeno. Por ello existen diversas maneras de protegerlo, desde aumentar la capa de óxido (anodizado) hasta la aplicación de tratamientos adicionales tales como los tratamientos de conversión o cuando se requiere de mayor protección el uso de pinturas [76, 77].

La corrosión por picaduras es la más comúnmente encontrada en el aluminio, es un tipo de corrosión localizada que forma huecos en la capa protectora de óxido del metal, por la presencia de iones despolarizantes (generalmente cloruros); las picaduras además, pueden formarse en rasguños, defectos mecánicos y discontinuidades locales en la capa de óxido, propagándose hacia el interior (creciendo en dirección de la gravedad). La corrosión por picaduras es un proceso auto-catalítico, es decir, una picadura inicial produce las condiciones necesarias para continuar con el proceso de picado. En el aluminio al aumentar la pureza, se incrementa la resistencia a la corrosión por picaduras; cuando el metal es puro se presenta una menor cantidad de picaduras, y estas son de menor tamaño y profundidad que cuando se tiene un metal con impurezas [76, 77, 78].

### 1.3 Protección del aluminio

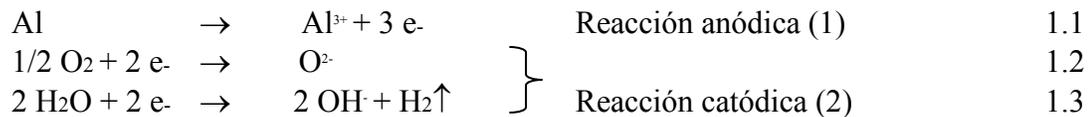
La protección del aluminio inicia desde la selección de la aleación adecuada dependiendo de la aplicación de este material, puesto que las características metalúrgicas tienen una importante influencia en el desempeño del aluminio ante la corrosión, posteriormente para una mayor protección se utiliza la proyección térmica, el anodizado, inhibidores, tratamientos de conversión, capas orgánicas y protección catódica.

### 1.3.1 Anodizado del Aluminio

El anodizado es un proceso de acabado electroquímico que se utiliza para convertir la superficie de un metal en un acabado de óxido decorativo, durable, adherente, resistente a la corrosión y abrasión. El aluminio es especialmente adecuado para anodizar así como otros metales no ferrosos como magnesio, titanio y zirconio, aunque también algunos aceros inoxidable pueden ser anodizados. El anodizado se aplica a metales que ya tienen una fina capa de óxido formada naturalmente por exposición al medio ambiente [48, 49].

En el anodizado del aluminio se origina una estructura de óxido en el sustrato, que está compuesto completamente de óxido de aluminio, este óxido no es aplicado sobre la superficie como una tinta o un recubrimiento, sino que está integrado con el sustrato de aluminio, no pudiendo ser separado; posee una estructura ordenada y porosa que permite otros procesos secundarios como la coloración y el sellado.

Las reacciones que se producen en el proceso de anodizado son [50]:



En el proceso pueden formarse dos tipos de recubrimientos [51, 52]; cuando los productos de reacción son insolubles en el electrolito, se forma una capa muy adherente, exenta de poros y no conductora, denominada recubrimiento tipo barrera; y cuando los productos de reacción son poco solubles en la disolución electrolítica, se forma una capa de alúmina adherente sobre el metal, cuyo crecimiento va acompañado de disolución parcial del óxido. Estos recubrimientos son de tipo poroso y son conductores cuando están bañados por el electrolito y no conductores después de lavados y secados.

El anodizado se realiza sumergiendo el aluminio dentro de un electrolito ácido, se coloca un cátodo en el sistema de anodización; el aluminio actúa como ánodo y se aplica una corriente eléctrica forzando de esta manera su oxidación, con lo cual queda una superficie de óxido de aluminio. Como electrolitos para este proceso, se utilizan disoluciones de los ácidos sulfúrico, oxálico, crómico, bórico, tartárico y fosfórico en la obtención de recubrimientos porosos [49, 53].

Las características de la capa de óxido de aluminio formada al anodizar dependen del electrolito empleado, la temperatura del baño, la concentración del ácido utilizado, agitación, la densidad de corriente, el tiempo de anodizado y el tipo y tiempo de sellado. En la figura 1.2 se muestra una representación clásica de la capa de anodizado.

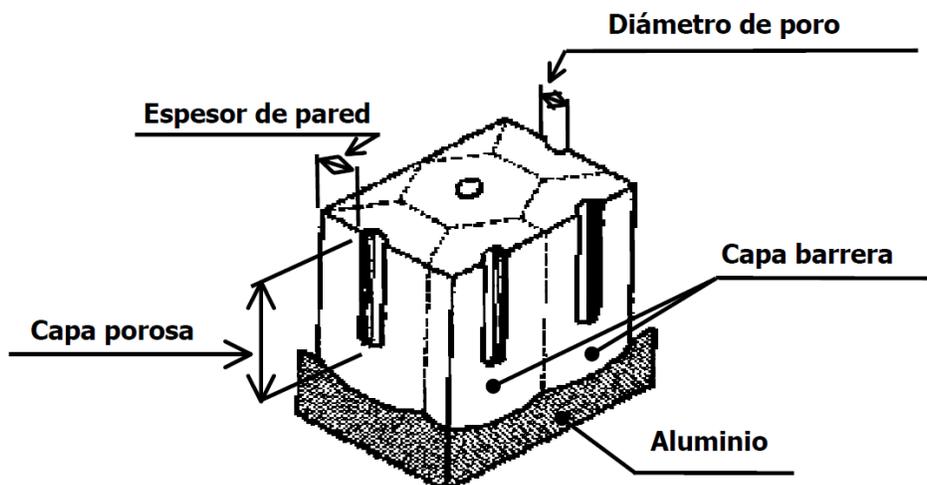


Figura 1.2 Representación de la capa de anodizado [54].

### 1.3.2 Recubrimientos

Los recubrimientos ayudan a proteger los metales o aleaciones que se han logrado obtener por distintos procesos, normalmente son una capa delgada que recubre a un metal o aleación, se presentan en una gran variedad y usualmente se clasifican en orgánicos, inorgánicos y metálicos. Además los recubrimientos tienen el papel de aislar del medio ambiente al metal base.

Los recubrimientos orgánicos pueden ser un aislamiento eléctrico, resistir al calor y otorgar algo de resistencia a elevadas temperaturas, siendo a su vez estable e inerte, en algunos casos dan resistencia mecánica al metal, mejoran su estética y/o crean un efecto barrera cuando son impermeables y pueden ser pinturas, lacas, esmaltes, plásticos, elastómeros, aceites y ceras.

En el caso de los recubrimientos inorgánicos, éstos proporcionan resistencia a la temperatura, resistencia mecánica (desgaste, abrasión) y al agua o vapor y pueden ser porcelanizados, vitrificados o anodizados.

Finalmente los recubrimientos metálicos dependen de la naturaleza del par galvánico que hay entre ellos, es decir, si el recubrimiento es catódico o anódico, con respecto al metal base y actúan como una barrera física aislando al metal del medio, se obtienen por diversas técnicas, entre ellas electrodeposición, chapeado, metalización por proyección, cementación, depósito químico o sin corriente y la inmersión en caliente [55, 56].

### 1.3.3 Tratamientos de conversión química

Los tratamientos de conversión química son una modificación de la superficie metálica formando una película de óxido, generalmente cubren irregularmente al sustrato; estos tratamientos proveen una barrera de aislamiento de baja solubilidad en el medio ambiente y tiene tres aplicaciones principales: estabilizar las películas de óxidos existentes frente a una posterior oxidación atmosférica, minimizar el manchado en atmósferas industriales o donde el aspecto sea importante como lo es el caso de aplicaciones decorativas e industriales y mejorar la adhesión de pinturas y/o lacas al suministrar rugosidad al metal [56, 57].

Estos tratamientos se pueden realizar de manera química ó electroquímica; en el caso de la química, ésta es originada por el depósito ó la formación de un óxido metálico que forma una película superficial estable, recubriendo al metal base a partir de una disolución acuosa del metal a depositar; la anódica ó electroquímica se produce cuando el óxido metálico se forma bajo condiciones controladas, de manera que la película formada sea adherente e impermeable, o puede conseguirse por un tratamiento posterior [55].

La composición, estructura y color de la película superficial que se forma depende de la formulación del tratamiento, el tipo de aplicación del baño –puede ser por inmersión, spray, aplicación con brocha o aspersión–, el tiempo de inmersión, y el tipo de metal base que puede ser aluminio, cadmio, cobre, magnesio, plata, zinc y acero [58-60].

Entre los tratamientos de conversión química más utilizados se encuentran el cromatizado, y el fosfatizado; el pavonado y tratamientos a base de tierras raras se han propuesto como tratamientos alternativos.

#### *1.3.3.1 Cromatizado*

El cromatizado consiste en la formación de una película mixta de metal-óxido de cromo, la cual se comporta de manera pasiva. La composición de la película es indeterminada, pero se aproxima a  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  o a la de  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$  [55], y frecuentemente es amarilla y de diferentes tonos de anaranjado. La formación de una película de cromatos se inicia por la disolución de la capa superficial (metal u óxido), y para asegurarse de una disolución uniforme, la disolución de cromatos contiene un anión activo de halogenuros o de sulfatos.

El proceso es adecuado para una serie de metales como aluminio, cobre, zinc, magnesio, y plata sobre los cuales se puede desarrollar una película de 0.1-0.001 mm de espesor, y puede o no complementar las películas pasivas existentes [55].

Los tratamientos de cromatos se pueden aplicar a piezas coladas de zinc para prevenir el empañado gris en atmósferas industriales y disminuir la formación del óxido voluminoso en atmósferas marinas [61]. El cromatado se efectúa generalmente por inmersión en la solución de cromato y las composiciones de los baños contienen dos constituyentes básicos: cromo hexavalente y un ácido mineral [55].

### *1.3.3.2 Fosfatizado*

Los tratamientos de fosfatos se emplean en especial como capa de fondo para la pintura, y por sí mismos se usan para la protección contra la corrosión. La mayor aplicación del fosfatado es en los sustratos de acero.

El tratamiento más simple de fosfatado emplea el ácido fosfórico diluido caliente, para superficies de hierro y acero, pudiendo ser precedido por un tratamiento previo con cromatos.

Los primeros fosfatados se hacían con el fosfato de zinc, fosfato de manganeso y aceleradores de cobre o nitratos, reduciendo el tiempo de proceso de treinta a cinco minutos. Después de un tratamiento con fosfatos, hay que enjuagarlos para quitarles todos los fosfatos solubles; pero para evitar el ataque de la película, el agua de enjuague debe tener muy pocos cloruros y sulfatos (< 250 ppm) [55].

### *1.3.3.3 Pavonado*

El hierro cuando se expone a la atmósfera produce óxidos estables y se recubre de una capa esponjosa de color rojizo ocre, de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de nulo valor protector. No obstante, cuando esta capa es de óxido ferroso-férrico (magnetita) aparece de color negro, muy impermeable a los reactivos gaseosos, opaca y adherente. En realidad en la oxidación a elevada temperatura del hierro en la atmósfera se forman tres capas de otros tantos óxidos del hierro.

Para que la oxidación genere con preferencia óxido ferroso-férrico (pavonado), óxido más protector, se deben aplicar procedimientos especiales. Uno de los procedimientos más sencillos para producir el pavonado consiste en calentar las piezas de acero en un baño básico de sales fundidas oxidantes a la temperatura de 260-425 °C. Algunas veces se emplea una mezcla de nitrato sódico y potásico para producir un recubrimiento de color azul. Las piezas de acero se sumergen unos minutos en sales fundidas y después se templean en agua. La capa de óxido es negra, oscilando su aspecto desde el opaco a lustroso, según el previo acabado superficial del acero [56].

#### *1.3.3.4 Ceriatado*

Los tratamientos con tierras raras se han empleado en la búsqueda de una alternativa a los tratamientos existentes para la protección contra la corrosión, con una menor producción de residuos contaminantes. Se han realizado diversos estudios con sales de tierras raras de lantano, samario y cerio; aplicados sobre acero y aleaciones de aluminio.

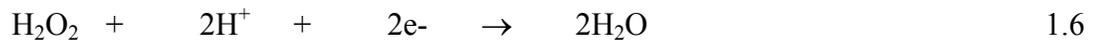
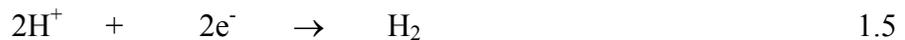
A mediados de los 80's, Hinton y colaboradores estudiaron como las sales de tierras raras inhiben la corrosión, y mostraron que el uso de estas sales inhiben la corrosión en aleaciones de aluminio, hierro y zinc; estos trabajos mostraron que disoluciones de cloruro de cerio de 100 a 1000 ppm en disoluciones de cloruro suprimen la corrosión de aleaciones de aluminio en pruebas de polarización potenciodinámica y pérdida de peso, además el análisis de la superficie mostró la incorporación del cerio en la película protectora [79]. Sin embargo persistía el problema que involucraba largos tiempos en la formación de la capa protectora (superior a una semana en la mayoría de los casos). Posteriormente, aprendieron que la cinética de deposición del cerio se incrementaba sustancialmente utilizando disoluciones de Ce(IV) y se podían formar películas protectoras con disoluciones ligeramente ácidas de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) de 1000 a 10000 ppm conteniendo algún porcentaje de peróxido de hidrógeno.

El peróxido oxida el cerio(III) a cerio(IV) y se forma un recubrimiento con una mezcla de Ce(III) - Ce(IV), en un intervalo de 6 a 10 minutos en diversas aleaciones de aluminio [79, 84].

Posteriormente, diversos autores estudiaron otras variables, el tratamiento con mayor uso actualmente de entre las tierras raras es el que utiliza sales de cerio aplicado sobre múltiples sustratos, utilizando aceleradores y diferentes condiciones en su aplicación, tales como el incremento en la temperatura del baño, limpieza ácida y/o alcalina, además de la aplicación de más de una capa del recubrimiento [1-42].

Para Scott y colaboradores [80] 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 disolución 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 tener también Ce(III).

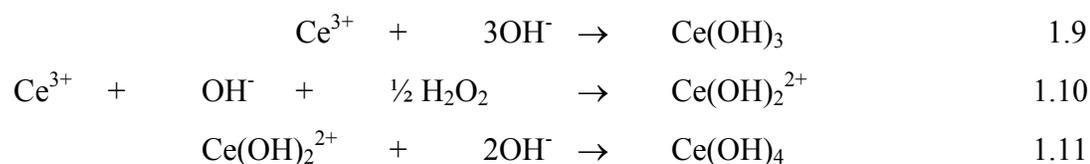
Las reacciones que pueden incrementar el pH son:



Otra posible reacción sería la reducción del oxígeno:

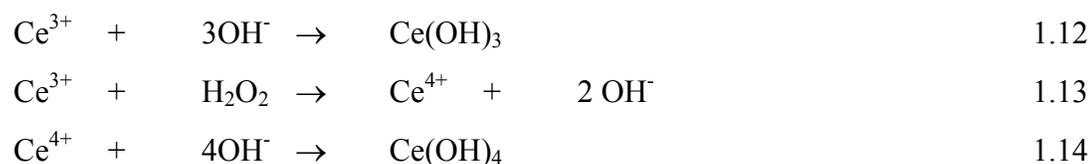


La reacción para la precipitación y formación de la película puede ser:

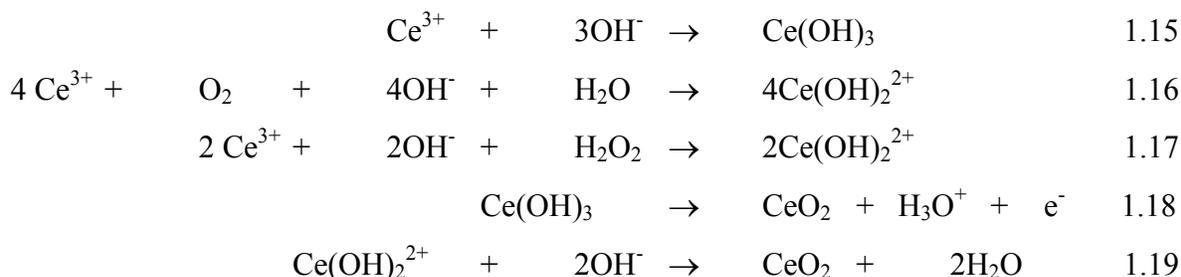


La formación del recubrimiento de conversión de cerio se controla por el incremento local de pH que precipita los compuestos de cerio en la superficie del metal. La reacción puede ser iniciada, polarizando catódicamente el sustrato, o colocando éste en una disolución donde la oxidación espontánea del metal en los ánodos locales, dirige la reacción de reducción del oxígeno, generando  $\text{OH}^-$  y neutralizando los  $\text{H}^+$  en los sitios catódicos [80].

Motte y colaboradores [81] propusieron de igual forma, que el aumento de pH ocasiona la precipitación del cerio, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Arurault y colaboradores [82] proponen las siguientes reacciones para la precipitación del hidróxido de cerio y la reacción que da origen al  $\text{CeO}_2$ :



Para Arenas y colaboradores [27] la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido es:



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



En el caso en el que se usa ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), Xingwen y colaboradores [3, 13] reportan la presencia de óxidos e hidróxidos de cerio (determinados por XPS –X ray photoelectron spectroscopy–) y lo atribuyen a la formación de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , es decir, que también se tiene una mezcla de Ce(III)-Ce(IV), con una distribución más homogénea del recubrimiento.

#### 1.4 Técnicas electroquímicas de evaluación de la corrosión

La corrosión transcurre según un mecanismo electroquímico y consta al menos de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción. A dichos procesos les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno, lo cual hace posible estimar la velocidad de corrosión (usualmente expresada en milipulgadas por año –mpy, por sus siglas en inglés–), midiendo magnitudes eléctricas [62].

##### 1.4.1 Resistencia a la polarización

La técnica de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es usada para medir velocidades de corrosión instantáneas. La  $R_p$  es una técnica para medir la velocidad de corrosión que puede ser llevada a cabo de manera muy rápida.

También se pueden conseguir a partir de ella excelentes correlaciones o comparaciones entre las velocidades de corrosión obtenidas por medio del método de pérdida de peso y  $R_p$ , además puede ser utilizada para monitorear la velocidad de corrosión de aleaciones e inhibidores. Esta técnica para evaluar la velocidad de corrosión también es referida como una “polarización lineal” (figura 1.3).

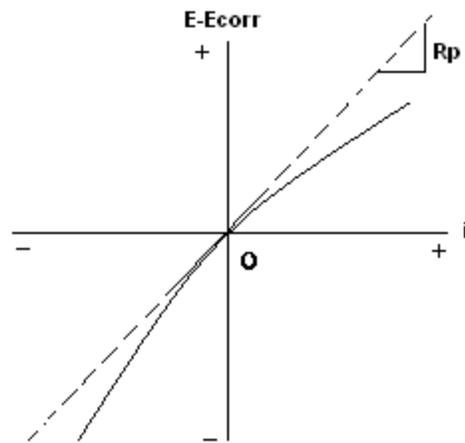


Figura 1.3 Polarización lineal [65].

El método de resistencia a la polarización está basado en la solución algebraica de la aproximación de bajo campo para las ecuaciones de Wagner y Traud [63] para las reacciones de oxidación y reducción.

$$E = a - b_c \log(i) \quad \text{catódica} \quad 1.23$$

$$E = a + b_a \log(i) \quad \text{anódica} \quad 1.24$$

La resistencia a la polarización se define como la pendiente de una gráfica de polarización lineal en las proximidades del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) está relacionada con la  $R_p$  por la ecuación de Stern-Geary [64]

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad 1.25$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad 1.26$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica, respectivamente.

La determinación de  $R_p$  se lleva a cabo regularmente en las proximidades del  $E_{corr}$  ( $\pm 10$  a  $30$  mV) a una velocidad de barrido de  $0.1$  mV/s. La medida de  $R_p$  experimental contiene contribuciones de distintas resistencias óhmicas, como la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia del electrolito.

Los factores que pueden influir en las medidas de  $R_p$  son la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de  $H_2$  en el seno del mismo en medio ácido, pueden provocar histéresis en las curvas de polarización afectando los valores de  $R_p$ ; la adsorción de los productos formados en el proceso de la reacción anódica; la presencia de inhibidores, etc. [62, 65, 66].

#### 1.4.2 Curvas de polarización

Las curvas de polarización ponen de manifiesto la tendencia a corroerse de un metal (intensidad de corriente de corrosión), es por ello que regularmente se utilizan en evaluaciones comparativas de diferentes materiales, para tomar como referencia dichos datos y continuar de esta manera con la experimentación más adecuada de acuerdo con los resultados obtenidos en esta prueba. Estas curvas permiten caracterizar los sistemas de corrosión mediante la relación potencial-corriente.

Para obtener información que permita estimar la corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ), es preciso aplicar una alteración al sistema, que desplace el estado estacionario. Esto se logra polarizando (forzando) el desplazamiento del potencial del sistema en reposo. La curva de polarización es una representación gráfica de la relación potencial-corriente, donde generalmente se grafica  $\log |i|$  vs  $E$ . De estas curvas se puede obtener información muy valiosa del comportamiento del sistema, como la posibilidad de un metal para pasivarse de forma espontánea en un determinado medio, la región de potencial donde la muestra permanece pasiva, así como el potencial en donde se presenta la nucleación de picaduras [62].

#### *1.4.3 Microscopio Electroquímico de Barrido (MEQB) [67, 68]*

El microscopio electroquímico de barrido (MEQB) es una herramienta relativamente nueva. Desde su aparición, el microscopio electroquímico (también conocido como SECM *Scanning Electrochemical Microscope*, por sus siglas en inglés) ha tenido una gran cantidad de aplicaciones en la ciencia y la tecnología. Se utiliza comúnmente para estudiar procesos electroquímicos en materiales que se encuentran inmersos en un medio líquido. El MEQB ofrece una interesante variedad de aplicaciones en la química, electroquímica, las ciencias de materiales, la medicina, la biología y otras áreas científicas.

El MEQB pertenece a la familia de microscopios cuyo funcionamiento se basa en el movimiento de un sensor inmerso en una disolución iónica conductora (conductor iónico), lo cual le permite tomar imágenes de objetos. La observación mediante el MEQB no requiere que se sumerja el microscopio, únicamente el sensor queda dentro del líquido; esta es la diferencia fundamental entre éste y otros microscopios.

El sensor es un ultra-micro-electrodo (ume), que consiste en un alambre muy fino (su diámetro varía entre 2 y 25  $\mu\text{m}$ ) de platino, oro o fibra de carbón y se encuentra sellado en el interior de un tubo de vidrio. Este alambre se une a otro de cobre por medio de una resina conductora para su posterior conexión externa; así, el ume se aproxima a la superficie del objeto que se encuentra bajo estudio para que exista una interacción entre ambos. Con frecuencia, es suficiente una distancia entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , y los datos obtenidos por este medio corresponden al punto donde se coloca el ume; es así como se tiene información *in-situ*.

El microscopio es un dispositivo con tres motores controlados por una computadora, cada uno de los cuales está montado en una placa deslizante, la que a su vez tiene asignada una dirección de deslizamiento, x, y, o z. En este sistema de deslizamiento tridimensional se adapta el ume con lo que se logrará controlar sus movimientos a través de la computadora. La superficie estudiada se coloca por debajo del ume.

El ume inmerso en la disolución puede generar una corriente eléctrica debido a una reacción electroquímica. La corriente eléctrica generada se mide con un potenciostato. Para obtener imágenes, el ume se aproxima a la superficie del material bajo estudio. La superficie puede ser un metal, un conductor eléctrico, un material aislante, una interfase líquido/líquido o la membrana de una célula. La cercanía del ume con la superficie produce cambios en la corriente medida. La corriente puede aumentar o disminuir a partir del valor constante. Disminuye cuando el ume se aproxima a una superficie inerte o aislante. La razón es que el acceso de iones al ume se dificulta en el pequeño espacio que queda entre el sensor y la superficie, ocasionando una caída de corriente hasta prácticamente cero. Por otro lado, si la superficie es conductora la corriente aumenta debido a una regeneración de los iones.

Por lo general se estudian materiales o superficies con regiones conductoras o aislantes y, como consecuencia, se tienen variaciones de corriente en el umbral que depende de su posición. Así es como se obtienen los datos de posición y corriente que pueden ser trasladados a gráficas tridimensionales o de contorno, obteniéndose así una imagen que delata las regiones aislantes o conductoras del material ó bien la morfología de una superficie cuyo comportamiento es uniforme, conductor ó no conductor. Las imágenes que se obtienen proporcionan información de la conductividad localizada o actividad electroquímica de un material.

## 1.5 Caracterización superficial

### 1.5.1 Microscopio Electrónico de Barrido [69,70]

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. En la figura 1.4 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido.

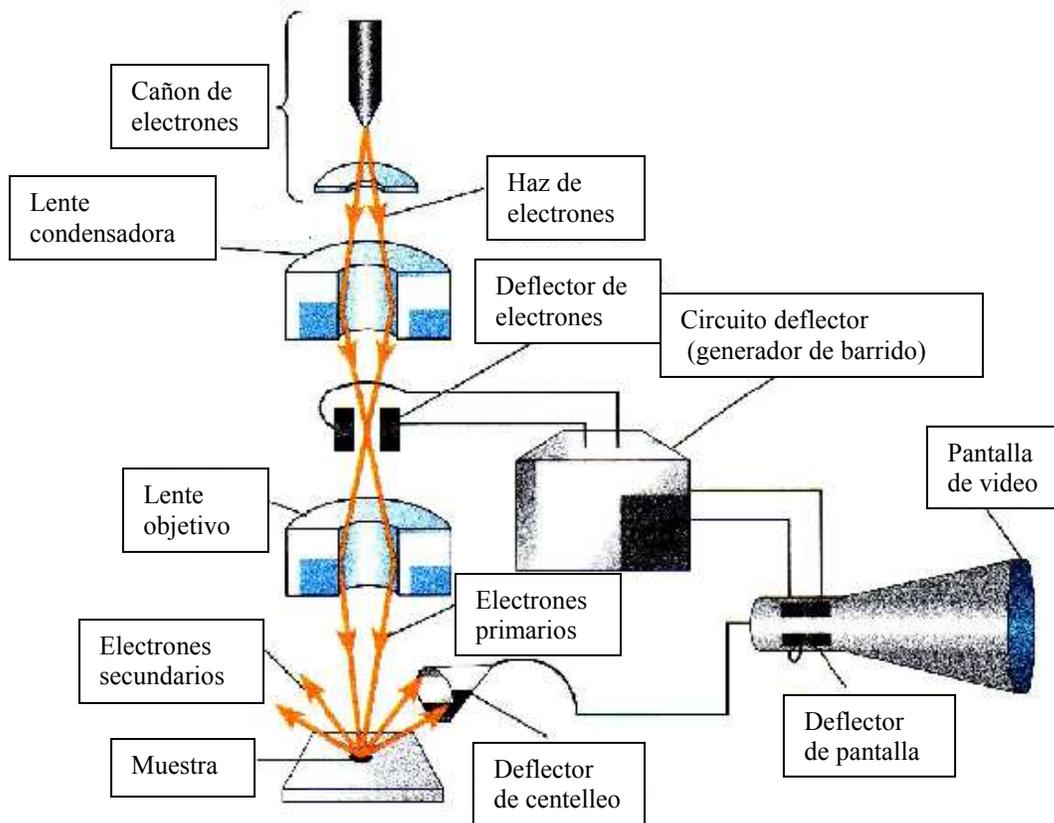


Figura 1.4 Diagrama teórico de un microscopio electrónico [74].

El equipo puede disponer de tres detectores, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados, una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio y la señal de rayos X, espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra. Cuando un haz de electrones, de suficiente energía interacciona con la materia, se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que se esté estudiando (mayor resolución). Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea.

Cuando se captan los electrones, no se puede distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. Esta señal, lleva información principalmente del relieve o topografía de la muestra.

El concepto de resolución de la imagen de electrones secundarios está relacionado con la capacidad de aumentos del microscopio manteniendo una buena definición de imagen. En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser de orden de 2 nm o menos, es decir, se puede distinguir con claridad dos puntos en la imagen separados por esa distancia.

La preparación de muestras en general es sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica.

Este último requisito se cumple en los metales, pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

#### 1.5.1.1 Microanálisis químico

La técnica de espectrometría por dispersión de energía por rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se aplica en el estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido, en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea (line-scan) o en un área (mapeo) y, en la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

La técnica EDS se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico  $Z \geq \text{Be}$  (berilio), la concentración mínima detectada varía desde 0.1 % en peso a 1 % en peso, con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2-5 % para elementos con  $Z > 9$  (F) y del 5-10 %, para elementos ligeros como boro, carbono, nitrógeno, oxígeno y fósforo. El tiempo de análisis controlado por el tiempo de adquisición en la computadora es menor a dos minutos, la resolución es parcial, y es de 1  $\mu\text{m}$  y la profundidad de análisis varía desde 0.5-10  $\mu\text{m}$  (según la densidad atómica de la muestra y del voltaje de aceleración).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2. Metodología Experimental

Se realizaron curvas de polarización cíclicas a piezas de aluminio anodizado y sin anodizar, con el ceriado utilizando peróxido de hidrógeno ó ácido bórico como aceleradores, evaluadas en una disolución de cloruro de sodio; así como una evaluación por medio de resistencia a la polarización y curvas de polarización cíclicas (Rp y CPC), además se complementó la evaluación con mapas del microscopio electroquímico para la caracterización del comportamiento del aluminio 1200.

#### 2.1 Condiciones Generales

##### 2.1.1 Material Utilizado

El material sobre el cual se realizó el tratamiento de conversión (ceriado) fue un aluminio 1200 con la composición química mostrada en la tabla 2.1, determinada por espectroscopia de emisión atómica, la cual cumple con la composición nominal de dicho aluminio [71], aunque el silicio tiene una composición un poco más elevada, cumple con otra de las composiciones referidas en la que se coloca al hierro y al silicio juntos por tener características químicas similares [83].

Tabla 2.1. Composición química (% masa) [71, 83]

Elemento	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Cu	Al
%	0.0050	0.0109	0.0794	0.3201	0.0010	0.0633	Remanente
% Nominal (máximo)	-	0.03	0.6-0.8	0.15	0.03	0.1	99
ó Fe + Si (máx.)			1.0				

### 2.1.2 Preparación de placas

A partir de una placa se cortaron con una cizalla en piezas de 2 x 2 x 0.1 cm y 2 x 1 x 0.1 cm se lavaron con agua y detergente comercial, se lijaron a grano 600, se desengrasaron con acetona y se les realizó una activación con hidróxido de sodio (NaOH 5 % masa) [4, 8, 16-17]. Finalmente se secaron con una corriente de aire frío.

### 2.1.3 Descripción de la celda, equipo y electrolito de prueba

A placas de 2 x 2 x 0.1 cm de aluminio se les realizaron las pruebas electroquímicas en una disolución de cloruro de sodio (NaCl 3.5 %masa) deaerada (para ver el efecto de los iones cloruro sin la intervención del oxígeno), mediante una celda de 3 electrodos tipo ventana, empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar de grafito, con un área efectiva de exposición de 0.785 cm<sup>2</sup>. Se utilizó un potenciostato GillAC que tiene una impedancia interna mayor a 10<sup>12</sup> ohms, este arreglo se muestra en la figura 2.1.

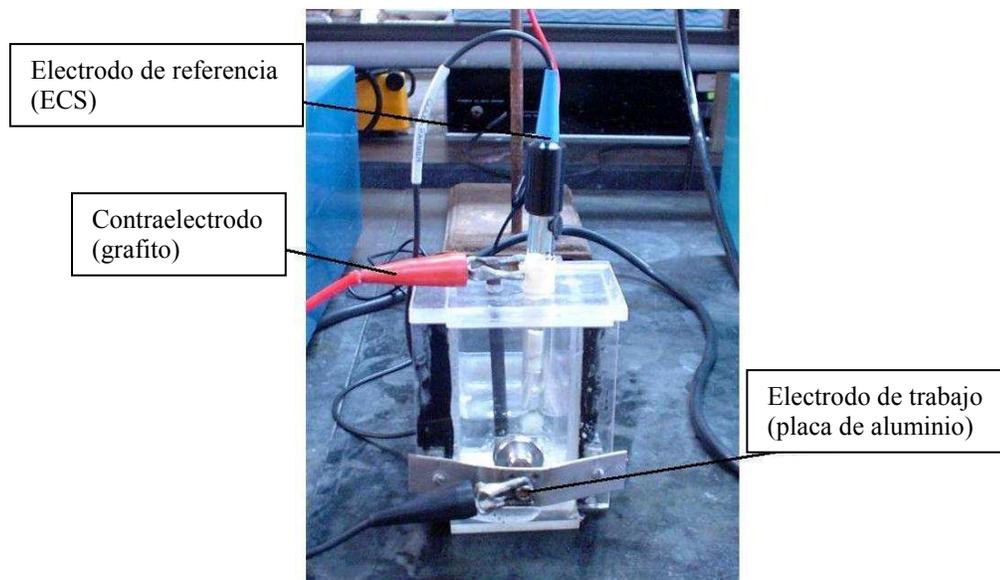


Figura 2.1 Sistema de 3 electrodos para las pruebas electroquímicas

## 2.2 Anodizado

El anodizado en las piezas de aluminio en ácido sulfúrico se realizó en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico de 5 y 10 % V/V, (las disoluciones de ácido sulfúrico se realizaron a partir de un ácido sulfúrico grado analítico concentrado, con una pureza de 97.1 % y una densidad de 1.84 g/mL) durante una hora a temperatura ambiente y una densidad de corriente de 1.5 mA/cm<sup>2</sup> [72]. Posteriormente el tratamiento de sellado se realizó en agua destilada a ebullición durante 30 minutos.

## 2.3 Ceriatado

Diversos autores [1-42] han publicado información sobre los tratamientos de ceriatado, en este trabajo después de una amplia revisión, además de estudios previos con acero y aluminio, se decidió trabajar en un tiempo de inmersión de 10 minutos y 65 °C, y estudiar otras variables entre las cuales están, la concentración en la disolución de anodizado, la concentración de la sal ceriatante, la aplicación del ceriatado en las diferentes fases del anodizado y el uso de aceleradores (peróxido de hidrógeno y ácido bórico) en el proceso de ceriatado.

### 2.3.1 *Preparación de la disolución*

Se prepararon disoluciones de cloruro de cerio 0.05, 0.1, 1 y 10 g/L aforando con una disolución de soporte de cloruro de sodio 0.1 M, todo esto a temperatura ambiente.

## 2.4 Evaluación electroquímica

Se registró el potencial de corrosión al aluminio después del tratamiento de conversión química potencial hasta llevar el sistema al equilibrio y de ahí iniciar con la  $R_p$ , además se realizaron las curvas de polarización cíclica. Todas estas pruebas se realizaron por triplicado y se analizó el promedio de ellas.

### 2.4.1 Resistencia a la polarización

Esta técnica se realizó de acuerdo a la norma ASTM G-59 [73], una vez obtenido el potencial de reposo en estado estacionario, se aplica un sobrepotencial de  $\pm 30$  mV con respecto al  $E_{\text{reposo}}$  primero en sentido catódico y después en sentido anódico, a una velocidad de 6 mV/min.

El valor de  $R_p$  fue calculado de la siguiente manera:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{mV}{\frac{mA}{cm^2}} = \frac{mV * cm^2}{mA} = \Omega * cm^2$$

### 2.4.2. Curvas de polarización cíclica

Una vez obtenido el potencial de reposo, se realizaron las curvas de doble “loop” a una velocidad de 60 mV/min, dichas curvas se realizaron aplicando un sobrepotencial de - 300 mV con respecto al  $E_{\text{reposo}}$ , primero en sentido catódico y después + 1000 mV en sentido anódico, y posteriormente la curva de regreso.

### 2.4.3. Microscopio electroquímico de barrido

Los mapas de corriente se obtuvieron empleando ferrocenmetanol 1 mM como mediador, con un ultramicroelectrodo de Pt con diámetro interno de  $25\mu\text{m}$ , un electrodo de referencia de Ag/AgCl cuyo arreglo se muestra en la figura 2.2 [67]. Los registros se adquirieron con un microscopio electroquímico de barrido (MEQB) CHI900B CH Instruments.

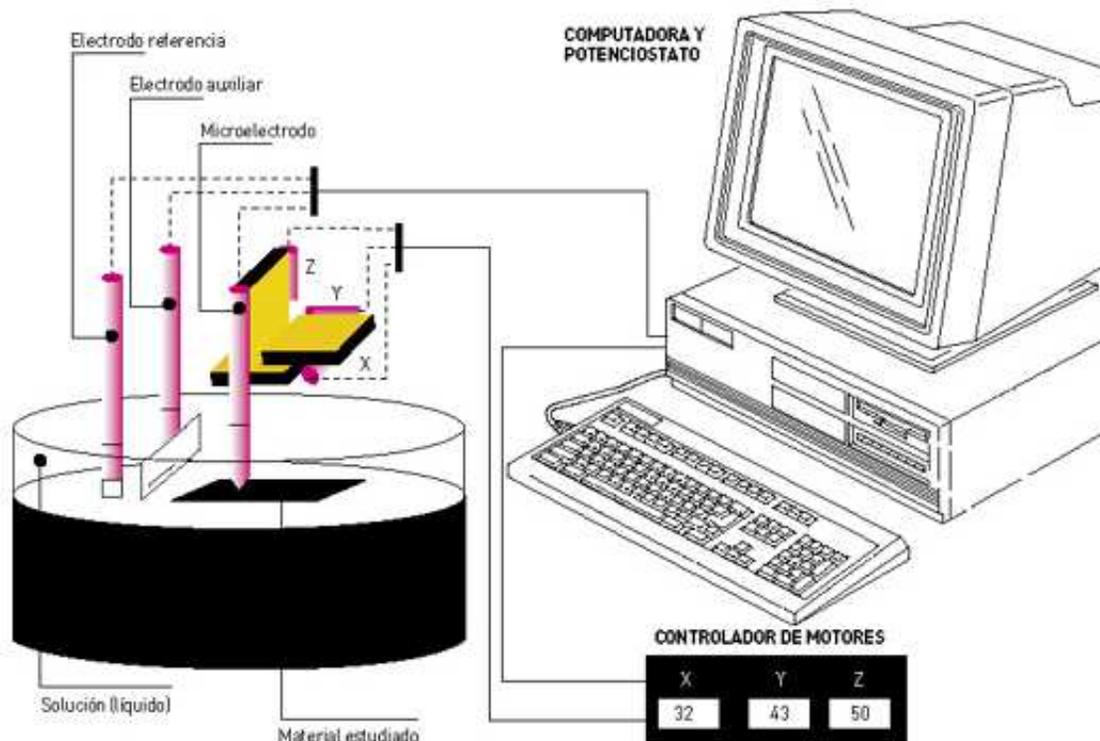


Figura 2.2 Sistema para las pruebas del microscopio electroquímico [67]

### 2.5. Inspección visual y análisis químico

Se analizó la superficie de las placas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-35C adaptado a un espectrómetro de Rayos-X de energía dispersa, para determinar las características morfológicas de la película protectora formada debido al tratamiento, así como el respectivo análisis químico para conocer los elementos y sus porcentajes presentes en diferentes zonas del sustrato metálico.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 3. Resultados y Análisis

En esta sección se presentan los resultados en etapas, con las diferentes variables manejadas, de inicio se presentan las variaciones en la concentración del electrolito en el anodizado (sección 3.1); posteriormente se muestran las diferentes formas en que se realizó el ceriado, las cuales fueron las siguientes: ceriado sobre aluminio y ceriado con peróxido de hidrógeno sobre aluminio (sección 3.2); una vez optimizadas algunas variables se realizó el ceriado y ceriado con peróxido de hidrógeno sobre aluminio anodizado (sección 3.3); aún en paralelo se realizaron pruebas con ceriado y ceriado con peróxido de hidrógeno previo al sellado del anodizado del aluminio, en la búsqueda de la incorporación de los óxidos de cerio en la matriz del óxido de aluminio (sección 3.4). Al no obtener resultados alentadores en las pruebas con peróxido de hidrógeno se iniciaron pruebas de ceriado con ácido bórico sobre aluminio (sección 3.5); en todas estas secciones se presentan las gráficas para la  $R_p$ , y en el anexo 1 se presentan los gráficos del potencial de corrosión y el parámetro  $R$ . Una vez obtenida la mejor concentración para el ácido bórico se realizaron pruebas electroquímicas localizadas con mapas de corriente en el microscopio electroquímico de barrido (MEQB) sección 3.6; finalmente para tener un análisis detallado del comportamiento superficial del ceriado en diferentes condiciones se realizaron mapas de corriente en el MEQB además de correlacionarlos con fotografías del microscopio electrónico de barrido (MEB) sección 3.7.

### 3.1 Anodizado

Se realizó el anodizado a dos concentraciones de disolución acuosa de ácido sulfúrico 5 y 10 % V/V y sellado en agua destilada a ebullición. Posteriormente a estas piezas se les realizaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), y curvas de polarización para determinar a cuál de estas concentraciones se obtenían mejores propiedades anticorrosivas, es decir, velocidades de corrosión más bajas.

A partir de las curvas de polarización se obtuvieron los datos de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y se propone el uso del parámetro R para tener un índice de repasivación el cual se obtuvo de la diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial de cruce en la curva de regreso, en estas condiciones lo deseable es que este parámetro tenga una tendencia a cero, en la figura 3.1 se indica la manera en que se calculó el parámetro R. En la tabla 3.1 se muestra un condensado de los parámetros electroquímicos en función del tipo de anodizado.

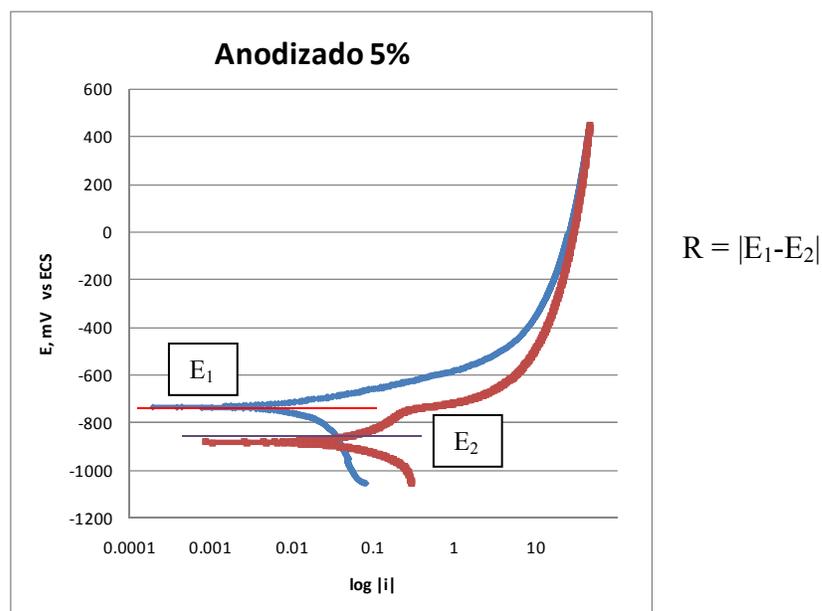


Figura 3.2 Obtención del parámetro R a partir de las curvas de polarización, indicando los valores de potencial  $E_1$  y  $E_2$  para el cálculo del parámetro R.

Con este parámetro se buscó la homogenización y obtención de un índice que permitiera igualar las condiciones para las curvas en las que se complicaba la lectura del potencial de picado.

Tabla 3.1 Comparación de parámetros electroquímicos para las diferentes concentraciones de ácido.

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	10
R <sub>p</sub> , Ω*cm <sup>2</sup>	3,083	6,818
E <sub>corr</sub> , mV vs ECS	- 752	- 787
R, mV	146	122

Los parámetros indicados en la tabla 3.1, de los cuales se grafican los valores de R<sub>p</sub> en la figura 3.2, la cual presenta la variación de la resistencia a la polarización en función de la concentración del ácido, es claramente notable que el tratamiento a 10 % V/V es muy superior, pues el valor se duplica cuando se le compara con el de 5 % V/V.

Tomando en cuenta el hecho de que la R<sub>p</sub> es inversamente proporcional a la *icorr*, se puede concluir que la menor velocidad de corrosión se encuentra en un tratamiento al 10 % V/V.

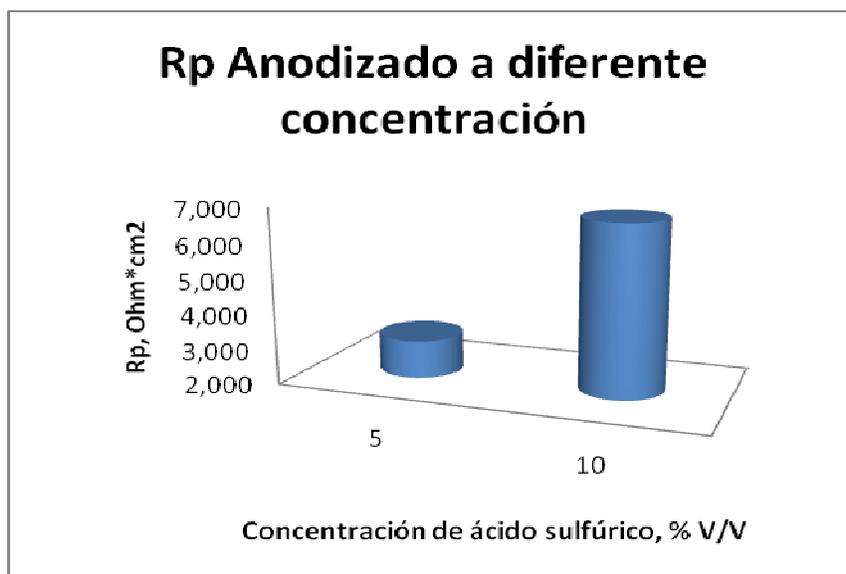


Figura 3.2 Resistencia a la polarización del aluminio anodizado a diferente concentración de ácido sulfúrico

---

---

El potencial de corrosión más negativo es el de las probetas con tratamiento al 10 % V/V, que como ya se indicó es también el que tiene la menor velocidad de corrosión. Para explicar esta situación cabría pensar en que se está modificando la rama catódica en un diagrama de Evans-Tafel. Si se asume que la rama se desplaza en sentido negativo sin cambio en la pendiente, entonces debería aceptarse que el potencial de equilibrio cambió debido a un cambio en el pH de la solución disminuyendo la acidez, lo cual debe ser descartado porque la concentración pasa de 5 a 10 %, es decir, se aumenta; la otra opción implica la polarización de la reacción catódica debido a modificación en la superficie del material. Estos resultados concuerdan con la concentración utilizada en el anodizado en otras investigaciones, donde se estudia también el ceriado [3, 4, 16].

La variación del parámetro R permite apreciar que aunque los valores son relativamente cercanos se tiene una disminución en las piezas en que la concentración corresponde a 10 % V/V, lo cual concuerda con la menor velocidad de corrosión y de esto se concluye que lo más conveniente es anodizar con ácido sulfúrico al 10 % V/V.

De los resultados obtenidos en estas pruebas electroquímicas, que muestran un mejor comportamiento anticorrosivo con el anodizado a mayor concentración de ácido sulfúrico; se tomó la decisión de realizar el anodizado con la disolución acuosa de ácido sulfúrico al 10 % V/V y sobre este tratamiento realizar el recubrimiento de conversión de cerio (ceriado).

### 3.2 Ceriado sobre aluminio

Se realizó el ceriado por inmersión durante 10 minutos en diferentes concentraciones de disolución acuosa de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) 0, 0.1, 1 y 10 g/L, a 65 °C, además se usó peróxido de hidrógeno 3 mL/L como acelerador. Posteriormente a estas piezas se les realizaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización para determinar a cuál de estas concentraciones se obtenían mejores propiedades anticorrosivas.

De las curvas de polarización se obtuvieron los datos de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y el parámetro  $R$ . Si la curva de ida y la de regreso en una curva cíclica coinciden casi punto a punto, no habría cruce entre ambas trayectorias y en consecuencia la diferencia sería cero, lo que implicaría que el material no se pica y repasiva. El concentrado de resultados se muestra en la tabla 3.2 y en la figura 3.3 la gráfica correspondiente a la  $R_p$ .

Tabla 3.2 Comparación de parámetros electroquímicos ( $R_p$ ,  $E_{corr}$  y  $R$ ) para el aluminio ceriado.

Tratamiento	Parámetro, unidades	CeCl <sub>3</sub> , g/L			
		0	0.1	1	10
Ceriatado	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3,881	15,003	10,513	3,986
Ceriatado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3,881	4,427	4,051	1,004
Ceriatado	$E_{corr}$ , mV vs ECS	-1,157	- 848	- 797	-1,203
Ceriatado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$E_{corr}$ , mV vs ECS	-1,157	- 751	- 782	- 743
Ceriatado	$R$ , mV	222	33	40	339
Ceriatado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$R$ , mV	222	68	133	121

En la figura 3.3, que presenta la variación de la resistencia a la polarización en función de la concentración del cloruro de cerio (CeCl<sub>3</sub>), se aprecia una mejora notable en el tratamiento de cloruro de cerio (CeCl<sub>3</sub>) a 0.1 g/L, y el valor es más de cinco veces mayor cuando se le compara con el que no tiene ceriado. La  $R_p$  es inversamente proporcional a la  $i_{corr}$  de donde se concluye que la menor velocidad de corrosión se encuentra en un tratamiento a 0.1 g/L.

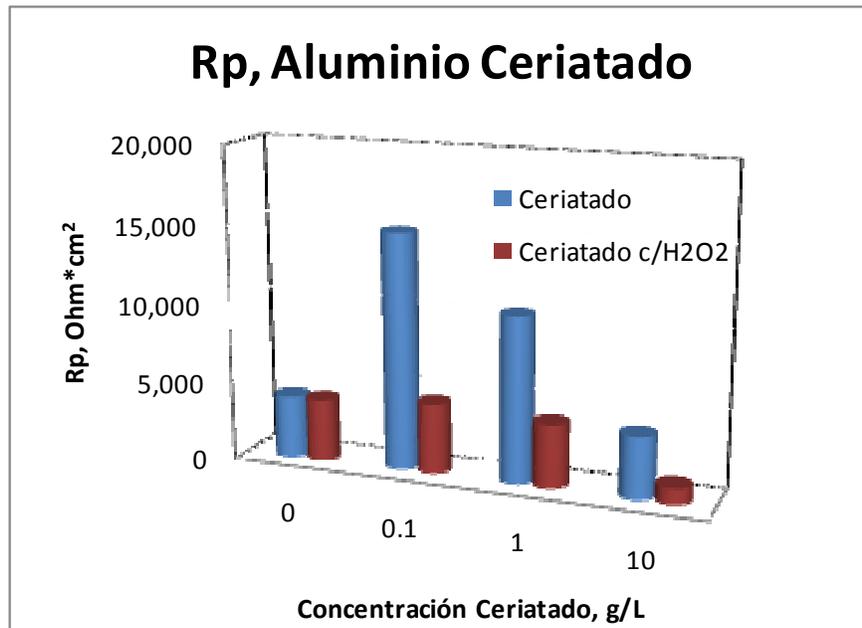


Figura 3.3 Resistencia a la polarización del aluminio ceriado

El potencial de corrosión más negativo es el de las probetas con ceriado a 10 g/L sin acelerador, sin embargo, también es donde se tiene el menor valor de resistencia a la polarización, incluso por debajo del valor obtenido para el aluminio sin anodizar, por lo que queda descartada esa concentración como la mejor opción; en este caso, excluyendo esa concentración en las demás se observa una disminución en los valores de potencial de corrosión lo cual se puede explicar pensando en que se está modificando la rama anódica en un diagrama de Evans-Tafel, si se asume que la rama se desplaza en sentido positivo, entonces se puede atribuir el aumento en el potencial de corrosión a la formación de un óxido de cerio el cual aporta un efecto pasivante en el aluminio. Para el parámetro R se nota claramente que los menores valores de este parámetro se presentan en las piezas en que la concentración corresponde a 0.1 g/L de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) (33 y 68 para ceriado y ceriado con peróxido de hidrógeno respectivamente) lo cual implica una menor velocidad de corrosión y de esto se concluye que la concentración más adecuada para el ceriado es la de 0.1 g/L.

### 3.3 Ceriado sobre aluminio anodizado

A piezas de aluminio anodizado y sellado se les realizó el ceriado por inmersión durante 10 minutos en diferentes concentraciones de disolución acuosa de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) 0, 0.1, 1 y 10 g/L, a 65 °C, además se usó peróxido de hidrógeno 3 mL/L como acelerador. Posteriormente a estas piezas se les realizaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) figura 3.4, y curvas de polarización para determinar a cuál de estas concentraciones se obtenían mejores propiedades anticorrosivas. De las curvas de polarización se obtuvieron los datos de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y el parámetro R (Tabla 3.3).

Además se realizó una inspección visual y análisis químico con el microscopio electrónico de barrido (MEB), incluyendo un análisis lineal.

Tabla 3.3 Comparación de parámetros electroquímicos ( $R_p$ ,  $E_{\text{corr}}$  y R) para el aluminio anodizado ceriado.

Tratamiento	Parámetro, unidades	$\text{CeCl}_3$ , g/L			
		0	0.1	1	10
Ceritado	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6,818	16,011	12,577	12,227
Ceritado c/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6,818	5,091	2,672	2,563
Ceritado	$E_{\text{corr}}$ , mV vs ECS	- 787	- 848	- 790	- 781
Ceritado c/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$E_{\text{corr}}$ , mV vs ECS	- 787	- 760	- 760	- 762
Ceritado	R, mV	122	85	92	92
Ceritado c/ $\text{H}_2\text{O}_2$	R, mV	122	137	109	106

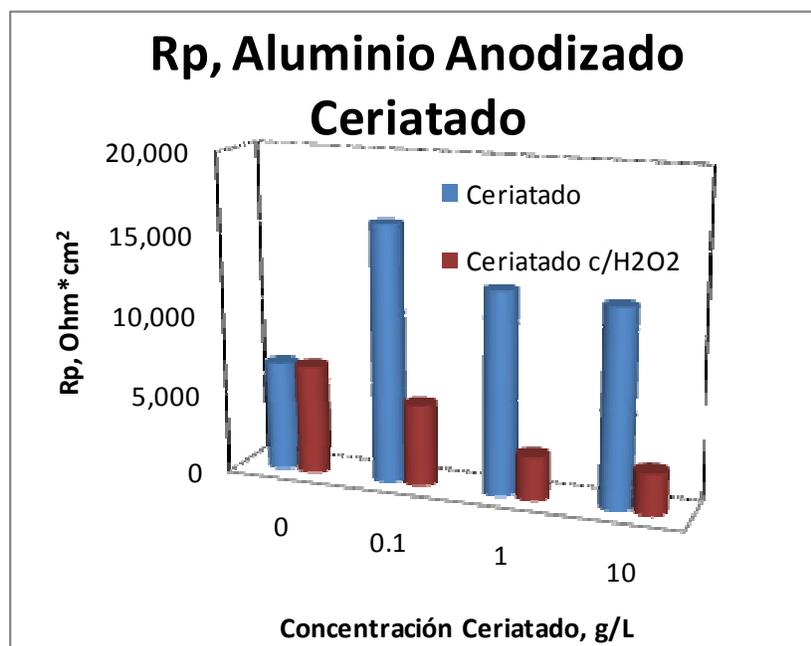


Figura 3.4 Resistencia a la polarización de aluminio anodizado ceriado

El análisis de estas pruebas electroquímicas (las cuales se realizaron en paralelo), no muestra un mejor comportamiento anticorrosivo cuando se aplica el ceriado con peróxido de hidrógeno como acelerador, adicionalmente se observó que físicamente existía menor daño en las piezas que tenían el anodizado y el ceriado con peróxido de hidrógeno, por lo que se procedió a realizar un análisis visual y análisis elemental en el MEB (figuras 3.5 y 3.6) para determinar si dicha mejora era o no suficiente para continuar con las pruebas con peróxido de hidrógeno, incluyendo una concentración menor de la disolución ceriatante (0.05 g/L de cloruro de cerio), ya que, según la tendencia, es probable que se obtenga una mejor protección anticorrosiva.

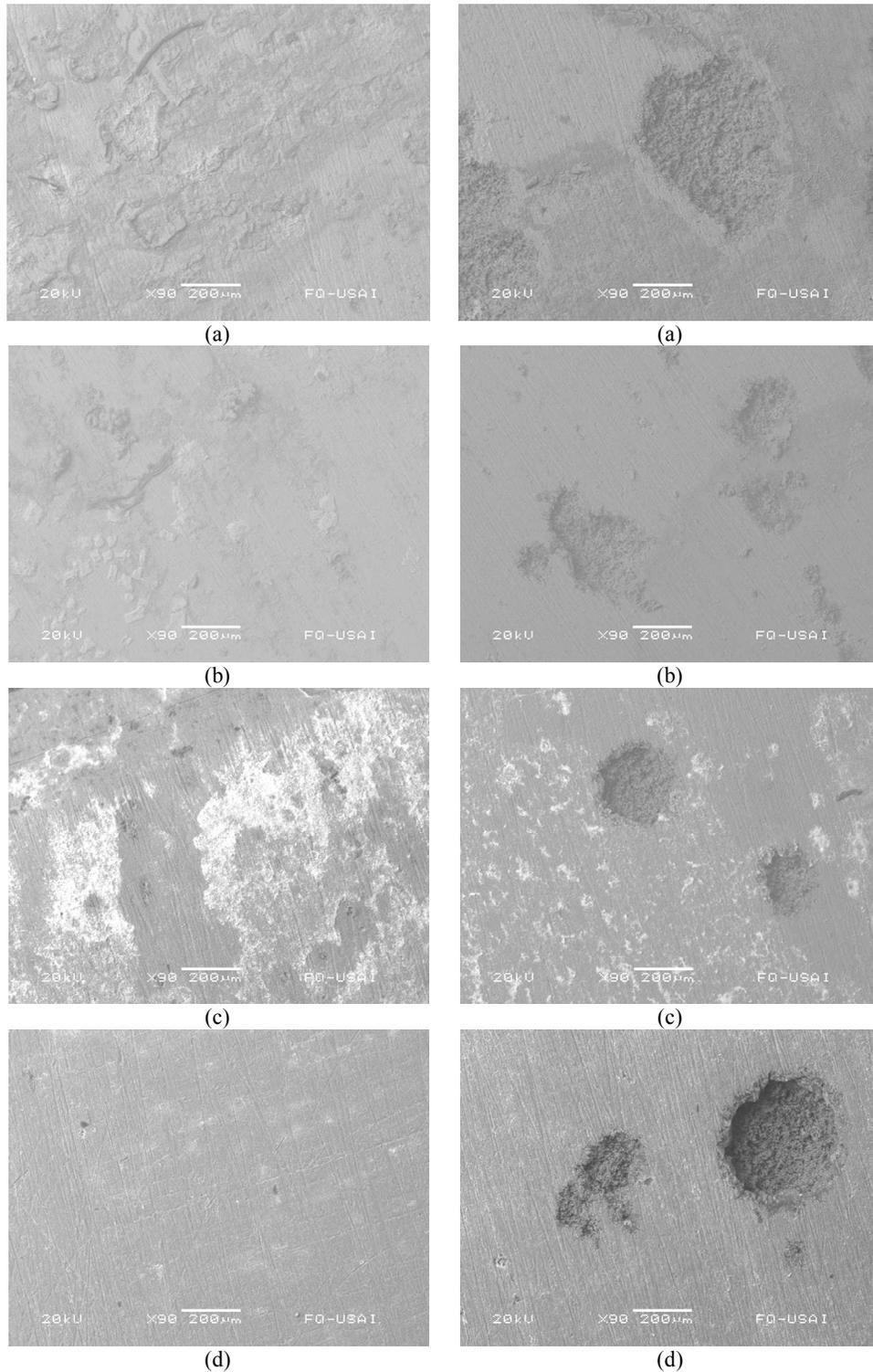


Figura 3.5 Fotografías del MEB de aluminio anodizado ceriado (con peróxido de hidrógeno 3 mL/L) a diferentes concentraciones (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 1 y (d) 10 g/L. 1ª columna sin atacar, 2ª columna polarizadas. Imágenes con aumento 90X.

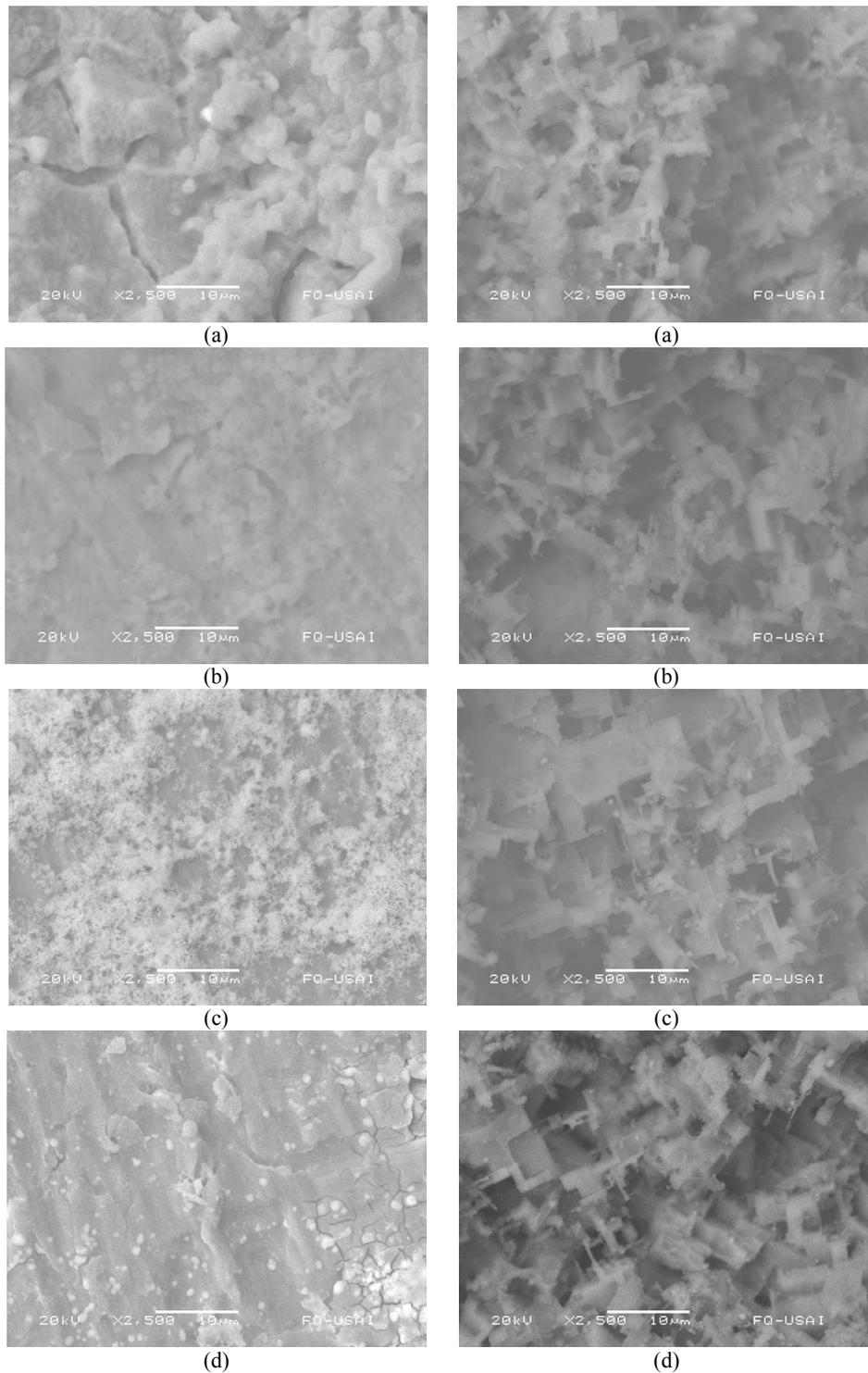


Figura 3.6 Fotografías del MEB de aluminio anodizado ceriatado (con peróxido de hidrógeno 3 mL/L) a diferentes concentraciones (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 1 y (d) 10 g/L. 1ª columna sin atacar, 2ª columna polarizadas. Imágenes con aumento 2500X.

En las fotografías del MEB (figuras 3.5 y 3.6) al analizar visualmente el tamaño de las picaduras (de acuerdo a la norma ASTM G-46 [75]), se aprecia que al polarizar se tiene un daño menor en las piezas con el ceriado a 0.1 g/L, aunque para el análisis elemental (tabla 3.4) no se pudo localizar una zona donde estuviera presente el cerio, por lo que se realizó un análisis lineal (figuras 3.7 y 3.8) en las piezas donde se veía más claramente la presencia de cerio (1 y 10 g/L), determinado por el análisis elemental por EDS.

Tabla 3.4 Análisis cualitativo elemental de las placas de aluminio anodizado, ceriado con peróxido de hidrógeno. \* A esta concentración no fue posible realizar el análisis elemental.

Ceriado 0.05 g/L				Ceriado 0.1 g/L			
Área de reacción		Matriz		Área de reacción		Matriz	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
Al	32.97	Al	97.69	Al	*	Al	99.48
Cl	53.63	Cl	2.17	Cl	*	Cl	0.25
Ce	13.4	Ce	0.14	Ce	*	Ce	0.27
Total	100.00	Total	100.00	Total		Total	100.00
Ceriado 1 g/L				Ceriado 10 g/L			
Área de reacción		Matriz		Área de reacción		Matriz	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
Al	71.16	Al	98.67	Al	77.32	Al	87.91
Cl	5.81	Cl	0.39	Cl	1.04	Cl	1.13
Ce	23.03	Ce	0.94	Ce	21.64	Ce	10.96
Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00

En las fotografías del análisis lineal se aprecia que, donde se tiene una mayor presencia de aluminio se tiene una menor cantidad de cerio (gráfica a la derecha en cada figura) y a la inversa en las zonas donde se tiene una mayor cantidad de cerio, disminuye la presencia de aluminio; esto ocurre en ambas concentraciones de ceriado (1 y 10 g/L de cloruro de cerio  $-CeCl_3-$ ), además se confirma que existe una mejor distribución de cerio en donde se aplicó el ceriado a menor concentración (1 g/L) y de ahí se puede inferir que aplicaría la misma situación para una concentración menor lo cual se coincide con el comportamiento macroscópico observado en la figura 3.5 donde se ven las picaduras sobre el aluminio.

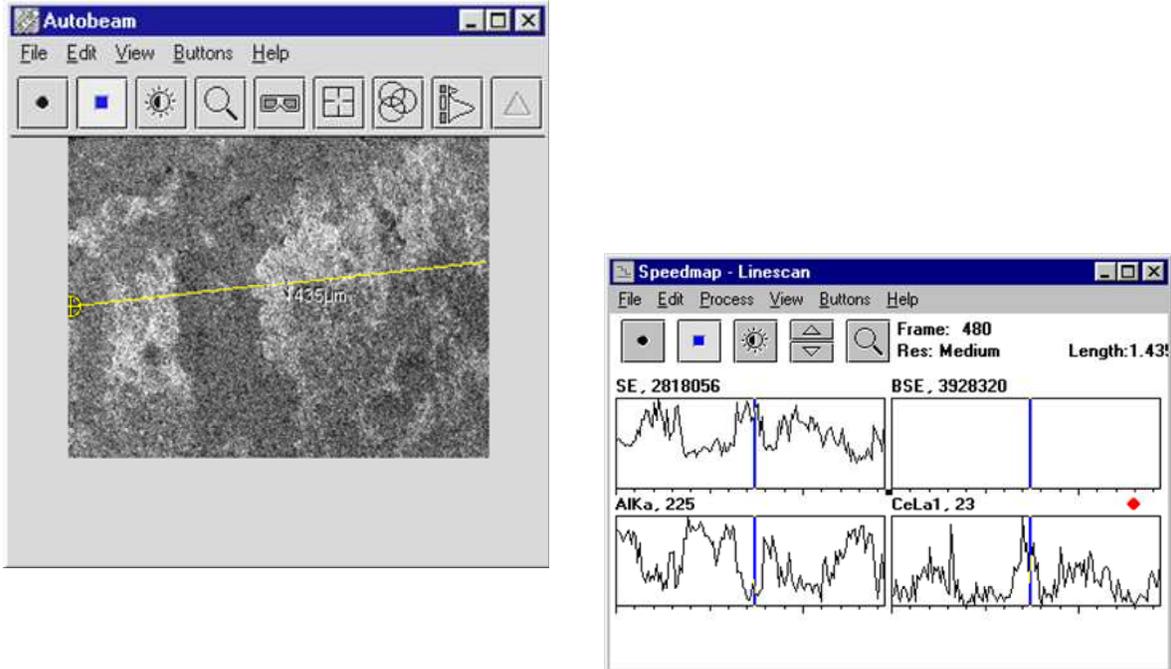


Figura 3.7 Análisis lineal realizado en el MEB de aluminio ceriado a una concentración de 1 g/L con peróxido de hidrógeno.

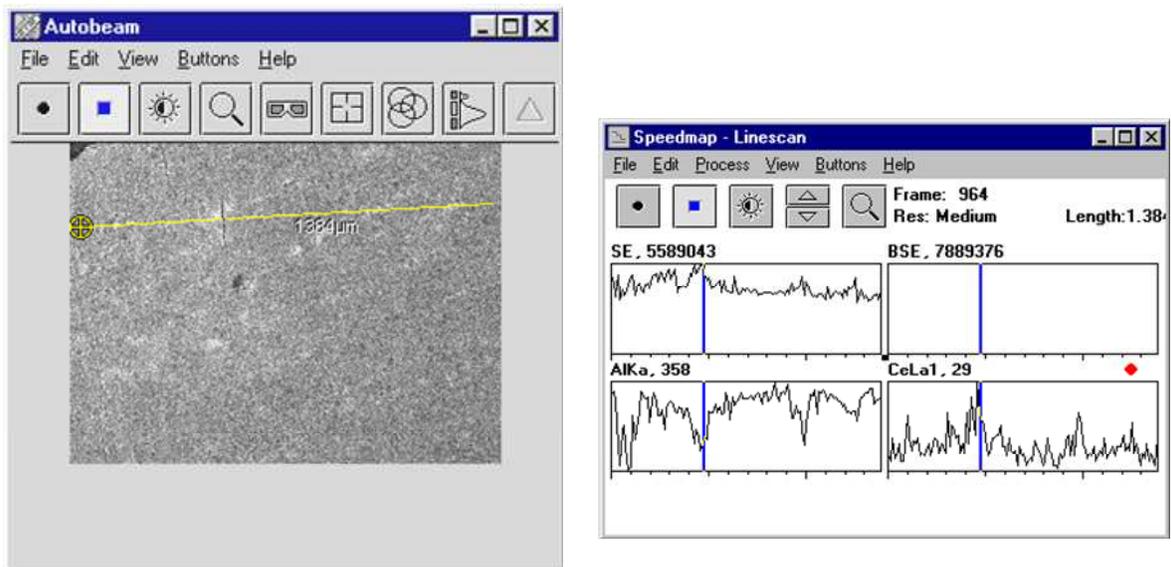


Figura 3.8 Resultados del análisis lineal realizado en el MEB de aluminio ceriado a una concentración de 10 g/L con peróxido de hidrógeno.

Con este análisis se confirma que en las zonas más claras en las fotografías se aprecia un incremento en la presencia de cerio en el análisis lineal, por lo que se decidió continuar con el estudio del ceriado con peróxido de hidrógeno, ahora aplicando el ceriado antes del sellado del anodizado, esperando que el óxido de cerio, resultado de la oxidación del Ce(III), se inserte en los poros del anodizado y que el sellado promueva la fijación de dicho óxido para que posteriormente el ceriado realice una función de “auto-reparado” y de esta manera quede mejor protegido el aluminio.

### 3.4 Ceriado sobre aluminio anodizado previo al sellado

A piezas de aluminio anodizado se les realizó el ceriado por inmersión durante 10 minutos en diferentes concentraciones de disolución acuosa de cloruro de cerio 0, 0.1, 1 y 10 g/L, a 65 °C, previo al sellado del anodizado, además se usó peróxido de hidrógeno 3 mL/L como acelerador. A estas piezas se les anodizó con ácido sulfúrico 10 % V/V durante una hora, se les cerió y al final se selló el anodizado con agua a ebullición durante media hora.

Posteriormente a estas piezas se les realizaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), figura 3.9 y curvas de polarización para determinar a cuál de estas concentraciones se obtenían mejores propiedades anticorrosivas. De las curvas de polarización se obtuvieron los datos de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y el parámetro R. Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Comparación de parámetros electroquímicos ( $R_p$ ,  $E_{corr}$  y R) para el aluminio anodizado con ceriado previo al sellado.

Tratamiento	Parámetro, unidades	CeCl <sub>3</sub> , g/L			
		0	0.1	1	10
Ceritado	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6,818	4,715	3,333	2,985
Ceritado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	6,818	4,468	3,629	1,555
Ceritado	$E_{corr}$ , mV vs ECS	- 787	- 476	- 445	- 574
Ceritado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$E_{corr}$ , mV vs ECS	- 787	- 516	- 563	- 726
Ceritado	R, mV	122	283	126	159
Ceritado c/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R, mV	122	223	189	42

Estas pruebas muestran un decremento en las propiedades anticorrosivas por lo que se asume que el sellado puede estar realizando un arrastre de los óxidos de cerio (determinado en investigaciones previas [3, 13, 80, 81, 82]) en lugar de una mejor fijación como se había supuesto en un inicio, por lo que se sugiere para estudios posteriores realizar otro tipo de sellado en el anodizado, como el sellado en frío.

Con la finalidad de darle soporte al parámetro R y validar que se estuviesen realizando las pruebas en estado estacionario, se realizaron curvas de polarización a diferentes velocidades de barrido 6, 60 y 600 mV/min (tabla 3.6 y figura 3.9).

Tabla 3.6 Parámetro R para aluminio anodizado

	CeCl <sub>3</sub> , 0.1 g/L		
Velocidad, mV/min	6	60	600
R, mV	74	81	80

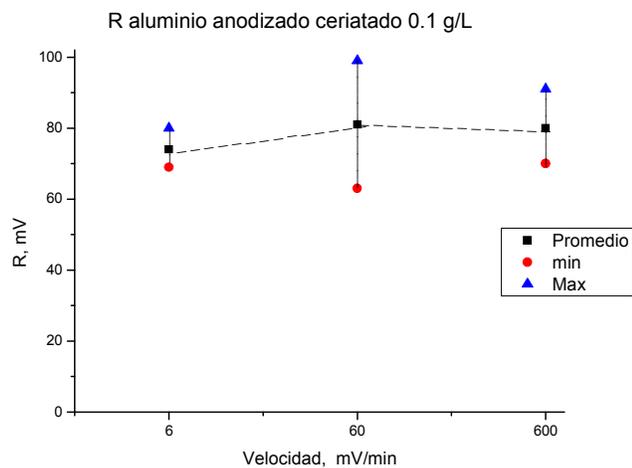


Figura 3.9 Parámetro R

Con estas pruebas se determinó que no existe un efecto importante de la velocidad de barrido de las curvas de polarización en el parámetro R, por lo que dicho parámetro puede utilizarse para correlacionarlo con los otros resultados del comportamiento anticorrosivo y tomar así una mejor decisión para continuar con el estudio, además que es a esa velocidad.

### 3.5 Ceriado sobre aluminio utilizando ácido bórico como acelerador.

Después de que estas pruebas no demostraron una mejora en las propiedades anticorrosivas usando peróxido de hidrógeno como acelerador, se iniciaron pruebas con ácido bórico como acelerador en el ceriado, primero para determinar la concentración óptima del ácido bórico y tomando como concentración óptima de cloruro de cerio ( $\text{CeCl}_3$ ) 0.1 g/L para el ceriado.

Además se realizó una inspección visual y análisis químico con el microscopio electrónico de barrido (MEB), incluyendo un análisis lineal.

Tabla 3.7 Comparación de parámetros electroquímicos ( $R_p$ ,  $E_{\text{corr}}$  y  $R$ ) para el aluminio ceriado a 0.1 g/L con ácido bórico a concentración variable.

Parámetro, unidades	$\text{H}_3\text{BO}_3$ , g/L			
	0	0.1	0.5	1
$R_p$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	15,003	16,627	18,167	13,101
$E_{\text{corr}}$ , mV vs ECS	-848	-1,027	-802	-813
$R$ , mV	33	96	61	82

Los parámetros indicados en la tabla 3.7 se presentan en la figura 3.10 se grafica la  $R_p$ . En la figura 3.10, que presenta la variación de la resistencia a la polarización en función de la concentración del ácido bórico, se aprecia que en las concentraciones bajas de ácido bórico (0.1 y 0.5 g/L) se obtiene una mejora, no así en la concentración de 1 g/L y en el tratamiento a 0.5 g/L se obtiene la mejor concentración, puesto que es donde más se incrementa la  $R_p$ . La  $R_p$  es inversamente proporcional a la  $i_{\text{corr}}$  de donde se concluye que la menor velocidad de corrosión se encuentra en un tratamiento ceriatante con ácido bórico a 0.5 g/L.

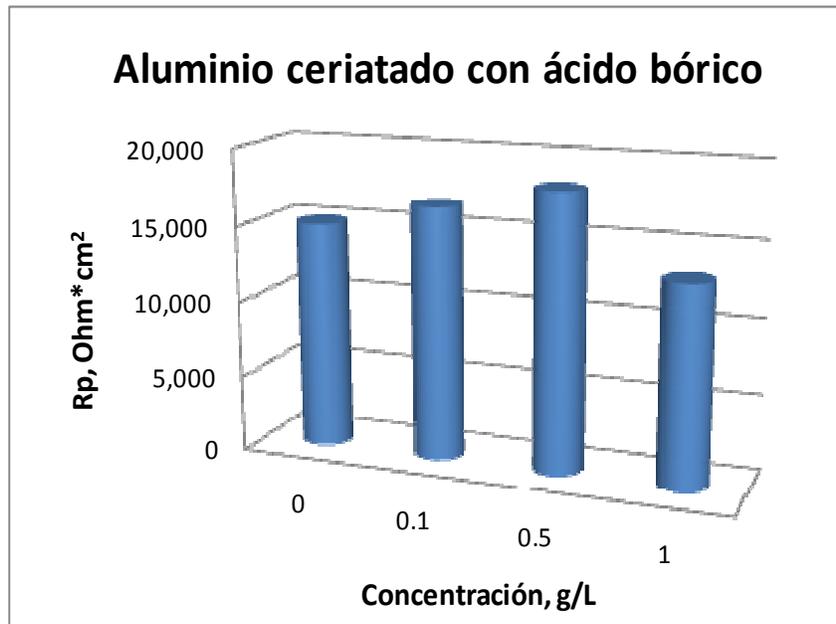


Figura 3.10 Resistencia a la polarización de aluminio ceriado con ácido bórico

El potencial de corrosión menos negativo es el de las probetas de ceriado con ácido bórico a 0.5 g/L, que como ya se indicó es también el que tiene la menor velocidad de corrosión. En esta sección no existe una tendencia clara de la variación del potencial, sin embargo al estar el valor menos negativo del potencial de corrosión en la menor velocidad de corrosión, se asume que es donde el óxido de cerio tiene una mejor distribución y por lo tanto el material está mejor protegido.

Los valores del parámetro R permiten apreciar su variabilidad, además no tienen una correlación con los valores de potencial de corrosión, ni con los de la Rp, por lo que se procedió a realizar fotografías en el microscopio electrónico de barrido de estas piezas (figura 3.11).

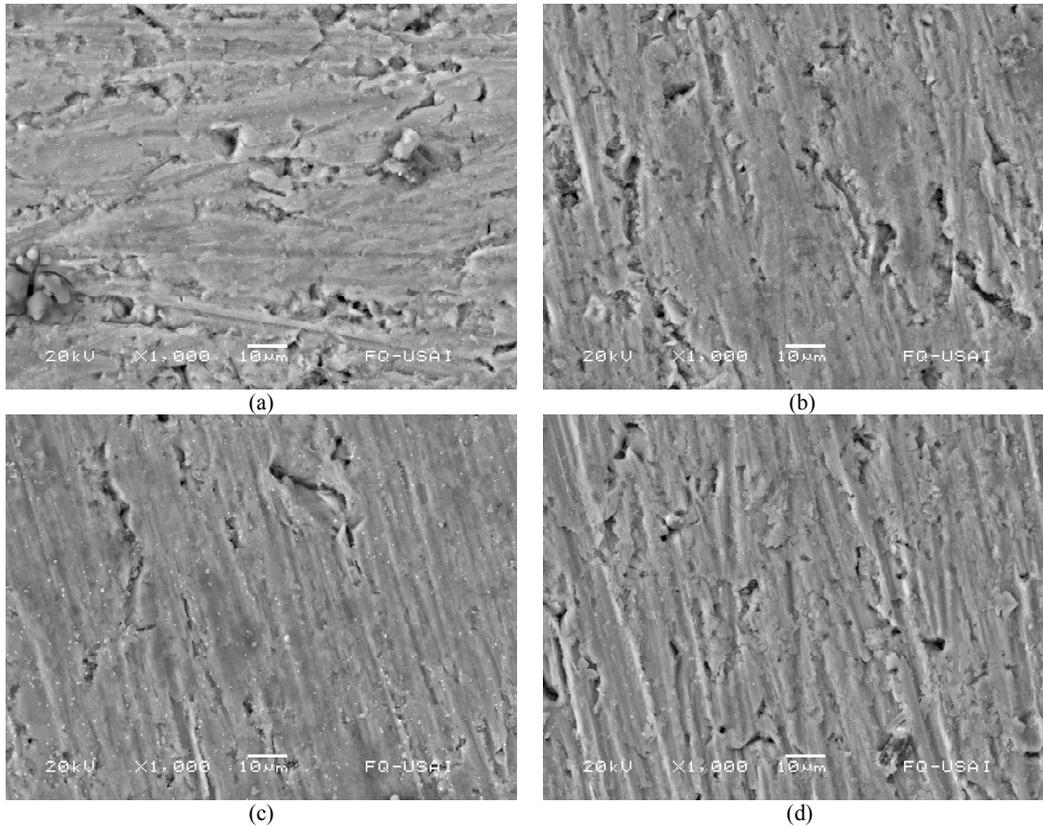


Figura 3.11 Fotografías del MEB de Aluminio con ceriado 0.1 g/L a diferentes concentraciones de ácido bórico (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5 y (d) 1g/L. Imágenes con aumento 1000X.

En estas fotografías solo fueron observables los aglomerados de cerio en la pieza ceriada con ácido bórico a 0.5 g/L, a la cual se le realizó el análisis elemental (tabla 3.8), macroscópicamente se obtuvieron también piezas con mejor aspecto que las que solo estaban ceriadas y que las ceriadas con peróxido de hidrógeno.

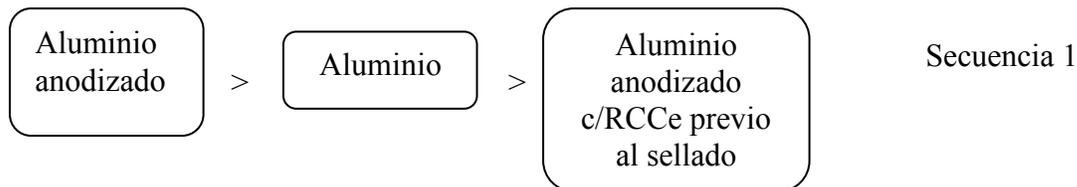
Tabla 3.8 Análisis Cualitativo elemental de las placas de aluminio ceriado con ácido bórico.

0.5 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		
Elemento	Área de reacción	Matriz
	% atómico	
O	30.74	18.56
Na	1.31	1.21
Al	66.81	79.12
Cl	0.77	1.10
Ce	0.37	0.00
Total	100.00	100.00

De los resultados obtenidos en estas pruebas electroquímicas y de las fotografías del MEB en todas las cuales se tiene un mejor comportamiento anticorrosivo en las piezas ceriatadas con ácido bórico 0.5 g/L, que en todas las condiciones anteriores (incluso en las piezas con anodizado y ceriado ó anodizado y ceriado con peróxido de hidrógeno). Para tener una confirmación electroquímica de estos resultados se procedió a la realización de pruebas localizadas (mapas en el microscopio electroquímico de barrido -MEQB-) ahora en aluminio anodizado, aluminio anodizado ceriado 0.1 g/L, aluminio anodizado ceriado con peróxido de hidrógeno 3 mL/L y aluminio ceriado con ácido bórico 0.5 g/L.

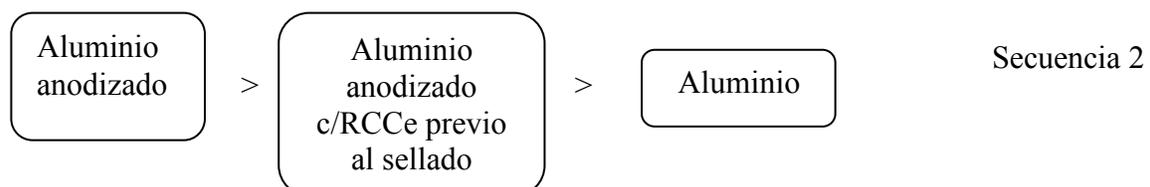
Haciendo un breve resumen de la que en este caso es la prueba más representativa (resistencia a la polarización,  $R_p$ , tabla 3.9), se obtuvo que en el caso en el que se compara únicamente el ceriado el mejor comportamiento anticorrosivo es cuando se aplica sobre el aluminio anodizado, después el ceriado sobre aluminio y finalmente el ceriado sobre el aluminio antes de sellar el anodizado (secuencia 1).

Comportamiento anticorrosivo del ceriado.



Para el caso en el que se compara el ceriado con peróxido de hidrógeno, el mejor comportamiento anticorrosivo es cuando se aplica sobre el aluminio anodizado, después el ceriado sobre aluminio antes de sellar el anodizado y finalmente el ceriado sobre el aluminio (secuencia 2).

Comportamiento del ceriado con peróxido de hidrógeno



Finalmente, se compara el ceriado sobre aluminio, el mejor comportamiento anticorrosivo es en el que se aplica el ceriado con ácido bórico, después el ceriado con peróxido de hidrógeno y finalmente el ceriado (secuencia 3).

Comportamiento del ceriado sobre aluminio

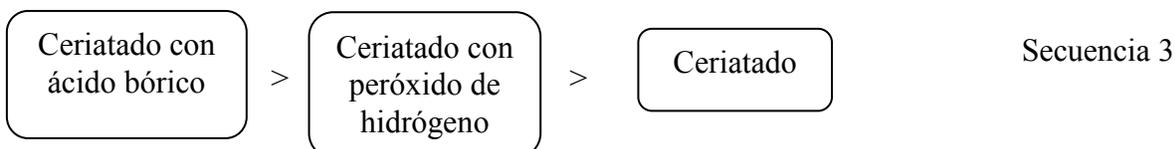


Tabla 3.9 Resistencia a la polarización de aluminio con ceriado a 0.1 g/L.

Tratamiento del sustrato		Rp, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Aluminio	Ceriado	15,003
	Ceriado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,427
	Ceriado con H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16,627
Aluminio anodizado	Ceriado	16,011
	Ceriado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,091
Aluminio anodizado (ceriado antes del sellado)	Ceriado	4,715
	Ceriado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,468

La mejor concentración de la disolución ceriatante es de 0.1g/L, puesto que es a esta concentración en la que se obtiene una mayor resistencia a la corrosión, debido a que el incremento en el potencial de corrosión indica la formación de óxidos y se tiene el mayor valor de resistencia a la polarización, además el parámetro R propuesto que es el menor a esta concentración también indica mejores propiedades anticorrosivas.

La mejor concentración para el anodizado con ácido sulfúrico sobre aluminio es a 10 % V/V, con la subsecuente modificación de la superficie, la cual propicia una mejora en las propiedades anticorrosivas del aluminio anodizado con esta concentración; en estas condiciones para el anodizado se continuó con el proceso de optimización del ceriado.

El ceriado aplicado previo al proceso de sellado en el anodizado, no mejora las propiedades anticorrosivas del ceriado aplicado sobre aluminio 1200, puesto que al parecer el proceso de sellado en agua a ebullición tiene un efecto de arrastre del óxido formado. En caso de que se deseara seguir esta línea de investigación se sugiere utilizar otro tipo de sellado, tal como el sellado en frío.

La mejor concentración para el ácido bórico en el ceriado sobre aluminio es de 0.5 g/L, que es la concentración en donde se obtiene el mayor valor de resistencia a la polarización y se obtienen las piezas con mejor aspecto físico macroscópicamente; sin embargo, al no ser concluyentes estas pruebas electroquímicas se realizaron pruebas adicionales localizadas (MEQB) para confirmar estos resultados.

Las fotografías del MEB demostraron que el óxido de cerio se deposita en mayor proporción en los poros y/o huecos que quedan por el anodizado o en la misma formación del ceriado, al tener una mayor superficie en la cual se puede incorporar y con ello incrementar los sitios catódicos locales donde se puede depositar el hidróxido de cerio, seguido de su oxidación sobre el sustrato metálico. Además de un posible efecto de nucleación del cerio al tener menor movilidad en los poros del sustrato.

Los aceleradores empleados (peróxido de hidrógeno y ácido bórico) mejoraron el comportamiento del ceriado para incrementar las propiedades anticorrosivas del aluminio 1200. De estos dos aceleradores el que proporcionó un mejor comportamiento anticorrosivo para el aluminio 1200 fue el ácido bórico, el cual promueve un depósito más homogéneo, debido a que el ácido en su forma  $B(OH)_3$  proporciona un aumento local del pH con lo cual propicia la formación del hidróxido de cerio ( $Ce(OH)_3$ ) en una primera etapa.

### 3.6 Microscopía electroquímica de barrido.

Este análisis se realizó en muestras de aluminio anodizado (con ácido sulfúrico al 10 % V/V) como referencia, aluminio anodizado ceriado (con cloruro de cerio  $\text{-CeCl}_3\text{-}$  0.1 g/L), y aluminio ceriado con los diferentes aceleradores (peróxido de hidrógeno 3 mL/L y ácido bórico 0.5 g/L); para confirmar con una prueba localizada (MEQB) el comportamiento electroquímico del ceriado en estas condiciones (figura 3.12). En esta primera figura se muestran los mapas de  $500 \times 500 \mu\text{m}$  del MEQB a  $15 \mu\text{m}$  y una misma escala, para ver las variaciones de corriente y su comportamiento en toda la superficie estudiada.

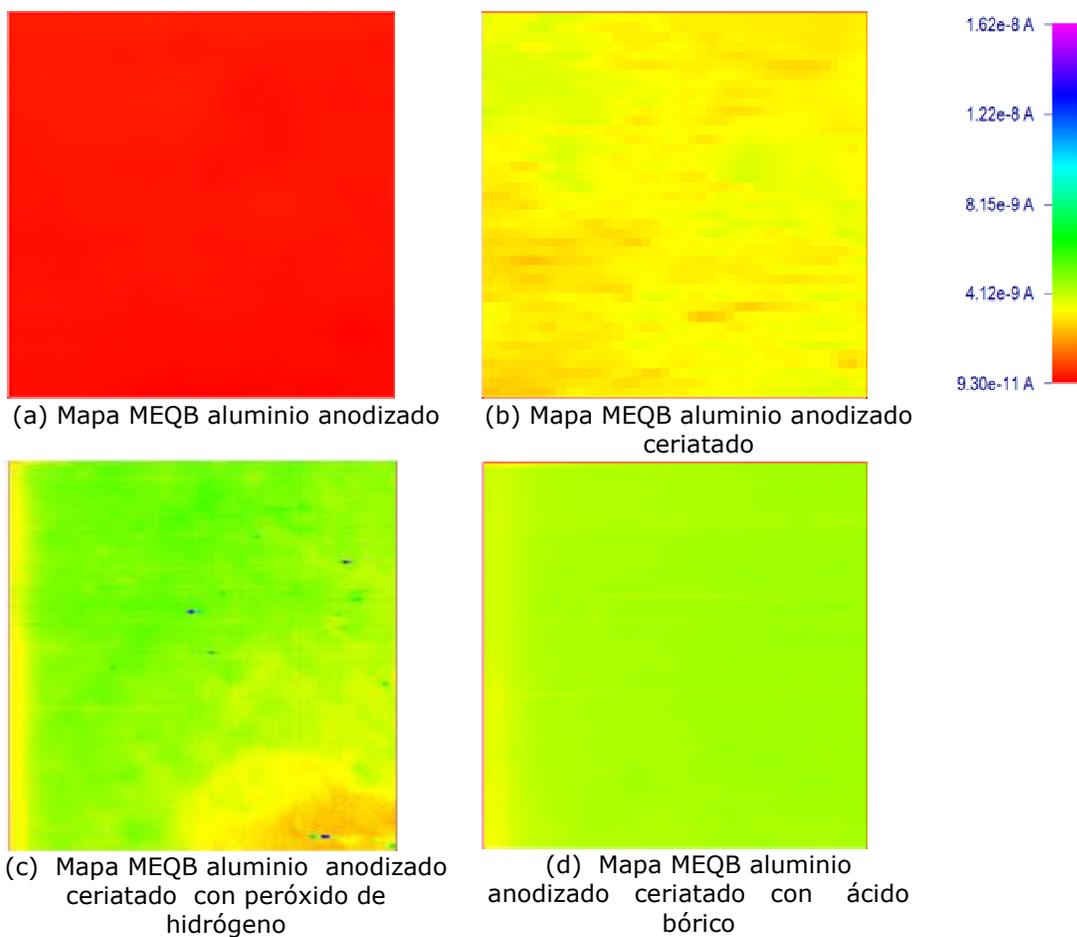


Figura 3.12 Mapas del microscopio electroquímico de barrido de aluminio anodizado.

Posteriormente se ajustaron los mapas a una escala individual, en la que se pueden observar las variaciones principales de corriente de acuerdo con cada muestra (figura 3.13). En estos mapas las regiones más activas desde el punto de vista electroquímico, son las zonas color rosa (fucsia) y las menos activas corresponden a las zonas color amarillo y rojo. Cuando se comparan las imágenes del MEQB, se logra identificar que las piezas en las que existe mayor actividad en la superficie son: la pieza que sólo está anodizada (figura 3.13a), y la que tiene el ceriado con peróxido de hidrógeno (figura 3.13c), puesto que son las piezas que presentan mayor variación en la escala de corriente.

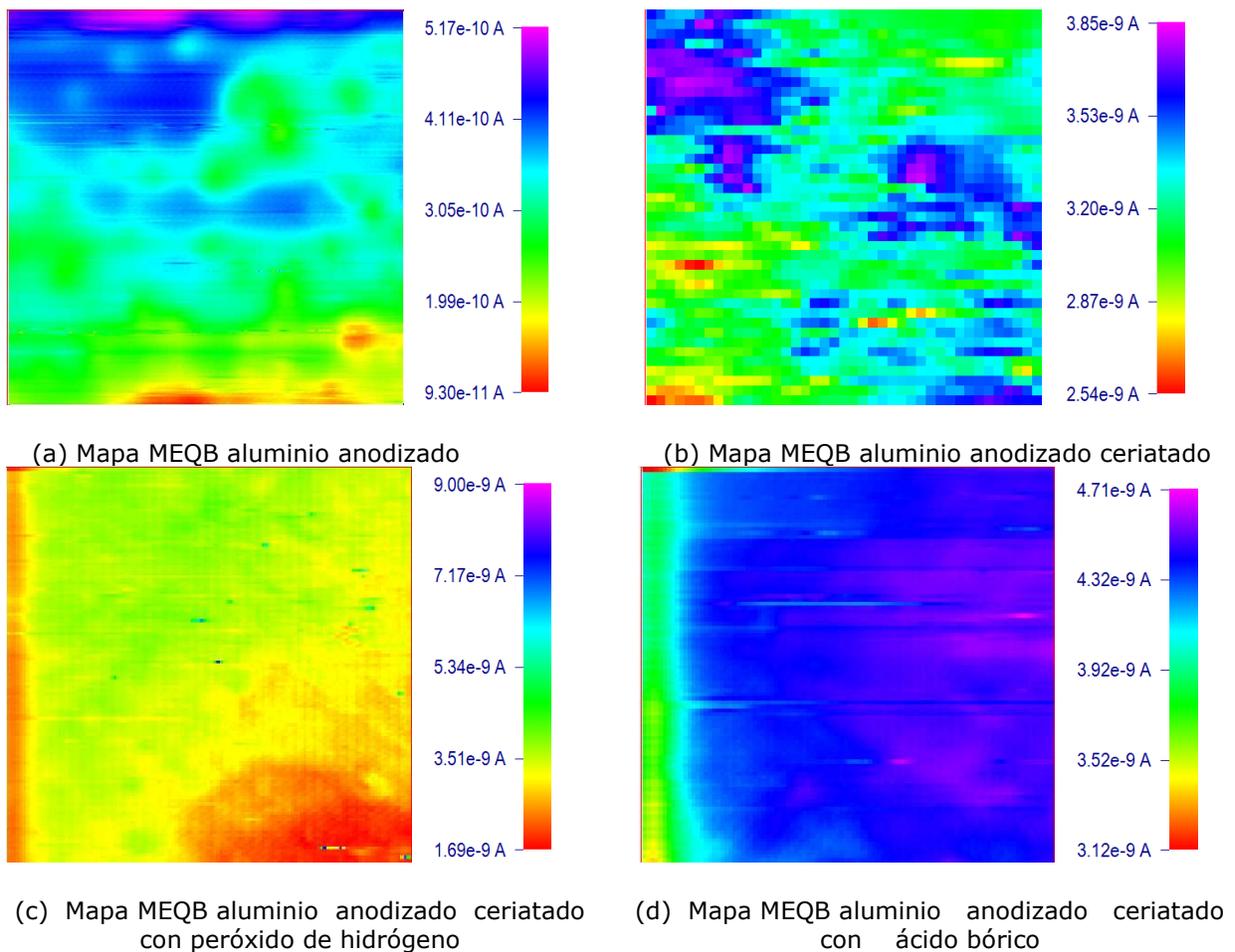


Figura 3.13 Mapas del microscopio electroquímico de barrido de aluminio anodizado.

---

---

Las mediciones en el MEQB se realizaron a potencial constante, por lo que se asume que el incremento en los valores de corriente se debe a la formación de óxidos de cerio, por lo tanto aunque las piezas que tienen una mayor homogeneidad en su superficie son la que tiene el ceriado y la que tiene el ceriado con ácido bórico; las que estarían mejor protegidas son las que tienen el ceriado con acelerador y de ellas la que tendría el mejor comportamiento es la pieza en la que se emplea ácido bórico como acelerador, puesto que además es en la que se tienen menores variaciones en los mapas de corriente (ver mínimo y máximo en la escala).

Sin embargo, estas pruebas no son concluyentes, por lo que se decidió realizar fotografías en el MEB para correlacionarlas con los mapas del MEQB y de esta manera poder determinar cuáles son realmente las zonas pasivas y activas en la superficie de las muestras utilizadas; y de qué manera contribuye el ceriado a la pasivación del aluminio, en esta ocasión ya sólo para las piezas con ceriado y con ceriado con ácido bórico.

### 3.7 Microscopía electroquímica de barrido y Microscopía electrónica de barrido.

En esta sección se muestran los resultados detallados para las piezas de aluminio anodizado ceriado y aluminio anodizado ceriado con ácido bórico, a las cuales se les realizaron mapas de corriente en el MEQB y fotografías en el MEB a 50X (figura 3.14), 500X, y 1000X para realizar el análisis electroquímico relacionado con las imágenes de la superficie. En las fotografías del MEB a 50X se puede apreciar que en la muestra con ácido bórico se tiene un daño mayor “aparente” que en la pieza que solo tiene el ceriado, ya que macroscópicamente ésta última pieza es la que tiene mejor aspecto, a pesar de que también fue en la que se obtuvo un mayor porcentaje de cerio en el análisis elemental por EDS (tabla 3.10), sin embargo la muestra del ceriado con ácido bórico tiene una mayor presencia de cerio puesto que además de los puntos de cerio, presenta “aglomerados” de cerio (figura 3.14b).

Tabla 3.10 Análisis cualitativo elemental de las placas de aluminio ceriado con ácido bórico a diferente concentración.

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0 g/L	0.5 g/L
Elemento	Área de reacción	
	% atómico	
O	19.81	21.45
Al	74.11	74.60
S	0.27	0.00
Cl	0.21	0.27
Cu	4.90	3.08
Ce	0.70	0.60
Total	100.00	100.00

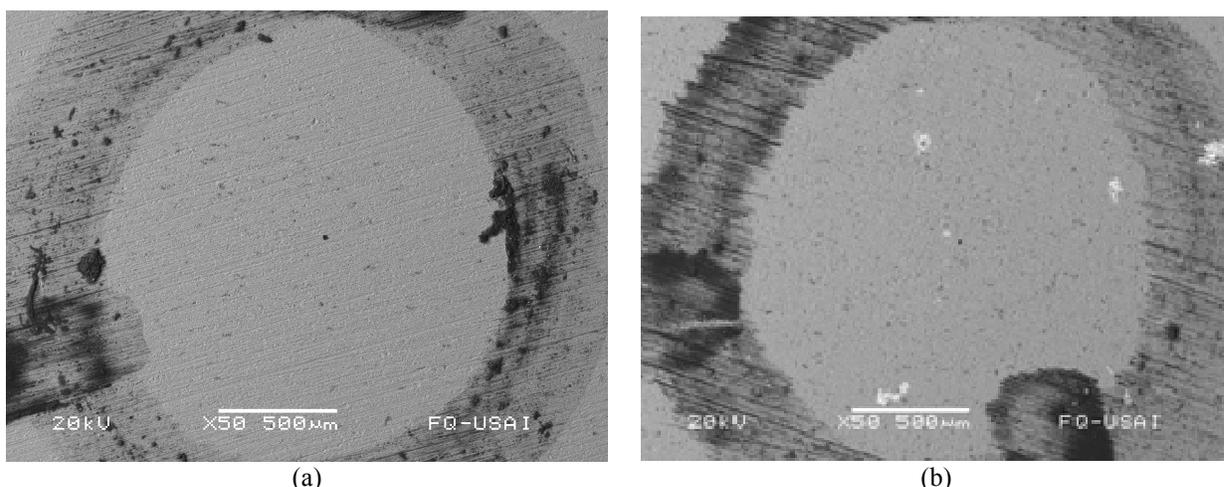


Figura 3.14 Fotografías del MEB (a) de aluminio anodizado ceriado y (b) aluminio anodizado ceriado con ácido bórico (aumento de 50X).

### 3.7.1 MEB y MEQB para aluminio anodizado ceriado.

En la pieza de aluminio anodizado con ceriado inicialmente se acotó la región de estudio marcando con tinta indeleble una circunferencia en la zona de la pieza donde macroscópicamente se observaba una mayor homogeneidad en la superficie (sin golpes, deformidades y/o rayones evidentes), cuyo diámetro interno es de aproximadamente 1700  $\mu\text{m}$ , que corresponde a un área de 2.27  $\text{mm}^2$ . Del área acotada se tomó un segmento de 1000x1000  $\mu\text{m}$  para obtener el perfil de corrientes en una sección interna del círculo. Dicha sección se identifica en la figura 3.15.

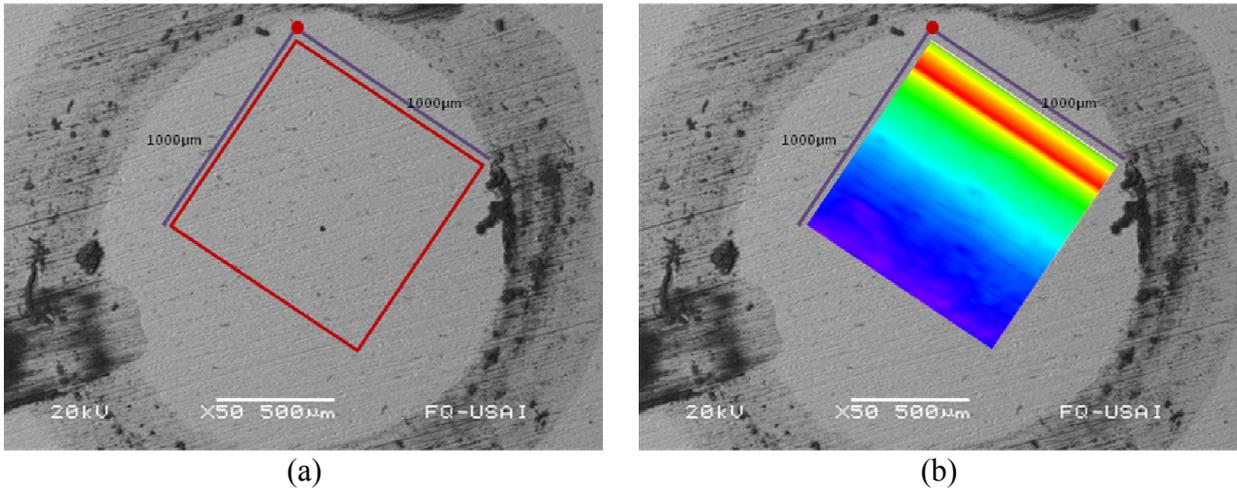


Figura 3.15 Fotografías del MEB de aluminio anodizado ceriado, delimitación 1000  $\mu\text{m}$  (a) y sobreposición del MEQB (b).

La imagen obtenida no muestra suficiente contraste de colores, indicando que la separación del sustrato al ultra-micro-electrodo (ume), no fue la adecuada. Sin embargo se aprovechó la posición del ume para desplazarlo 500  $\mu\text{m}$  hacia la derecha y 500  $\mu\text{m}$  hacia abajo. En la nueva ubicación del electrodo se obtiene una imagen de 500x500  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$  de altura. La gráfica correspondiente se presenta en la figura 3.16 (a).

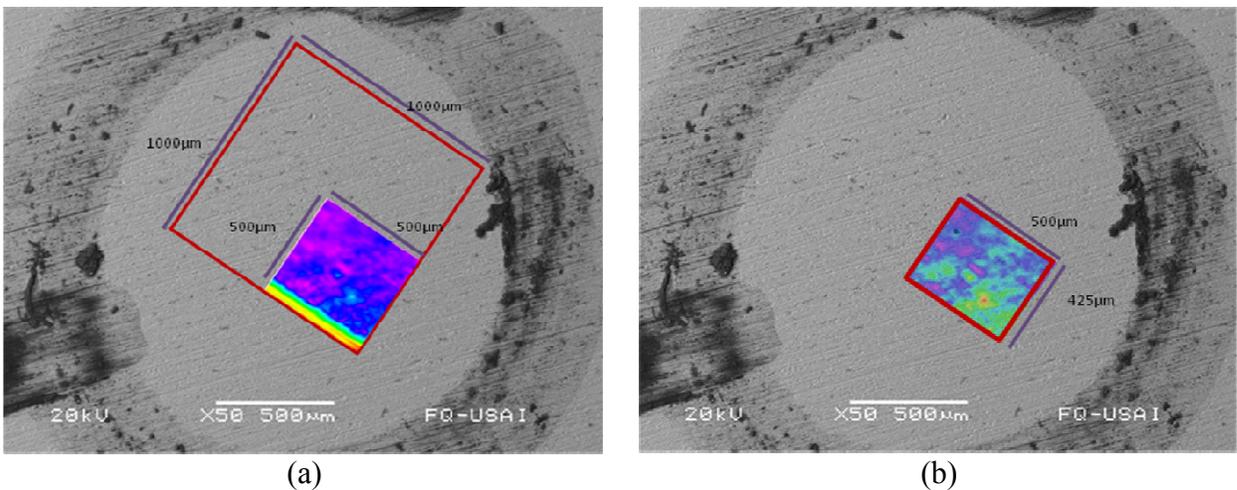


Figura 3.16 Fotografías del MEB de aluminio anodizado ceriado, delimitación 500  $\mu\text{m}$  (a) y recorte de 500  $\mu\text{m}$  x 425  $\mu\text{m}$  del MEQB (b).

La imagen presentó algunas anomalías (ralladuras ocasionadas por el contacto del ume con el sustrato –aluminio–) en la sección de 425 a 500  $\mu\text{m}$  (hacia abajo), por lo que solamente se analiza la sección de 500x425  $\mu\text{m}$  (figura 3.16 b).

Posteriormente, empleando las imágenes de los mapas del MEQB en modo de transparencia (editadas en GIMP 2), se comparan los dos tipos de microscopia (MEB y MEQB) para la identificación de las zonas analizadas. En estas imágenes el contraste de colores demuestra la existencia de diferentes zonas con actividad electroquímica variable. La identificación de la imagen sobre las micrografías en el microscopio electrónico de barrido (MEB), se basa en las líneas del rallado que quedan de la limpieza mecánica (lijado a #600) previo de la muestra.

Una ampliación de la imagen obtenida en el microscopio electroquímico de barrido (MEQB), permite identificar con claridad los trazos que coinciden con las líneas de rallado (figura 3.17).

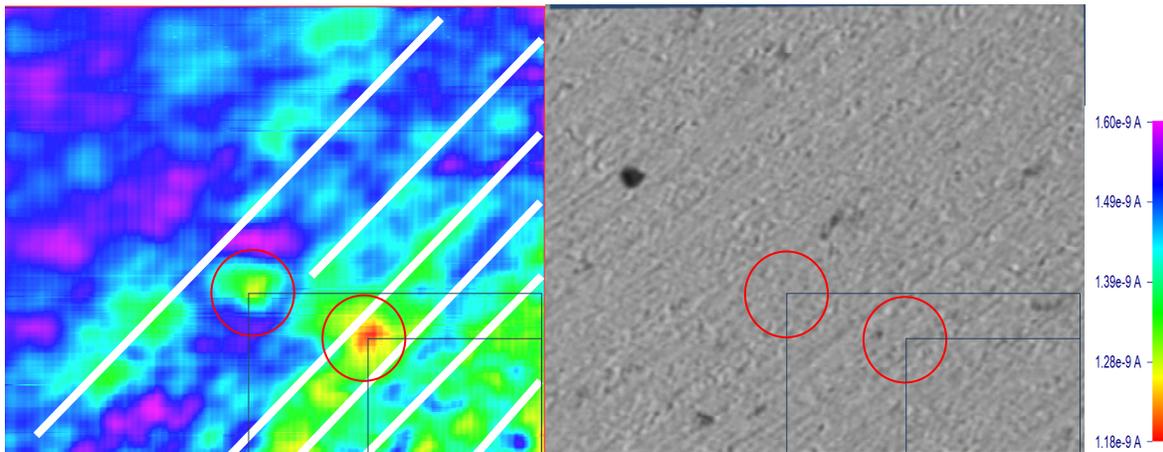


Figura 3.17 Mapas del MEQB de aluminio anodizado ceriado, comparación con una ampliación de fotografía del MEB 50X.

Las regiones más activas desde el punto de vista electroquímico, son las zonas color rosa (fucsia) y las menos activas corresponden a las zonas color amarillo y rojo. Cuando se

---

comparan las imágenes del MEQB y MEB, se logra identificar que dos de las regiones menos activas (marcadas con círculos rojos), corresponden a gránulos formados en la muestra.

Llama la atención que las líneas color verde, coinciden con las ralladuras que se observan con mayor profundidad en la muestra, según el comparativo con la imagen MEB. Lo cual coincide con las fotografías del MEB (con el contraste de electrones secundarios y retro dispersados) mostradas previamente y con las cuales se sugiere que los óxidos de cerio se distribuyen mejor en los “huecos” y/o poros que tiene el sustrato.

Las regiones de mayor actividad (MEQB) pueden asociarse a dos diferentes características de la muestra, una corresponde a regiones con un rallado muy ligero cuyos surcos se aprecian poco profundos y muy delgados (MEB), regiones muy regulares (elipses color amarillo, figura 3.18).

La otra región coincide con zonas en donde se localiza algún defecto del material que en las imágenes se puede identificar como pequeñas regiones oscuras (MEB) que se encuentran rodeadas de zonas con valores de corriente alta (MEQB) (elipses color rojo, figura 3.18).

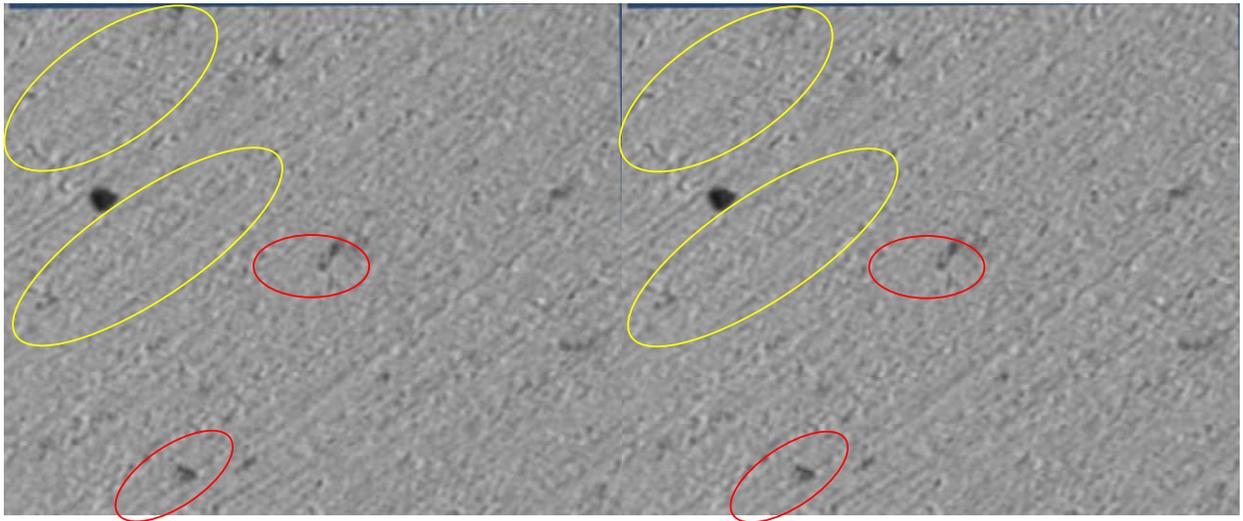


Figura 3.18 Mapas del MEQB de aluminio anodizado ceriatado, comparación con una ampliación de fotografía del MEB 50X. Con localización de zonas electroquímicas.

Una posible explicación es que las regiones con ralladuras profundas, se pasivan mucho más rápidamente que las regiones menos irregulares. En el caso de las regiones oscuras, se plantea la existencia de alguna picadura que deja expuesto material conductor y por ello la mayor actividad observada en la MEQB.

De la región que se estudió por MEQB, se decidió realizar un análisis más detallado, apoyado en las imágenes de MEB en las que se tienen fotografías con un mayor aumento (ver figura 3.19). El recuadro en rojo, indica la posición de la imagen de MEB (500X) que se revisará.

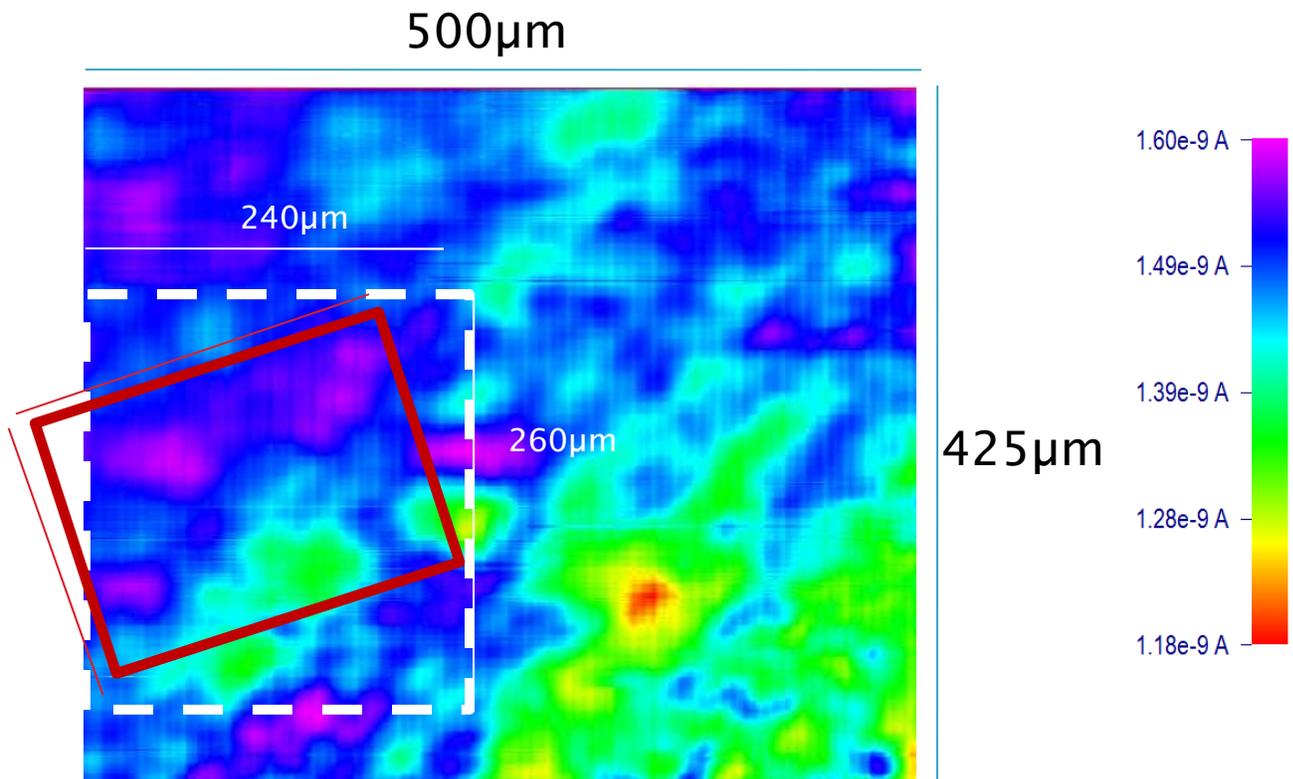


Figura 3.19 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriatado, recorte de 500 x 425 µm con delimitación de la zona localizada del MEB 500X.

Cuando se sobrepone una transparencia de la ampliación de la imagen del MEB sobre la región analizada por MEQB (figura 3.20), se pueden apreciar nuevamente regiones de alta y de baja actividad electroquímica. Los detalles que ofrece la ampliación de la imagen del MEB, permiten identificar algunos puntos blancos que previamente se identificaron como partículas de cerio con el análisis cualitativo elemental realizado en el MEB. Algunos de los puntos mencionados se indican con flechas en la figura 3.20, para facilitar su ubicación.

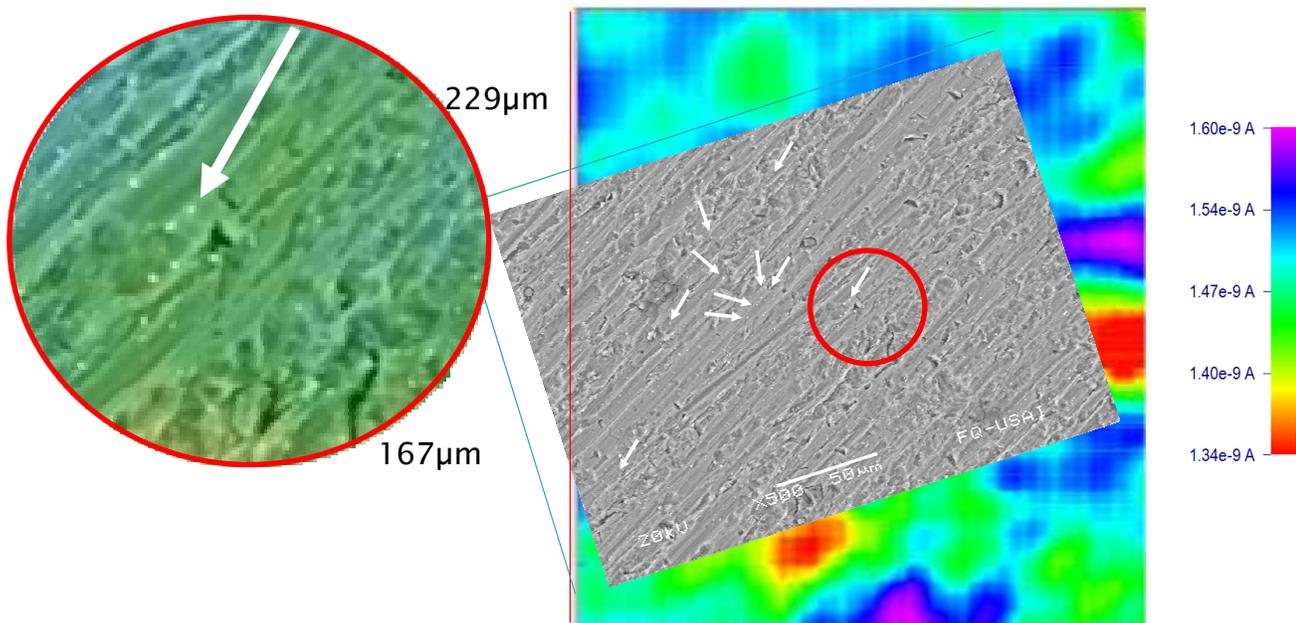


Figura 3.20 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriado, recorte de 240 x 260  $\mu\text{m}$  con delimitación de la zona localizada del MEB 500X.

El resultado de esta observación, sugiere que las regiones de menor actividad (color rojo-amarillo), se asocian a una mayor presencia de dichas partículas de cerio, mientras que en las zonas de mayor actividad (color fucsia-azul), su presencia es menos numerosa. Este resultado, plantea que existe un efecto de pasivación en las regiones donde la presencia de cerio es mayor, confirmando un efecto de resistencia a la corrosión de la muestra con éste tratamiento.

Dicha observación se pudo confirmar cuando se analizó una región de la imagen de MEQB junto con otra ampliación del estudio por MEB en la muestra (figura 3.21). El círculo color rojo encierra una región donde el contenido de partículas de cerio es numerosa.

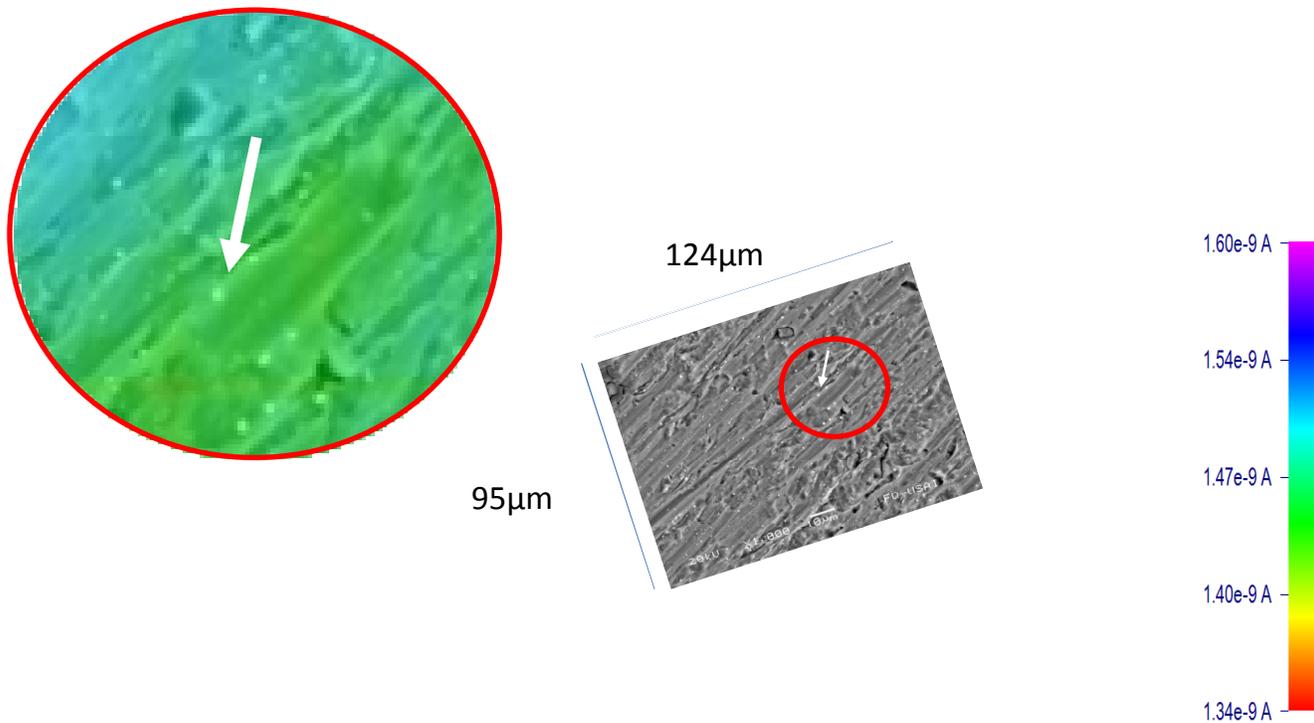


Figura 3.21 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriado, recorte con delimitación de la zona localizada del MEB 1000X.

### 3.7.2 MEB y MEQB para aluminio anodizado ceriado con ácido bórico.

En la pieza de aluminio anodizado ceriado con ácido bórico, inicialmente se acotó la región de estudio en la muestra, marcando con tinta indeleble una circunferencia cuyo diámetro interno es de aproximadamente 1.7 mm, (marca más oscura, figura 3.24). La región se eligió por presentar mayor homogeneidad en la superficie (sin golpes, deformidades y/o ralladuras evidentes) y corresponde a un superficie de  $2.27 \text{ mm}^2$ .

Además en el MEB se realizó una fotografía comparativa de la muestra anodizada y cериatada con ácido bórico, con el contraste de electrones secundarios y retro dispersados (figura 3.22), en las que al hacer la comparación (en fotografías de mayor tamaño) se aprecia que existe una mayor concentración de cerio en los huecos y/o poros del aluminio. Sin embargo, en este tamaño de fotografía no se alcanza a ver dicho contraste (figura 3.22b), por ello se incluyen también imágenes editadas en GIMP 2 de la fotografía de electrones secundarios, una donde se incrementa el contraste (figura 3.23a) y otra donde se invirtió el contraste, ambas para tener una mejor visualización de los aglomerados de cerio en este tamaño de fotografía (figura 3.23b).

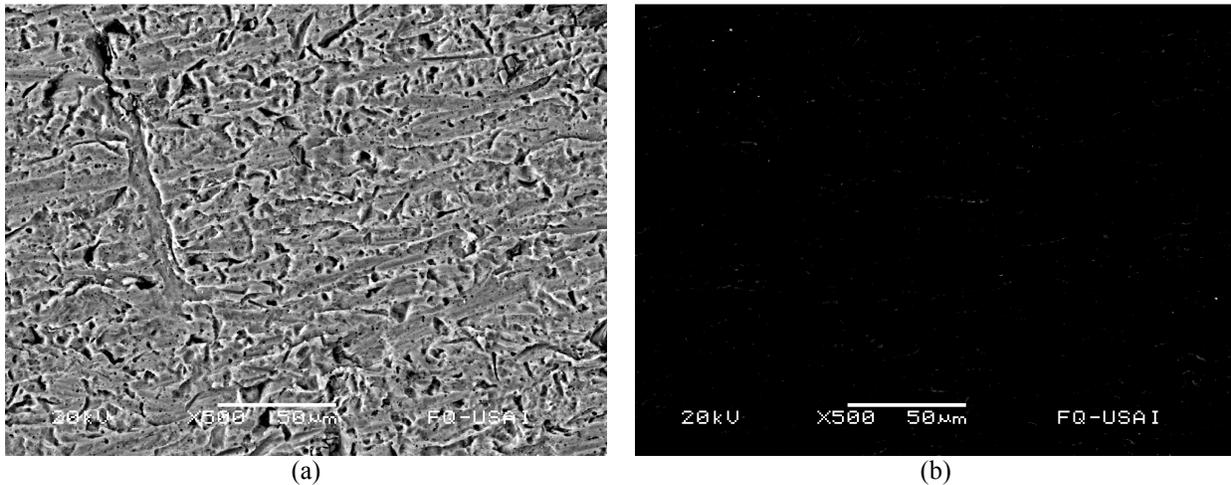


Figura 3.22 Fotografías del MEB 500X de aluminio anodizado cериatado con ácido bórico, (a) electrones retro-dispersados, (b) electrones secundarios.

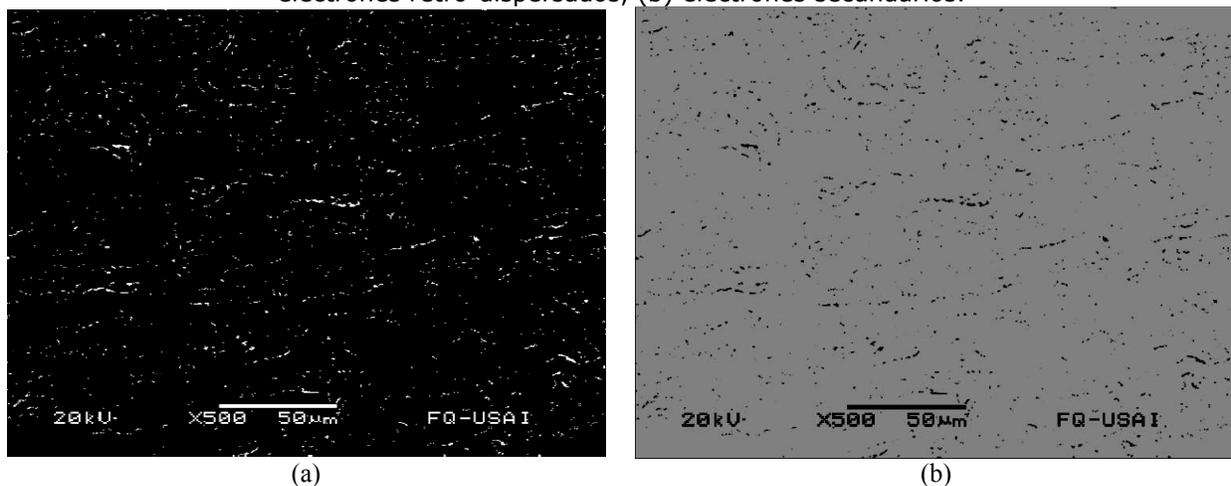


Figura 3.23 Fotografía del MEB 500X de aluminio anodizado cериatado con ácido bórico, editada con GIMP 2 con contraste para visualizar los aglomerados de cerio.

Del área acotada (figura 3.21), se eligieron cuatro segmentos de  $500 \times 500 \mu\text{m}$  para obtener el perfil de corrientes con MEQB en una sección interna del círculo. La suma de los segmentos analizados es de  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$  y se identifica en la figura 3.24.

De estos perfiles de corriente obtenidos por MEQB se tomó la imagen  $500 \times 500 \mu\text{m}$  correspondiente a la parte superior de la imagen de MEQB (cuadro en color verde-azul, figura 3.24a). El ultra micro electrodo se posicionó a  $15 \mu\text{m}$  de altura. La imagen MEQB se eligió pues se disponía de una imagen MEB a  $500 \times$ , para realizar un análisis detallado de la respuesta electroquímica de la superficie. La gráfica correspondiente se presenta en la figura 3.24b.

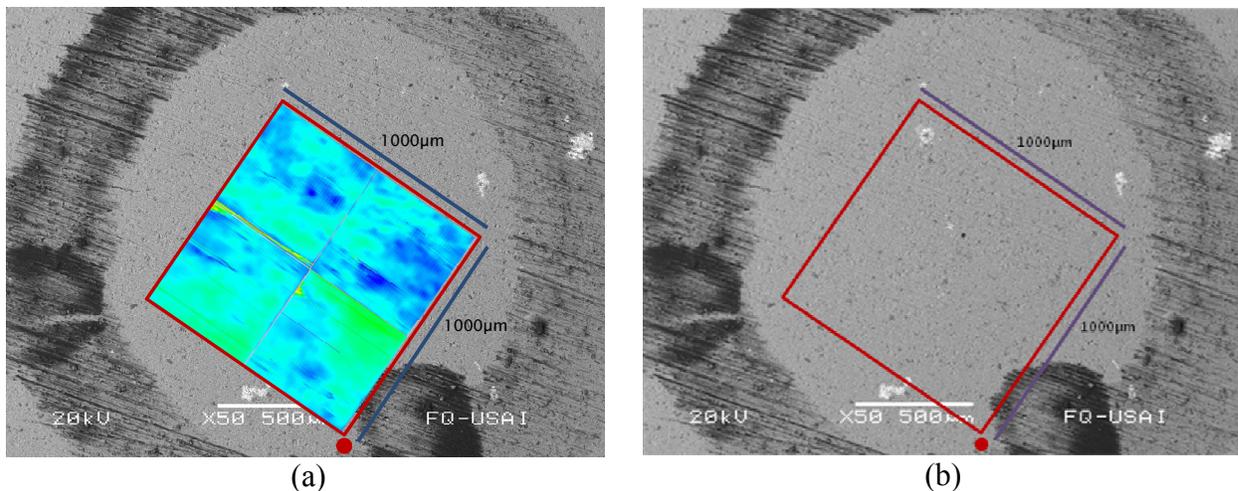


Figura 3.24 Fotografías del MEB  $500 \times$  de aluminio anodizado ceriado con ácido bórico, sobreposición del MEQB (a) y delimitación  $1000 \mu\text{m}$  (b).

El contraste de colores en la imagen demuestra la existencia de diferentes zonas con actividad electroquímica variable. La correspondencia de la imagen MEQB sobre la micrografía MEB, se realizó con base en las líneas del rallado que quedan de la limpieza mecánica previa de la muestra (lijado con #600). Una ampliación de la imagen MEQB seleccionada, permite identificar con claridad los trazos que coinciden con las líneas de rallado (figura 3.25).

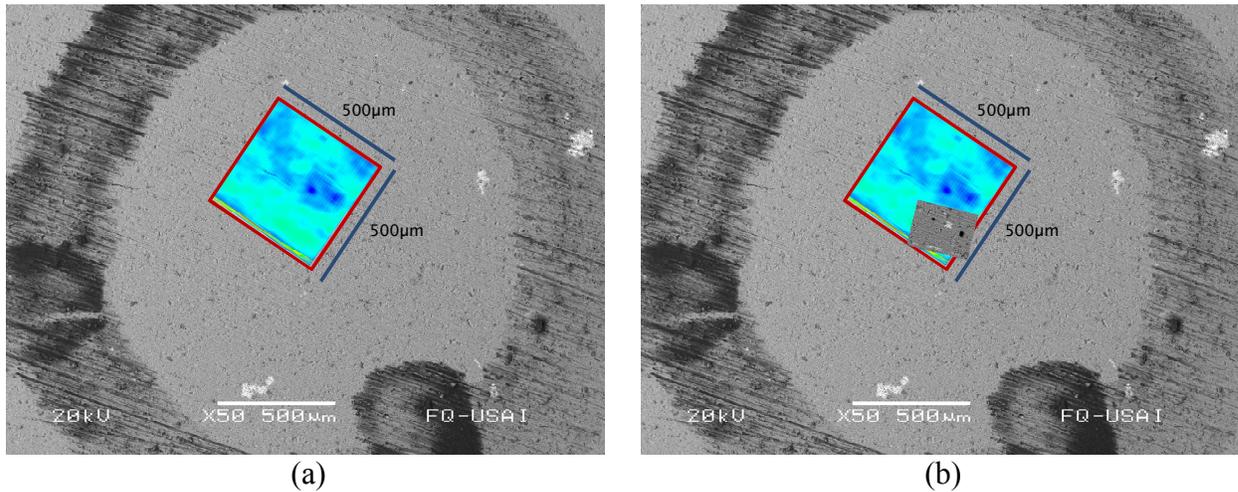


Figura 3.24 Fotografías del MEB 50X de aluminio anodizado ceriado con ácido bórico, delimitación 500  $\mu\text{m}$  (a) y con sobreposición de fotografía del MEB 500x (b).

Con base en el comportamiento de las curvas de aproximación realizadas sobre la muestra, se identificó a las regiones más activas desde el punto de vista electroquímico, con los valores de corriente mayor (secciones en azul) y las menos activas con las secciones de corrientes menores (color verde y amarillo).

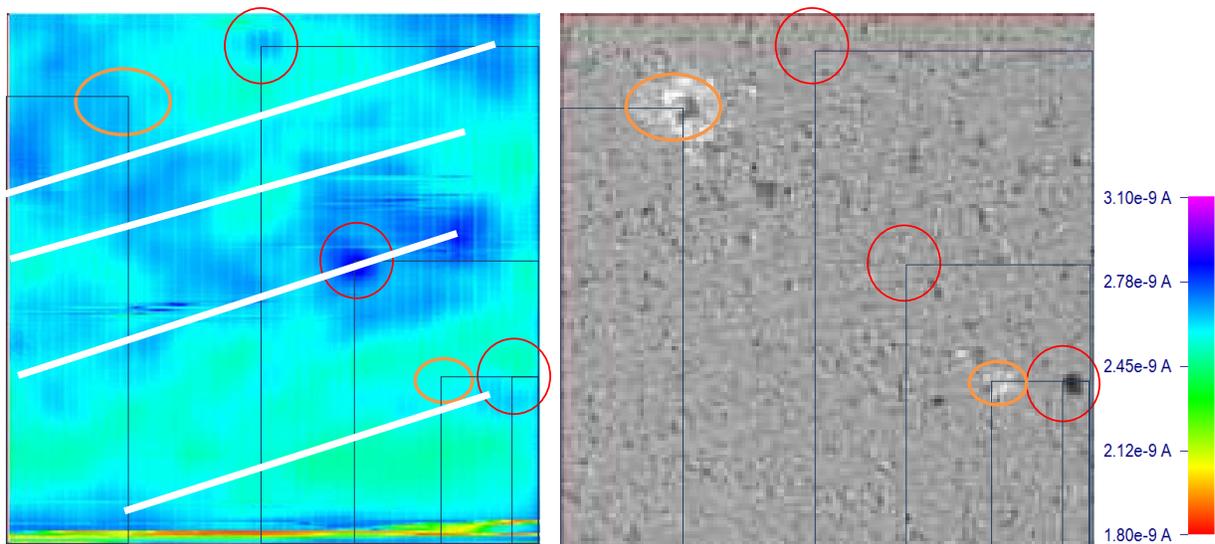


Figura 3.25 Mapas del MEQB de aluminio anodizado ceriado con ácido bórico, comparación con una ampliación de fotografía del MEB 50X.

Antes de realizar un análisis detallado es importante realizar algunas observaciones, la primera es sobre las diferencias entre los intervalos en los valores de corriente medidos entre las distintas muestras, para la muestra con anodizado y ceriado, el intervalo de corrientes en las imágenes del MEQB es de  $1.18 \times 10^{-9}$  A a  $1.60 \times 10^{-9}$  A, mientras que para la muestra con anodizado y ceriado con ácido bórico, el intervalo es de  $2.4 \times 10^{-9}$  A a  $2.9 \times 10^{-9}$  A.

Las diferencias en los valores de corriente se explican recordando que las mediciones en el MEQB se realizaron a potencial constante y las variaciones de este entre las diferentes piezas son menores, por lo que se asume que el incremento en dichos valores de corriente se debe a la formación de óxidos de cerio, aunque también se pudo haber visto influido por un cambio en la concentración del mediador, pues la adquisición de las imágenes MEQB consumen entre 1.5 y 3 h, dependiendo de la velocidad de adquisición de los datos y esto provoca una evaporación del disolvente, que se traduce en una disolución con mayor concentración del mediador que la utilizada al inicio de los experimentos. Para ello se buscó que las representaciones de las imágenes MEQB consideren porcentajes similares entre el valor inferior y superior de la escala utilizada.

Las diferencias entre los valores de corriente debidos a cambios en la concentración del mediador, se confirmaron con la comparación de los voltamperogramas de las disoluciones, obtenidos en alturas lo suficientemente grandes como para garantizar la independencia del valor de corriente con la altura del ume.

Cuando se comparan las imágenes del MEQB y MEB, se logra identificar que tres de las regiones más activas (marcadas con círculos rojos) (figura 3.25), corresponden a picaduras y hendiduras en la muestra, también se identifican dos zonas poco activas (marcadas con óvalos en naranja), que se asocian con “aglomerados” que contienen cerio, determinado por análisis elemental (EDS) en el MEB.

De la región que se estudió por MEQB, se decidió realizar un análisis más detallado, apoyado en las imágenes de MEB en las que se obtuvieron fotografías con un mayor aumento (ver figura 3.26). El recuadro en rojo, indica la posición de la imagen del MEB (500X) que se revisará.

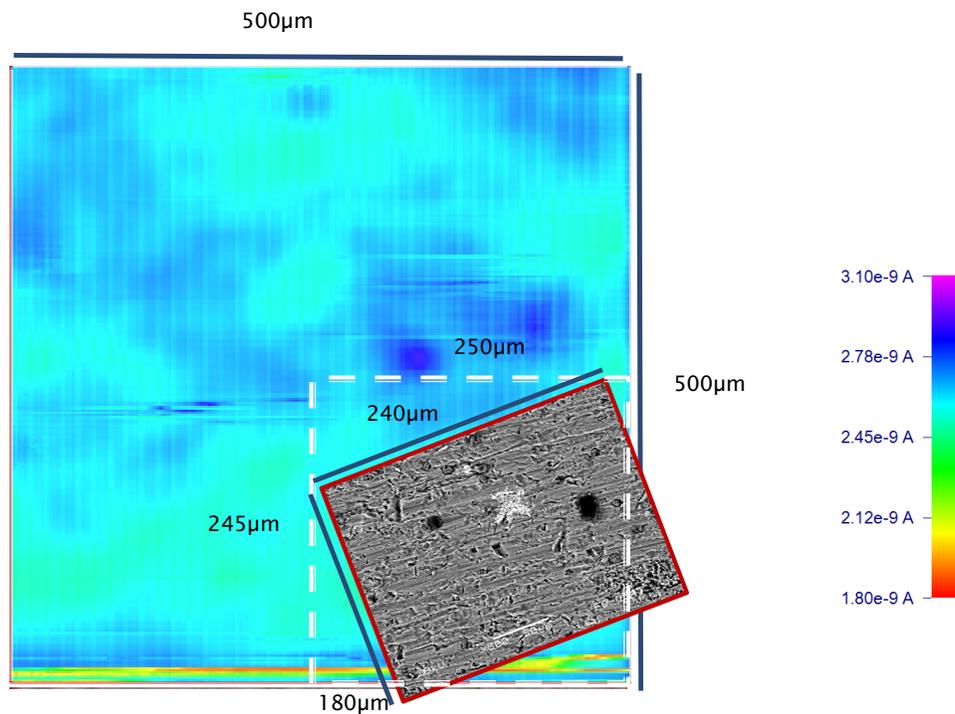


Figura 3.26 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriado, recorte de 500 x 500 µm con delimitación de la zona localizada del MEB 500X.

Una ampliación del recuadro blanco (marcado con línea discontinua), se muestra en la figura 3.27 donde también se ubica la fotografía del MEB (500X).

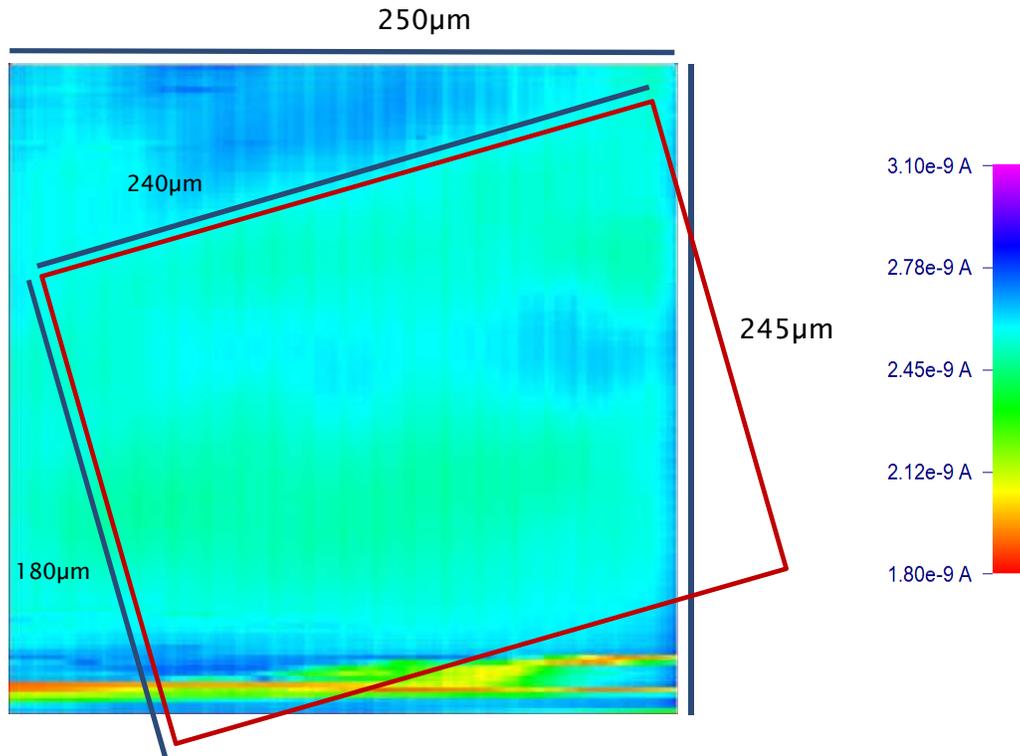


Figura 3.27 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriatado, recorte de 250 x 245  $\mu\text{m}$  con delimitación de la zona localizada del MEB 500X.

Para mejorar el análisis comparativo y puesto que no se veía claramente ninguna diferencia entre las diferentes zonas observadas en el MEB, se realizó un cambio de escala en la imagen del MEQB que generó un cambio en los colores observados en cada una de las regiones antes descritas. La nueva imagen se superpone con la imagen MEB (figura 3.28) y se pueden apreciar regiones de alta y baja actividad electroquímica.

Los detalles que ofrece la ampliación de la imagen del MEB, permiten identificar algunos puntos blancos (en las zonas menos activas) que previamente se asignaron como partículas de cerio en el análisis cualitativo elemental realizado por MEB, aunque para esta muestra se ven de menor tamaño, pero mejor distribuidas, además de presentar algunas “aglomeraciones”.

Algunos de los puntos mencionados se indican con flechas en la figura 3.28, para facilitar su ubicación. Además se identifican picaduras que se relacionan con las zonas más activas del MEQB.

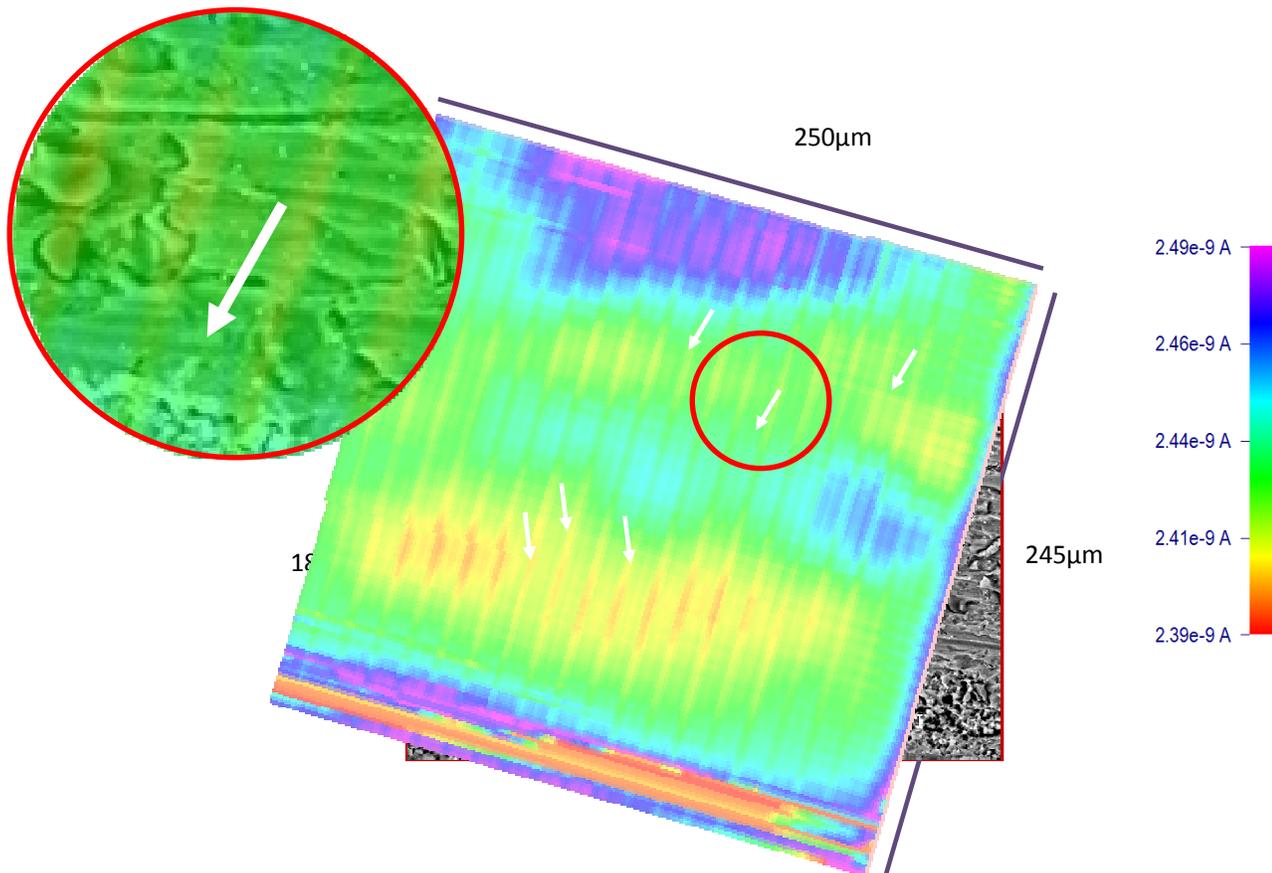


Figura 3.28 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriado, recorte de 250 x 245 μm con delimitación de la zona localizada del MEB 500X con reducción de escala.

En este tratamiento se observa la misma tendencia, es decir, las regiones de menor actividad (color rojo-amarillo), se asocian a una mayor presencia de partículas de cerio, mientras que en las zonas de mayor actividad (color fucsia-azul), su presencia es menos numerosa.

Con estos resultados, se confirma el efecto de resistencia a la corrosión de la muestra, que es aún mayor con este tratamiento de ceriado utilizando ácido bórico; dicha observación se pudo confirmar cuando se analizó una región de la imagen de MEQB donde nuevamente se reduce la escala para observar con mayor detalle las variaciones en los colores, junto con otra ampliación del estudio por MEB (1000X) en la muestra (figura 3.29). El óvalo blanco encierra una región donde el contenido de partículas de cerio es numeroso ya que incluye uno de los “aglomerados”.

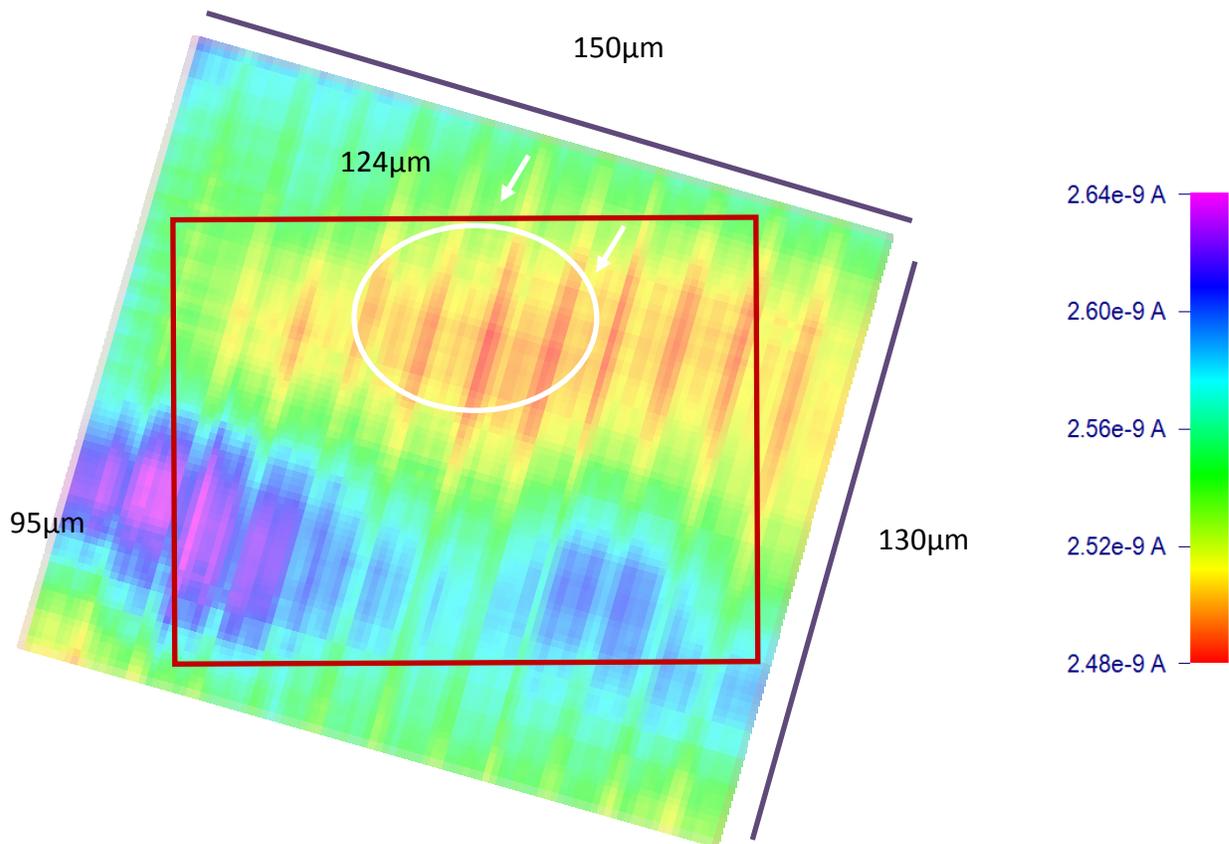


Figura 3.29 Mapa del MEQB de aluminio anodizado ceriado, recorte de 150 x 130 µm con delimitación de la zona localizada del MEB 1000X con reducción de escala.

Los mapas del microscopio electroquímico de barrido (MEQB) confirmaron que el óxido de cerio tiene una distribución más homogénea cuando se utiliza ácido bórico como acelerador en el proceso de ceriado, además los depósitos con cerio tienen un tamaño más uniforme, lo que le proporciona estabilidad al depósito formado y con ello se incrementan las posibilidades de crear el efecto de auto-reparado (“self-healing”), aunque se tiene una menor concentración de cerio (determinado por EDS).

## CONCLUSIONES

- Las pruebas electroquímicas ( $R_p$  y CPC) demostraron que:
  - la mejor concentración de la disolución ceriatante es de 0.1 g/L, puesto que es a esta concentración en la que se obtiene una mayor resistencia a la corrosión, además el parámetro R propuesto que es el menor a esta concentración también indica mejores propiedades anticorrosivas.
  - la mejor concentración para el anodizado con ácido sulfúrico sobre aluminio es a 10% V/V, la cual propicia una mejora en las propiedades anticorrosivas del aluminio anodizado con esta concentración.
  - el ceriado aplicado previo al proceso de sellado en el anodizado, no mejora las propiedades anticorrosivas del ceriado aplicado sobre aluminio 1200.
  - la mejor concentración para el ácido bórico en el ceriado sobre aluminio es de 0.5 g/L, que es la concentración en donde se obtiene el mayor valor de resistencia a la polarización y se obtienen las piezas con mejor aspecto físico macroscópicamente.
- Fotografías del MEB demuestran que el óxido de cerio se deposita en mayor proporción en los poros y/o huecos que quedan por el anodizado o en la misma formación del ceriado.

- Los aceleradores empleados (peróxido de hidrógeno y ácido bórico) mejoran el comportamiento del ceriado incrementando las propiedades anticorrosivas del aluminio 1200. De estos dos aceleradores el que proporciona un mejor comportamiento anticorrosivo para el aluminio 1200 es el ácido bórico, el cual promueve un depósito más homogéneo.
- Los mapas del microscopio electroquímico de barrido (MEQB) confirman que el óxido de cerio tiene una distribución más homogénea cuando se utiliza ácido bórico como acelerador en el proceso de ceriado, y le proporciona mejores propiedades anticorrosivas.

## Referencias Bibliográficas

1. Johnson Y., Edington J., Williams A., O'Keefe M.J., **Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods**, Material Characterization, 54(2005) 41-48.
2. Ferreira M.G.S., Duarte R.G., Montemor M.F., Simões A.M.P., **Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel**, Electrochimica acta, 49(2004) 2927-2935.
3. Xingwen Yu, Gupqiang Li, **XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy**, Journal of alloys and compounds, 364(2004)193-198.
4. 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.
5. Zhang W., Li J.Q., Wu Y.S., Xu J.T., Chen K., **Corrosion resistance of conversion film formed on aluminum alloys using cerium salt surface treatment**, Surface Engineering, 18#3(2002) 224-227.
6. Cheng Wang, Feng Jiang, Fuhui Wang, **The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel**, Corrosion Science, 46(2004) 75-89.
7. De Frutos A., Arenas M.A., Liu Y., Skeldon P., Thompson G.E., De Damborenea J., Conde A., **Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys**, Surface & coatings technology, 202(2008) 3797-3807.
8. Palomino L.E., De Castro J.F.W., Aokji I.V., De Melo H.G., **Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminum alloys**, Journal of Brazil Chemistry Society, 14(2003)651-659.
9. Arenas M.A., De Damborenea J., **Surface characterization of cerium layers on galvanised steel**, Surface & coatings technology, 187(2004) 320-325.

10. Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Marcos M., **High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys**, Applied Surface Science, 189(2002)162-173.
11. Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Marcos M., **Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys**, Applied Surface Science, 238(2004) 278-281.
12. Dabala Manuele, Armelao Lidia, Buchberger Alberto, Calliari Irene, **Cerium-based conversion layers on aluminum alloys**, Applied Surface Science, 172(2001) 312-322.
13. Xingwen Yu, Chunan Cao, Zhiming Yao, Derui Zhou, Zhongda Ying, **Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12**, Corrosion Science, 43(2001) 1283-1294.
14. Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Marcos M., Sanchez-Amaya J.M., Gonzalez-Rovira L., **Using EIS to analyse samples of Al-Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths**, Corrosion Science, 50(2008) 1376-1384.
15. Xingwen Yu, Chuanwei Yan, Chunan Cao, **Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized A16061/SiCp**, Materials chemistry and physics, 76(2002)228-235.
16. Decroly André, Petitjean Jean-Pierre, **Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminum alloys**, Surface & coatings technology, 194(2005)1-9.
17. Faherenheltz William G., O Keefe Matthew J., Zhou Haifeng, Grant J.T., **Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys**, Surface & coatings technology, 155(2002)208-213.
18. Johnson Benedict Y., Edington Joe, O'Keefe Matthew J., **Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings**, Materials Science & Engineering, A361(2003) 225-231.
19. Campestrini P., Terryn H., Hovestad A., De Wit J.H.W., **Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure**, Surface & coatings technology, 176(2004) 365-381.

20. Conde A., Arenas M.A., De Frutos A., De Damborenea J., **Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings**, *Electrochimica Acta*, 53(2008) 7760-7768.
21. Mc Adam G., Hinton B.R.W. and Butler A.M., **The role of anion in the inhibition of corrosion on Al alloy with Cerium salts**, 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, España 2002.
22. Arenas M.A., De Damborenea J., Medrano A., Garcia J.A., Rodriguez R., **Corrosion behaviour of rare earth ion-implanted hot-dip galvanised steel**, *Surface & coatings technology*, 158-159(2002) 615-619.
23. Davo B., De Damborenea J. J., **Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.5% NaCl**, *Electrochimica Acta*, 49(2004) 4957-4965.
24. Bethencourt M., Botana F.J., Cauqui M.A., Marcos M., Rodríguez M.A., Rodríguez-Izquierdo J.M., **Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al-Mg alloy by lanthanide chlorides**, *Journal of alloys and compounds*, 250(1997) 455-460.
25. Wei Zhang, Jiuqing Li, Yinshun Wu, Pei Zhang, Jianping H.E., **Deposition of cerium contained conversion films on LC4 alloy with square wave pulse method**, *Rare metals*, 23(2004)48-52.
26. Arenas M.A., De Damborenea J.J., **Surface characterization of cerium layers on galvanised steel**, *Surface & coatings technology*, 187(2004)320-325.
27. Arenas M.A., De Damborenea J.J., **Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel**, *Electrochimica Acta*, 48(2003)3693-3698.
28. Arenas M.A., Bethencourt M., Botana F. J., De Damborenea J., Marcos M., **Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts**, *Corrosion Science*, 43(2001) 157-179.
29. Arenas M.A., Conde A, De Damborenea J., **Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate**, *Corrosion Science*, 44(2002) 511-520.

- 
- 
30. Liu Y., Arenas M.A., De Frutos A., De Damborenea J., Conde A., Skeldon P., Thompson G.E., Bailey P., Noakes T.C.Q., **Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys**, *Electrochimica Acta*, 53(2008) 4454-4460.
  31. Davo B., Conde A., De Damborenea J. J., **Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts**, *Corrosion Science*, 47(2005) 1227-1237.
  32. Zheludkevich M.L., Serra R., Montemor M.F., Yasakau K.A., Miranda Salvado I.M., Ferreira M.G.S., **Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatment for AA2024-T3 corrosion protection performance**, *Electrochimica Acta*, 51(2005) 208-217.
  33. Berny F. Rivera, Benedict Y. Johnson, Matthew J. O'Keefe, William G. Fahrenheltz, **Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6**, *Surface & coatings technology*, 176(2004) 349-356.
  34. Davo B., De Damborenea J. J., **Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.5% NaCl**, *Electrochimica Acta*, 49(2004) 4957-4965.
  35. Arenas M.A., García I., De Damborenea J., **X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behaviour of galvanised steel implanted with rare earths**, *Corrosion Science*, 46(2004) 1033-1049.
  36. Sanchez Amaya J.M., Bethencourt M., Gonzalez-Rovira L., Botana F.J., **Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminum alloys with different heat treatments**, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 6569-6583.
  37. Aballe A., Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Marcos M., **Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution**, *Corrosion Science*, 43(2001)1657-1674.
  38. Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Bastos A.C., Karavai O.V., Ferreira M.G.S., **On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings**, *Electrochimica Acta*, 9(2007) 2622-2628.

39. Cabral A.M., Trabelsi W., Serra R., Montemor M.F., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., **The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**, Corrosion Science, 48(2006)3740-3758.
40. Olvera Martínez A., **Evaluación de las Propiedades Anticorrosivas de los Tratamientos de Conversión Química Libres de Cromo VI+ en Acero 1018 como una Alternativa Ecológica**, Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 2006.
41. Olvera Martínez M.E., **Tratamientos de Conversión de Cerio en una Aleación de Aluminio bajo condiciones de Polarización**, Tesis de Maestría, UNAM, México, 2008.
42. Onofre Bustamante E., **Evaluación de tratamiento de conversión química alternativos (ecológicos) en Acero AISI 1010**, Tesis de Doctorado, UNAM, México, 2008.
43. Otero Huerta Enrique, **Corrosión y degradación de materiales**, Ed. Síntesis, España, 2001.
44. [corrosion-doctors.org/Principles/Cost.htm](http://corrosion-doctors.org/Principles/Cost.htm), consultada en abril de 2012.
45. ASM International **Metals Handbook**, Volumen 2; Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials, 1990.
46. Coca Pedro, **Manual del Aluminio**, 2ª edición, Editorial Reverté, España, 1992.
47. [www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecmat/anodizado.pdf](http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecmat/anodizado.pdf), consultada en abril de 2012.
48. [http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy\\_Introduction-to-Aluminium-and-its-alloys\\_9.ashx](http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy_Introduction-to-Aluminium-and-its-alloys_9.ashx), consultada en abril de 2012.
49. ASM International **Metals Handbook**, Volumen 5; Surface Engineering, 1994.
50. Thompson, G.E., Doherty, P.E. and Wood, G.C., “**Observations of flaws on preconditional aluminium surfaces**”, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1515-1517.
51. Tajima S., **Advances in Corrosion Science and Technology**, Anodic Oxidation of Aluminium. Ed. M.G. Fontana y R.W. Staehle, Plenum Press, New York, 1971.

52. Wernick S., Pinner R. y Sheasby P., “**The Surface Treatments and Finishing of Aluminium and its Alloys**”, 5<sup>th</sup> Edition, ASM International and Finishing Publications. Ltd. Metals Park, Ohio, 1987, Capítulo 6.
53. Lizarbe R., “Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio”, Cap.XVI, 461-484, **Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión**, Coord. J. A. González, 1984, CSIC, Madrid, España.
54. Keller F., Hunter M.S. y Robinson D.L., “**Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum**”. J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 411-419.
55. Gabe Dina Rufinovna, **Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas**, Editorial Alhambra, España, 1975.
56. Molera Solá Pere, **Recubrimientos de los metales**, Marcombo S.A., España, 1989.
57. Almeida E., Diamantino T.C., Figueredo M.O., Sá C., **Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment**, Surface and Coating Technology, Vol 106, Issue 1, 1998.
58. Eppensteneir F. W., Jenkins M. R., **Chromate Conversion Coatings**, Metal Finishing, Vol 98, Issue 1, 2000.
59. Lunder O., Walmsley J.C., Mack P., Nisancioglu K., **Formation and Characterization of a Chromate Conversion Coating on AA6060 Aluminium**, Corrosion Science, Vol 47, Issue 7, 2005.
60. Magalhães A.A.O., Margarit I.C.P., Mattos O.R., **Electrochemical Characterization of Chromate Coatings on Galvanized Steel**, Electrochimica Acta, Vol 44, Issue 24, 1999.
61. Feliu Sebastian, Morcillo Manuel, **Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera**, Ediciones bellaterra S.A., España, 1982.
62. González Fernández José A., **Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas**, Consejo Superior de Investigaciones científicas, Centro de investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, 1989.

63. Wagner C. & Traud W., **On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed electrodos**, Corrosion, Vol 62, No 10, pp 843-855, 2006.
64. Stern M., Geary A.L., J. **Electrochemical Polarization**, Electrochemical Society, Vol 104, No 1, pp 56-63, 1957.
65. Genescá Llongueras Juan, **Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**, Facultad de Química, UNAM, México, 2001.
66. López W, Rodriguez P, Avila P, Genescá J, **Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión**, Ingeniería Hidráulica en México, Enero – Abril, 1991.
67. <http://www.conacyt.gob.mx/comunicacion/Revista/193/Articulos/Microscopio/Ligas/Aplicaciones02.html>, consultada en abril de 2012.
68. Annual Review of Analytical Chemistry 2008.1:95-131. Downloaded from [arjournals.annualreviews.org](http://arjournals.annualreviews.org) by University of Leiden.
69. González Mancera G., Noguez Amaya M.E., **Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos**, UNAM, México, 2006.
70. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>, consultada en abril de 2012
71. **Aluminum Casting Technology**, 2nd Edition, Editor(s): Donna L. Zalensas, American Foundrymen's Society Inc.
72. Bartolomé García María Jesús, **Caracterización mediante técnicas de microscopía electrónica (MEB Y MET) del anodizado y sellado del aluminio: comportamiento en la exposición a la atmósfera**, Universidad Complutense de Madrid, Tesis de Doctorado, España, 2008
73. Standard Test Method for **Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 59-97; United State of America.
74. <http://artigoo.com/tipos-de-microscopia-2-fundamentos-de-biologia-celular>, consultada en marzo de 2012.

75. Standard Guide for **Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, Annual Book of ASTM Standards; Designation G 46-97; United State of America.
76. Shreir L.L., **Shreir's Corrosion**, 4th edition, Edited by R.A. Cottis, 2010.
77. Uhlig's, **Corrosion Handbook**, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons Inc., 2000.
78. Fontana M. G., **Corrosion Engineering**, 3rd edition, Mc Graw-Hill Book Company, USA, 1987.
79. Buchheit R.G., Mamidipally S.B., Schmutz P., Guan H., **Active corrosion protection in chromate and chromate-free conversion coatings**, Corrosion Science, 58(2002).
80. 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).
81. C. Motte, N. Maury, M. G. Olivier, J.F.Willem, **Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel**, Surface and coatings technology, Vol. 200, 2005, 2366-2375.
82. L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, **Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel**, Thin Solid Films, 466(2004)75-80.
83. [http://www.capalex.co.uk/spanish/1200\\_alloy\\_sp.html](http://www.capalex.co.uk/spanish/1200_alloy_sp.html), consultada en abril de 2012.
84. University of Missouri, Office of Technology & Special Projects, **Cerium Based Spontaneous Coating Process for Corrosion Protection of Aluminium Alloys**, US Patent No. 7,048,807, issued May 2006.

---

---

## Abreviaturas

CPC	Curvas de Polarización Cíclica
$E_{\text{corr}}$	potencial de corrosión
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy En español (Espectroscopia de energía dispersiva)
$E_{\text{reposo}}$	potencial de reposo
$i$	densidad de corriente
$i_{\text{corr}}$	densidad de corriente de corrosión
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido En Inglés (SEM - Scanning Electronic Microscopy)
MEQB	Microscopio Electroquímico de Barrido En Inglés (SECM - Scanning Electrochemical Microscopy)
mpy	mili-inch per year En Español (mpa – milipulgadas por año)
R	parámetro R
RCCe	Recubrimiento de Conversión de Cerio En Inglés (CeCC - Cerium Conversion Coatings)
$R_p$	Resistencia a la polarización
ume	ultra micro electrodo
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy En Español (Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por rayos-X)

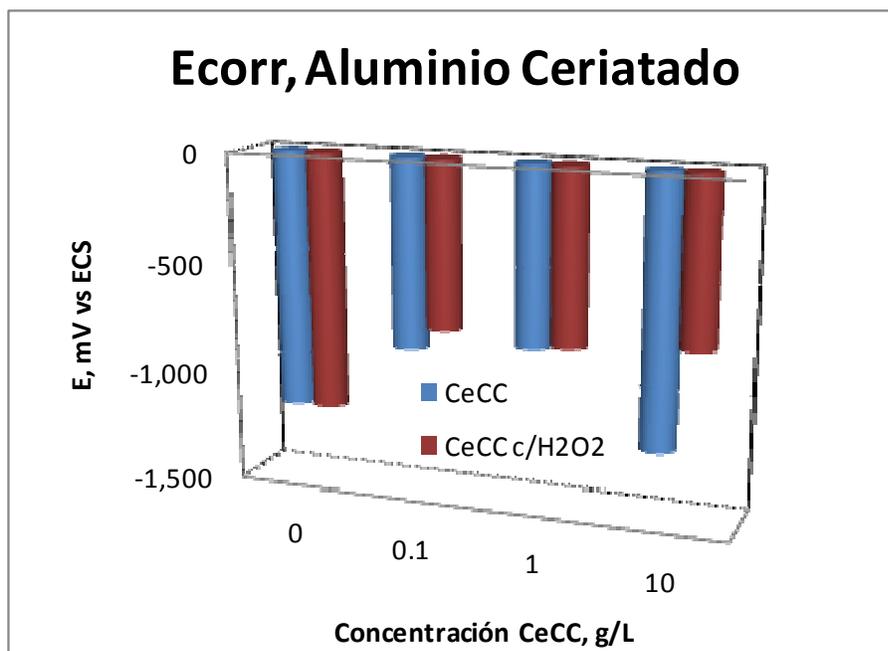


Figura A.1 Potencial de corrosión del aluminio ceriado

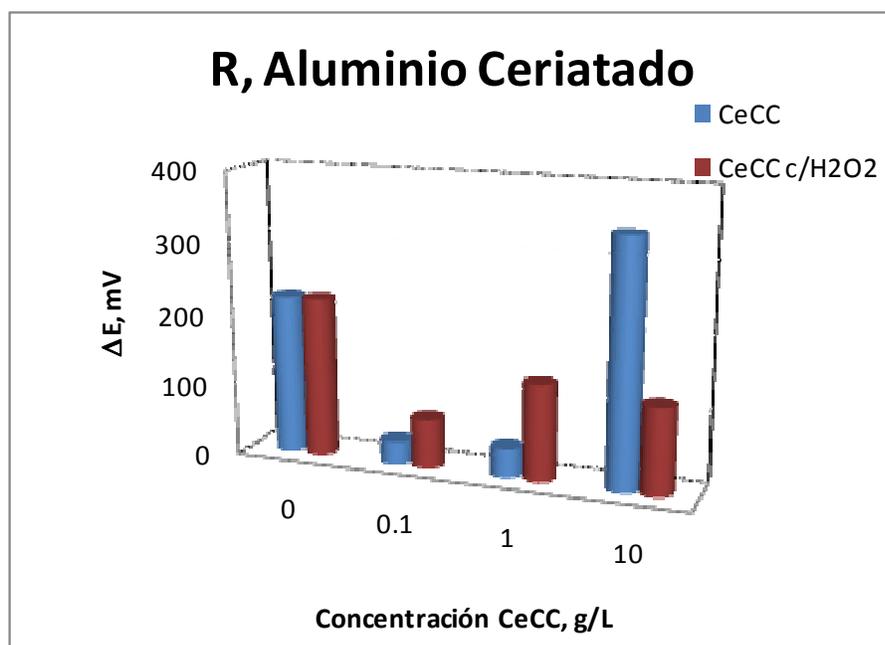


Figura A.2 Parámetro R del aluminio ceriado

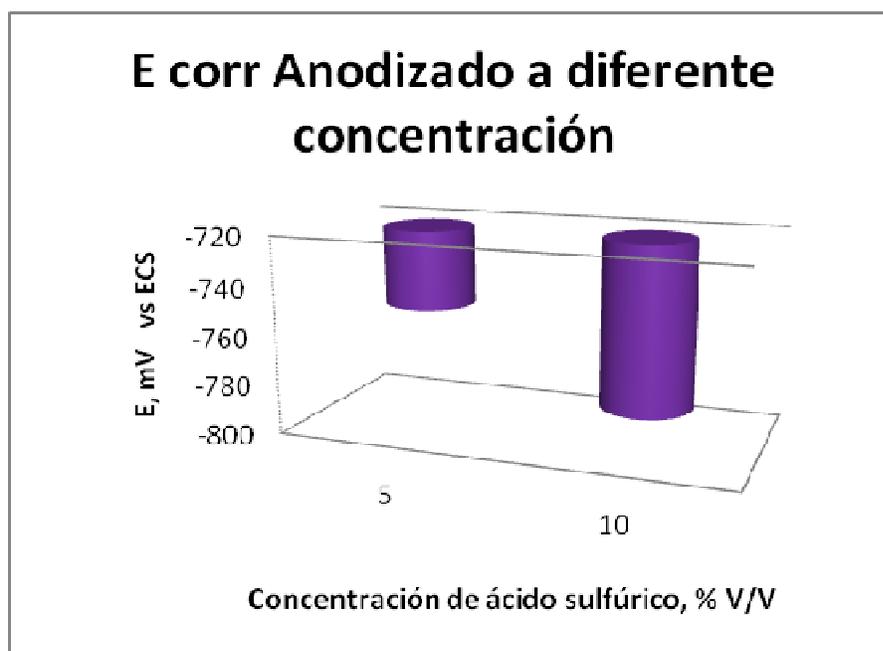


Figura A.3 Potencial de corrosión de aluminio anodizado a diferente concentración de ácido sulfúrico

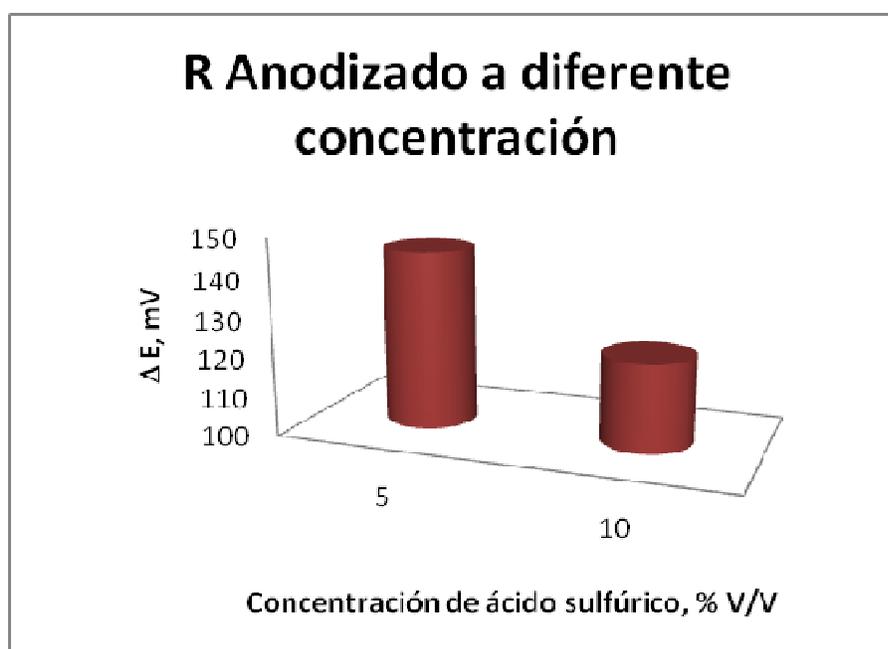


Figura A.4 Parámetro R de aluminio anodizado a diferente concentración de ácido sulfúrico

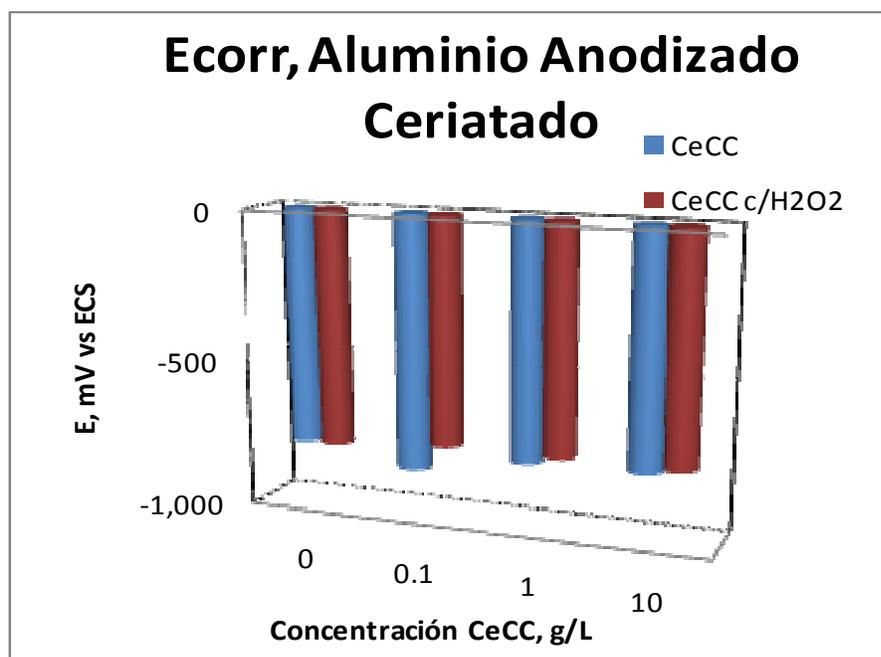


Figura A.5 Potencial de corrosión de Aluminio anodizado ceriado

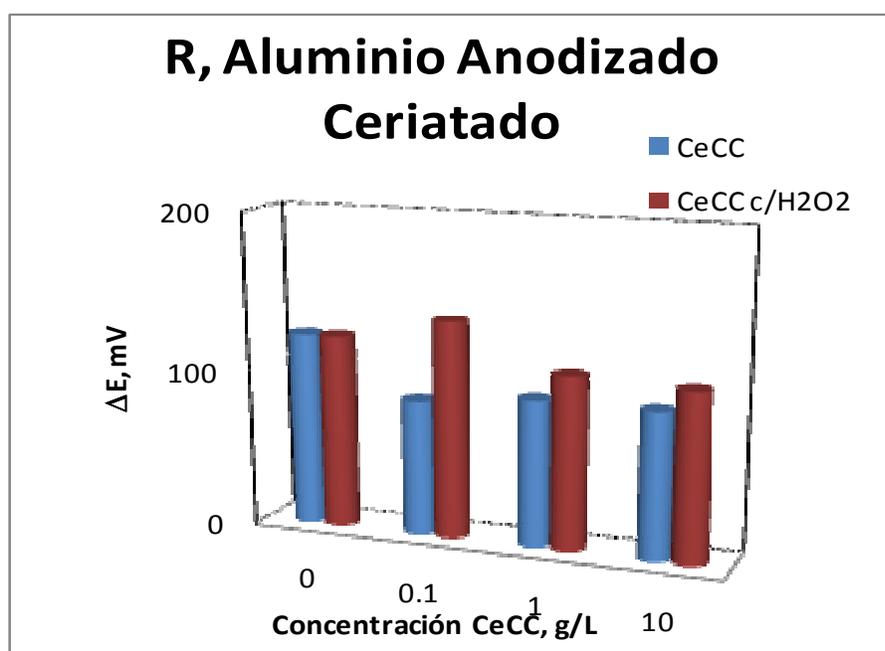


Figura A.6 Parámetro R de Aluminio anodizado ceriado

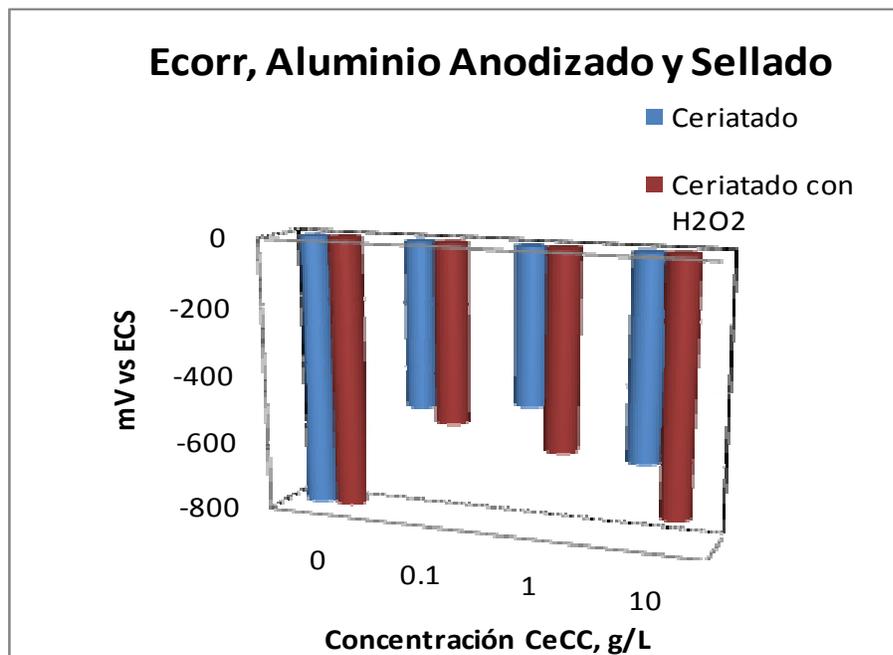


Figura A.7 Potencial de corrosión de aluminio anodizado con ceriado previo al sellado

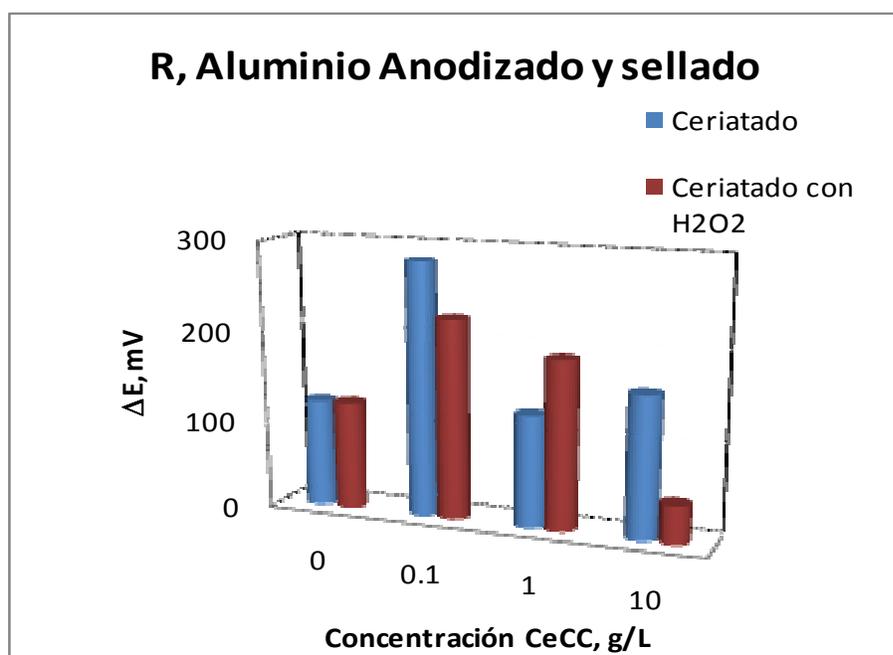


Figura A.8 Parámetro R de aluminio anodizado con ceriado previo al sellado

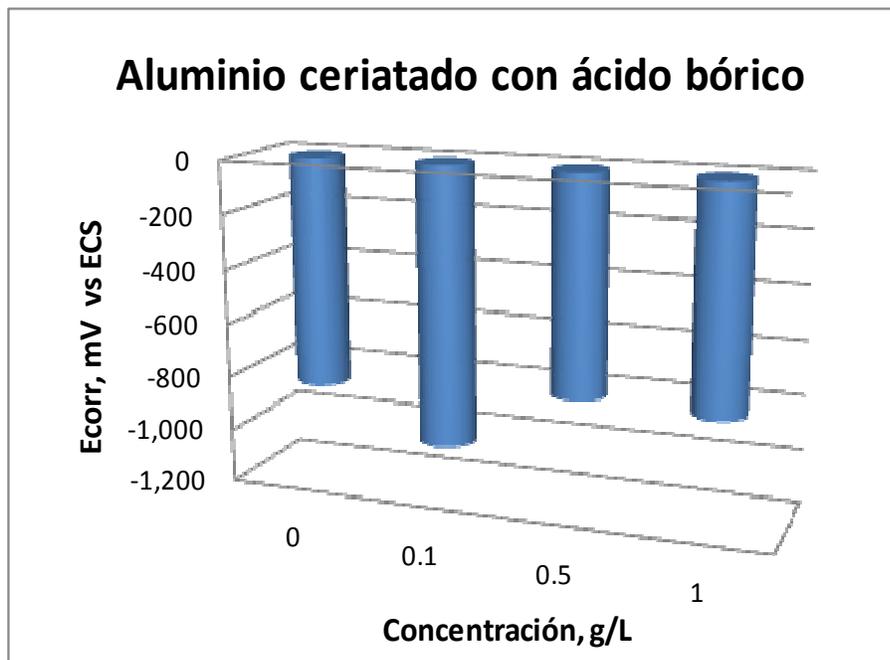


Figura A.9 Potencial de corrosión de aluminio ceriado con ácido bórico

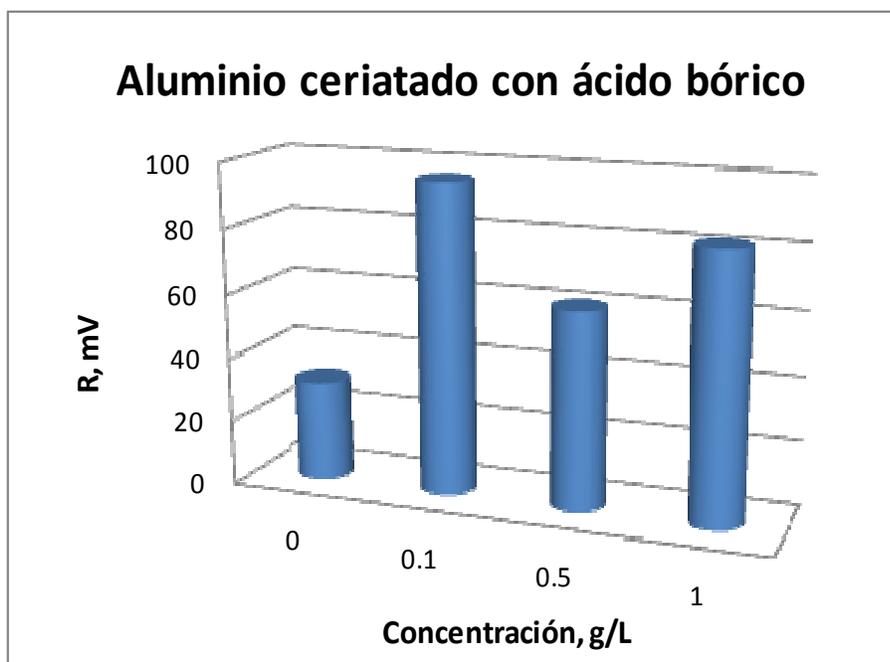


Figura A.10 Parámetro R de aluminio ceriado con ácido bórico