



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

OPTIMIZACION DEL PROCESO DE CONVERSION
QUÍMICA BASE CERIO PARA ALUMINIO
COMERCIAL

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA – CORROSION

P R E S E N T A:

ANTONIO OLVERA MARTINEZ

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dr. Arturo Barba Pingarrón
Secretario	Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes
Vocal	Dra. Elsa Miriam Arce Estrada
1er. Suplente	Dra. Marisela Estefanía Ángeles San Martín
2º. Suplente	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

LUGAR DONDE SE REALIZO 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

- 🙏 Gracias a la **UNAM** por permitirme formar parte de su comunidad, por todas las oportunidades académicas que ofrece y por permitir mi continua formación como profesionista y persona.
- 🙏 Gracias al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada para realizar este trabajo de investigación.
- 🙏 Gracias al **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez** por su confianza, por el tiempo que me ha dedicado, por su apoyo y por la libertad que me permite para buscar mis propios sueños.
- 🙏 Gracias al **Dr. Edgar Onofre Bustamante** por su amistad sincera, por el tiempo dedicado a resolver mis dudas y por el apoyo que siempre me brindó.
- 🙏 Gracias al **Maestro Carlos Rodríguez Rivera** por su apoyo y confianza para hacer uso de las instalaciones del laboratorio de Corrosión.
- 🙏 Gracias a mis compañeros y amigos Karina, Brenda, Oscar, Vicente, Leonardo y Omar, por brindarme su confianza, amistad y hacer agradable el tiempo que estoy en la Universidad.
- 🙏 Gracias al I.Q Iván Puente Lee por el apoyo brindado en la realización de pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido.
- 🙏 Quiero agradecer especialmente a toda mi familia, a mis padres, hermanos y sobrinos que me han apoyado sin condiciones, han respetado mis decisiones y me han acompañado durante tantos años. Gracias por que gran parte de lo que soy es gracias a ustedes.

“Pienso y razono durante meses y años, noventa y nueve veces, la conclusión a la que llegó es errónea, la vez número cien, acierto.”

Albert Einstein

INDICE

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
HIPOTESIS	3
INTRODUCCION	4
CAPITULO I. MARCO TEORICO	6
1.1 ¿Qué entendemos por corrosión?	7
1.2 Tipos de corrosión	9
1.2.1 Corrosión uniforme	9
1.2.2 Corrosión localizada	10
1.3 Tipos de protección	16
1.3.1 Protección catódica	19
1.3.2 Inhibidores	19
1.3.3 Recubrimientos	22
1.4 Técnicas electroquímicas	28
1.4.1 Potencial de circuito abierto	28
1.4.2 Resistencia de polarización	29
1.4.3 Curva de polarización	31
1.4.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	33
1.5 Corrosión en aluminio	40
1.5.1 Tratamientos de conversión para aluminio	41

CAPITULO II. PROCESO EXPERIMENTAL	48
2.1 Material	49
2.2 Preparación superficial	49
2.3 Tratamiento de conversión química por cerio	50
2.4 Técnicas Electroquímicas (R_p , polarización anódica e impedancia electroquímica)	51
2.5 Morfología y Análisis químico por MEB, EDS y DRX	52
CAPITULO III. ANALISIS DE RESULTADOS	53
3.1 Análisis visual y químico (MEB, EDS y DRX)	54
3.1.1 MEB	58
3.1.2 DRX	64
3.2 Curvas <i>E vs t</i>	66
3.3 Resistencia de polarización	72
3.4 Curvas de polarización anódica	78
3.5 Diagramas de impedancia	83
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFIA	93



RESUMEN

La naturaleza tóxica de los compuestos basados en cromo hexavalente, así como el uso de los compuestos trivalentes, utilizados como inhibidores, como pigmento en pinturas, como procesos de sellado en el caso del anodizado y tratamientos de conversión superficial en las mayoría de los metales de uso comercial, ha motivado el estudio y evaluación de nuevos compuestos que permitan la mejor protección contra la corrosión evitando en lo posible la agresión al medio ambiente como consecuencia de estos procesos.

Es por ello que el presente trabajo está basado en el objetivo primordial del desarrollo de una película de cerio sobre la superficie del aluminio, que permita un mejor desempeño frente a la corrosión, minimizando en lo posible los efectos dañinos al medio ambiente, empleando dos diferentes sales: $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, variando el tiempo de tratamiento, la preparación superficial y el uso de un agente oxidante como principales parámetros utilizados para el tratamiento de conversión. El uso de técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización anódica, polarización lineal e impedancia electroquímica permitieron el análisis de las películas de cerio obtenidas bajo las condiciones de trabajo especificadas. La morfología y la composición química se analizaron a partir de análisis de MEB y EDS. La caracterización de los compuestos presentes sobre la superficie del aluminio se realizó por DRX.

La mejora en la resistencia a la corrosión (R_p), así como el incremento en el intervalo de potencial, al cual inician las picaduras, son dos aspectos importantes que se ven favorecidos. Asimismo, se observa que el uso de $CeCl_3$ resulta en una mayor protección en comparación con el $Ce(NO_3)_3$, por lo que, a pesar de contar con el mismo catión, el anión que lo acompaña determina en gran medida la distribución de los depósitos óxido/hidróxido de cerio y el comportamiento frente a la corrosión, sin embargo, el uso de la activación superficial alcalina como etapa previa a la formación de las películas demuestra ser también importante.



OBJETIVOS

- Obtener los parámetros del tratamiento de conversión que optimicen la protección anticorrosiva, basados en la obtención de películas homogéneas y continuas de óxidos ó hidróxidos de cerio en la superficie del aluminio.
- Determinar la viabilidad por medio del estudio electroquímico de los tratamientos de conversión base cerio sobre aluminio comercial como forma de protección anticorrosiva.
- Determinar el efecto en el tratamiento de conversión debido al tipo de anión que acompaña al cerio, sobre la formación de la película protectora.
- Caracterizar fisicoquímicamente la película formada sobre la superficie del aluminio



HIPOTESIS

La formación de películas de conversión base Ce aumenta el desempeño frente a la corrosión del aluminio comercial en un medio salino.

El tipo de anión que acompaña al cerio influye en la formación de la película de conversión.

INTRODUCCION



El impacto económico que tiene la corrosión sobre la infraestructura de los distintos sectores industriales, ha hecho necesaria la estimación de forma más precisa, de los costos reales involucrados directa e indirectamente con la corrosión, mismos que se desglosan en un reporte de NACE que comprende un periodo de evaluación de 1999-2001 en los Estados Unidos. Estos costos han sido estimados en 276 billones de dólares lo que representa, el 3.1 % de su producto interno bruto ⁽¹⁾. Si bien no son reportes sobre las condiciones de nuestro país, si muestran el gran impacto de la corrosión en la vida diaria.

Dicho informe hace un gran énfasis en las estrategias para minimizar estos costos ya sean directos o indirectos, es decir, la optimización de los procesos de control y prevención de la corrosión. Diferentes esfuerzos se han realizado para minimizar el efecto de la corrosión dependiendo de factores físicos, ambientales o del tipo de producto que se procese o transporte.

Los métodos más comunes de protección incluyen recubrimientos protectores metálicos u orgánicos, diseño de aleaciones resistentes a la corrosión, polímeros, inhibidores de corrosión y protección catódica, esta última es una técnica muy usada para proteger tuberías, tanques de almacenaje y estructuras.

De esta forma, existen esfuerzos en la investigación de diversos procesos de mejora de materiales, formas de control o minimización del proceso de corrosión de los cuales se desprenderán las mejores formas para lograr este propósito. Es así, que el propiciar una modificación superficial por medios químicos sobre superficies metálicas, ha sido un campo de estudio reciente, pero de gran auge, que busca proponer alternativas a los procesos de conversión tradicionales basados en cromo hexavalente y trivalente utilizando como reemplazo sales de tierras raras.

CAPITULO I

MARCO TEORICO



1.1 ¿QUE ENTENDEMOS POR CORROSION?

La corrosión es entendida como un fenómeno que ocurre naturalmente y que se define como *“la degradación de una sustancia (generalmente un metal) o sus propiedades debido a una reacción con su medio ambiente”* ⁽²⁾. Sin embargo, esta definición resulta ser demasiado general y presenta algunos inconvenientes ya que el medio ambiente puede ser agua, aire, dióxido de carbono, líquidos orgánicos, sales fundidas, etc.

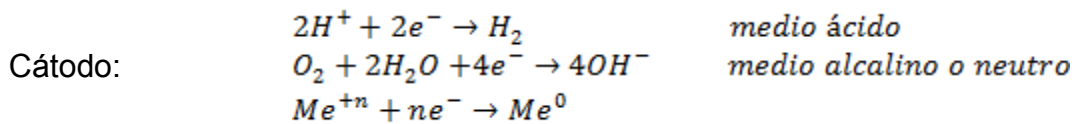
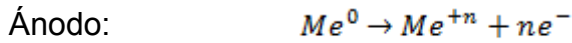
De la misma forma existen diversos materiales que son susceptibles a la corrosión como los plásticos, fibras, sólidos iónicos y covalentes, agregados como el concreto y materiales compuestos o compósitos, aunque el término de corrosión es aplicado más específicamente a un material metálico inmerso o en contacto con un medio acuoso ⁽³⁾. Si bien existen otros factores de riesgos naturales como tornados o terremotos, es la corrosión un factor de riesgo que puede ser incluso más peligrosa debido a que el daño se extiende a automóviles, tuberías de agua, puentes y a todas aquellas estructuras que estén expuestas al medio ambiente ⁽¹⁾.

Existen dos formas en las cuales se presenta el fenómeno de la corrosión: lo que se conoce como corrosión seca (Figura 1a), no muy frecuente y que implica reacciones en la interfase metal/gas o metal/vapor y que involucra la reacción con un material no metálico, siendo un proceso que origina la formación de óxidos que a veces sirve como barrera natural impidiendo la corrosión.

Un segundo proceso que es más común de encontrar en los sistemas de corrosión, que se denomina corrosión húmeda o electroquímica (Figura 1b), en el cual se tiene la presencia de un medio acuoso agresivo y un necesario contacto eléctrico entre dos zonas claramente definidas como ánodo y cátodo. En el ánodo se llevan a cabo las reacciones de oxidación que involucran la consecuente disolución del metal, esta reacción libera electrones que viajan hasta el cátodo para que así se lleve a cabo la reacción catódica o de reducción, en donde no solo es posible una única reacción como generalmente ocurre en el caso del proceso



anódico, sino que puede darse la reducción de cualquier especie que se encuentre en la solución y que sea susceptible a reducirse⁽⁴⁾.



Esta forma de degradación del material también se verá influenciada por las condiciones ambientales que acompañan al metal, factores como la temperatura, humedad, pH, presencia de iones agresivos, naturaleza química del material, etc., donde dichas condiciones repercutirán en la velocidad de corrosión, misma que determinará la vida útil del material metálico.

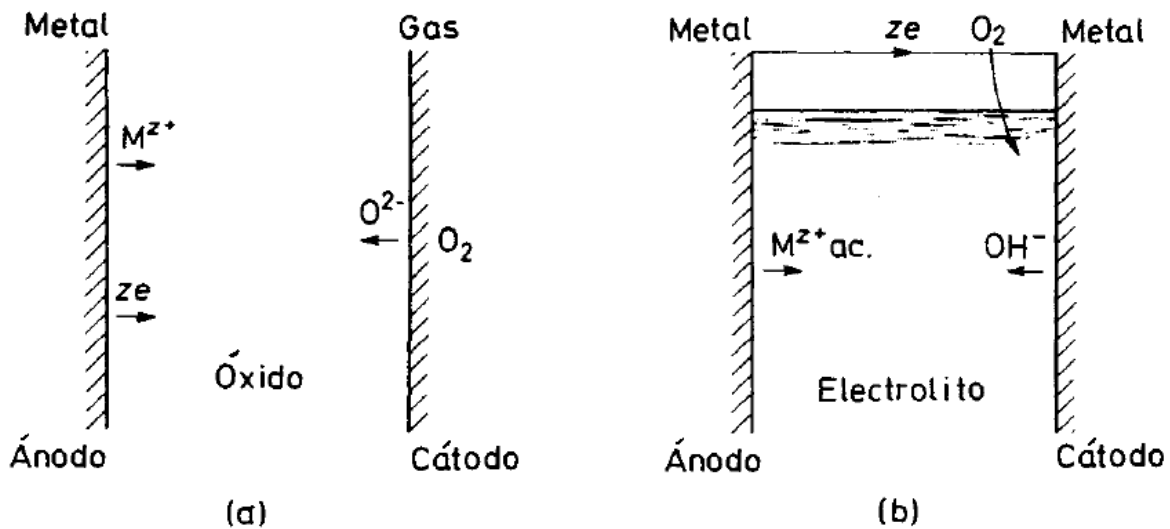


Figura 1 Cátodo y ánodo en el proceso de corrosión: a) seca b) húmeda.



1.2 TIPOS DE CORROSION

Si bien la corrosión es un fenómeno que implica reacciones de óxido-reducción es también conocido que hay ciertas características que determinan en gran parte como se origina y desarrolla el proceso de corrosión, estas características son las que han permitido agrupar los diferentes tipos de corrosión que se presentan bajo diferentes condiciones. Así, es posible agrupar a los tipos de corrosión que son propios de la naturaleza misma del material como son: la corrosión general, corrosión por picadura, corrosión intergranular y corrosión por esfuerzos. Así también otros tipos de corrosión que dependen propiamente del diseño de las estructuras como son: corrosión por hendidura, corrosión galvánica, corrosión por erosión y corrosión por fatiga. Estas condiciones por favorecer la corrosión, hacen posible su minimización al tener un adecuado diseño de los materiales así como un mejor diseño de las estructuras metálicas⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

1.2.1 CORROSION UNIFORME

Esta es una de las más comunes formas de corrosión y está caracterizada por una reacción química o electroquímica que se presenta homogéneamente sobre toda la superficie expuesta. El metal al oxidarse comienza un proceso de adelgazamiento y eventualmente resulta en una perforación con la consecuente falla. A pesar de que el daño causado por este tipo de corrosión es muy grande sobre la superficie, esta misma característica lo hace extremadamente visible, por lo que es posible controlarla en muchos casos. Debido a que ataca a toda la superficie expuesta, es posible estimar el tiempo de vida de un material, simplemente sumergiendo el material en el medio de interés, la velocidad de corrosión podrá ser calculada. Así, estos datos pueden ser usados para prevenir o reducir este tipo de corrosión, ya sea con la adecuada selección del material, con el uso de inhibidores, recubrimientos o protección catódica⁽²⁾.



1.2.2 CORROSION LOCALIZADA

Este tipo de corrosión a diferencia de la uniforme se presenta en ciertas áreas del material o estructura lo que complica su detección y prevención. Entre las principales formas de corrosión localizada se encuentran las siguientes.

1.2.2.1 *Corrosión por picadura*

El ataque localizado causa principalmente una penetración del metal. Ocurre cuando pequeñas áreas de una superficie expuesta a un medio agresivo sufre un rápido ataque mientras la mayoría de la superficie permanece prácticamente intacta, siendo esta una de las más destructivas formas de corrosión. La corrosión localizada contrasta con la del tipo uniforme, en la cual todas las áreas se corroen a la misma velocidad aproximadamente, en tanto que una picadura solo consume una mínima masa del metal.

Esencialmente todos los materiales y aleaciones pueden sufrir este tipo de ataque bajo ciertas condiciones de exposición. Sin embargo, para que existan picaduras es necesario que existan ciertas condiciones básicas para la nucleación y crecimiento de picaduras. De esta forma, es necesaria la presencia de una capa pasiva sobre el metal en donde la ruptura de esta capa provoca un ataque acelerado del medio, esto ocurre generalmente debido a heterogeneidades sobre la superficie. Una segunda condición necesaria es la presencia de iones agresivos, es decir, iones que presenten una alta difusión y movilidad debido a su reducido tamaño como es el caso de los iones cloruro.

La corrosión por picadura (Figura 2) es considerada como un proceso autocatalítico, esto es, una vez que la picadura empieza a crecer, las condiciones desarrolladas son tales que promueven su crecimiento. Las reacciones catódica y anódica están separadas físicamente, el medio inmediato a la picadura agota el oxígeno lo que permite que la reacción catódica tenga lugar en otras partes de la superficie del metal expuesto, donde existe mayor facilidad para llevar a cabo esta reacción.



En tanto que dentro de la picadura el incremento de cationes metálicos y aniones, como el cloruro, resulta en una hidrólisis del catión metálico y formación de HCl lo que provoca un descenso del pH de forma local, de esta manera, el metal es atacado con mayor facilidad y las picaduras tienden a propagarse ^{(5) (7) (8)}.

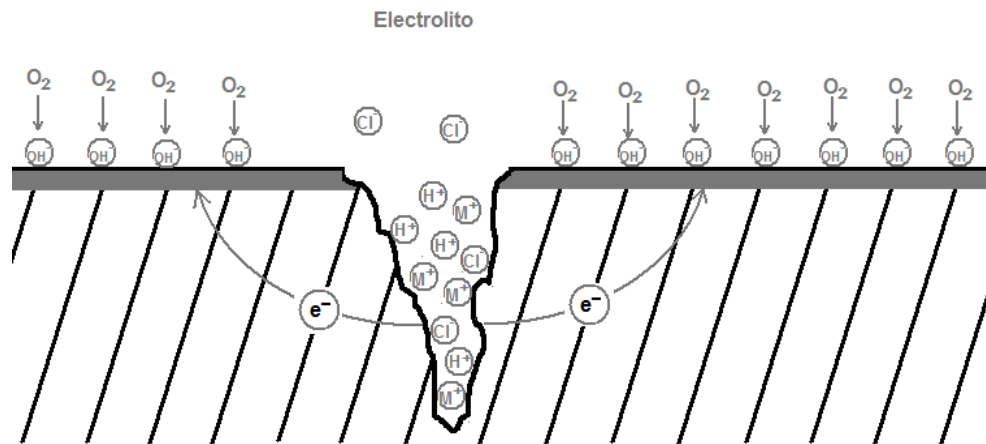
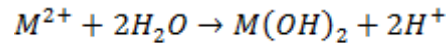


Figura 2 Mecanismo de desarrollo de una picadura en un metal con película pasiva.

1.2.2.2 Corrosión Intergranular

La microestructura de metales y aleaciones está conformada por granos y delimitados por fronteras de grano. La corrosión intergranular es un ataque localizado a lo largo de estas fronteras o en las inmediaciones de las mismas, mientras que la zona interna del grano puede permanecer sin daño por largos periodos de tiempo (Figura 3). Esta forma de corrosión está usualmente relacionada con efectos de segregación química (impurezas que tienen tendencia a acumularse en los límites de grano) o fases específicas precipitadas en dichos límites. Estas precipitaciones pueden producir una reducción en la resistencia a la corrosión en las zonas adyacentes.

El ataque es frecuentemente relacionado a la segregación de elementos específicos o a la formación de compuestos en el límite de grano, la corrosión ocurre debido a un ataque preferencial en el borde de grano ó en las zonas



adyacentes en las cuales se ha perdido el elemento necesario para una adecuada resistencia a la corrosión, como es el caso de los aceros inoxidable que pierden cromo en la matriz metálica para formar carburos de cromo, debido al efecto de la temperatura, dando lugar a lo que se denomina sensitización, estas zonas actúan como regiones anódicas con respecto al resto del grano formándose así el sistema de corrosión. El ataque generalmente progresa a lo largo del límite de grano y en un caso severo, el grano entero puede ser removido debido al completo deterioro de sus fronteras, en cualquier caso las propiedades mecánicas de la estructura se verán seriamente afectadas ^{(5) (9)}.

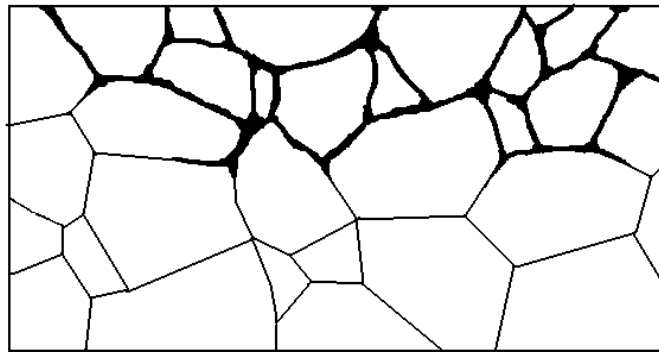


Figura 3 Corrosión intergranular presente sobre fronteras de grano

1.2.2.3 Corrosión por Hendidura

La corrosión por hendiduras es un tipo de corrosión que se presenta en espacios confinados o hendiduras que se forman cuando los componentes están en contacto estrecho (Figura 4). Para que se presente la corrosión por hendidura, ésta debe ser muy cerrada, con dimensiones menores a un milímetro. Aunque no se han definido los límites de la brecha, es conocido que este tipo de corrosión no se presenta en espacios más grandes.

El mecanismo básico de la corrosión por hendidura considera un metal en contacto con un electrolito en presencia de oxígeno. En este proceso se produce la disolución del metal y la reducción de iones oxígeno e hidróxido ⁽²⁾.



Inicialmente, la reacción ocurre uniformemente sobre toda la superficie, incluyendo el interior de las grietas, cada electrón producido durante la formación del ion metálico es inmediatamente consumido por el oxígeno mediante una reacción de reducción, por otro lado por cada ion metálico que ingresa a la solución se produce un ion OH^- . Cuando el oxígeno que estaba en la grieta se agota, la reducción del oxígeno se detiene pero la disolución del metal continúa, esta situación produce un exceso de carga positiva en la solución que se equilibra con la migración de iones Cl^- al interior de la grieta dando como resultado el aumento en la concentración del cloruro del metal en esta zona.

El proceso anterior en la solución acuosa provoca que el cloruro metálico se disocie en un hidróxido insoluble y un ácido. Estos productos de hidrólisis están presentes dentro de la grieta y son los responsables de la continua disolución del metal.

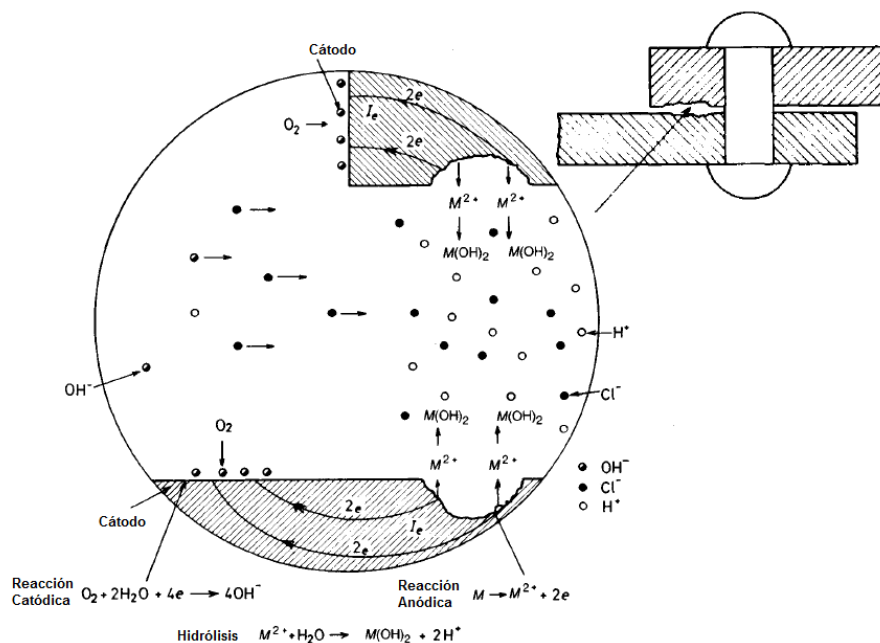


Figura 4 Mecanismo del proceso de corrosión por hendidura.



1.2.2.4 Corrosión Filiforme

La corrosión filiforme es una forma de ataque en la cual el proceso de corrosión se manifiesta formando filamentos y representa un tipo particular de socavamiento anódico (Figura 5). Usualmente se produce en ambientes húmedos y es más común debajo de películas orgánicas aplicadas sobre acero, aluminio, magnesio y zinc (acero galvanizado). A veces, se desarrolla en aceros desnudos sobre los cuáles se han depositado accidentalmente pequeñas cantidades de sales contaminantes. También se ha observado en delgados electrodepositos de estaño, plata, oro y debajo de pinturas de conversión como los fosfatos. Los filamentos formados por los productos de corrosión muestran una amplia variedad de configuraciones desde las nodulares (caso del aluminio) a los muy finos y bien definidos observados debajo de las lacas transparentes aplicadas sobre acero. El ancho de los filamentos va desde 0,05 hasta 0,5 mm y, en condiciones de laboratorio, pueden crecer a una velocidad prácticamente constante (entre 0,01 y 1 mm) durante largo tiempo. Para su desarrollo, la corrosión filiforme requiere una humedad ambiental relativamente alta, > 55% a temperatura ambiente; su velocidad puede ser acelerada efectuando un corte en la película que llegue hasta el sustrato metálico y manteniendo luego la muestra a una humedad relativa mínima del 70 al 85%. Ciertas propiedades de la película, como adhesión a la superficie metálica, también tienen efecto sobre la extensión y el carácter del ataque ^{(2) (6)}.

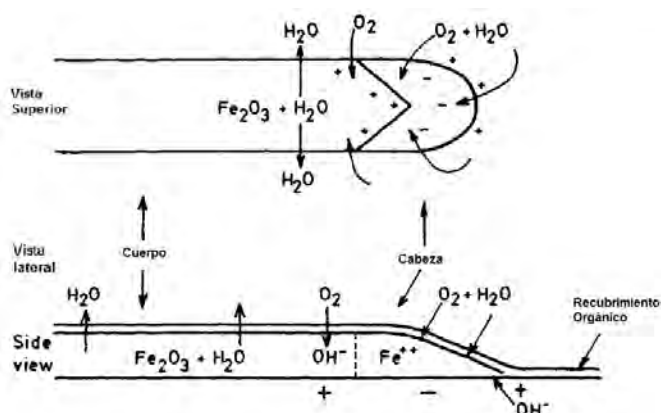


Figura 5 Mecanismo y forma de corrosión filiforme



Muchas investigaciones sobre pinturas condujeron a reducir la corrosión filiforme del acero; así, los productos de conversión a base de fosfatos, acompañados por un lavado previo del metal con soluciones de cromato y agua destilada, son capaces de proveer protección pero no de eliminarla totalmente. Una de las cuestiones más importantes en el caso de la corrosión filiforme es por qué el proceso tiene lugar en forma de filamentos en vez de áreas circulares.

Hasta el presente no existe una explicación concreta, pero al parecer, la limitada disponibilidad de oxígeno y de agua que difunden a través del recubrimiento son algunos de los factores determinantes.

1.2.2.5 Corrosión Bajo Esfuerzos

El agrietamiento por corrosión y esfuerzos (Figura 6) es una falla corrosiva en la que se forman las grietas en un material bajo la acción combinada de esfuerzos mecánicos y un medio ambiente agresivo. Los esfuerzos y el medio ambiente agresivo se unen para ocasionar una falla súbita ⁽⁷⁾.

Por lo general los requisitos para que se presente la corrosión son dos:

- Un metal o aleación susceptible. Aceros de alta resistencia, latones y aceros inoxidable, y aleaciones comunes de aluminio, acero, fierro, etc.
- Un medio ambiente específico. Por lo general un ambiente húmedo o salado, por lo general un ambiente lleno de iones específicos (iones de cloruro, iones de amonio, etc.).

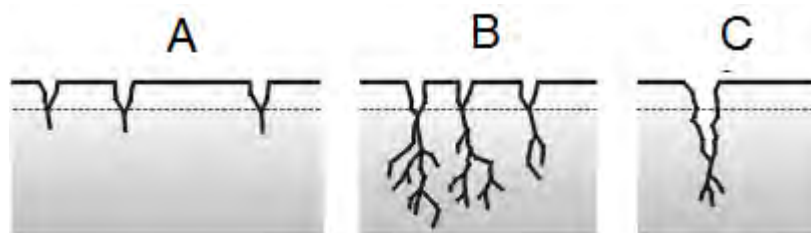


Figura 6 A) Aparecen grietas en sitios donde existen picaduras, B) las grietas se ramifican y crecen, C) la corrosión penetra por las fisuras.



1.3 TIPOS DE PROTECCION

Como se ha visto, debido a que todas y cada una de nuestras estructuras y sistemas metálicos que forman parte de nuestra vida cotidiana, han sido obtenidas de forma artificial, es decir, no existen en la naturaleza, estas tienden naturalmente a la degradación o como se diría termodinámicamente, al estado basal o de mínima energía. Esta condición inicial en la fabricación de nuestras herramientas e infraestructuras y la evolución a la degradación o destrucción total o parcial de forma espontánea, es lo que ha impulsado la necesidad de entender los mecanismos que controlan estos procesos y desarrollar las formas de minimizar y en lo posible suprimir la corrosión.

Diferentes formas de proteger los materiales y las estructuras que el hombre manufactura y produce han sido utilizadas a lo largo del tiempo, algunas con mayor efectividad que otras. Estos sistemas de protección se basan en el tipo de material, el medio ambiente al que se expone, el proceso productivo o el medio de transporte y almacenaje. El control sobre los aspectos que involucran al proceso de corrosión de los materiales, así como el campo de acción en el que están basados varían de acuerdo al sitio en donde se desea influir, es así como se presenta en la Tabla 1 y Tabla 2 un resumen de las distintas formas de control y algunas formas en la que se lleva a cabo ⁽⁵⁾ ⁽⁹⁾.



Tabla 1 Elementos de control de la corrosión basados en diferentes partes del sistema aplicando un principio particular de control

Principio de control	Parte del sistema	Método de control	Ejemplos
Incremento de la estabilidad termodinámica del sistema	Metal	Aleaciones con una mayor estabilidad termodinámica	Adiciones de Au a Cu o Cu a Ni
	Medio acuoso	Bajar el potencial redox de la solución	Bajar la a_{H^+} por incremento del pH, eliminación de O_2 disuelto y otras especies oxidantes disueltas.
		Incrementar el potencial de equilibrio M^+/M^0	
	Medio gaseoso	Eliminación de oxígeno u otros gases oxidantes en los cuales el metal es inestable	Uso de atmosferas inertes (N_2 , H_2 , Ar) o vacío.
Control catódico del metal	Superficie metálica	Recubrir con un metal de mayor estabilidad termodinámica	Recubrimiento de Au sobre Cu
	Metal	Reducción de la cinética de la reacción catódica	Cambiar el comportamiento del metal a cátodo en un par metálico.
		Remover impurezas catódicas asegurar que las fases anódicas no están precipitadas.	Remover impurezas como Zn, Al, Mg. Asegurarse que los carburos en el acero inoxidable se mantengan en solución solida.
		Incrementar el sobrepotencial catódico	Amalgamación de zinc, aleando Mg comercial con Mn
	Medio	Reducción cinética de la reacción catódica	Reducir a_{H^+} , O_2 , bajar la temperatura, velocidad de agitación
		Bajar el potencial del metal	Protección catódica por ánodos de sacrificio o corriente impresa
		Inhibición catódica	Formación de depósitos calcáreos en agua debido al incremento de pH, adición de sustancias toxicas como As, Bi, Sb e inhibidores orgánicos a ácidos



Tabla 2 Elementos de control de la corrosión basados en diferentes partes del sistema aplicando un principio particular de control (continuación Tabla1)

Principio de control	Parte del sistema	Método de control	Ejemplos
Incremento del control anódico	Metal	Aleaciones que incrementen la tendencia del metal a pasivarse	Aleaciones Fe con Cr y Ni
		Aleaciones que formen productos de corrosión mas protectores	Adición de bajas concentraciones de Cu, Cr y Ni a acero
		Introducción de cátodos que faciliten la pasivación	Adición de Pt, Pd y otros metales nobles al Ti, Cr y aceros inoxidables
		Incremento del potencial por una FEM externa	Protección anódica de acero, acero inoxidable y Ti
	Medio	Incremento del potencial redox en la solución	Pasivación de aceros inoxidables por adición de O ₂ , HNO ₃ u otras especies oxidantes para una reducción ácida
		Adición de inhibidores anódicos	Adición de nitratos, cromatos o benzoatos a soluciones neutras en contacto con Fe; "primers" inhibidores para metales como cromato o fosfato de zinc
	Superficie	Recubrimientos metálicos que se pasiven fácilmente	Recubrimientos de Cr sobre Fe
		Tratamientos superficiales que faciliten la formación de películas pasivas	Pulido de acero inoxidable y remoción de impurezas por HNO ₃ , tratamiento de Al por cromatos
Control resistivo	Superficie	Recubrimientos	Recubrimientos orgánicos que incrementen la caída IR entre áreas anódicas y catódicas
	Medio	Remoción de agua o electrolitos que incrementen la conductividad	Diseño que facilite el drenaje de agua y sólidos



1.3.1 PROTECCION CATODICA

Se conoce que un sistema de corrosión se basa principalmente de 4 componentes: ánodo, cátodo, electrolito y unión eléctrica, un método que hace uso de estos componentes de manera muy eficiente es la llamada protección catódica, ya sea por el suministro de corriente al sistema (corriente impresa) o por el uso de un material de sacrificio (ánodo de sacrificio).

El principio de este método se basa en la idea de favorecer una de las dos reacciones que tienen lugar en un proceso de corrosión y es precisamente la que da nombre al método, es decir, la reacción catódica. Para lograr este fin es necesario contar con un suministro de corriente continua que, como en el caso de la protección por corriente impresa es una fuente de corriente rectificadas que suministra la cantidad necesaria para proteger el material utilizando como parte del sistema de protección un ánodo inerte, dicho sistema es capaz de mantener la estructura protegida por largos periodos de tiempo. Una segunda forma de obtener esta cantidad de corriente necesaria es por medio de un material que soporte la reacción de oxidación, esto es, un material que se sacrifique para proteger a la estructura, comúnmente conocido como ánodo de sacrificio el cual generalmente es fabricado de aluminio, zinc, magnesio o diferentes aleaciones de estos materiales.

1.3.2 INHIBIDORES

Los inhibidores son sustancias que actúan sobre las reacciones de óxido-reducción involucradas en el proceso de corrosión, afectando de diferente manera a la reacción catódica, anódica e incluso algunos a ambas reacciones. Dichos compuestos generalmente son utilizados en pequeñas cantidades y en sistemas cerrados lo que limita su uso ⁽³⁾.

Cuando un inhibidor es adicionado a un sistema, ocurre la adsorción de la molécula del inhibidor en la interfase metal-solución y es acompañada por un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo metálico y la solución debido a la distribución no uniforme de las cargas eléctricas en la interfase. La



adsorción de los inhibidores está gobernada por una carga residual sobre la superficie del metal y por la naturaleza y estructura química del inhibidor. Existen dos principales tipos de adsorción de un inhibidor orgánico sobre la superficie de un metal: la adsorción electrostática o física y la adsorción química. La adsorción física, es debida a la atracción electrostática entre los iones del inhibidor ó los dipolos y la carga eléctrica superficial en el metal. Las fuerzas en la atracción electrostática generalmente son débiles, las especies inhibitoras adsorbidas sobre la superficie del metal pueden fácilmente desorberse. Una característica de este tipo de adsorción es que los iones no entran en contacto con el metal, ya que una capa de moléculas de agua separa el metal de los iones.

Por su parte, la adsorción química es la más importante, ya que en este caso los iones entran en contacto directo con la superficie del metal. Este proceso es más lento que la adsorción física pero presenta mayor energía de activación.

Si bien, el mecanismo de inhibición es complejo, presenta ciertas características sobre las curvas de polarización al modificar su comportamiento debido a la barrera física entre el metal y el electrolito. De esta manera las principales formas de acción son las siguientes.

La precipitación de un producto insoluble puede tener lugar sobre los ánodos de las pilas locales, sobre los cátodos, o sobre unos y otros a la vez, así se tiene que actúan como:

Inhibidores anódicos. El anión del inhibidor forma sobre los ánodos locales, con los cationes que provienen de la oxidación del metal, un compuesto insoluble. Por ejemplo, el fosfato de sodio, es un inhibidor de la corrosión del hierro por una solución acuosa de cloruro sódico gracias a la formación de fosfato de hierro sobre los ánodos.

Inhibidores catódicos. El catión del inhibidor forma sobre los cátodos locales un hidróxido insoluble. Por ejemplo, el cloruro magnésico, es un inhibidor de la corrosión del hierro en el agua de mar por formar hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ sobre los cátodos.



Inhibidores mixtos. Actúan sobre los ánodos y cátodos. Por ejemplo, el bicarbonato cálcico, forma carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos.

Inhibidor por adsorción. Constituye la forma de actuar de los inhibidores orgánicos. Esta puede ser el resultado de la existencia de fuerzas entre el inhibidor y el metal. En ese caso, se trata de una adsorción física. También puede tratarse de una adsorción química, si existe una afinidad química entre ambas partes. Los dos tipos de adsorción pueden ocurrir simultáneamente

Los principales tipos de inhibidores orgánicos están constituidos por las aminas grasas y sus derivados, las etanolaminas, los aldehídos y los alcoholes. Algunos compuestos que contienen uno o varios enlaces triples carbono-carbono poseen una buena acción inhibidora. Para que sea eficaz, el inhibidor debe ser soluble y la solubilidad disminuye con la longitud de la cadena.

Los inhibidores volátiles son compuestos orgánicos o minerales, líquidos o sólidos que, situados en un recinto cerrado, pueden vaporizarse y entrar en contacto con el metal a proteger. Son sustancias que actúan a distancia en medio gaseoso, y son de gran interés en la industria, por sus características. Los inhibidores volátiles son generalmente nitritos o carbonatos orgánicos, por ejemplo nitrito de diisopropilamina ó de dicitclohexilamina. La benzilamina y la ciclohexilamina son buenos inhibidores, pero son demasiado volátiles para utilizarlos en la práctica. Los recintos en que los inhibidores deben actuar generalmente no son cerrados, de manera que las sustancias demasiado volátiles son eliminadas rápidamente, debiendo usarse una cantidad muy elevada si se quiere conseguir un efecto duradero.

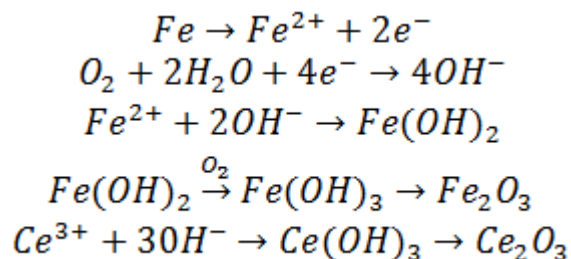
Inhibición con tierras raras. El empleo de cromatos como inhibidores ha sido utilizado ampliamente en medios acuosos, para la protección de aluminio, zinc y acero. Sin embargo esto ha ido cambiando debido a su alta toxicidad. De esta manera se han utilizado como reemplazos molibdatos, inhibidores orgánicos como fosfanatos, mezclas de fosfatos, boratos y silicatos. Los cromatos son inhibidores anódicos que ayudan a formar un óxido pasivo sobre la superficie del



metal. En años recientes se ha tratado de usar sales de tierras raras, encontrándose una efectiva inhibición para aluminio, acero y zinc.

La formación de óxidos de tierras raras sobre la superficie metálica, impide la reducción catódica del oxígeno. En el caso del $CeCl_3$ la superficie del metal es cubierta por óxido de cerio y el espesor se incrementa con el tiempo de inmersión. Se ha observado la precipitación y crecimiento de islas ricas en cerio, estas islas están asociadas con los sitios catódicos localizados en la estructura del metal.

Basados en curvas de polarización y análisis superficiales es posible asumir el siguiente mecanismo para la inhibición por cerio sobre acero⁽³⁾:



1.3.3 RECUBRIMIENTOS

Si bien los tipos de protección anteriores son de gran importancia, es notorio el hecho que ambos procesos involucran la presencia de uno de los componentes que forman un sistema de corrosión en gran cantidad, el electrolito. Pero ¿qué sucede cuando las estructuras que se desean proteger no se encuentran en esta situación, por ejemplo, aquellas expuestas al aire libre? De esta situación se origina la necesidad de utilizar lo que se denomina como recubrimientos, que no son más que una barrera física entre el sustrato metálico propenso a la corrosión y su medio ambiente. Estos recubrimientos pueden ser tan variados que incluyen una gran variedad de polímeros, metales y cerámicos⁽¹⁰⁾.



La principal función de los recubrimientos es de proteger al material de su medio ambiente, evitando con esto las reacciones de óxido-reducción, sin embargo, en la actualidad se utilizan además con fines puramente estéticos. Entre los principales recubrimientos encontramos:

Recubrimientos metálicos. Estos tipos de recubrimientos son aplicados de diversas maneras, algunos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc., sobre una superficie de algún metal con mayor propensión a la corrosión, esta capa metálica superficial generalmente presenta pasivación por lo que bajo condiciones controladas de aplicación protege de buena forma contra la corrosión, algunos otros por inmersión en metales fundidos: como el zinc (galvanizado en caliente), aluminio (aluminizado), etc. Por proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora: metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc. Reducción química (sin paso de corriente), por este procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc⁽¹¹⁾.

Recubrimientos no metálicos. Estos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales del sustrato. Estos recubrimientos se aprecian por la variedad de colores y texturas posibles, su capacidad de proteger la superficie del sustrato, su bajo costo y la facilidad con que se aplica. El método para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie depende de varios factores como la composición del recubrimiento, el espesor, la velocidad de producción y consideraciones de costo, tamaño de partes y requerimientos ambientales ya que la mayoría de estas pinturas cuentan con el uso de solventes para su aplicación o formulación. Para su aplicación existen métodos diversos como: la aplicación con brocha, aspersion, inmersión o electroforesis. El uso de este tipo de recubrimientos cuenta con un amplio uso en la protección de estructuras metálicas ya que presentan una excelente tolerancia a condiciones agresivas específicas del medio ambiente. En algunos casos es



necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos, estos recubrimientos proporcionan acabados tersos y duraderos, sin embargo, no soportan una deformación en el sustrato ya que esto originaría fracturas que dejarían expuesto una pequeña área del sustrato a la acción agresiva del medio lo que resultaría en un aumento en la velocidad de corrosión.

1.3.3.1 Preparación superficial

Para la aplicación de un recubrimiento ya sea metálico, cerámico o polimérico, es de gran importancia que la superficie donde será aplicado esté completamente libre de contaminación. Restos de humedad, polvo, grasas, productos de corrosión u otro tipo de impurezas que impidan el adecuado contacto entre el recubrimiento y el sustrato deberán ser necesariamente eliminados.

Las formas en que se puede llevar a cabo la limpieza de una superficie varía dependiendo del material que se quiera limpiar. Así tenemos limpieza mecánica, por solventes, acuosa, ácida, alcalina o combinaciones de estas para lograr la máxima limpieza superficial. El método óptimo de limpieza para un metal en particular depende también del tipo de contaminante que se desee remover.

Básicamente estos procesos de limpieza se agrupan en cuatro etapas: desengrasado, decapado, enjuague y secado⁽¹²⁾.

Desengrasado. El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Según el tipo de tratamiento empleado existen tres básicamente.

Pirogenación. Consiste en la combustión de los productos de corrosión y se puede conseguir ya sea por aplicación de flama directa o a través de un horno en donde se emplea primero una zona oxidante en donde se calcina los restos orgánicos y luego una reductora en donde se eliminan los óxidos formados previamente.

Disolventes orgánicos. Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Se emplea principalmente



para piezas pequeñas, ya que este proceso se encarece para grandes piezas. Los disolventes más usados son el tricloroetileno y el percloroetileno.

Soluciones alcalinas. Cuando las grasas y los aceites industriales tenían un origen animal, los baños alcalinos de desengrase se empleaban para saponificar estos productos. La saponificación de los ésteres solo tiene lugar en medios alcalinos fuertes. Con el empleo de aceites y grasas minerales, de carácter no saponificable, se ha debido prestar más atención al efecto tensoactivo que al saponificable.

Decapado. El decapado mecánico es una forma de limpieza utilizada para remover generalmente a los óxidos incrustados en la superficie del metal, para eliminar residuos de otros recubrimientos o para propiciar una superficie de rugosidad uniforme para una adecuada aplicación del recubrimiento. Estos objetivos, dependiendo de las condiciones del material, pueden ser logrados manualmente con la ayuda de lijas de SiC o para el caso de áreas mayores es muy frecuente el uso de arena a presión (sandblasting), granalla metálica, óxidos de aluminio, hielo, dióxido de carbono e incluso agua a presión. Al utilizar este tipo de limpieza abrasiva es importante remover las partículas que pudieran incrustarse en la superficie a fin de evitar una pobre adhesión del recubrimiento.

Otra forma de remover los óxidos de las superficies metálicas es por medio del uso de soluciones ácidas o alcalinas. Debido a que los óxidos reaccionan con mayor rapidez que el metal mismo, es de esta forma como los óxidos son eliminados, sin embargo, una vez que el óxido es removido el metal es atacado por lo cual es muy usual el uso de inhibidores dentro de las soluciones de decapado. Debido a que algunos materiales presentan un efecto negativo conocido como *fragilización por hidrógeno* cuando se encuentran en contacto con hidrógeno, que es un producto resultante del decapado ácido, se recurre al decapado alcalino (pH = 12-13). Estas soluciones reaccionan violentamente en presencia de materiales muy reactivos como pueden ser zinc, magnesio o aluminio, por lo que es indispensable tener las precauciones necesarias.



Para la limpieza del aluminio en particular existen diferentes soluciones químicas. La forma del material, la composición química de la aleación y el acabado al término de la limpieza son factores que influyen en la selección de la solución de limpieza. Algunas de estas soluciones son las siguientes:

Limpiadores alcalinos con silicatos, conocidos como limpiadores que no atacan, son usados a pH entre 11-13 y pueden remover grasas y ceras sólidas.

Limpiadores alcalinos sin silicatos, operan a pH entre 8-10 y son muy utilizados antes del cromatado o anodizado, son capaces de microatacar aleaciones de aluminio al ser calentadas a concentraciones altas.

Decapantes ácidos comúnmente contienen ácido fosfórico, fluorhídrico, agentes humectantes y solventes como etilenglicol o propilenglicol y son usados generalmente para eliminar óxidos y proporcionan un ligero ataque superficial que es adecuado para la formación de películas por conversión química.

Decapantes alcalinos, generalmente usados en caliente contienen principalmente hidróxido de sodio, agentes humectantes y quelantes. Reaccionan ocasionando un fuerte ataque superficial y originando óxidos de color negro que pueden ser removidos fácilmente en una solución ácida.

Dos aspectos importantes en la preparación superficial son: el enjuague (principalmente con agua) y el secado, ya que es necesario eliminar los residuos de las soluciones decapantes las cuales pueden disminuir la calidad de la película de conversión química y disminuir la adherencia de los recubrimientos, además la calidad del agua es muy importante ya que debe estar libre de aniones agresivos como el Cl^- , sales disueltas y de cualquier otra impureza. El secado contribuye a la eliminación de la humedad sobre la superficie metálica ya sea con la ayuda de aire o con algún solvente orgánico de rápida evaporación.



Tratamientos de conversión. Los tratamientos de conversión química o electroquímica son procesos referidos a la modificación físico-química de una superficie metálica ya sea de manera espontánea o con la aplicación de una diferencia de potencial o corriente, en la cual se propicia la formación de una película compuesta de productos de corrosión, siendo esta película formada, en algunas circunstancias, parte integral de la superficie metálica.

Los tratamientos de conversión química proveen una barrera de aislamiento de muy baja solubilidad en su medio ambiente, sirviendo principalmente a dos propósitos: proteger contra la corrosión y proporcionar una superficie de anclaje que mejore la adhesión para las pinturas.

Los tratamientos de conversión de superficies, como también se conocen, tratan de obtener películas protectoras de compuestos insolubles en medio acuoso de diferentes maneras, ya sea por inmersión, aspersion, aplicación con brocha ó por aplicación de corriente eléctrica. Las capas formadas por estos métodos son principalmente fosfatos, cromatos y óxidos ó combinaciones de estos, es decir, productos de corrosión formados bajo condiciones controladas.

La formación de estas películas estará condicionada por diferentes factores tales como: la concentración y tipo de compuestos en el cual se realizará el tratamiento, la naturaleza química del metal, los proceso térmicos, mecánicos o metalúrgicos de producción, la temperatura, el pH, la preparación superficial, el tiempo de tratamiento y la adición de sustancias catalizadoras del proceso.



1.4 TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Para llevar a cabo una evaluación de la protección contra la corrosión debida a un recubrimiento, tratamiento de conversión, un inhibidor o un ánodo de sacrificio es indispensable hacer uso de alguna técnica que permita medir e indique de forma cuantitativa el grado de mejora proporcionado por alguno de los métodos anteriormente mencionados. Es por esto que se hace necesario el conocimiento y dominio de las ventajas y desventajas características que tienen las diferentes formas que se conocen de medir la velocidad de corrosión, es decir, de las técnicas electroquímicas, con el único propósito de obtener la mayor certeza de lo que ocurre con nuestro sistema.

1.4.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

Si bien es cierto que no es una técnica electroquímica que perturbe el sistema debido a que no se aplica ningún sobrepotencial o corriente, es de utilidad ya que permite tener un seguimiento de la evolución del potencial de corrosión que se presenta en el sistema bajo las condiciones de interés, es importante aclarar que el valor medido dependerá de acuerdo al tipo de electrodo de referencia con el que se esté trabajando ya sea de calomel saturado, de Ag/AgCl, Cu/CuSO₄, lo importante en todo caso, es el comportamiento que presenta. Dicho comportamiento indica cuando el sistema alcanza el equilibrio o si es demasiado inestable para aplicar alguna técnica en particular, además que su comportamiento permite, en el caso de la formación de la película de conversión, realizar estimados de tiempo mínimo para llevar a cabo el tratamiento, además los desplazamientos del potencial, ya sea en sentido catódico o anódico, también indican la actividad electroquímica que puede presentar un material en un determinado electrolito.



1.4.2 RESISTENCIA DE POLARIZACION

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización ó R_p es usada para medir velocidades de corrosión absoluta o instantánea, usualmente expresadas en milipulgadas por año (mpy) ó milímetros por año (mmy). La resistencia a la polarización es una técnica para medir la velocidad de corrosión que puede ser llevada a cabo de manera muy rápida y sencilla. También se pueden obtener, 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 . Esta técnica electroquímica para evaluar la velocidad de corrosión, también es referida como una “polarización lineal” ⁽⁸⁾.

El método de resistencia a la polarización está basado en la solución algebraica de las ecuaciones de Tafel para las respectivas reacciones de oxidación y reducción.

$$E = a - b \cdot \log(i) \text{ catódica}$$

$$E = a + b \cdot \log(i) \text{ anódica}$$

La resistencia a la polarización se define como la pendiente de una gráfica de polarización lineal en las proximidades del E_{corr} .

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la i_{corr} está relacionada con la R_p por la ecuación de Stern-Geary, misma que puede ser obtenida a partir de la ecuación de Butler-Volmer por medio de una aproximación lineal de esta ecuación ⁽¹³⁾.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right)$$

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}, \quad R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}}$$

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

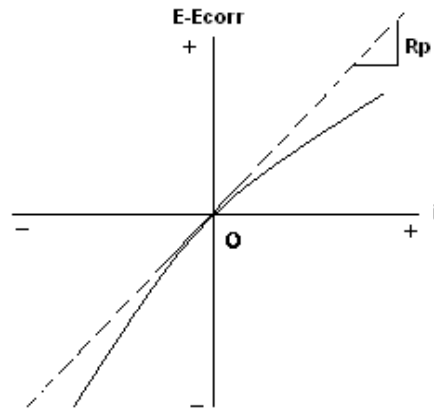


Figura 7 Polarización lineal

La determinación de la R_p se lleva a cabo normalmente en las proximidades de E_{corr} ($\pm 10 - 30$ mV) a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s⁽¹⁴⁾.

Cabe aclarar que el valor experimental de la R_p es un valor incluyente, es decir, contiene contribuciones de distintas resistencias óhmicas, como la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia del electrolito, asimismo esta técnica presenta desviaciones en la lectura debido al incremento en la resistencia del electrolito lo que se denomina caída óhmica misma que en algunos equipos ya es compensada de manera automática.

Los factores que pueden influir en las medidas de la R_p son:

En medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de H_2 en el seno del mismo, pueden provocar histéresis en las curvas de polarización afectando los valores de R_p , adsorción de los productos formados en el proceso de la disolución anódica, presencia de inhibidores, etc.



Entre las ventajas que presenta este método para medir la velocidad de corrosión son:

- La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión instantánea.
- La rapidez y sencillez en las medidas.
- Debido a la aplicación de bajos potenciales la superficie de la pieza no sufre cambios significativos por lo que se considera un ensayo no destructivo.

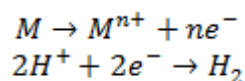
y algunos de los inconvenientes que presenta son:

- No discierne las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico.
- Solo se puede emplear para sistemas controlados por transferencia de carga.
- No se aprecian caídas óhmicas (depende del sistema electroquímico).

1.4.3 CURVA DE POLARIZACION

Dado que un proceso de corrosión en solución acuosa es un proceso electroquímico, es posible el uso de técnicas electroquímicas para su evaluación. Cuantificar las relaciones entre el potencial y la corriente bajo condiciones controladas, permite tener información sobre la velocidad de corrosión, el comportamiento electroquímico de recubrimientos y películas, así como la pasividad y efectividad de los inhibidores.

Las curvas de polarización permiten caracterizar los sistemas de corrosión por medio de la relación potencial-corriente. Cuando un metal entra en contacto con una solución acuosa (electrolito) ocurren simultáneamente los procesos de corrosión y reducción sobre la superficie, así el metal es oxidado (reacción anódica) y algún elemento del electrolito es reducido. En el caso de una solución ácida la reducción será de H^+ .





Cuando el metal entra en contacto con el medio corrosivo, el potencial del sistema intentará llegar a un nuevo equilibrio del potencial conocido como E_{corr} , en donde ambas reacciones ocurren en un equilibrio dinámico, originando una corriente de igual magnitud pero de signo contrario. De esta forma, la corriente total del sistema será cero.

$$i_{ox} - i_{red} = 0$$

Cuando un potencial más positivo que el E_{corr} es aplicado al sistema, esta perturbación se conoce como *polarización anódica*, en donde se favorece la reacción anódica. Cuando es más negativo, se conoce como *polarización catódica* y se favorece la reacción de reducción.

Una curva de polarización anódica es una representación gráfica de la relación potencial-corriente, en donde generalmente se grafica $\log |i|$ vs E . Estas curvas permiten obtener información valiosa del comportamiento del sistema como: *i*) la habilidad de un metal para pasivarse de forma espontánea en un medio de interés, *ii*) la región de potencial en donde la muestra permanece pasiva así como el potencial en donde se presenta la nucleación de picaduras y *iii*) la velocidad de corrosión en la región pasiva y activa ⁽³⁾.

La Figura 8 muestra una curva de polarización anódica clásica, la zona A es aquella en donde el material se disuelve por efecto de la corrosión, entre el cambio de A a B se encuentra un punto donde la corriente presenta un valor máximo conocido como “densidad de corriente crítica”, la zona B propiamente presenta una rápida disminución en la densidad de corriente y es donde comienza a haber una pérdida en la reactividad del metal debido a la formación de la película pasiva. La región C se presenta con la presencia de una película pasiva sobre el sustrato metálico, en esta zona un gran cambio en el potencial no reflejara un incremento en la corriente del sistema. Cuando se ha alcanzado un determinado potencial (E_{pic}), es en este punto donde se presenta un rompimiento de la película pasiva dando origen a una nueva región de actividad del material conocida como zona de transpasividad (D).

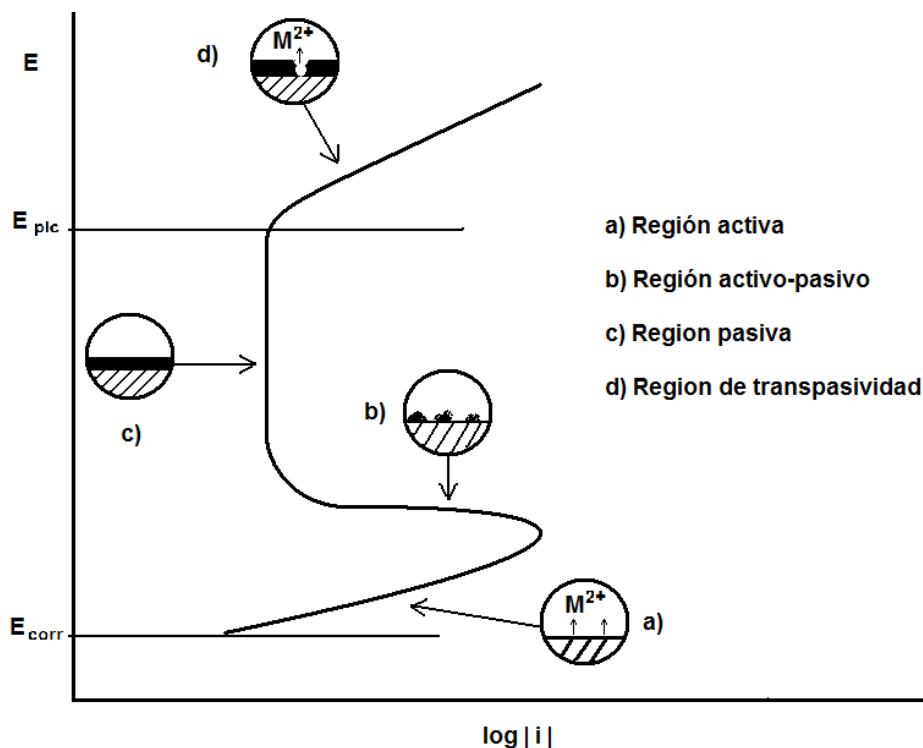


Figura 8 Curva de polarización anódica característica para un metal que presenta pasivación.

1.4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica o simplemente impedancia electroquímica (IE), es un método de bajo campo de corriente alterna (AC) que aplica sobrepotenciales en un intervalo de 10 a 30 mV⁽¹⁵⁾.

Una importante ventaja de esta técnica (IE), es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no representan una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Para llevar a cabo una medición de IE puede emplearse un voltaje alrededor de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 10 kHz.

Cuando son usados métodos de corriente directa (CD) como la polarización lineal, son generalmente para obtener valores de resistencias totales de un sistema electroquímico, es decir, la resistencia a la polarización (R_p). Cuando se usa una señal de CA sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es un poco más



compleja que la de un simple resistor. Así este método es capaz de discernir cada una de las contribuciones resistivas del sistema.

De esta forma aparece, un elemento capacitivo C_{dl} (doble capa) que es debido a la separación de cargas entre el electrolito y la superficie metálica y dos contribuciones resistivas una referida a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) que está presente en todos los sistemas electroquímicos, y una resistencia que es debida a la solución (R_s), que también estará presente de manera constante.

La combinación de estos tres componentes conforman un circuito eléctrico equivalente sencillo, que puede representar de manera análoga un sistema real de corrosión, los cuales pueden simular la misma respuesta que el sistema metal-electrolito (Figura 9), conocido como circuito de Randles.

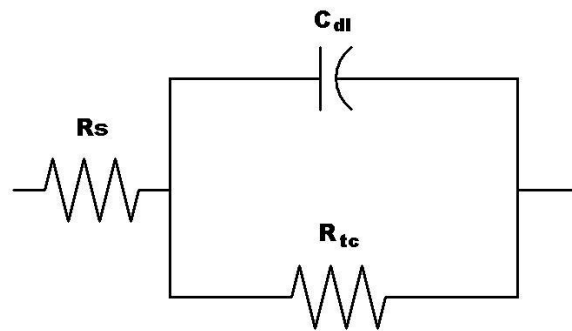


Figura 9 Circuito equivalente de Randles

La Tabla 3 muestra las distintas componentes eléctricas y su dependencia o no de la frecuencia (f), para sistemas en los cuales se tienen recubrimientos, estos exhiben comportamientos capacitivos que pueden normalmente ser observados a altas frecuencias (10^3 - 10^5 Hz), mientras que si el metal se expone a un electrolito a través de los defectos presentes en el recubrimiento, la corrosión del metal inicia y se presenta una respuesta observada a bajas frecuencias (10^{-3} - 10^1 Hz).

Tabla 3 Relaciones funcionales para diferentes componentes eléctricos ⁽¹⁶⁾

Componente	Corriente vs Voltaje	Reactancia
Resistor	$E = IR$	$\chi_R = R$
Inductor	$E = L \frac{dI}{dt}$	$\chi_L = 2\pi fL$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$\chi_C = \frac{1}{2\pi fC}$

La impedancia $Z(\omega)$ puede ser vista operacionalmente como una resistencia dependiente de la frecuencia. Al igual que una resistencia óhmica, es definida como una relación potencial/corriente. Sin embargo, en el caso de la impedancia, se considera a un potencial $E(\omega)$ y una corriente $I(\omega)$ dependientes de la frecuencia angular:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

De esta manera la impedancia es una generalización del concepto de resistencia, cuyo caso particular es la relación entre potencial y corriente directos ($\omega \rightarrow 0$). Dado que usualmente se trabaja con funciones periódicas de $E(\omega)$ e $I(\omega)$ tales como seno y coseno, estos pueden ser considerados como vectores. Por lo tanto en impedancia, el cociente de estas funciones, es también un vector y puede expresarse tanto en coordenadas cartesianas como en polares. En el primer caso la impedancia se expresa utilizando la nomenclatura de los números complejos como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Donde Z' y Z'' son respectivamente la componente real y la componente imaginaria de la impedancia y j es el número imaginario.



Las representaciones gráficas de los datos de impedancia más usadas se basan en estas definiciones. El diagrama de Nyquist (Figura 10), diagrama de Argand o diagrama complejo es una representación de la componente imaginaria vs la componente real. Este diagrama tiene la ventaja de presentar un panorama global del comportamiento de la impedancia y de resaltar el proceso predominante. Sin embargo, presenta la desventaja de no incluir explícitamente la dependencia con la frecuencia y de ocultar a simple vista los procesos no predominantes en la impedancia.

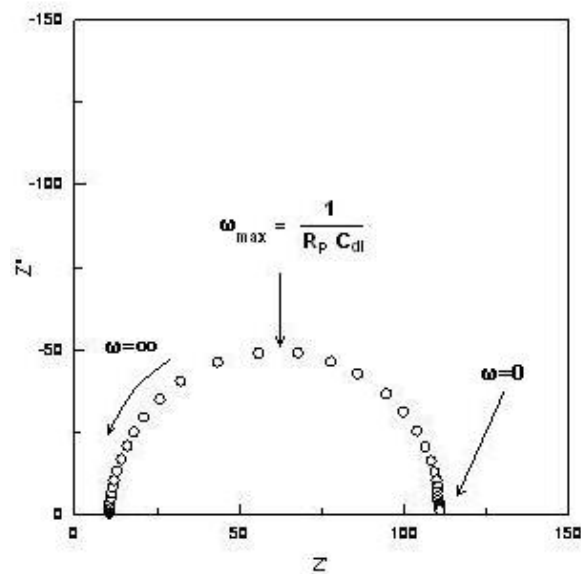


Figura 10 Diagrama de Nyquist para un sistema de corrosión simple

El diagrama de Bode (Figura 11) es la representación del módulo o el ángulo de fase con la frecuencia, en donde es posible analizar los procesos que contribuyen poco a la impedancia y que en esta representación pueden ser discernibles. En este diagrama, las capacitancias aparecen como pendientes y las resistencias como mesetas.

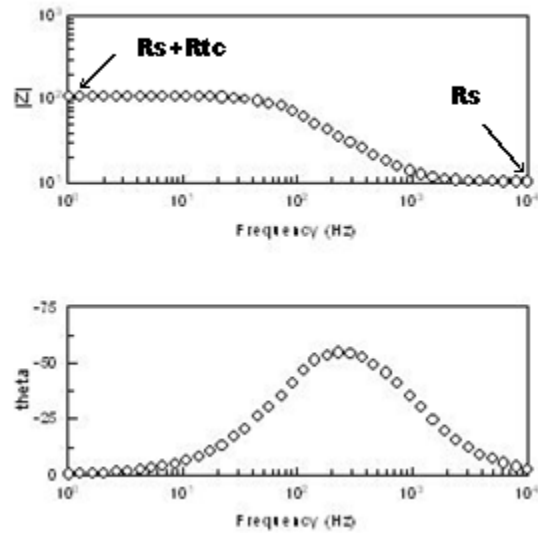


Figura 11 Diagrama de Bode en la cual se muestra el ángulos de fase y $|Z|$ como una función de la frecuencia

Los comportamientos mostrados con anterioridad reflejan el caso ideal de un sistema de corrosión, pero de hecho existen algunos casos particulares en donde el comportamiento se aleja de la idealidad.

Cuando un sistema de corrosión ó en específico las reacciones óxido-reducción de un sistema que se corroe deja de ser controlado por transferencia de carga y ahora el proceso controlante es el de difusión, ya sea de especies que migran a la interfase metal-electrolito desde el electrolito o compuestos formados por el propio proceso de corrosión que migran o se acumulan en dicha interfase, es conocido como impedancia de Warburg y este comportamiento se presenta a altas y bajas frecuencias. Este comportamiento se presenta en el diagrama de Nyquist como una línea recta de pendiente igual a 1 como se muestra en la Figura 12a.

Asimismo existe otro comportamiento en los semicírculos formados en el diagrama de Nyquist que se presentan como una depresión en los mismos (Figura 12c), el cual se representa en un circuito con un elemento llamado "elemento de fase constante" ó CPE (por sus siglas en inglés) y esta dado por $Z=Z_o(j\omega)^{-n}$. En donde, si $n=0$, el CPE es un resistor con $R=Z_o$, si $n=1$ el CPE es un capacitor puro con $C=1/Z_o$. Un caso especial con $n=0.5$ en altas frecuencias es la impedancia de



Warburg ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾. Sin embargo la interpretación física de estos semicírculos deprimidos no es clara ya que se ha considerado que su origen puede deberse a las propiedades mismas del sustrato que no son homogéneas, de la misma forma el significado de los valores de n tampoco es del todo claro, usualmente sí el valor de n es superior a 0.8 se considera como un capacitor.

Un último comportamiento que se presenta en algunos sistemas es el de un semicírculo en el cuarto cuadrante como una continuación de un semicírculo principal en el primer cuadrante, se ha asociado este fenómeno a un proceso de adsorción ó desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal Figura 12b.

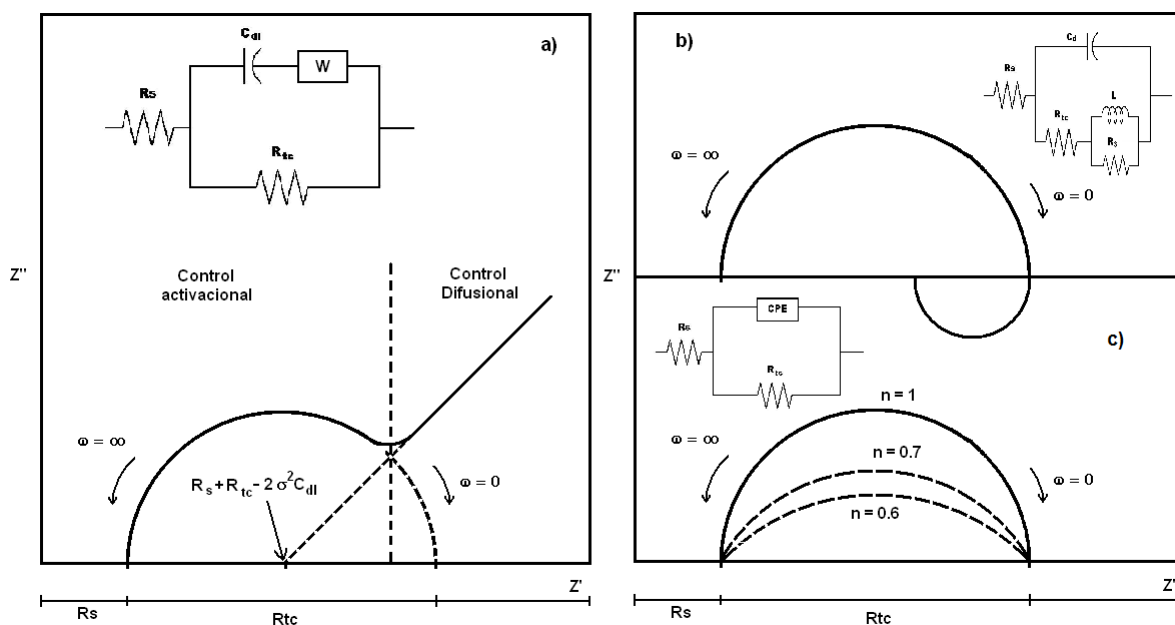


Figura 12 Casos particulares de diagramas de Nyquist presentes en sistemas de corrosión.

No obstante que esta técnica logra expresar el sistema de corrosión en términos eléctricos individuales, existe el inconveniente de la multiplicidad de representaciones eléctricas para un mismo sistema de corrosión.



La Figura 13 muestra un sistema que contiene dos semicírculos en el diagrama de Nyquist, sin embargo, los circuitos equivalentes mostrados a la derecha simulan este comportamiento casi con la misma exactitud.

Esta situación complica el análisis de las respuestas obtenidas debido a que diferentes arreglos eléctricos generan la misma respuesta electroquímica, por lo que si no se conoce o se tiene una referencia clara de los posibles componentes del sistema de corrosión bajo análisis, el equivalente eléctrico obtenido no tendrá significado físico y la información e interpretación será errónea y de poca utilidad.

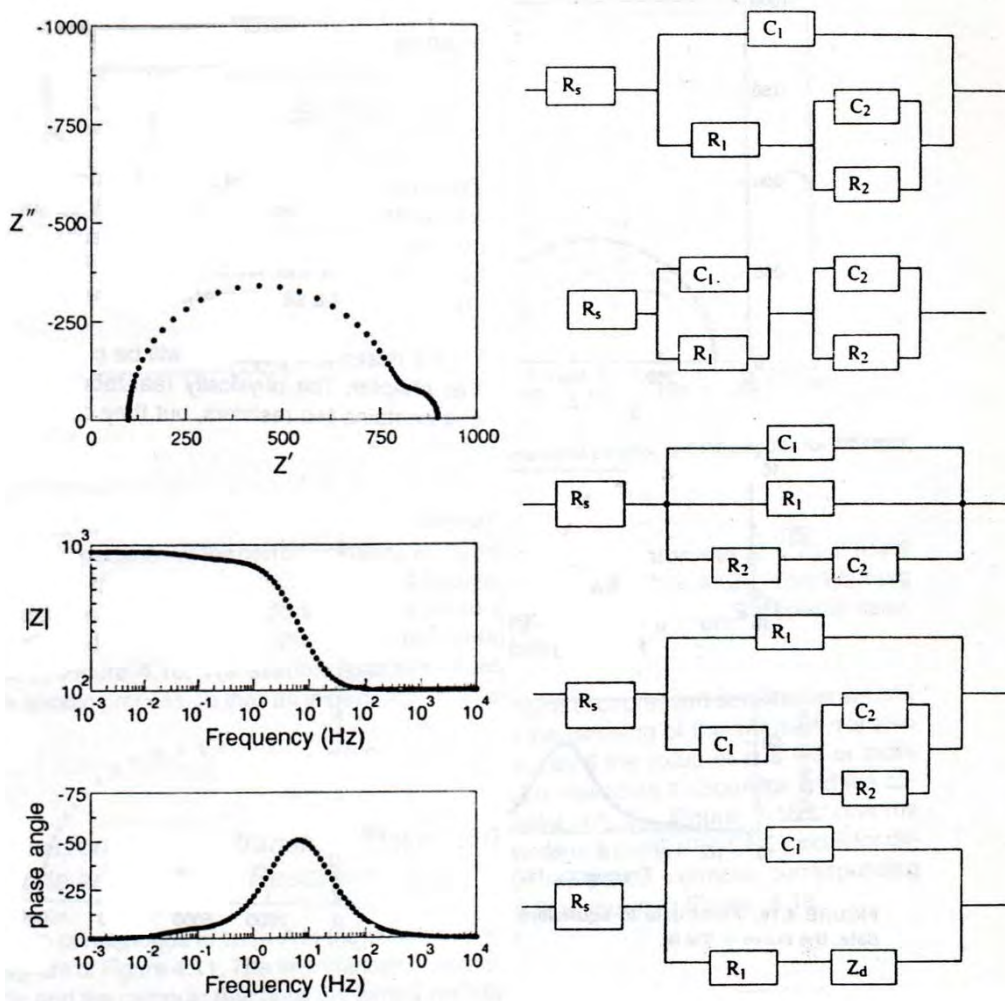


Figura 13 Diagrama de Nyquist y Bode para un sistema de corrosión (izquierda). Diversas representaciones eléctricas para el mismo sistema de corrosión (derecha)



1.5 CORROSION EN ALUMINIO

El aluminio presenta una buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. De acuerdo a la serie electroquímica es muy activo, pero se pasiva rápidamente al ser expuesto al aire o agua. Esta capa pasiva formada presenta espesores entre 10 y 20 Å, siendo muy compacta y adherente al sustrato, por lo que es capaz de soportar cierta deformación sin romperse.

Las condiciones de estabilidad para el aluminio y sus compuestos en un medio acuoso están determinados en el diagrama E vs pH o diagrama de Pourbaix (Figura 14). El aluminio pasivado con una película de hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) preserva esta condición en un rango de pH de 4 a 8.5. Los límites de esta pasividad pueden verse modificados por la temperatura y por las condiciones ambientales existentes.

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio y sus aleaciones es sensible a pequeñas cantidades de impurezas, muchas de las cuales tienden a ser catódicas con respecto al aluminio, en general, el metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el de pureza comercial, aunque aquellas aleaciones que presentan formación de intermetálicos en su matriz serán más susceptibles a la corrosión localizada.

Esta susceptibilidad del aluminio se presenta en medios que contienen cloruros, ya que estos son capaces de provocar el rompimiento de la capa pasiva y originar picaduras. El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos o en álcalis que en medios neutros. En general, el aluminio presenta buena resistencia a la corrosión en: NH_4OH , ácido acético y ácidos orgánicos, ácido nítrico > 80%, atmósferas no marinas y sulfurosas. Por el contrario, su resistencia es baja en: ácidos fuertes como HCl, HBr, H_2SO_4 y HF; álcalis, agua de mar, solventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas.

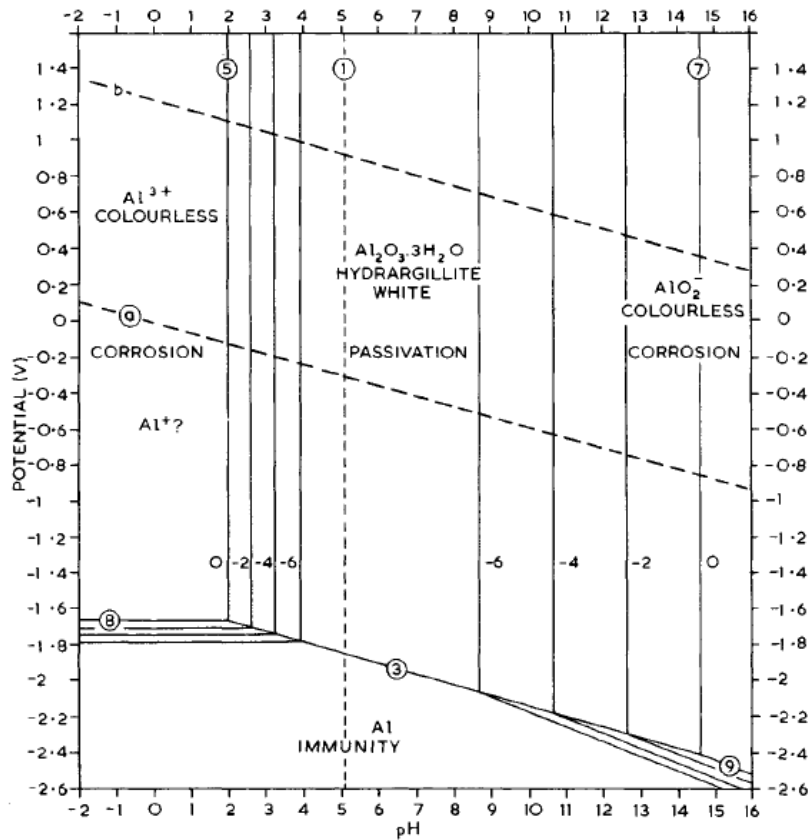


Figura 14 Diagrama de E vs pH para el sistema Aluminio-agua a 25 °C.

1.5.1 TRATAMIENTOS DE CONVERSION PARA ALUMINIO

La selección de un adecuado tratamiento de conversión para una aleación en particular de aluminio depende en gran medida de la cantidad de protección contra la corrosión que se desea mejorar.

Generalmente los procesos que involucran tratamientos con cromo son los que brindan las mejores condiciones como tratamiento de conversión, mejorando la adherencia de pinturas y una alta resistencia a la corrosión, así como un medio de sellado de una etapa posterior como el fosfatado o anodizado ⁽¹²⁾.

Los variados procesos de conversión por cromo incluyen baños con aceleradores y sin aceleradores. Uno de los mejores y más antiguos aceleradores (pero altamente tóxico) es el ion ferrocianuro. Una película formada por un tratamiento que use este ion como catalizador contiene en su composición química



$\text{CrFe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, existen aceleradores seguros como iones molibdatos y molibdatos de zinc. En general los procesos que no usan aceleradores son más resistentes pero más lentos en su proceso y requieren de un reemplazo frecuente del baño. Los depósitos formados por estos baños tienen una composición química típica de $\text{Cr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, el uso de estos baños de ácido crómico representa un riesgo de contaminación debido a su alta toxicidad, afortunadamente la tendencia en los últimos años es la disminución de su uso con la incorporación de nuevos tratamientos de conversión de menor agresión al medio ambiente.

1.5.1.1 Fosfatado de aluminio

En este tipo de tratamiento se usan fosfatos de hierro, zinc y cromo principalmente teniendo varios niveles de efectividad. Las soluciones de fosfato de hierro, generalmente depositan pequeñas cantidades de fosfatos sobre la superficie del aluminio pero además son excelentes limpiadores por si mismos. Muchas aleaciones de aluminio exhiben buena adherencia de las pinturas con solo esta limpieza ácida.

La composición de las películas por fosfatado varía ampliamente debido a la concentración de hierro en el baño. Existen soluciones fosfatantes que contienen fosfatos de zinc en la solución. Los fosfatos formados sobre la superficie del aluminio son de color gris claro y tienen la misma apariencia de los fosfatos formados sobre acero ó zinc. Estos fosfatos producidos son cristales finos que presentan mejor resistencia a la corrosión que aquellos formados por aspersion.

El uso de fosfato de cromo para este tratamiento también es común. El baño de fosfato de cromo contiene una mezcla de ácido fluorhídrico, fosfórico y crómico. Estos baños llegan a producir películas de espesores entre $25\text{-}200 \text{ mg/ft}^2$ con un color verde iridiscente. Una típica película de fosfato de cromo contiene $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que no contiene Cr^{6+} . Un sellado con ácido crómico incrementará la resistencia a la corrosión pero la película en este caso si contendrá Cr^{6+} que se sabe es carcinógeno.



Todas las películas de conversión, como los fosfatos de zinc ó hierro son dañadas por el calor excesivo, pero el cromato amorfo es el más sensible de todos ellos. Los fosfatos de cromo son más tolerantes al calor que las películas de conversión de cromatos. Cuando una película de conversión sobre aluminio no puede evitar un proceso térmico de manufactura en particular, la conversión superficial con fosfatos de cromo es la mejor opción.

1.5.1.2 Anodizado de aluminio

El anodizado es un proceso electroquímico, de oxidación forzada, en el cual se busca formar una capa protectora de óxido de aluminio (alúmina Al_2O_3) sobre la superficie del aluminio base. La vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida.

Dos de las principales ventajas del anodizado son la resistencia a la corrosión y la dureza de la película de alúmina formada ya que lo hace resistente a la abrasión. Este tratamiento se realiza generalmente en ácidos diluidos como el crómico, oxálico o sulfúrico. El aluminio es conectado a una fuente de poder en donde será un ánodo, al ser sumergido en la solución acida un flujo de corriente directa se hace fluir sobre la celda. El flujo de corriente favorece la reacción anódica sobre el aluminio, resultando en la formación de óxido en una capa uniforme de cerca de 0.006 mm de espesor con un peso de 0.5-2 mg/cm^2 . Este proceso es muy lento y para formar 1000 mg de óxido se requiere de 15 a 20 minutos. Inicialmente la película de óxido es suave y gelatinosa, pero al secarse llega a ser muy resistente a la abrasión. La película de óxido formada inicialmente es porosa, por lo que el aluminio se ve sometido a un proceso de sellado en agua caliente, o en soluciones acuosas que contienen sustancias que inhiben la corrosión como el Cr^{3+} . En contraste con 1 mg/cm^2 depositado para aplicaciones aéreas, existe otro llamado anodizado duro que deposita más de 5 mg/cm^2 principalmente elaborado para la industria militar.

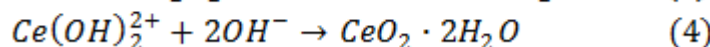
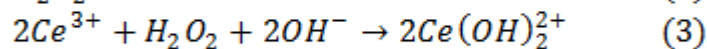
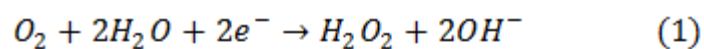


1.5.1.3 Conversión química por sales de cerio

Para el caso de las tierras raras y en particular a las sales de cerio su uso ha sido orientado en mayor medida al uso como inhibidor catódico ⁽³⁾ ⁽¹⁹⁾ y no como tratamiento de conversión.

Los primeros intentos de protección utilizando sales de tierras raras y en especial las de Cerio se realizaron a mediados de los 80's. Hinton *et al* ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ fueron los primeros en proponer un mecanismo que involucra el aumento del pH local en sitios identificados como catódicos, en donde se lleva a cabo las reacciones de reducción, que favorece la precipitación de Ce sobre la superficie metálica. Estos trabajos plantean un bloqueo de las zonas catódicas en el sustrato metálico, al disminuir la velocidad de las reacciones catódicas en estos sitios, se afecta también sus contrapartes anódicas, propiciando la disminución de la velocidad de corrosión del metal.

Se han propuesto dos mecanismos para la precipitación de cerio sobre la superficie metálica. El primero sugiere que el pH se incrementa de manera local causada por la reducción del oxígeno molecular disuelto que permite la precipitación de $Ce(OH)_3$ seguido de la oxidación de éste sobre el sustrato metálico. Un segundo mecanismo supone la oxidación de Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ en la solución antes de la precipitación. El proceso, sin embargo, es lento debido a la baja concentración de oxígeno ($\sim 10^{-5}$ M en condiciones ambientales normales). La conversión química del sustrato se conoce que será más rápida cuando es adicionado peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de sales de Ce^{3+} ($CeCl_3$ y $Ce(NO_3)_3$) ⁽²³⁾.





La precipitación de Ce ocurre rápidamente en los sitios catódicos debido al fuerte incremento local del pH (Figura 15) que es producido por la reducción de H_2O_2 ⁽²⁴⁾.

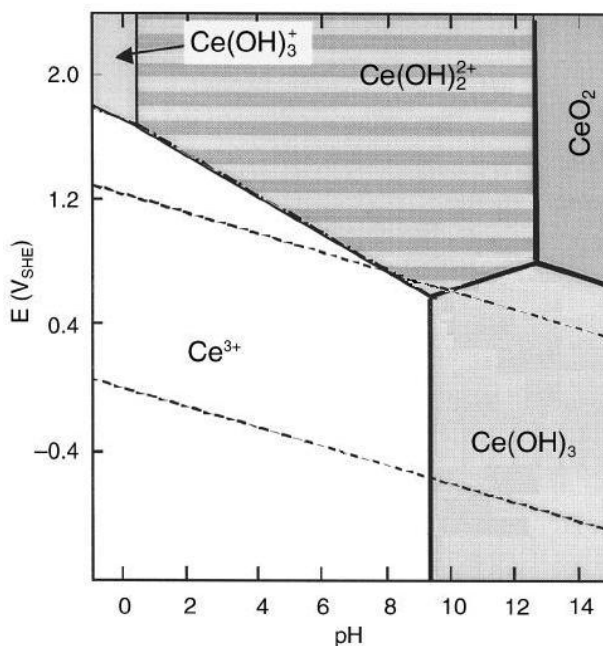
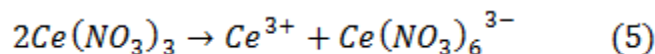


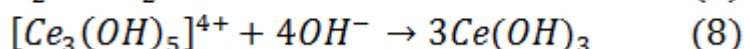
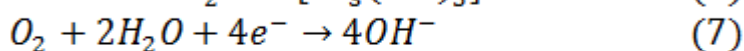
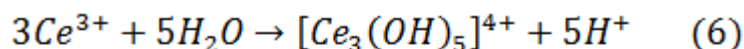
Figura 15 Diagrama de Pourbaix para el sistema Ce-H₂O a 25 °C.

La importancia que tiene el tipo de anión asociado al cerio para obtener la mejor protección contra la corrosión también juega un papel importante ya que se ha encontrado que el $CeCl_3$ y el $Ce(NO_3)_3$ son las dos sales que provocan la menor pérdida de peso del metal entre diferentes sales de cerio, asimismo, es el $CeCl_3$ quien presenta el mejor desempeño frente a la corrosión ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾. Cotton y Wilkinson ⁽²⁷⁾ a este respecto indican que debido a la presencia de oxígeno en el $Ce(NO_3)_3$, este es capaz de formar quelatos disminuyendo con esto la concentración presente de Ce^{3+} necesario para formar la película de conversión de acuerdo a la siguiente reacción:





Caso contrario del $CeCl_3$ que al no disponer de oxígeno en su estructura, el catión se hidrolizará en un complejo para después reaccionar con el OH^- formado por la reducción de oxígeno dando lugar al $Ce(OH)_3$ dada por la reacción:



Otro aspecto importante es el tiempo de tratamiento, si se considera el tiempo necesario para formar una película protectora basada en soluciones de cromo hexavalente o trivalente, nos encontramos con el hecho del corto tiempo necesario para realizar el tratamiento, siendo no mayores a un minuto.

Los primeros esfuerzos por lograr películas de cerio involucraban tiempos excesivamente largos, desde dos horas hasta días⁽²⁸⁾. Para reducir este efecto se ha recurrido al incremento de la temperatura de las soluciones y a la adición de un oxidante como el H_2O_2 o el $NaClO_4$ disminuyendo de manera significativa los tiempos necesarios para obtener la película de conversión.

La precipitación de los óxidos e hidróxidos de cerio sobre la matriz metálica de aluminio como se ha mencionado, se lleva a cabo en los sitios catódicos^{(29) (30) (31) (32)}. Estos sitios dependen de la naturaleza del material ya que en el caso de aleaciones de aluminio de las series 2xxx, 6xxx y 7xxx esta función corresponde a los intermetálicos (Al_2Cu , Al_2CuMg , $\beta-AlFeSi$, Mg_2Si , $\alpha-Al(FeCrSi)$, etc.), sin embargo, la presencia de impurezas ó procesos térmicos ó de deformación asociados al origen de la aleación también pueden generar sitios en los que el cerio tenga una precipitación preferencial. Esta situación origina que la película que se forma inicie su precipitación en estos sitios creciendo hacia los alrededores, sin embargo, se ha encontrado que la naturaleza de la película es mixta teniendo una concentración muy marcada de cerio sobre estos lugares



formando nódulos, quedando en la mayoría de la superficie de la matriz de aluminio una mezcla de CeO_2 con Al_2O_3 ⁽³³⁾.

La presencia de esta película protectora heterogénea, revela su presencia por el color amarillo oro característico del CeO_2 , sin embargo, los espesores reportados van de 70 a 150 nm hasta no mayores a 50 micras dependiendo de las condiciones del tratamiento. El pretratamiento superficial ya sea con una solución alcalina de NaOH o ácida por una combinación de H_2SO_4 , HF y HNO_3 han mejorado la velocidad de precipitación de Ce, incluso se ha reportado que la presencia de una delgada película de alúmina debida a la activación alcalina favorece la velocidad de formación de la película⁽²⁴⁾.

El efecto de la presencia de esta película en la superficie metálica representa un cambio en los valores del potencial de reposo, así también se reporta un incremento en la resistencia a la polarización de algunos $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ hasta casi $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ⁽³⁰⁾⁽³⁴⁾. El intervalo entre el potencial de corrosión y el de picado también se incrementa según reportes M. Bethencourt⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾, *et al*, lo que significa una mayor zona de potencial en el cual el aluminio no presentará problemas de nucleación y crecimiento de picaduras, sin embargo, resalta el hecho que este incremento se reporta por el desplazamiento del potencial de corrosión no así del potencial de picado, el cual se mantiene sin cambios, comportamiento que es atribuido por el carácter de inhibidor catódico de las sales de cerio utilizadas.

El incremento en la protección contra la corrosión que proporcionan estos tratamientos incluso a otros materiales, como lo demuestran los estudios realizados por Chen Wang⁽³⁵⁾ sobre acero inoxidable 304 en el cual las densidades de corriente son reducidas hasta en un 50 %, muestran una prometedora alternativa como reemplazo de los tratamientos convencionales por cromo, pero si bien esto es cierto, no se ha investigado suficientemente si este tratamiento es capaz de mejorar la adherencia de pinturas que es uno de los propósitos básicos de los tratamientos de conversión.

CAPITULO II

PROCESO EXPERIMENTAL



2.1 MATERIAL

El proceso de formación de películas de conversión base Cerio se llevó a cabo sobre aluminio 1200 de uso comercial con la siguiente composición química.

Tabla 1 Composición química a) obtenidos por espectrometría de emisión óptica, b) nominal para aluminio 1200. Porcentajes dados en peso.

% Al	% Si	% Fe	% Cu	% Mn	% Mg	% Zn	% Ni	% Cr	% Otros
a) 99.4	0.0788	0.3536	0.0638	0.0106	<0.005	0.0096	0.0019	<0.0010	0.0318
b) >99	0.006 – 0.7	0.006 – 0.6	0.006 – 0.35	0.002 – 0.05	0.006 – 0.25	0.006 – 0.05	-	0.01 – 0.03	0.05 – 0.15

2.2 PREPARACION SUPERFICIAL

A partir de la lámina de aluminio original, se seccionan piezas de 2x2 cm² de área, posteriormente se realiza un desengrase con detergente comercial seguido por abrasión mecánica con lija de SiC # 600 para remover cualquier rastro de marca del laminado, seguido inmediatamente de enjuague con abundante agua destilada. Posteriormente, las muestras son sumergidas en una solución alcalina de 5 % en peso de NaOH durante un minuto (activación alcalina), siendo nuevamente enjuagadas con abundante agua destilada y secadas con acetona y aire a temperatura ambiente ⁽³⁶⁾ recibiendo inmediatamente el tratamiento de conversión. En algunas placas tratadas con CeCl₃ no se realizó la activación alcalina.



2.3 TRATAMIENTO DE CONVERSION QUIMICA POR CERIO

Una vez que la superficie de las muestras se encuentran libre de óxidos y grasas se procede a sumergirlas en soluciones de cloruro de cerio (CeCl_3) y nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) a una concentración de 0.004 M para ambas sales. Adicionalmente, antes de sumergir la muestra en las soluciones para el tratamiento se incorpora a las soluciones peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 30 % en volumen) en una relación de 1:15 en volumen para ayudar en la formación de las películas de óxidos de cerio.

Los tiempos de tratamiento de las muestras en las sales de Ce fueron de 5, 10 y 20 minutos, siendo estos tiempos determinados mediante las curvas de E vs t. Sin embargo, se decidió con base en resultados preliminares preparar muestras de aluminio en las cuales no se llevó a cabo la activación superficial alcalina, mismas que fueron tratadas solo en la solución de CeCl_3 para observar el efecto en la formación y depósito de los óxidos/hidróxidos de Cerio.

La Tabla 2 muestra los valores de pH para las diferentes soluciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y CeCl_3 sin H_2O_2 , con H_2O_2 y después del tratamiento. El medio de evaluación para las pruebas electroquímicas fue un medio salino concerniente en una solución de NaCl al 3 % en peso.

Tabla 2 Valores de pH para las diferentes concentraciones preparadas que reflejan la modificación del pH al adicionar H_2O_2

Solución	pH		
	Sin H_2O_2	Con H_2O_2	Después de tratamiento
CeCl_3	5.26	4.21	3.97
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	4.33	4.04	3.96



2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS (R_p , POLARIZACIÓN ANODICA E IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA)

Las pruebas se realizaron utilizando un electrodo estándar de calomel saturado y un contraelectrodo de grafito. Para determinar el tiempo mínimo de tratamiento fue necesario llevar a cabo mediciones del potencial en función del tiempo en cada una de las soluciones de tratamiento. Asimismo, una vez que las muestras de aluminio fueron tratadas, este mismo parámetro permite aplicar las siguientes técnicas al indicar la estabilidad o pseudo-estabilidad necesaria para tener mediciones confiables. En el presente trabajo se realizó la evaluación en una solución salina de NaCl al 3 % en peso como medio agresivo.

Cuando el potencial mixto o de corrosión es estable, se realizan las pruebas de R_p a una velocidad de barrido de 6 mV/min en un rango de potencial de ± 20 mV con respecto al E_{corr} , a fin de garantizar el criterio de linealidad ⁽¹⁴⁾. Del mismo modo se obtienen las curvas de polarización anódicas con una velocidad de barrido de 60 mV/min en un intervalo de -100 a 800 mV con respecto al potencial de corrosión ⁽³⁷⁾. En ambas pruebas el área de exposición de las muestras fue de 0.785 cm^2 , el arreglo del sistema es el que se muestra en la Figura 1.

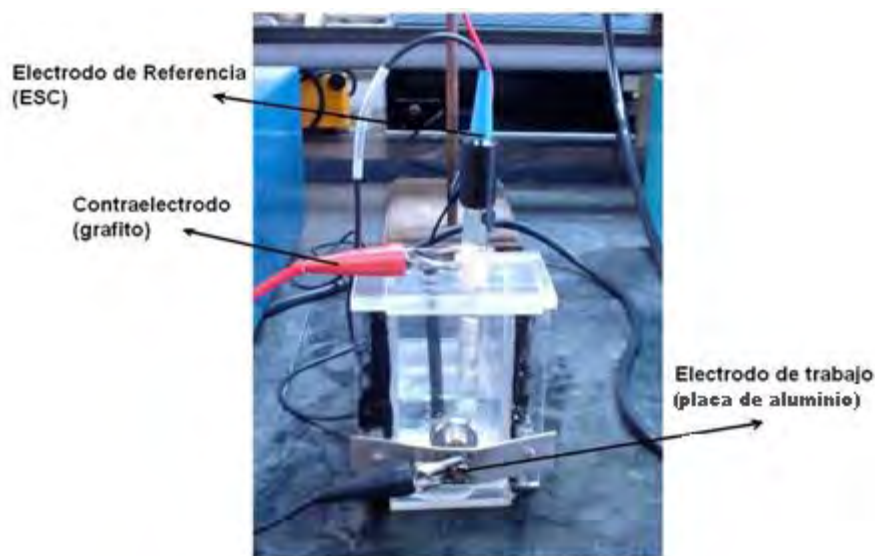


Figura 1 Arreglo de tres electrodos para pruebas electroquímicas.



Las pruebas de impedancia electroquímica, se obtienen a partir de la estabilización del potencial de reposo del sistema. Sin embargo, es importante comentar que también se realizaron mediciones inmediatamente después que la muestra fue expuesta al medio salino, después de 1 hora y 24 horas de exposición bajo las siguientes condiciones: 10 mV de amplitud, a un intervalo de frecuencias de 10000 a 0.01 Hz⁽¹⁵⁾, registrando 10 puntos por década de frecuencia.

2.5 MORFOLOGIA Y ANALISIS QUIMICO POR MEB, EDS Y DRX

Las muestras de aluminio se prepararon conforme se estableció en el apartado 2.2 y 2.3, para efectuar el análisis mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB), se capturaron imágenes a distintos aumentos (250 a 3000x) teniendo como objetivo, el aspecto morfológico que presentan los depósitos formados por el tratamiento de sales de cerio. Además, se realizó un análisis químico elemental mediante espectrometría de difracción de energía de rayos X (SEM/EDS), en las diferentes zonas observadas y se efectuaron mapeos para identificar la distribución de los elementos de importancia (Ce y O). Utilizando un equipo JEOL JSM-35C equipado con EDS Voyager Tracor Northern Spectrometer.

La caracterización química de las películas de conversión se obtuvo mediante difracción de rayos X (DRX). Para todas las muestras, el análisis se realizó directamente sobre las películas de conversión obtenidas, utilizando un difractómetro Siemens 5000, operando a 35 kV y 25 mA con un monocromador cristalino de grafito, utilizando una lámpara de cobre. Las muestras fueron exploradas a una velocidad de 2° min⁻¹ entre 2 y 90°.

CAPITULO III

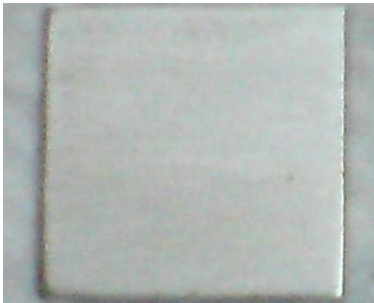
ANALISIS DE RESULTADOS



3.1 ANÁLISIS VISUAL Y QUÍMICO (MEB, EDS Y DRX)

Al iniciar el análisis de los resultados obtenidos, es necesario resaltar la naturaleza misma del material que se está trabajando. Como se ha mencionado anteriormente las sales de tierras raras y en particular las de cerio, están reportadas como un inhibidor catódico característico, es decir, este compuesto va a interactuar sobre las regiones en donde se lleva a cabo la reacción catódica. Este comportamiento es atribuido a aquellos sitios en donde presenta impurezas la aleación, como el hierro, compuestos intermetálicos (con elementos de aleación como Si o Mg) y presencia de microsegregaciones debidas a los tratamientos térmicos a los que es sometido el material ⁽³⁸⁾. Estas características del aluminio condicionaran el depósito de los compuestos de cerio formados sobre la superficie del aluminio, mismas que determinarán la distribución, naturaleza y comportamiento de la película protectora.

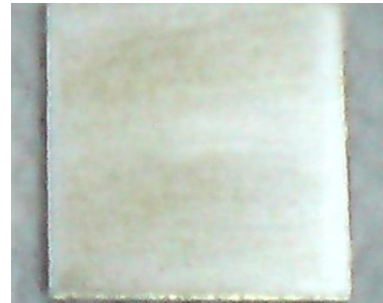
Las siguientes fotografías muestran la apariencia macroscópica del tratamiento realizado al aluminio por inmersión en las distintas soluciones. Se puede observar el color amarillo oro en las placas de aluminio, mismo que revela la presencia de los óxidos de cerio formados sobre la superficie debido al tratamiento de conversión. Es notoria la diferencia de color que presentan cada uno de los diferentes tratamientos de conversión, así para el caso de CeCl_3 sin activación alcalina, es prácticamente imperceptible la formación de alguna película a 5 y 10 minutos, presentándose una coloración hasta los 20 minutos un poco más notoria. Mientras que para CeCl_3 con activación alcalina el color amarillo oro es notoriamente más apreciable y homogéneo a través de toda la placa incrementándose en intensidad conforme su tiempo de exposición aumenta. Comportamiento similar se presenta para $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en donde también se aprecia color amarillo oro pero su aspecto es amorfo y heterogéneo, apreciándose un crecimiento mayor en ciertos puntos sobre la superficie de la placa (Figura 1).

 CeCl_3 sin activación

5 minutos



10 minutos



20 minutos

 CeCl_3 con activación*

5 minutos



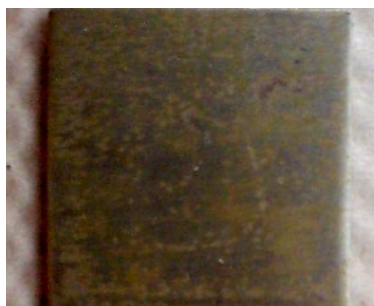
10 minutos



20 minutos

 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación*

5 minutos



10 minutos



20 minutos

Figura 1 Aspecto visual para los diferentes tiempos y tratamientos con sales de Cerio. *Activación basada en inmersión en solución de NaOH al 5 % en peso durante un minuto.



Asimismo, una vez que se ha realizado la prueba de polarización anódica sobre las diferentes muestras con y sin tratamiento de conversión, se puede apreciar en la Figura 3, como el aluminio es atacado por la solución salina, encontrando la presencia de múltiples picaduras para aquellas muestras que sirvieron de testigos, es decir, solo la superficie metálica del aluminio sin tratamiento alguno de conversión.

La notoria diferencia de densidad de las picaduras presentes en los distintos tratamientos, muestran que existe una disminución en la densidad de las picaduras sobre la superficie de las muestras de aluminio sometidas a cualquiera de los dos tratamientos de conversión con CeCl_3 ó $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Así, de acuerdo a la norma ASTM G46⁽³⁹⁾ ilustrada en la Figura 2 se puede caracterizar a la muestra de aluminio sin tratamiento como A5 B1 referida a una densidad de picadura de $5 \times 10^5 / \text{m}^2$ y un tamaño de 0.5 mm^2 , pasando a A2 B1 para la muestra de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y A1 B1 para la muestra tratada con CeCl_3 y activación alcalina en donde A2 equivale a 1×10^4 y A1 a 2.5×10^3 picaduras por m^2 . Esto muestra de forma cualitativa el aumento en la protección contra la corrosión para el aluminio tratado durante 20 minutos en CeCl_3 y activación superficial con NaOH .

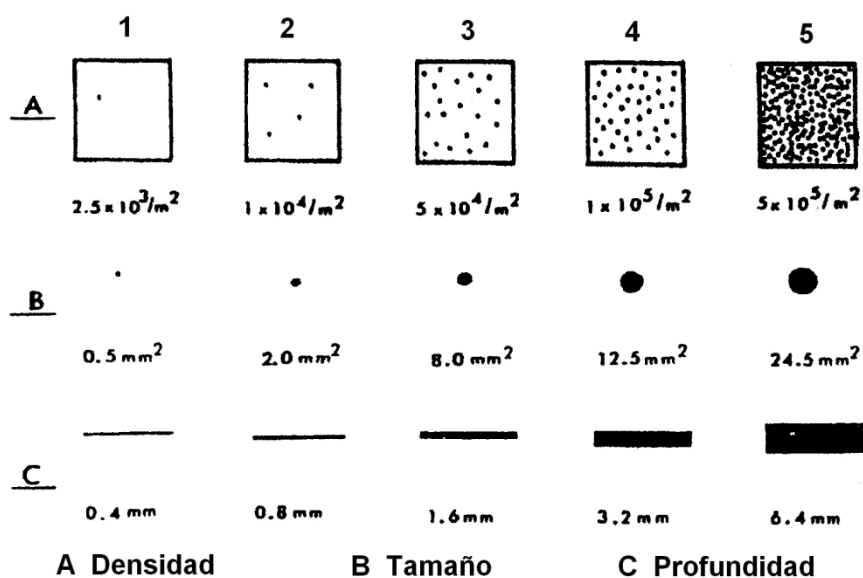


Figura 2 Patrón comparativo para caracterizar densidad, tamaño y profundidad de las picaduras.

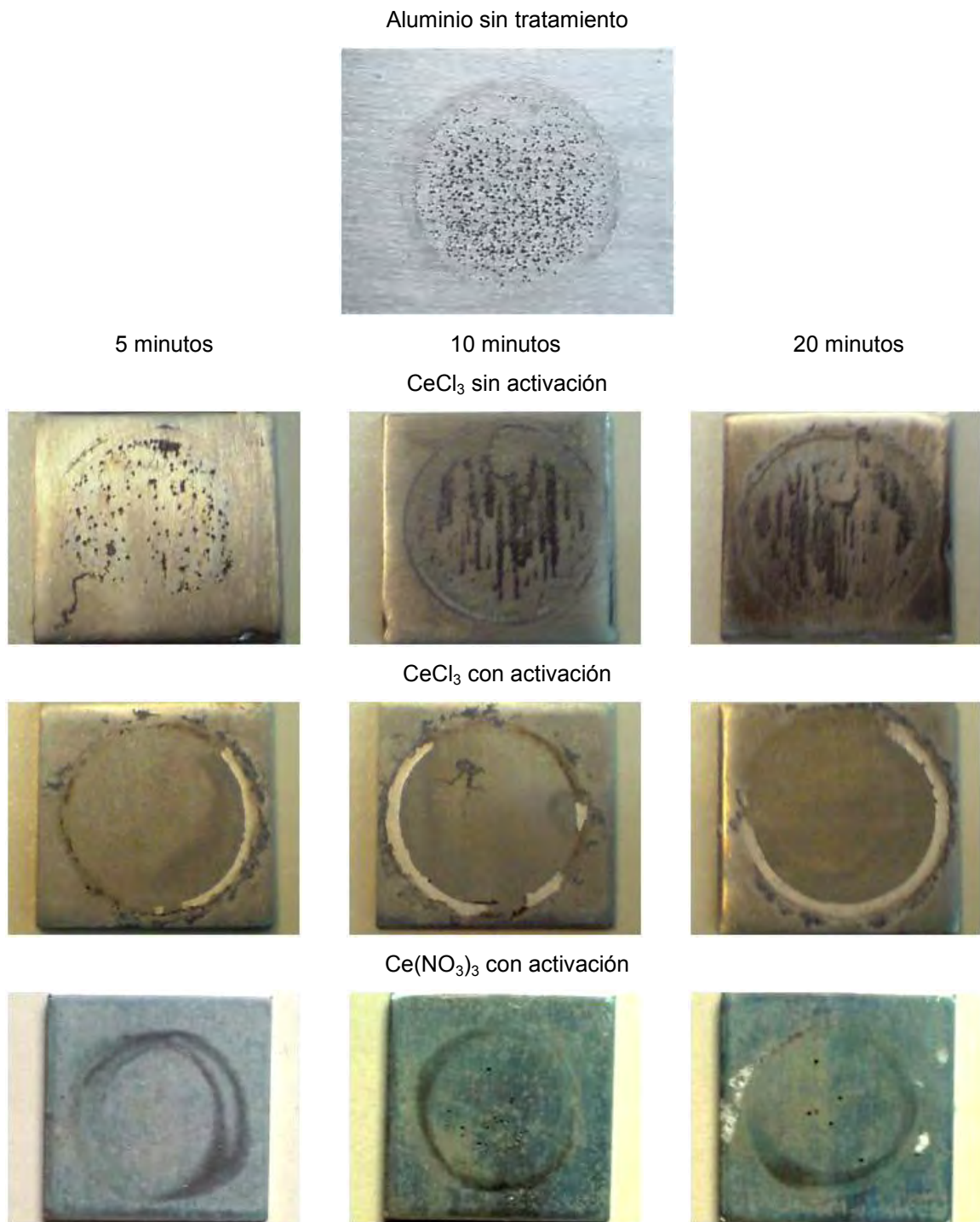


Figura 3 Aspecto de los diferentes tratamientos al finalizar la polarización anódica para los distintos tratamientos y tiempos.



3.1.1 MEB

Los mapeos del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para cerio (Figura 4), muestran claramente que no se forma una película continua sobre la superficie del aluminio, sin embargo, tiene una distribución homogénea, permitiendo un efecto macroscópico de color amarillo oro de precipitados ricos en cerio como los muestran los análisis puntuales (EDS) realizados en las zonas que se muestran claras (Tabla 1).

Tabla 1 Análisis EDS de los distintos tratamientos de conversión con sales de cerio. *Sin activación alcalina previa en NaOH 5 % en peso.

Muestra	Tiempo (min)	% Elemental			% Atómico		
		Ce	O	Al	Ce	O	Al
Al + CeCl ₃	5	33.94	20.90	43.45	7.56	40.77	50.27
	10	22.97	17.08	59.95	4.75	30.92	64.33
	20	52.86	17.07	30.07	14.74	41.69	43.56
Al + CeCl ₃ *	5	1.97	2.37	95.66	0.38	4.0	95.62
	10	1.13	4.30	94.57	0.21	7.11	92.68
	20	1.40	8.54	90.06	0.26	13.76	85.98
Al + Ce(NO ₃) ₃	5	50.31	18.32	19.57	13.55	43.22	27.37
	10	9.82	5.21	84.98	1.98	9.18	88.84
	20	23.98	11.27	64.75	5.23	21.50	73.27

Estos valores muestran que utilizando CeCl₃ y activación alcalina se presenta una mayor cantidad porcentual de cerio para 20 minutos de tratamiento. En tanto que para la muestra sin activación alcalina en CeCl₃, los porcentajes de cerio presente son demasiado bajos. Para las muestras tratadas con Ce(NO₃)₃ el porcentaje de cerio presente es considerable, sin embargo siguen siendo inferiores a las muestras tratadas con CeCl₃ y activación alcalina.

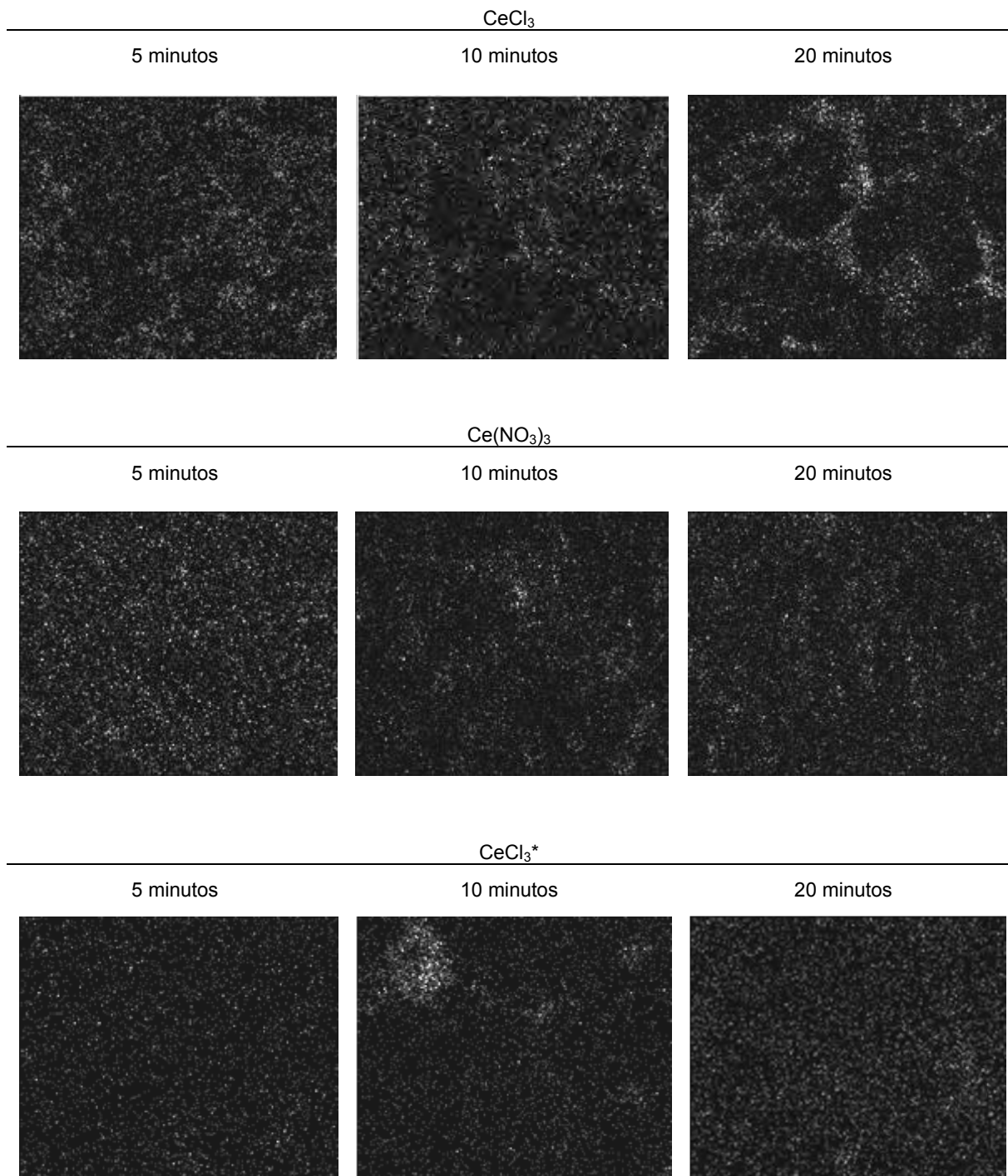


Figura 4 Mapeos en MEB para cerio de las diferentes muestras y tiempos de tratamiento.

*Muestras sin activación alcalina previa



Es necesario resaltar que para las muestras tratadas con CeCl_3 y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ durante 5 minutos, es con el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en donde se presenta una mayor cantidad de cerio, lo que explicaría el comportamiento similar en Rp.

Resalta el hecho de que en la Figura 5 los depósitos ricos en cerio, aumentan en cantidad al incrementar el tiempo de tratamiento pasando de cúmulos aislados de óxidos de cerio a formar una estructura similar a una red, al parecer, siguiendo la estructura cristalina o límites de grano del aluminio para el caso de la muestra tratada durante 20 minutos en CeCl_3 .

De forma diferente se muestra en la Figura 6, que el tiempo de tratamiento no aumenta significativamente la presencia de zonas claras que son características de presencia de cerio, comportamiento referido para el tratamiento de conversión por $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, en este caso las regiones en donde se deposita el óxido de cerio, presenta una mayor dispersión, no logrando formar la estructura de red presente para el tratamiento en CeCl_3 .

En el caso de las muestras de aluminio tratadas con CeCl_3 sin activación alcalina, la presencia de depósitos de cerio es nula o casi nula sobre la superficie dando como resultado una pobre protección (Figura 7).

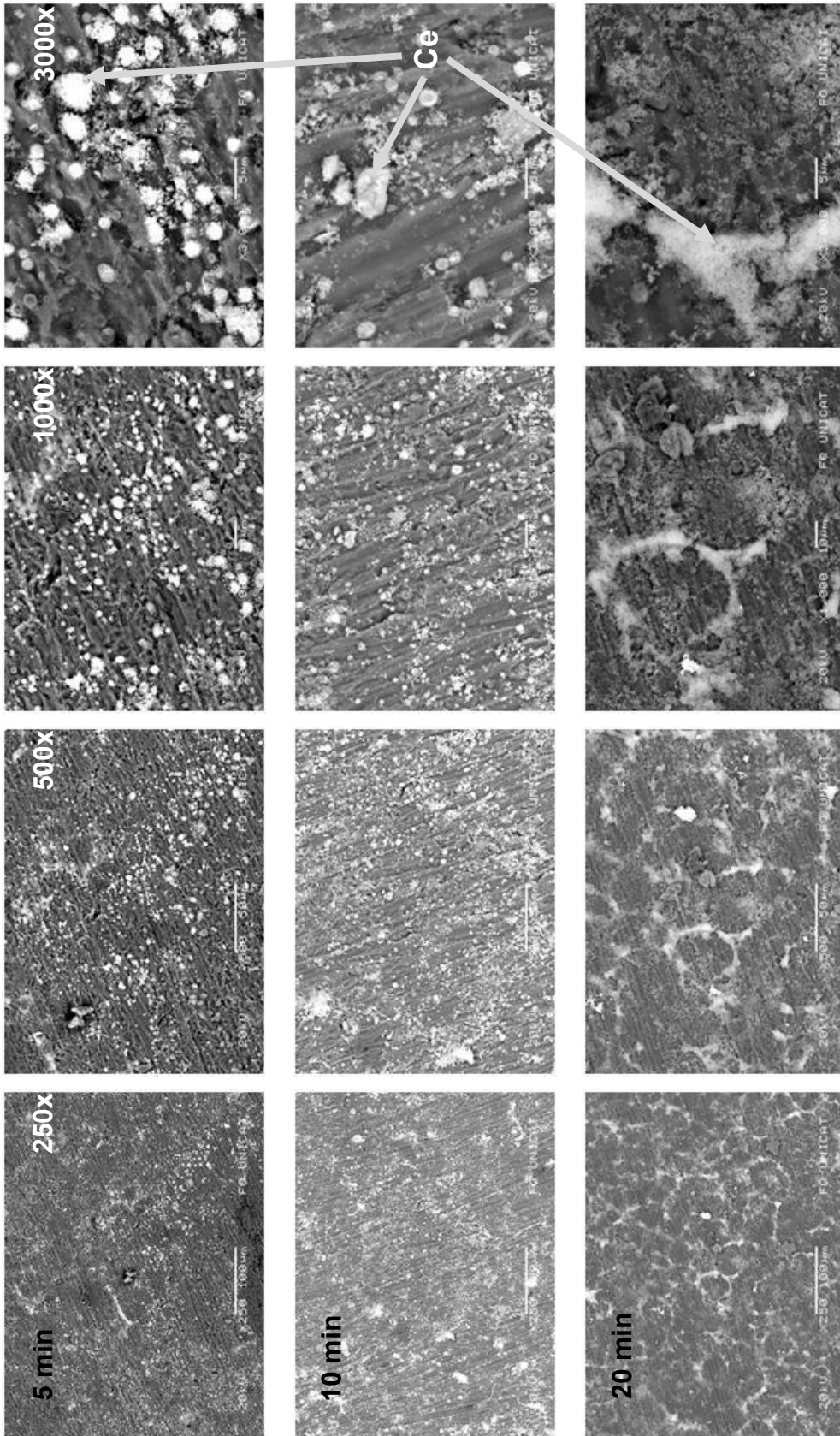


Figura 5 Micrografías de MEB para aluminio tratado con $CeCl_3$ y activación alcalina previa. De izquierda a derecha los aumentos utilizados para adquirir la imagen. De arriba abajo los tiempos de tratamiento.

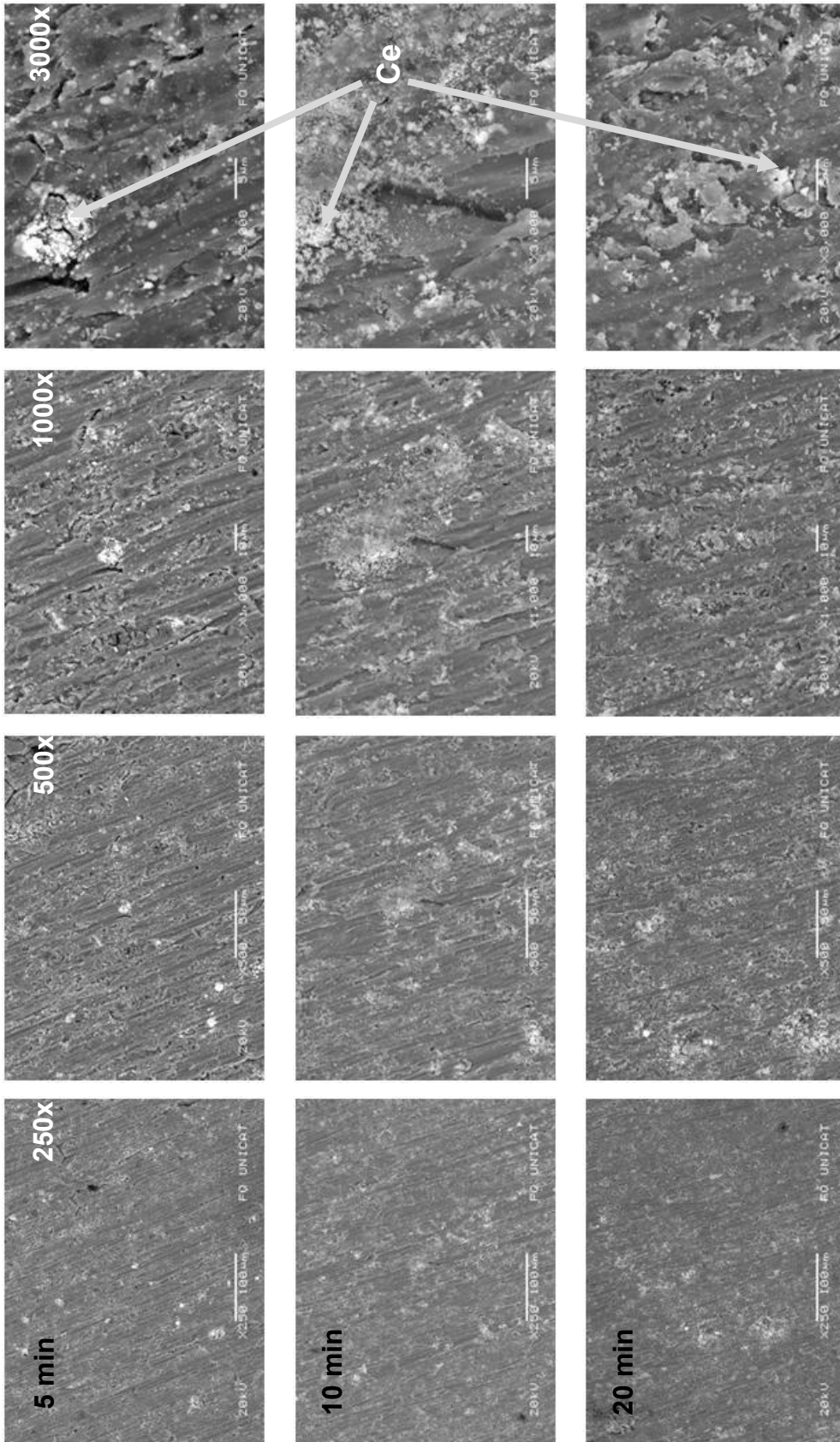


Figura 6 Micrografías de MEB para aluminio tratado con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y activación alcalina previa. De izquierda a derecha los aumentos utilizados para adquirir la imagen. De arriba abajo los tiempos de tratamiento.

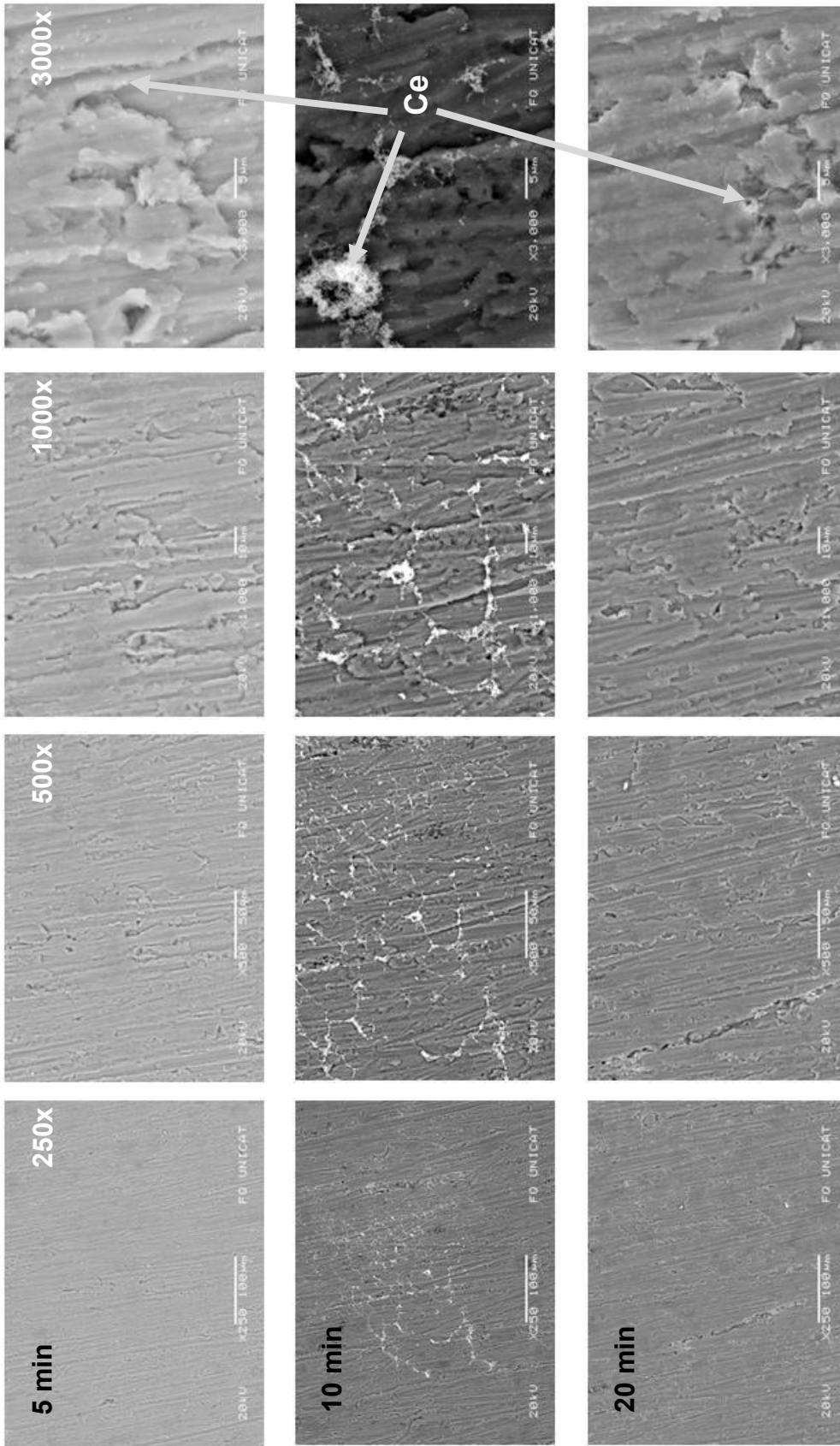


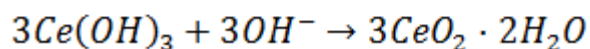
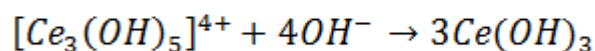
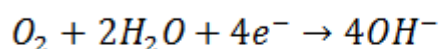
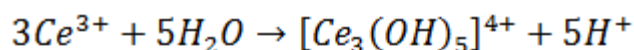
Figura 7 Micrografías de MEB para aluminio tratado con $CeCl_3$ y sin activación alcalina previa. De izquierda a derecha los aumentos utilizados para adquirir la imagen. De arriba abajo los tiempos de tratamiento.

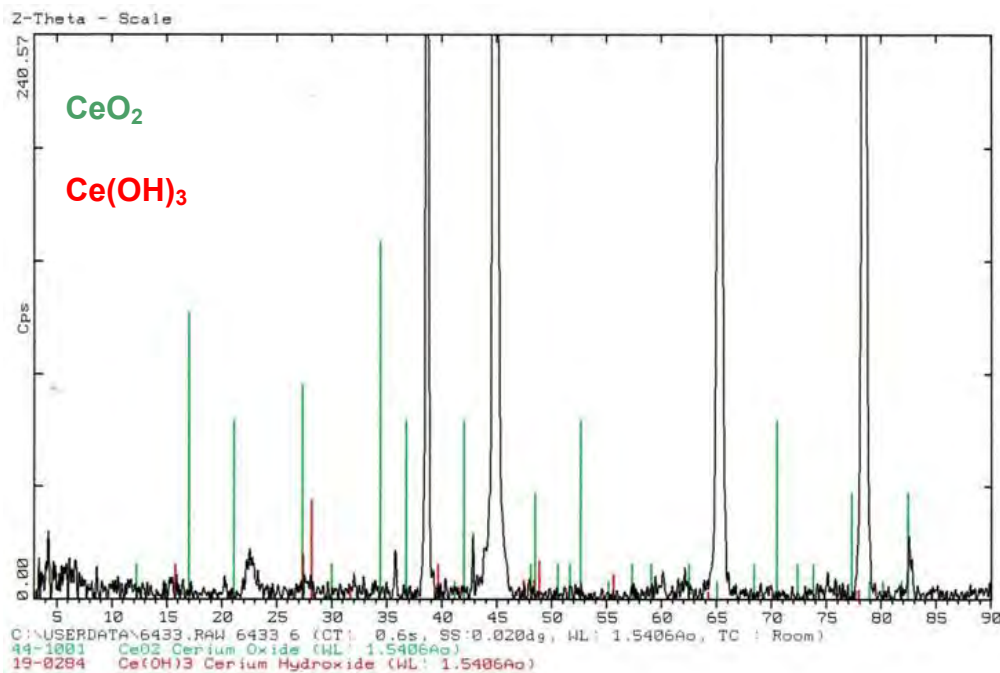


3.1.2 DRX

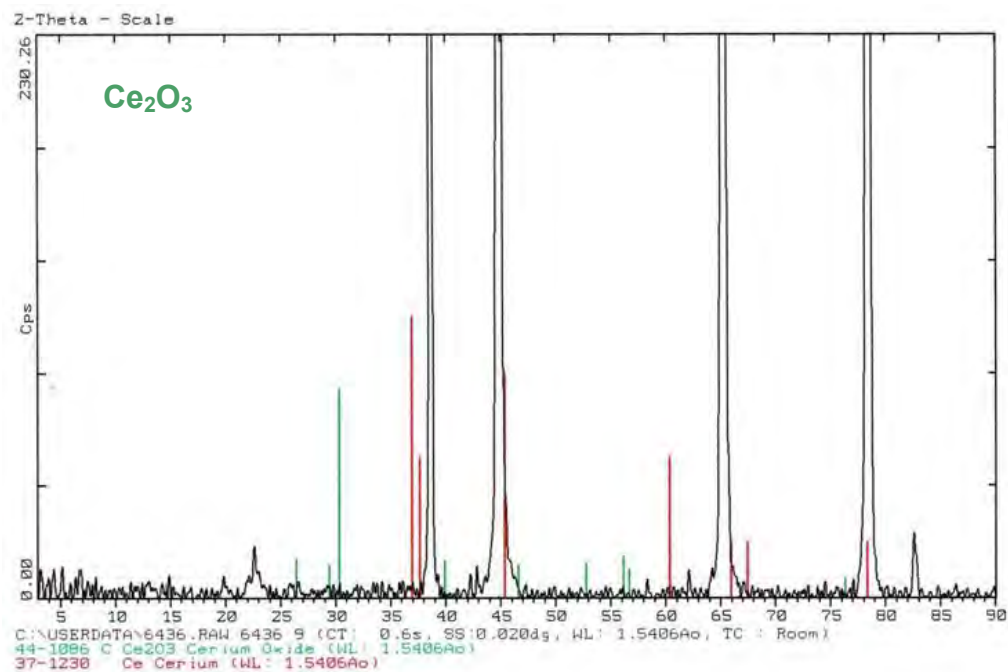
Los análisis por difracción de rayos X muestran que existe la formación inicial de CeO_2 y Ce(OH)_3 a los tiempos de 5 y 10 minutos presentándose la formación de CeO_2 solamente en el caso de los 20 minutos para el tratamiento de la solución con $\text{Ce(NO}_3)_3$ (Gráfica 3). Esto permite decir que el comportamiento en la protección del aluminio, se debe a una combinación de ambos compuestos tanto Ce(OH)_3 como CeO_2 ya que a diferencia del nitrato, la solución de CeCl_3 mantiene la presencia de estos dos compuestos hasta los 20 minutos de tratamiento (Gráfica 1), lo que representaría un constante aumento en la resistencia a la corrosión. Por último en el caso de las muestras tratadas con CeCl_3 sin activación alcalina (Gráfica 2), la poca precipitación de cerio sobre la superficie evitó obtener los compuestos formados sobre el aluminio, sin embargo, para la muestra tratada por 20 minutos se determinó la presencia de Ce_2O_3 , compuesto que sería responsable del pobre desempeño en un medio salino.

Estos resultados muestran un posible mecanismo de formación de los depósitos de cerio, en donde se presenta una primera formación de Ce(OH)_3 sobre la superficie del aluminio, con una posterior oxidación del Ce^{3+} a Ce^{4+} para dar lugar a la formación de CeO_2 de acuerdo a las reacciones planteadas en la sección 1.5.1.3.

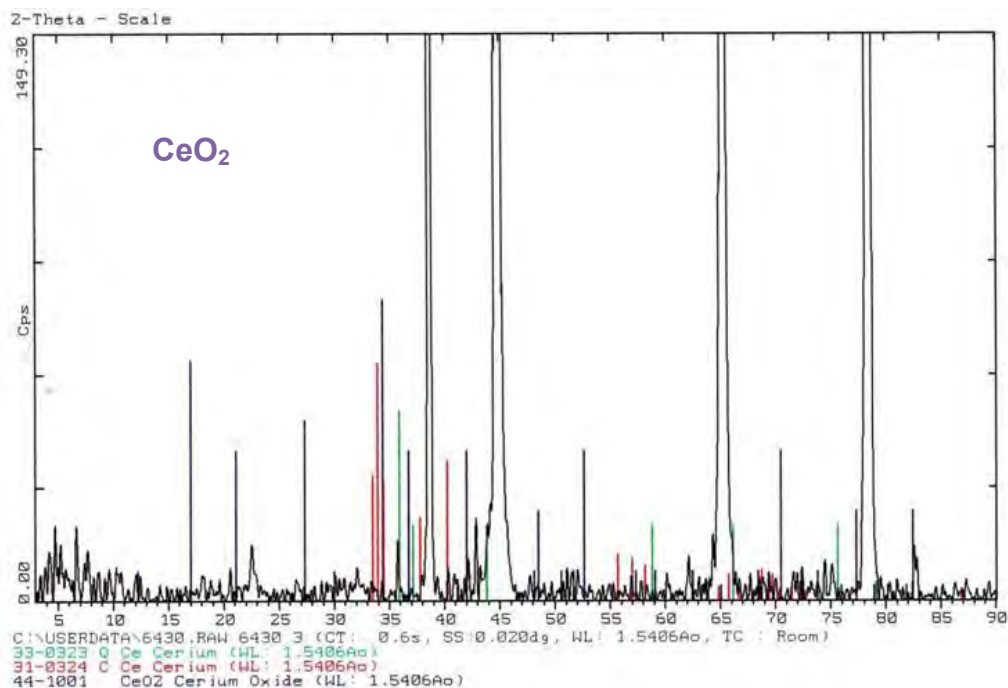




Gráfica 1 Resultados de DRX que muestra la presencia de CeO_2 y Ce(OH)_3 para 20 minutos de tratamiento en CeCl_3 con activación alcalina.



Gráfica 2 Resultados de DRX que muestra la presencia solo de Ce_2O_3 para 20 minutos de tratamiento en CeCl_3 sin activación alcalina.



Gráfica 3 Resultados de DRX que muestra la presencia de CeO_2 para 20 minutos de tratamiento en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina.

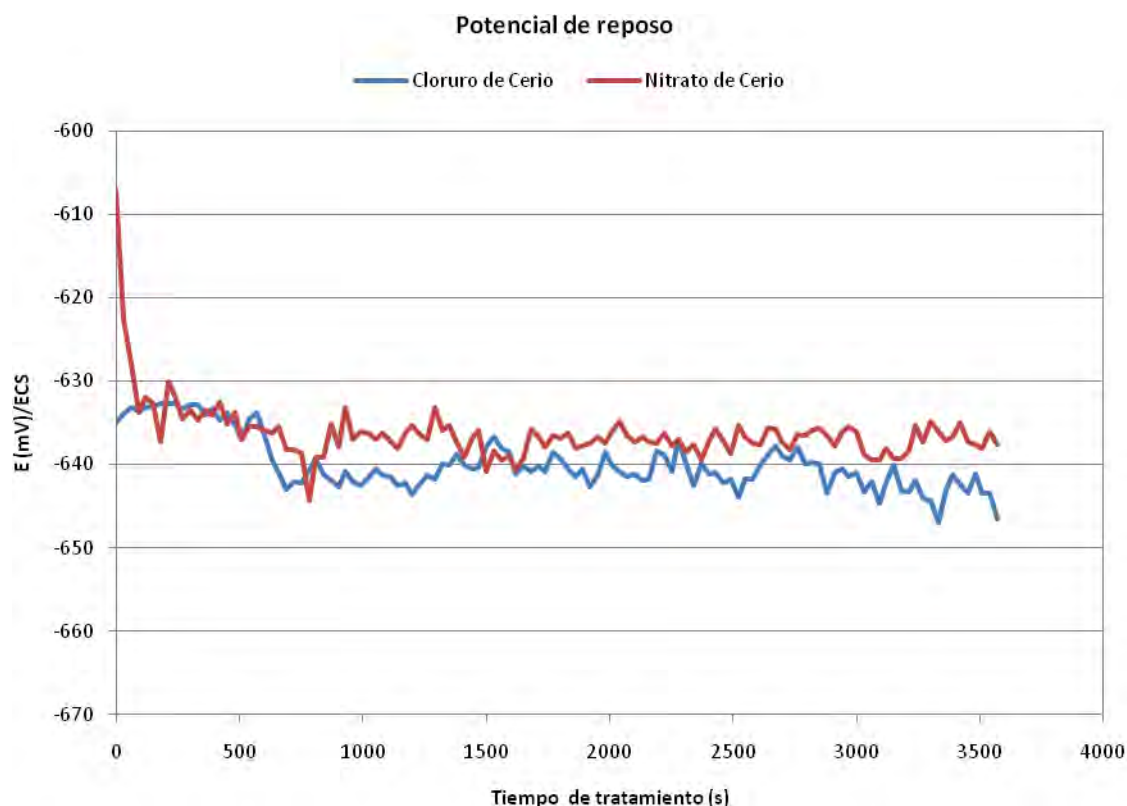
3.2 CURVAS *E vs t*

En la Gráfica 4 se aprecia la inestabilidad que presenta el aluminio al ser expuesto a cada una de las soluciones de tratamiento ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y CeCl_3), sin embargo, es evidente que el sistema alcanza un estado cuasi-estable lo que permite sugerir los tiempos necesarios de tratamiento dado que, a partir de aproximadamente 2 minutos, el potencial entra en un comportamiento en el cual varía en un intervalo no mayor a 5 mV y continua oscilando hasta concluir la prueba.

Esto indica que el aluminio continúa reaccionando, aunque en menor medida, con variaciones que pueden ser explicadas si se considera que, el medio en el que se encuentra contiene iones cloruro que son agresivos para los metales que presentan pasivación. Aquí se puede observar que la solución de CeCl_3 presenta un potencial de reposo ligeramente menor al medido en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, lo que es indicativo de una mayor reacción del sustrato en la solución que contiene al CeCl_3 .



Mismo hecho que se considera debido a las características de los aniones, siendo que el ion nitrato de mayor tamaño que el ion cloruro presenta una movilidad reducida o una concentración efectiva menor, limitando las reacciones de formación de los óxidos e hidróxidos de cerio responsables de la formación de la película de conversión ^{(25) (26) (27)}.



Gráfica 4 Comportamiento del potencial de reposo del aluminio en las diferentes sales de cerio

De esta forma y a partir de la Gráfica 4 se estableció que los tiempos de tratamiento serían de 5, 10 y 20 minutos, mismos que permitirán generar las películas de conversión para su posterior evaluación electroquímica.

Una vez que las muestras han sido tratadas en las respectivas soluciones de cerio, se dejaron secar por un periodo de 24 horas antes de evaluarlas electroquímicamente en una solución de NaCl al 3% en peso. La evaluación de las muestras se llevó a cabo después de medir por un lapso de 24 horas el potencial



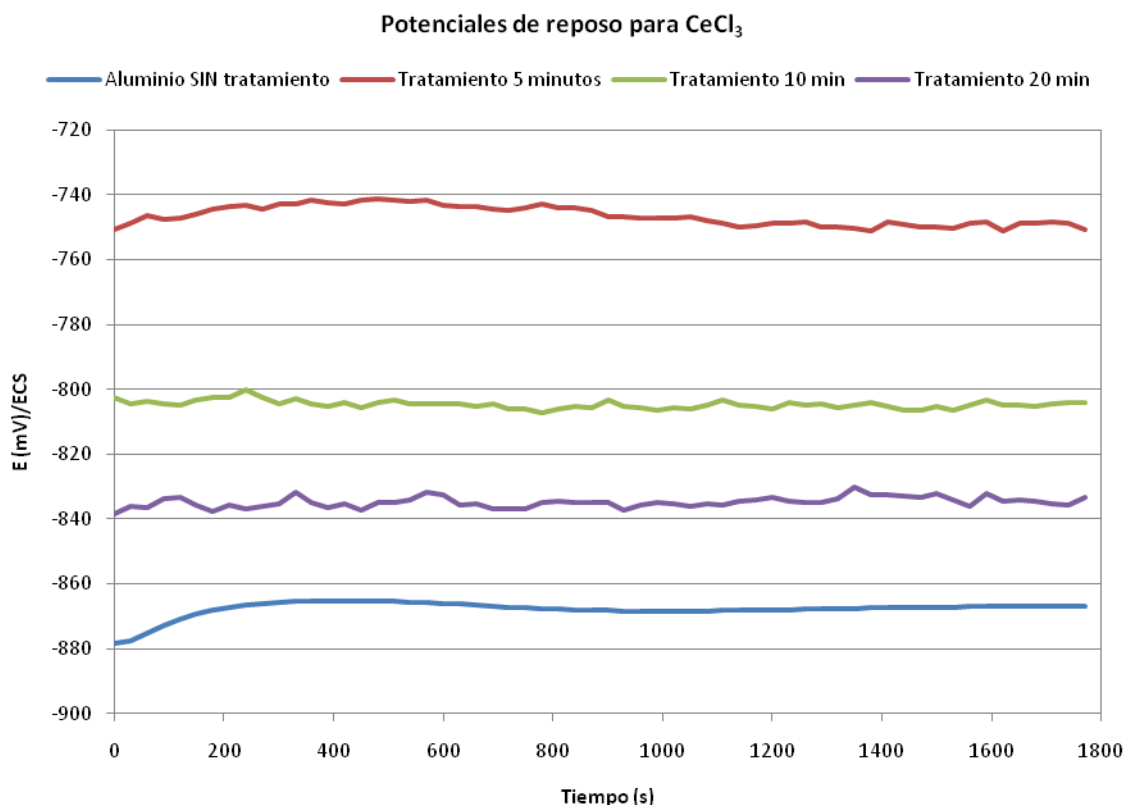
debido a la inestabilidad del sistema y tratando de alcanzar la máxima estabilidad posible (Tabla 2).

Tabla 2 Resumen de los valores de potencial de reposo para aluminio con los diferentes tratamiento de conversión y a distintos tiempos. * Muestras de aluminio sin activación alcalina previa en NaOH.

Tiempo (min)	E_{corr} (mV) / ESC		
	CeCl ₃	CeCl ₃ *	Ce(NO ₃) ₃
5	- 750	- 748	- 844
10	- 804	- 793	- 780
20	- 834	- 768	- 800

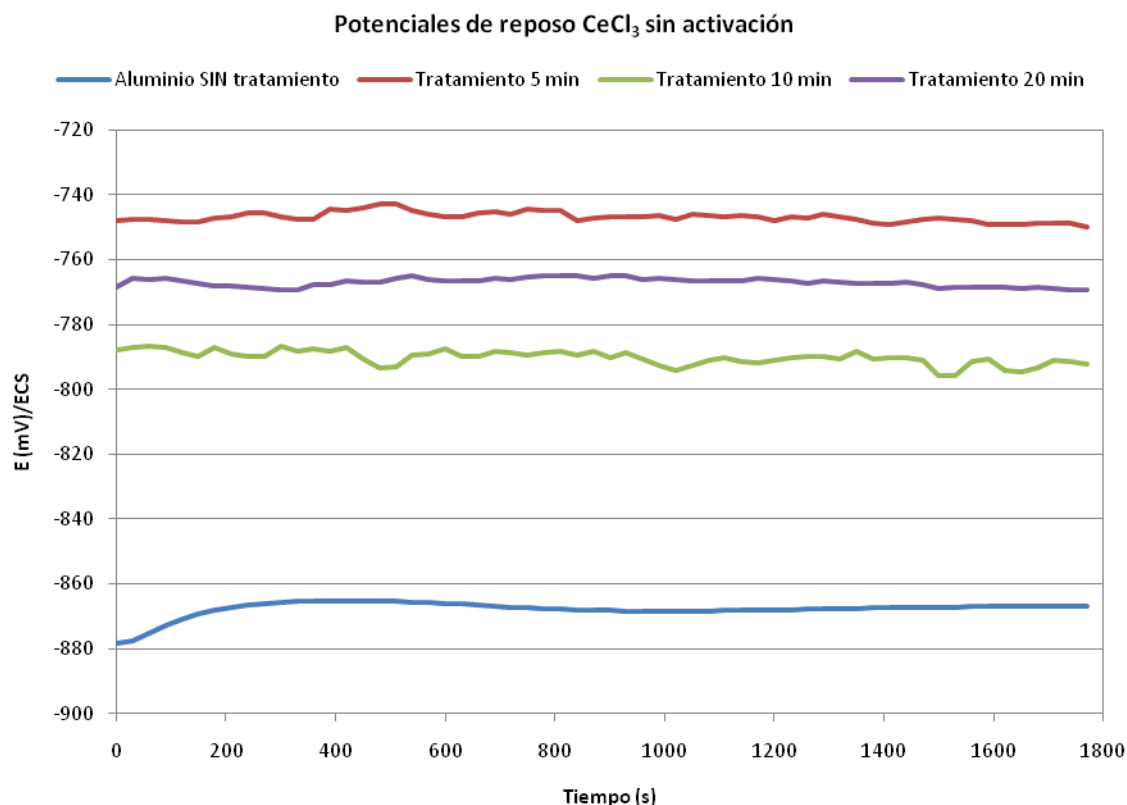
La Gráfica 5 permite observar el cambio de potencial a valores más positivos de las muestras tratadas en CeCl₃ y con activación alcalina, al ser expuestas en la solución de NaCl al 3% en peso. De acuerdo a la naturaleza de las sales de cerio en cuanto a su característica de inhibidor catódico, observamos que el potencial se desplaza en sentido anódico, este comportamiento puede entenderse si se considera que el tratamiento cambia la naturaleza de la superficie y la vuelve menos reactiva en el medio en el que es evaluado. Esto significa que se mejora su desempeño específicamente en un medio salino con alta concentración de cloruros desplazándolo a valores más positivos evitando o retrasando los efectos de la corrosión.

Este desplazamiento es más significativo en la muestra tratada durante 5 minutos en CeCl₃, en tanto que para las muestras de 10 y 20 minutos, el potencial nuevamente se aproxima a los valores de potencial de la muestra sin tratamiento de -867 mV/ESC por lo que parecería indicar un descenso en la protección anticorrosiva. Sin embargo, como se verá más adelante, son las muestras con desplazamientos de potencial menores las que presentan una mejor respuesta al medio salino.



Gráfica 5 Potenciales de reposo para aluminio tratado con CeCl_3 y sin tratamiento inmerso en una solución de NaCl 3 % en peso.

Un comportamiento ligeramente diferente es apreciado en la Gráfica 6, correspondiente al tratamiento en CeCl_3 sin previa activación alcalina, en donde nuevamente el tratamiento de 5 minutos desplaza el potencial a valores más positivos (-748 mV) indicando una reactividad menor del sustrato, para los tratamientos de 10 y 20 minutos los valores del potencial de reposo se encuentran a no más de 40 mV con respecto a la muestra de 5 minutos, esto muestra que para este tratamiento se tiene un amplio desplazamiento del potencial en sentido anódico para los diferentes tiempos de tratamiento, lo que provoca un descenso en la reactividad del sistema.



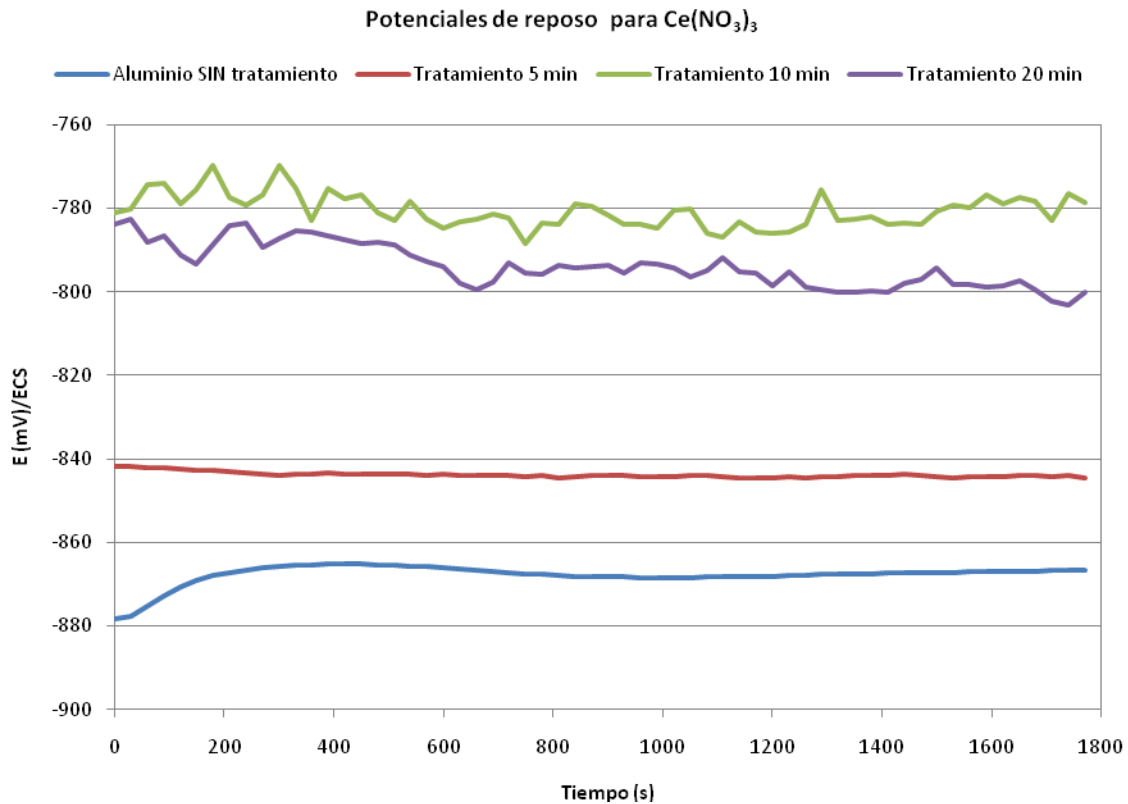
Gráfica 6 Potenciales de reposo para aluminio tratado con CeCl_3 y sin tratamiento inmerso en una solución de NaCl 3 % en peso. Aluminio sin activación alcalina (NaOH 5 % en peso)

Para el caso de las muestras con tratamiento en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ son las muestras de 10 y 20 minutos las que sufren un desplazamiento mayor en el potencial de reposo en dirección positiva de casi 100 mV, en tanto que la muestra de 5 minutos se desplaza en el mismo sentido apenas 40 mV con respecto a la muestra sin tratamiento (Gráfica 7).

Es notoria la estabilidad de la curva que se presenta en la muestra sin tratamiento, en donde posiblemente la película de alúmina formada sobre la superficie del aluminio y que se sabe es muy estable y compacta, evite el comportamiento oscilatorio o inestable observado en todas las muestra tratadas con cualquiera de las dos sales ya sea CeCl_3 ó $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y para cualquier tiempo de tratamiento ya que como se ha observado en las micrografías anteriores tomadas por MEB, la



formación de los óxidos de cerio no son continuos aunque sí presentan una distribución homogénea en toda la superficie. Es posible que la naturaleza porosa de la película de conversión formada permita el libre paso del electrolito hasta el sustrato lo que explicaría los desplazamientos de potencial.



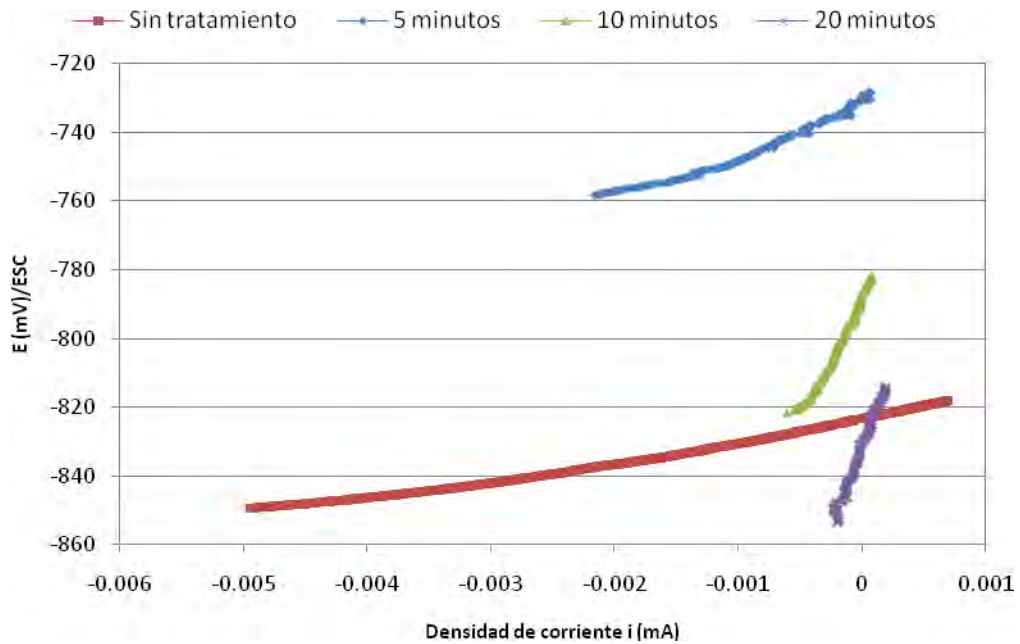
Gráfica 7 Potenciales de reposo para aluminio tratado con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y sin tratamiento inmerso en una solución de NaCl 3 % en peso.



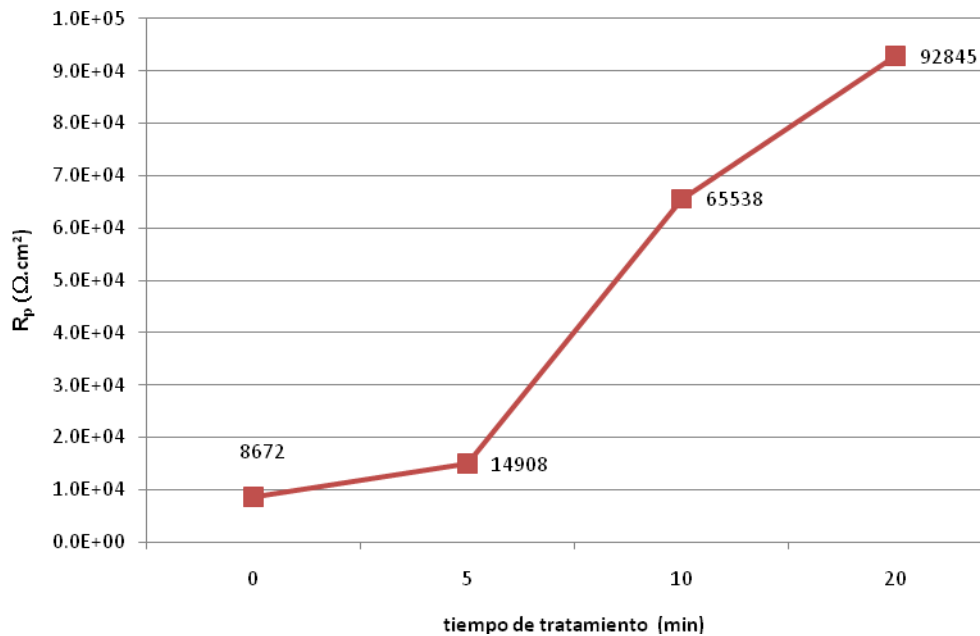
3.3 RESISTENCIA DE POLARIZACION

Como se observó anteriormente, el comportamiento que presentan los diferentes tratamientos muestran el efecto sobre el potencial de corrosión, si bien estas pruebas sirven para dilucidar como se comportarán en un medio agresivo, que en este caso es un medio con una concentración alta de iones cloruro. Es hasta la determinación de la resistencia a la polarización, cuando se pueden dar valores de cuanto se corroe un material. Si bien es cierto que la R_p es una técnica que no mide directamente la velocidad de corrosión, sí es conocido que su comportamiento es inverso a ésta, es decir, entre mayor sean los valores de R_p que presente el aluminio con los diferentes tratamientos menor será la velocidad de corrosión.

Si se recuerda el comportamiento mostrado para la solución de $CeCl_3$ con activación alcalina, ahora se hace evidente el efecto del tratamiento al evaluar la resistencia a la polarización. De la Gráfica 8 y Gráfica 9 resalta el aumento en los valores de R_p para cada muestra conforme se incrementa el tiempo de tratamiento, en donde con los primeros 5 minutos de tratamiento casi se duplica el valor de la R_p con respecto de la muestra de aluminio sin tratamiento pasando de $8672 \Omega \cdot cm^2$ a casi $15000 \Omega \cdot cm^2$. Cuando el tiempo de tratamiento es de 10 minutos el valor alcanza casi ocho veces más que el de la muestra sin tratamiento, siendo de aproximadamente $65000 \Omega \cdot cm^2$, al aumentar el tiempo de exposición de las muestra hasta los 20 minutos este valor de R_p sigue incrementándose hasta ser casi 11 veces mayor con respecto al valor inicial de R_p para aluminio sin tratamiento, con un valor superior a los $92000 \Omega \cdot cm^2$. Aparentemente parece ser, que al seguir incrementando el tiempo de tratamiento la R_p seguiría aumentando, sin embargo, los tratamientos de conversión deben ser lo más breves posibles, ya que lo que se desea es desplazar a los tratamientos base cromo hexavalente que solo requieren de unos pocos minutos de tratamiento para lograr una gran protección contra la corrosión. Por esta razón no se contemplaron tiempos mayores de tratamiento ya que se hace inviable industrialmente.



Gráfica 8 Curvas de Rp para aluminio tratado con $CeCl_3$ y activación alcalina. Evaluación en $NaCl$ 3 % en peso.



Gráfica 9 Valores de R_p para aluminio tratado durante 5, 10 y 20 minutos en $CeCl_3$ con activación alcalina. Evaluación en $NaCl$ 3 % en peso.

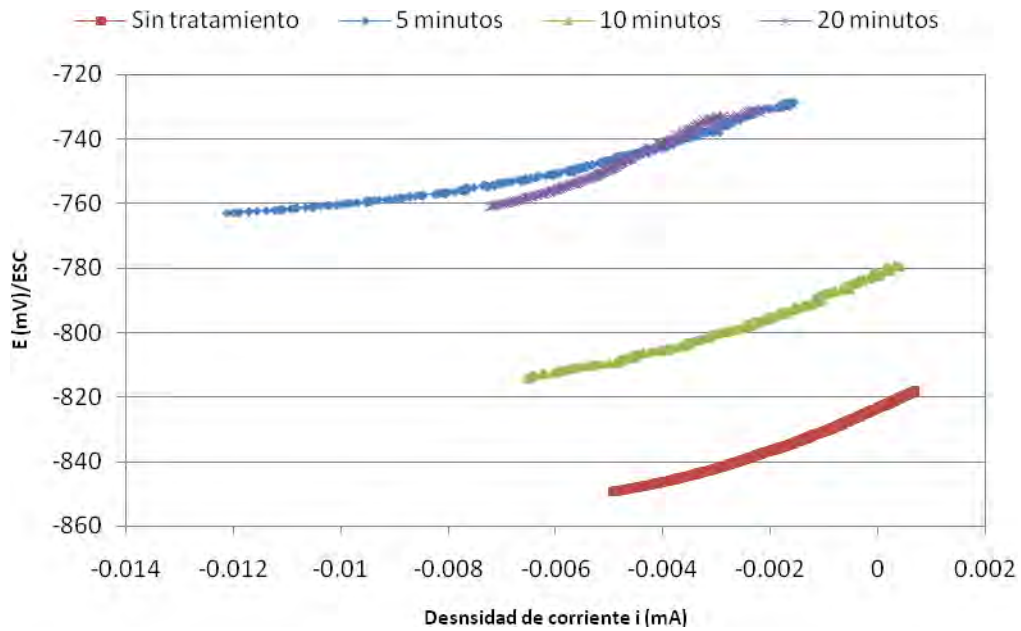


Así, de esta manera, se encuentra que la distribución observada en las micrografías obtenidas por MEB se ve reflejada en el comportamiento anticorrosivo que presenta el tratamiento con cerio.

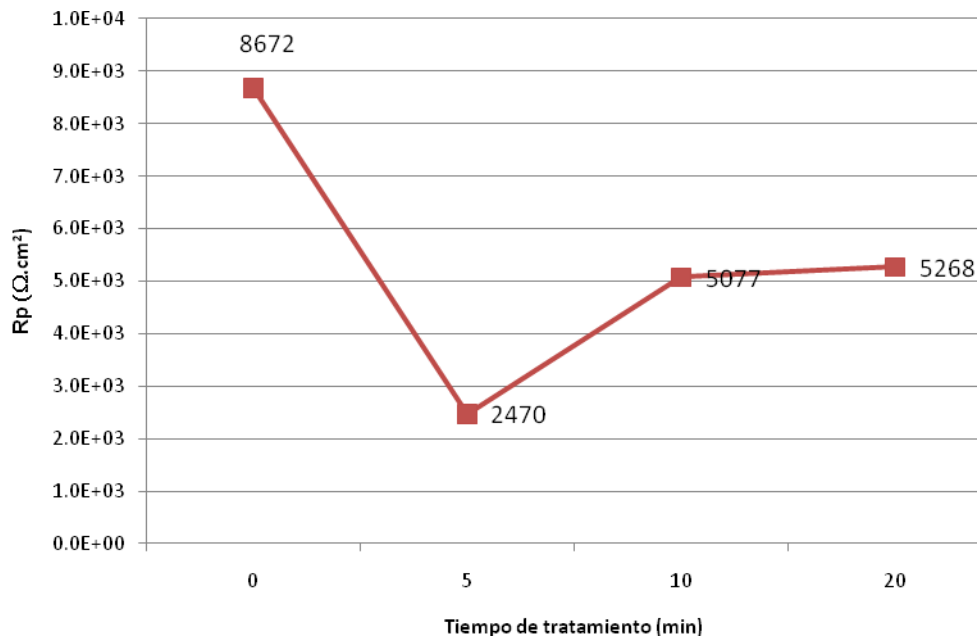
Se ha considerado que estos tratamientos de conversión al estar basados en compuestos que inhiben las reacciones catódicas, también reducen o limitan las reacciones anódicas. Específicamente para el caso del aluminio es la reacción anódica la que forma la capa pasiva que protege al material, al inhibirse esta reacción con el tratamiento de conversión, ciertamente se recubre el material en sus zonas catódicas debido al tratamiento, pero algunos autores ⁽²⁹⁾ han reportado la disminución del espesor de esta capa de alúmina, lo que implica una competencia entre estas dos formas de proteger al material, relación que deberá maximizarse para lograr los mejores resultados.

Al analizar el comportamiento de las muestras tratadas en la solución de CeCl_3 sin activación alcalina, es cuando se hace evidente su efecto previo al tratamiento de conversión. En la Gráfica 10 y Gráfica 11, el tratamiento de conversión no incrementa el valor de la R_p del aluminio, caso contrario, le provoca una disminución con respecto a las muestras sin tratamiento, en donde se ha visto que la precipitación de óxidos de cerio sobre el aluminio para estas condiciones de tratamiento es muy escasa (Figura 7).

Este podría ser explicado si se considera que el aluminio forma inmediatamente al contacto con el aire ó agua una capa de alúmina en su superficie debido a su alta reactividad, sin embargo, esta es muy delgada, al no ser removida de la superficie por el baño alcalino no permite la adecuada precipitación sobre las zonas catódicas de la muestra, evitando regiones de óxidos de cerio de mayor tamaño. De esta manera la poca protección que se logra con este depósito limita el crecimiento de la capa pasiva propia del aluminio, lo que conduce a un pobre desempeño del material en un medio que contiene iones cloruro en solución.



Gráfica 10 Curvas de Rp para aluminio tratado con CeCl₃ sin activación alcalina. Evaluación en NaCl 3 % en peso.

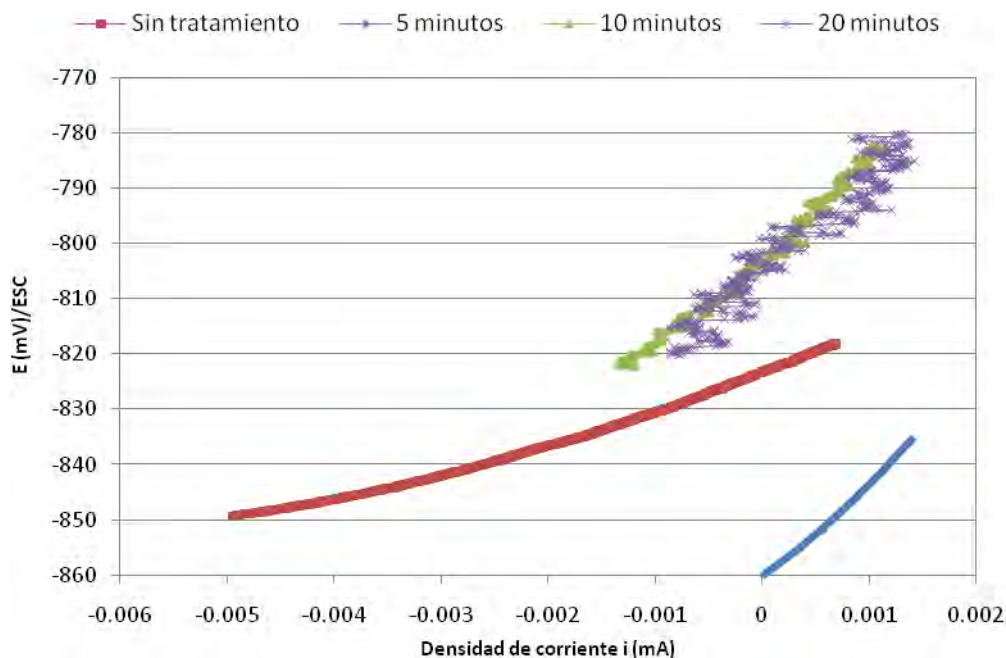


Gráfica 11 Valores de Rp para aluminio tratado durante 5, 10 y 20 minutos en CeCl₃ sin activación alcalina. Evaluación en NaCl 3 % en peso

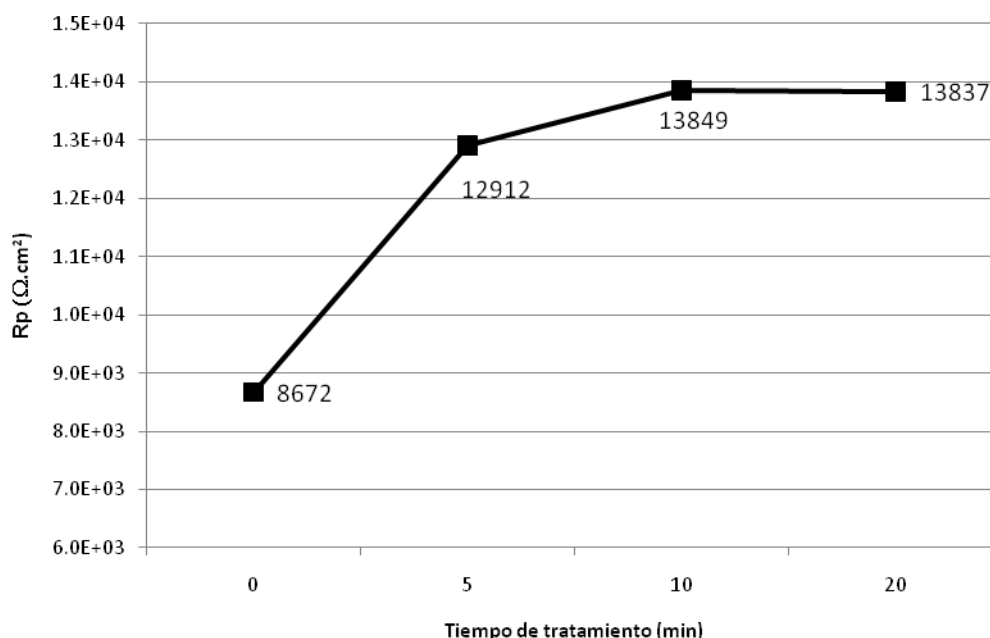


Asimismo, de acuerdo a los resultados mostrados por DRX, si asociamos la protección anticorrosiva con la presencia de CeO_2 y Ce(OH)_3 podremos entender la poca protección lograda en estas condiciones, ya que no revela la presencia de ninguno de los compuestos mencionados, no así la presencia de Ce_2O_3 en la superficie del aluminio aunque en muy poca cantidad como muestran las imágenes del MEB.

En el caso de las muestras tratadas con $\text{Ce(NO}_3)_3$, el comportamiento de la R_p se muestra en la Gráfica 12 y Gráfica 13 en donde se observa un crecimiento en la protección de poco menos del doble del valor con respecto a la muestra sin tratamiento, es decir, este valor de R_p pasa de $8600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $13000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la muestra de 5 minutos y casi $14000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para las de 10 y 20 minutos de tratamiento.



Gráfica 12 Curvas de R_p para aluminio tratado con $\text{Ce(NO}_3)_3$ y activación alcalina. Evaluación en NaCl 3 % en peso.



Gráfica 13 Valores de Rp para aluminio tratado en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina durante 5, 10 y 20 minutos. Evaluación en NaCl 3 % en peso.

Estos valores muestran que no importa el tiempo de tratamiento al que se someta el aluminio en esta solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ya que no se logrará tener una mayor protección, este comportamiento puede relacionarse si se observa de las micrografías del MEB (Figura 6), cómo la precipitación de cerio es similar para los tres tiempos de tratamiento, la forma y distribución de estos depósitos sobre la superficie del aluminio son muy similares lo que puede explicar su comportamiento electroquímico igualmente similar.

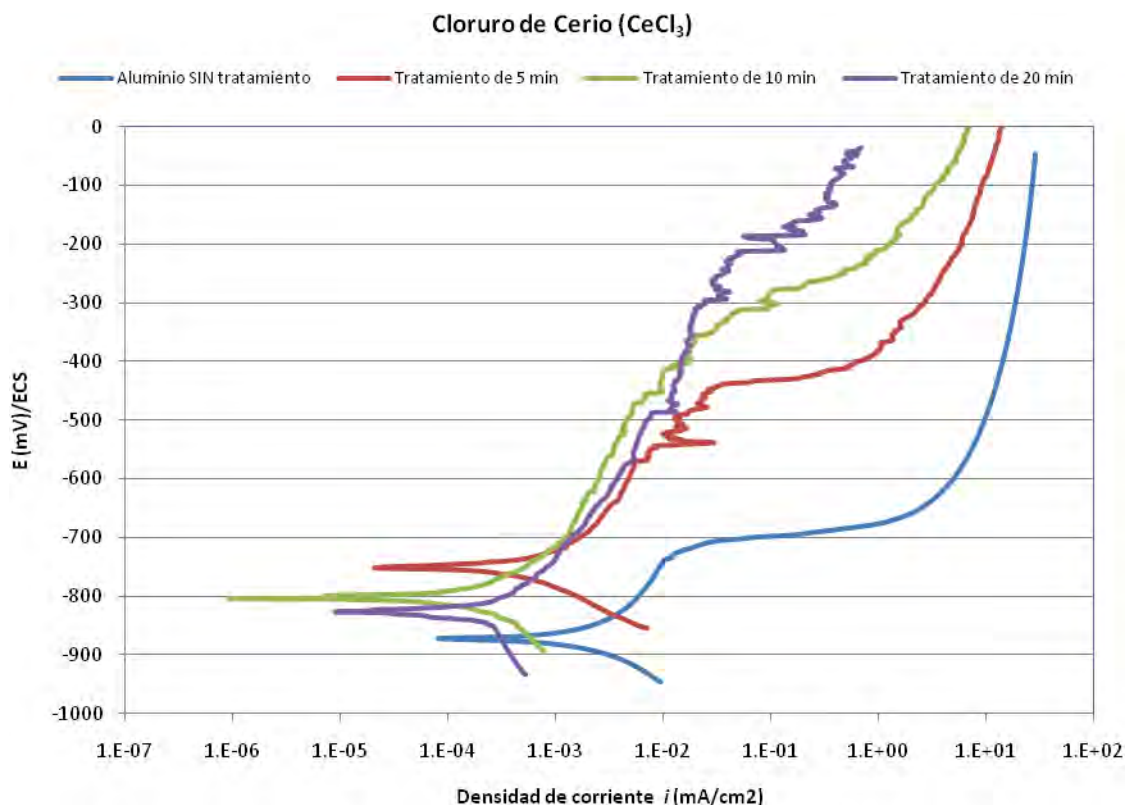
De la misma manera con DRX se sabe que hacia los 20 minutos de tratamiento no existe la presencia de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, esto podría significar que todo el hidróxido formado inicialmente se oxida a CeO_2 lo que indicaría que es mejor una mezcla de óxido /hidróxido de cerio como en el caso de las muestras de aluminio tratado con activación alcalina y CeCl_3 que la sola presencia de CeO_2 .



3.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA

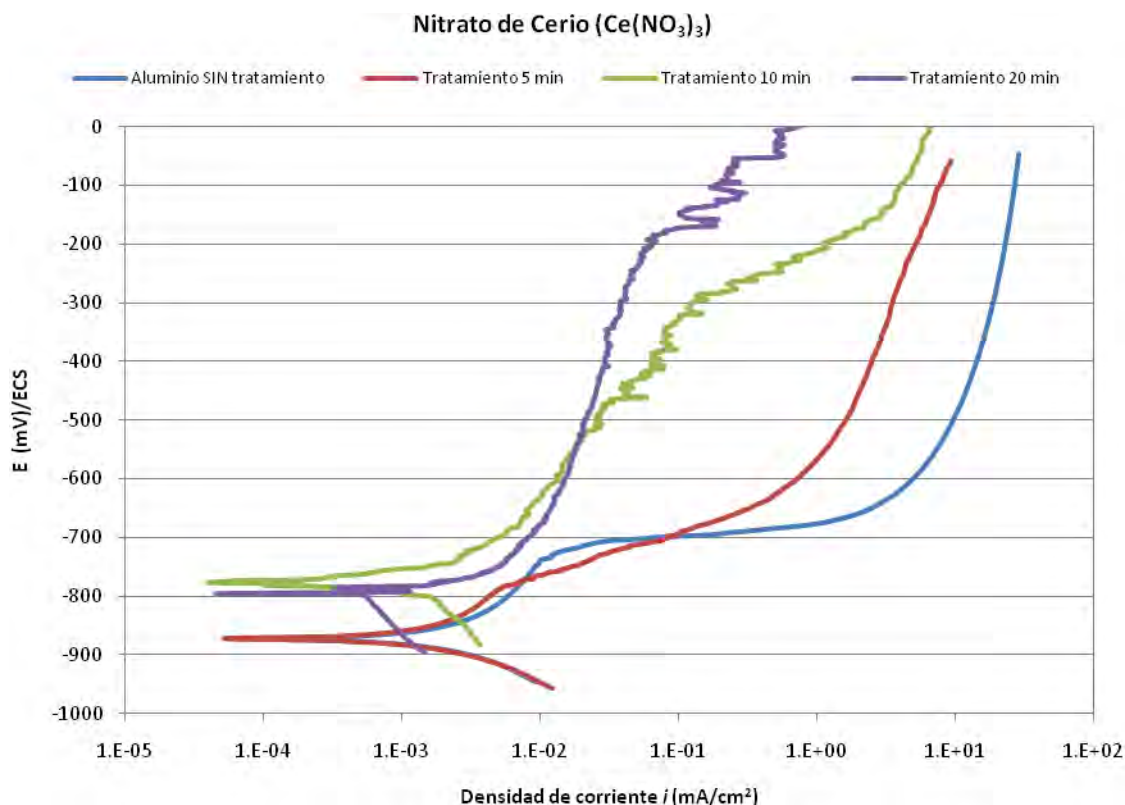
Como se ha mencionado anteriormente, el aluminio es un material que se pasiva con facilidad y esto le brinda una excelente protección frente al medio ambiente. Sin embargo, este tipo de materiales que se pasivan como también lo hace el acero inoxidable, cuando se le adiciona a su condición pasiva la presencia de iones agresivos como el caso de los iones Cl^- , estos originan la ruptura de la película pasiva dando lugar a la nucleación y crecimiento de las picaduras, provocando la falla del material en un área reducida. Es por este motivo que la obtención de curvas de polarización anódicas se hace necesaria para determinar si este comportamiento se ve modificado de forma favorable por el efecto del tratamiento de conversión.

Es así que en la Gráfica 14, se presenta el comportamiento de las muestras tratadas con $CeCl_3$ para los tiempos de 5, 10 y 20, asimismo se presenta la curva de polarización del aluminio sin tratamiento como referencia del cambio del comportamiento que sufre el aluminio como consecuencia del tratamiento. Se puede observar cómo es modificado el potencial de picado llevándolo a valores más positivos, provocando una zona de potencial más amplia entre el E_{corr} y el E_{pic} de hasta 650 mV en el caso de la muestra tratada durante 20 minutos. Algunos autores como B. R. W. Hinton, G. McAdam y M. Bethencourt^{(25) (29)} han reportado que el valor del E_{pic} no se modifica al realizar los tratamientos ya que al ser el cerio un inhibidor catódico solo desplaza el potencial en este sentido y no afecta significativamente el comportamiento anódico, sin embargo, las curvas de polarización anódicas obtenidas en este trabajo contradicen estos resultados. También se establece que los valores para la densidad de corrosión anódica (i_a) se ven reducidos hasta en un cuarto del valor de la respectiva i_a para aluminio sin tratamiento, pasando de $3.4E-3 \text{ mA/cm}^2$ a $8E-4 \text{ mA/cm}^2$ para la muestra tratada por 20 minutos. Por lo que se puede establecer que se promueve un aumento en la resistencia a la corrosión del material.



Gráfica 14 Curvas de polarización anódica para aluminio tratado con CeCl_3 utilizando activación alcalina previa.

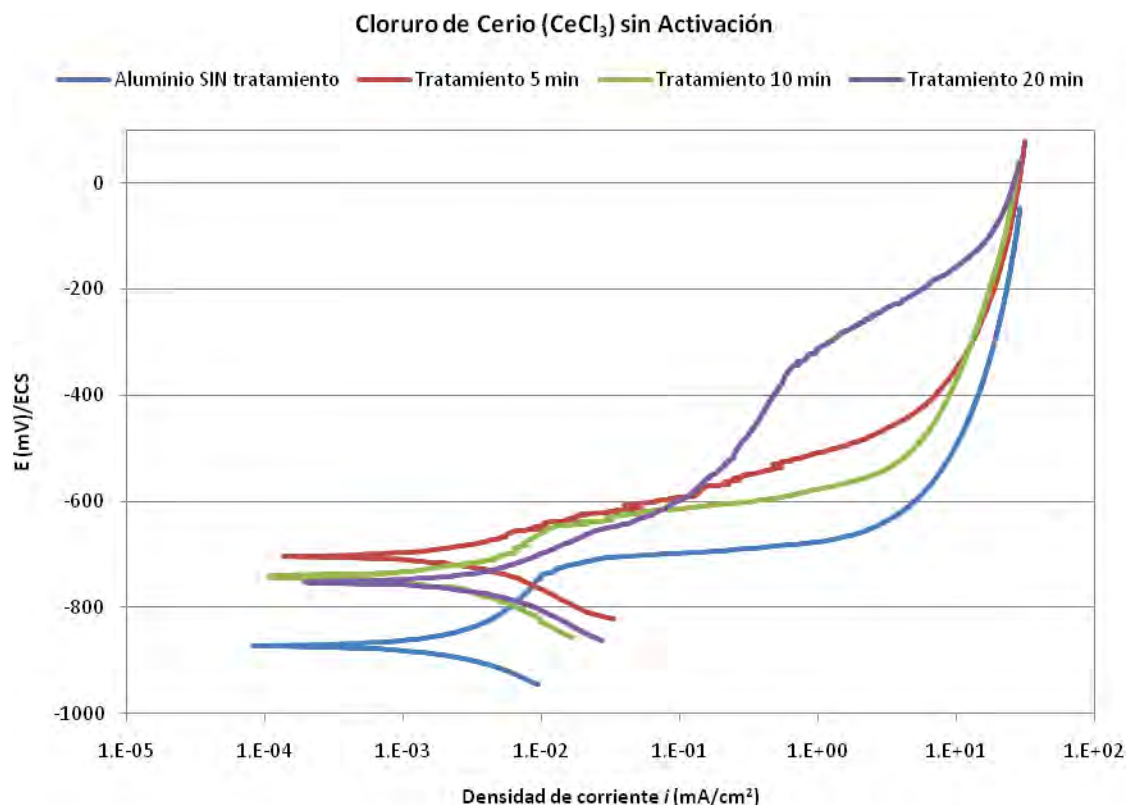
Un comportamiento similar se observa para las muestras tratadas con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, en donde existe un desplazamiento a valores más positivos del E_{pic} y el E_{corr} con el consecuente aumento del intervalo entre estos dos valores, para la muestra tratada por 5 minutos, este intervalo es de apenas 89 mV, incrementándose para 10 y 20 minutos a valores de 492 y 611 mV respectivamente, siendo estos valores muy similares a los encontrados para estos mismos tiempos en CeCl_3 (Gráfica 15).



Gráfica 15 Curvas de polarización anódica para aluminio tratado con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando activación alcalina previa.

En el caso de las curvas mostradas en la Gráfica 16, el comportamiento resulta, para la muestra tratada durante cinco minutos, en una reducción del intervalo entre el E_{corr} y el E_{pic} hasta solo 49 mV, comparado con los 130 mV para la muestra sin tratamiento, por lo que se puede considerar que el tratamiento basado en CeCl_3 , en donde no existió la activación alcalina, afecta la resistencia del material frente a la corrosión.

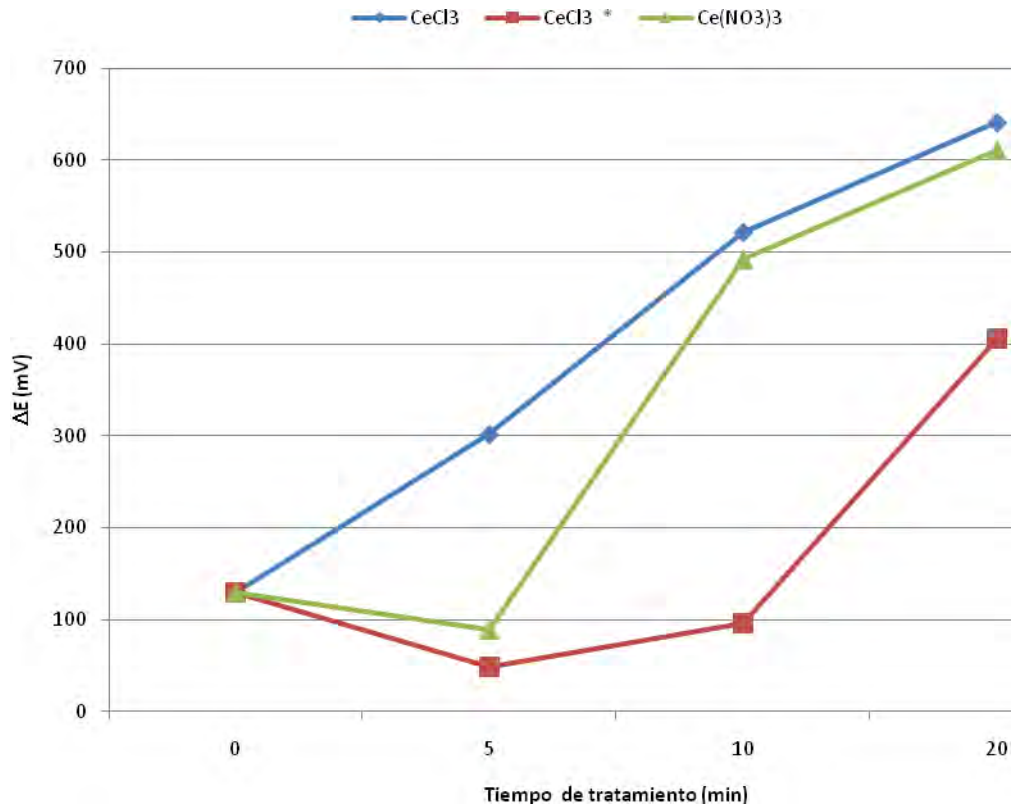
La Tabla 3 y la Gráfica 17 resumen el comportamiento presentado de cada uno de los tratamientos de conversión con sales de cerio, en donde se muestra que el aluminio sin tratamiento presenta un ΔE inferior al obtenido por medio del tratamiento de conversión.



Gráfica 16 Curvas de polarización anódica para aluminio tratado con CeCl_3 sin activación alcalina previa.

Tabla 3 Valores del potencial de corrosión y de picado para los diferentes tratamientos. Evaluación en NaCl 3 % en peso.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo</i>	E_{corr}	E_{pic}	$\Delta E = E_{pic} - E_{corr}$	i_a (mA/cm^2)
Aluminio	0	-867	-737	130	0.0034
	5	-750	-448	302	0.0031
Al + CeCl_3	10	-804	-282	522	0.0006
	20	-827	-186	641	0.0008
Al + CeCl_3 *	5	-704	-655	49	0.025
	10	-745	-649	96	0.006
	20	-751	-345	406	0.06
Al + $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	5	-872	-783	89	0.002
	10	-777	-285	492	0.003
	20	-795	-184	611	0.008



Gráfica 17 Comportamiento comparativo del $E_{pic}-E_{corr}$ para aluminio tratado con $CeCl_3$ y $Ce(NO_3)_3$. *Muestra sin activación superficial alcalina previa.

Los valores anteriores muestran el intervalo de potencial tanto del aluminio sin tratamiento como aquellas muestras que recibieron tratamiento de conversión por cerio bajo algunas de las condiciones descritas en el capítulo 2, se debe hacer notar que una vez que inicia el proceso de picadura estas nunca se repasivan, pero el efecto del tratamiento para $CeCl_3$ y $Ce(NO_3)_3$ con activación alcalina aumenta este intervalo de potencial y reduce la corriente anódica, lo que se considera como un aumento en la protección contra la corrosión, no así en el tratamiento con $CeCl_3$ sin activación alcalina en donde se ve favorecida la corrosión.



3.5 DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

En el caso de los ensayos de impedancia realizados a los diferentes tratamientos, se debe hacer notar que estos se realizaron después de una hora de inmersión en la solución salina y una segunda prueba 24 horas después, con el fin de ver su respuesta electroquímica inmediatamente después del contacto inicial con la solución salina y una vez que la solución salina ha penetrado totalmente la película de conversión, esto último para hacer compatible los resultados de todas las pruebas electroquímicas, ya que como se recordará la R_p y la polarización anódica fueron obtenidas después de 24 horas de inmersión.

Debido a que los diagramas de impedancia correspondientes a cada tratamiento y en todos los casos muestran una sola constante de tiempo en el diagrama de Bode, se han aproximado los valores en los cuales el semicírculo toca el eje de impedancia real. Así, de esta manera, se ha simulado el comportamiento de los sistemas como aquel que presenta una depresión en los semicírculos de Nyquist, por lo que el sistema eléctrico equivalente es el mostrado en la Figura 8, en donde R1 representa la resistencia del electrolito, R2 la resistencia a la transferencia de carga y CPE1, un elemento de fase constante que permite simular la depresión de los semicírculos y aproximar los valores de la capacitancia del sistema.

La Tabla 4 muestra los parámetros del circuito equivalente obtenidos para cada una de las condiciones específicas de tratamiento, de donde se obtienen los valores de los diferentes elementos que componen el sistema de corrosión para su siguiente análisis.

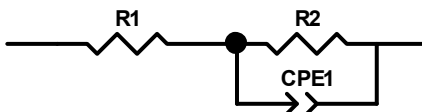


Figura 8 Circuito equivalente para los diferentes tratamientos de conversión.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	23	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	8752	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	6.7234E-5	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.7	N/A	N/A



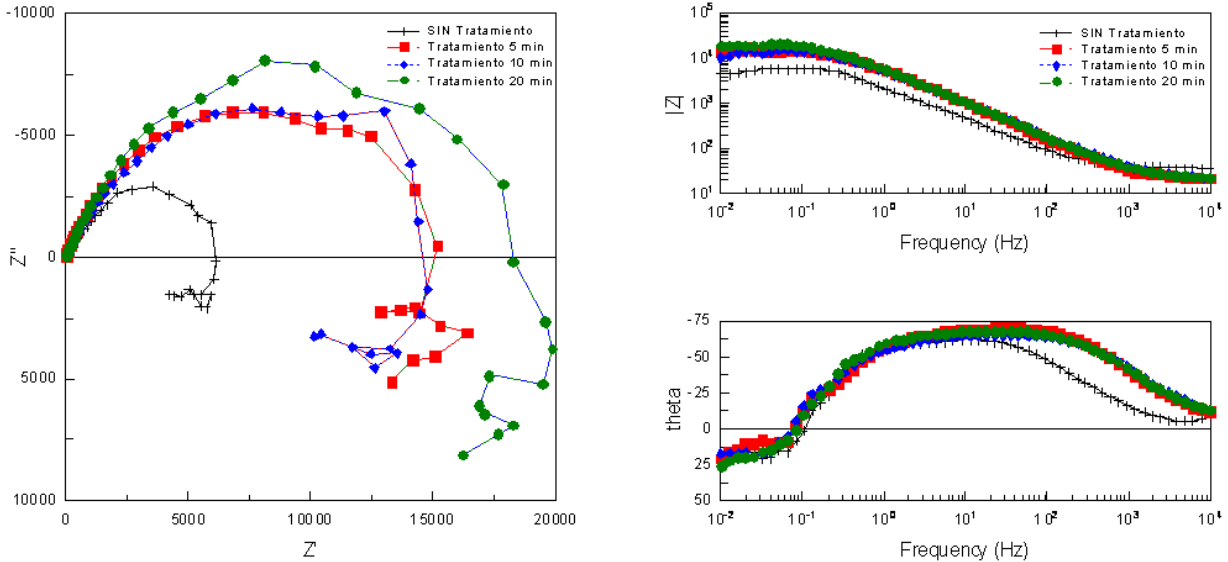
Tabla 4 Parámetros obtenidos por simulación de resultados experimentales. El ruido en altas frecuencias no fue considerado en el ajuste

Muestra		tiempo de tratamiento (min)	R1 (Ω)	R2($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C (F)	n
Sin tratamiento	1 h	-	29	8007	7.50E-05	0.75
	24 h	-	36	6900	8.20E-05	0.93
CeCl ₃ sin activación alcalina	1 h	5	20	15500	3.30E-05	0.85
		10	20	16500	4.00E-05	0.80
		20	20	19000	3.30E-05	0.81
	24 h	5	22	5604	6.20E-05	0.86
		10	22	11085	3.40E-05	0.84
		20	21	15700	3.90E-05	0.83
CeCl ₃ con activación alcalina	1 h	5	20	19600	2.30E-05	0.90
		10	20	12400	3.70E-05	0.85
		20	24	57900	2.50E-05	0.90
	24 h	5	23	15300	2.50E-05	0.92
		10	24	16160	2.50E-05	0.90
		20	22	19400	3.50E-05	0.89
Ce(NO ₃) ₃ con activación alcalina	1 h	5	23	13800	1.80E-05	0.88
		10	33	27500	1.90E-05	0.89
		20	25	40500	2.20E-05	0.80
	24 h	5	23	7500	2.40E-05	0.90
		10	25	14000	2.50E-05	0.95
		20	23	17900	2.30E-05	0.93

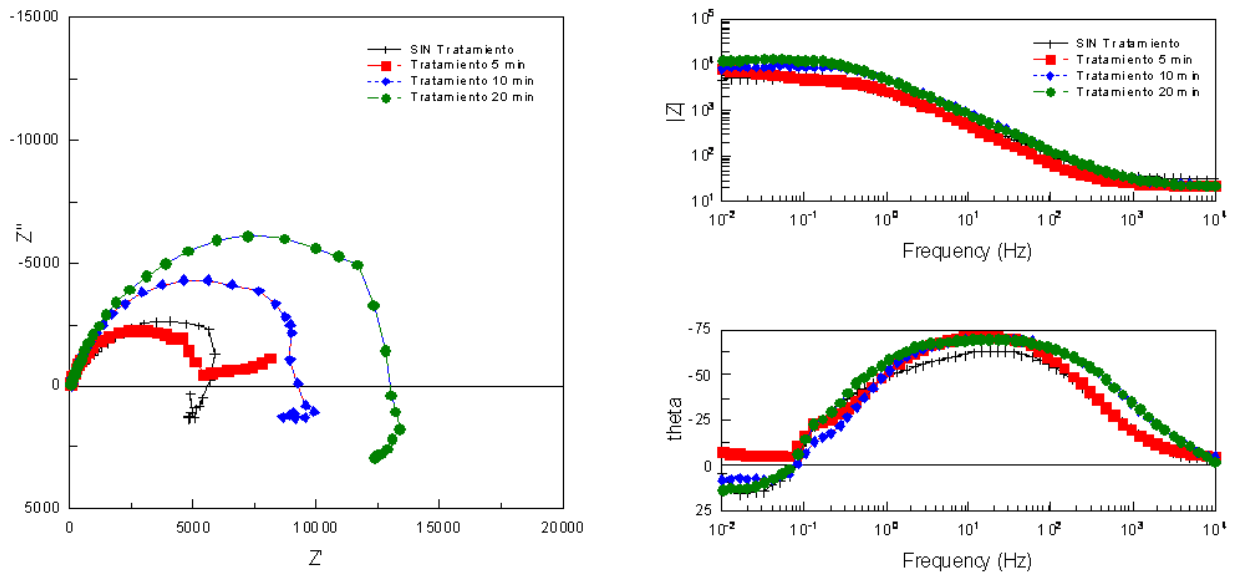
De acuerdo a la Gráfica 18 se puede apreciar una sola constante de tiempo en el diagrama de Nyquist para el tratamiento con CeCl₃ sin activación alcalina, con semicírculos que presentan cierta depresión en su forma, lo que se atribuye a un cambio en la rugosidad de su superficie debida al tratamiento ⁽⁴⁰⁾. Se puede observar que existe una diferencia significativa con los valores de R_p reportados para estas condiciones pasando de $8600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta los $16000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 5 y 10 minutos de tratamiento llegando a los 19000 para los 20 minutos de tratamiento. Una vez que transcurren las 24 horas estos valores se ven modificados al disminuir sus valores de impedancia (Gráfica 19), pasando a valores de 5604, 11085 y $15700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 5, 10 y 20 minutos respectivamente,



lo que es comprensible si se considera que después de un día el electrolito ha penetrado totalmente al tratamiento de conversión.



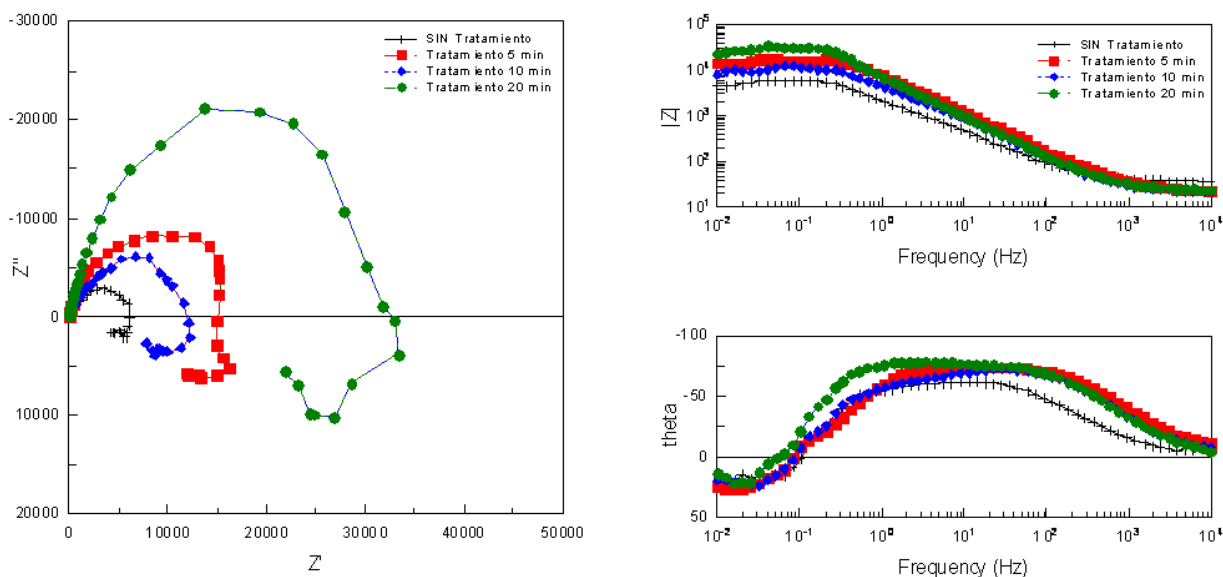
Gráfica 18 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en CeCl_3 sin activación alcalina previa. Datos obtenidos después de una hora en NaCl 3% en peso.



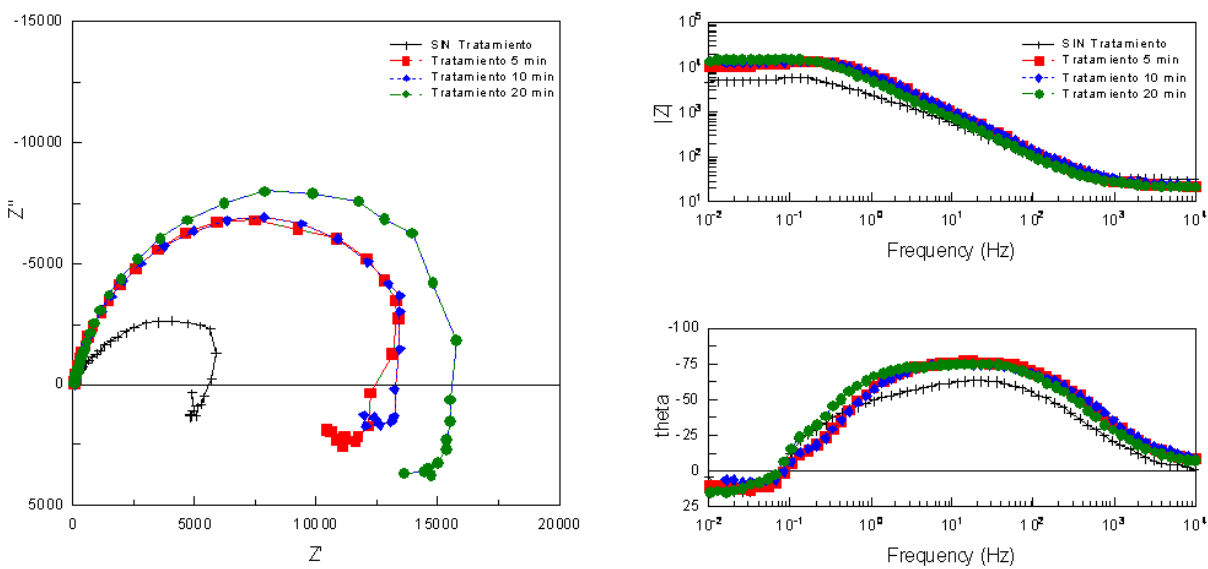
Gráfica 19 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en CeCl_3 sin activación alcalina previa. Datos obtenidos después de 24 horas en NaCl 3% en peso.



Al igual que el comportamiento mostrado en R_p , en las muestras tratadas con $CeCl_3$ con activación alcalina, éstas muestran valores de impedancia superiores a las mostradas por aquellas sin activación alcalina (Gráfica 20 y Gráfica 21). Aquí, los valores calculados de acuerdo con el circuito equivalente mostrado con anterioridad, se aproximan a 12000, 19000 y 50000 $\Omega \cdot cm^2$ aproximadamente, para los 5, 10 y 20 minutos respectivamente, como consecuencia del poco tiempo de contacto con el medio agresivo. Una vez transcurridas las 24 horas estos valores disminuyen al penetrar el electrolito, por lo que los valores caen por debajo de los 20000 $\Omega \cdot cm^2$ para los 20 minutos de tratamiento y cerca de los 15000 $\Omega \cdot cm^2$ para 5 y 10 minutos de tratamiento. Si bien, estos valores no son muy similares a los reportados por R_p , el comportamiento mostrado sí es el mismo ya que la mayor protección contra la corrosión se sigue obteniendo para la muestra tratada durante 20 minutos en $CeCl_3$ con activación alcalina previa, demostrando claramente el incremento en la resistencia a la corrosión ganada por el tratamiento de conversión.

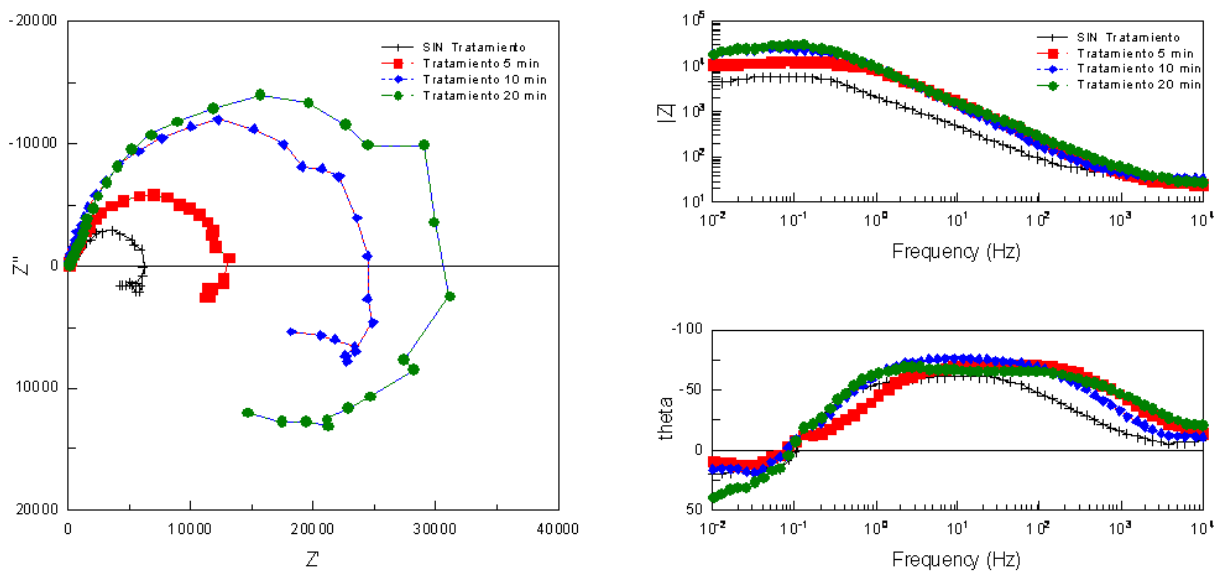


Gráfica 20 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en $CeCl_3$ con activación alcalina previa. Datos obtenidos después de una hora en $NaCl$ 3% en peso.

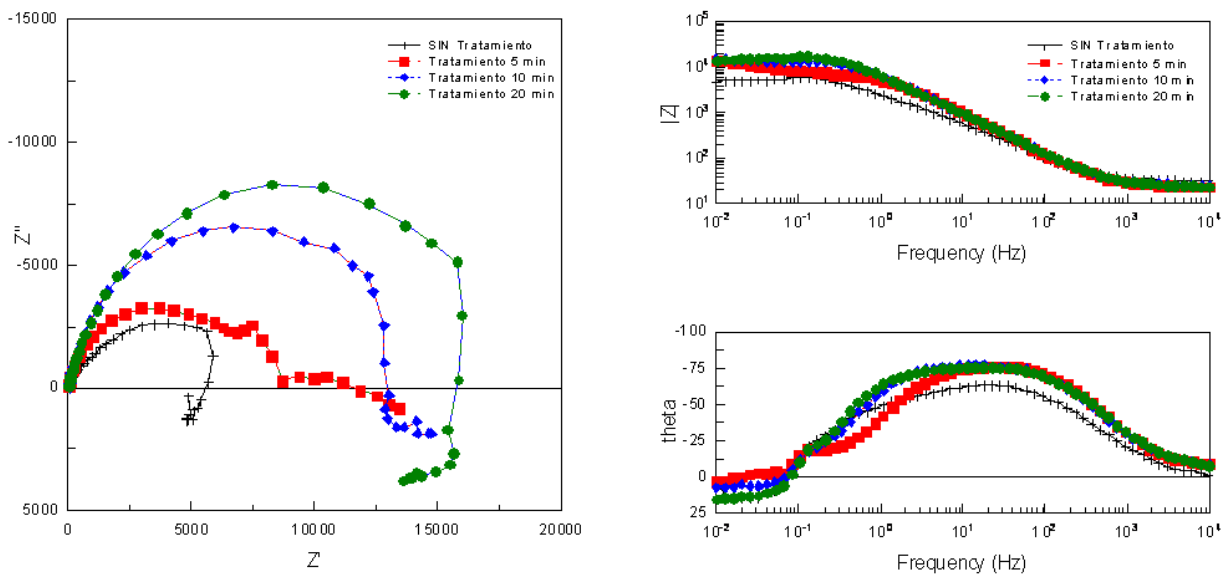


Gráfica 21 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en CeCl_3 con activación alcalina previa. Datos obtenidos después de 24 horas en NaCl 3% en peso.

Para los diagramas de impedancia en el caso del tratamiento con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (Gráfica 22 y Gráfica 23), se observa un comportamiento que presenta una mejora al aumentar el tiempo de tratamiento, cuando ha pasado una hora de contacto de las muestras tratadas con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en la solución de NaCl . La ganancia en la protección es evidente comparada con la muestra sin tratamiento, similar en los semicírculos, si bien no es el mismo valor sí son muy próximos, teniendo valores 13000, 17000 y 40000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para los 5, 10 y 20 minutos de tratamiento. Pero a diferencia del CeCl_3 , el valor de la impedancia para 5 minutos de tratamiento después de un día cae a valores próximos a los de la muestra sin tratamiento, siendo alrededor de 8000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, en tanto que para 10 y 20 minutos de tratamiento, estos valores se ubican en 14000 y 18000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente. Estos comportamientos para todos los tratamientos hacen suponer que, en el caso de las muestras tratadas con CeCl_3 y activación alcalina el hecho de presentar en su composición $\text{Ce}(\text{OH})_3$, le permitiría seguir oxidando al hidróxido, aumentando la presencia de CeO_2 y mejorando la resistencia a la corrosión, en comparación con aquellas tratadas con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.



Gráfica 22 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina previa. Datos obtenidos después de una hora en NaCl 3% en peso.



Gráfica 23 Diagrama de Nyquist y Bode para aluminio sin tratamiento y tratadas en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina previa. Datos obtenidos después de 24 horas en NaCl 3% en peso.



Es interesante observar en los gráficos de Bode para todos los tratamientos el efecto en los valores del ángulo de fase, ya que en el caso de los tratamientos de conversión por CeCl_3 y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina estos provocan un incremento en el ángulo un poco superior a los 75° , en comparación con los aproximadamente 60° presentados en el aluminio sin tratamiento. Asimismo para las muestras tratadas con CeCl_3 y sin activación alcalina, si bien es cierto que existe un aumento, este no supera los 70° para los diferentes tiempos. Este desplazamiento en el ángulo de fase permite estimar que tanto se acerca el comportamiento del sistema al de un capacitor ideal (ángulo de fase de 90°)⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾, de esta forma si la capacitancia es pequeña presentará mayor resistencia a la corrosión.

De esta manera, se puede hacer énfasis en el beneficio que se logra por el tratamiento de conversión base cerio para aluminio comercial, mostrando la importancia que tiene la activación alcalina previa para lograr una mejor precipitación de los óxidos/hidróxidos de cerio. Asimismo, el desplazamiento del potencial de picado como efecto del tratamiento permite considerar la ganancia que se obtiene al aumentar el intervalo de potencial en el que se presentan las picaduras, por lo que será más sencillo evitarlas. De esta forma al ir acotando los parámetros bajo los cuales se maximiza la protección anticorrosiva por medio de las sales de cerio, nos acerca al reemplazo de los tratamientos a base de Cr (III y VI) que se sabe son altamente tóxicos, a diferencia de las tierras raras que tienen este último punto favorable al mostrar poca o casi ninguna toxicidad relevante.

CONCLUSIONES



- El depósito de óxido o hidróxido de cerio se lleva a cabo sobre impurezas como el hierro, presentes en la aleación. Este efecto no permite tener una película continua de cerio, sino una distribución homogénea de nódulos o zonas ricas en cerio de acuerdo a los análisis por EDS.
- El efecto de una activación alcalina previa para el aluminio 1200, permite un mejor depósito de CeO_2 y Ce(OH)_3 sobre el sustrato metálico. Cuando este no es aplicado el efecto al tratar las muestras en CeCl_3 es el contrario, disminuyendo la R_p y por lo tanto aumentando la corrosión. Este comportamiento es atribuido a la ausencia de CeO_2 y Ce(OH)_3 en los depósitos de Cerio, encontrándose únicamente Ce_2O_3 de acuerdo a DRX.
- El tipo de anión que acompaña al Ce^{3+} tiene una gran influencia en las características morfológicas y químicas de los depósitos de Cerio sobre el aluminio, ya que la solución de tratamiento con CeCl_3 desarrolla depósitos mixtos de CeO_2 y Ce(OH)_3 , en tanto que la solución de $\text{Ce(NO}_3)_3$ desarrolla depósitos que contienen CeO_2 para los 20 minutos de tratamiento.
- La composición mixta de los depósitos de cerio con CeCl_3 y activación alcalina previa mejoran la resistencia a la polarización aumentando hasta en un factor de 8 al correspondiente valor de aluminio sin tratamiento ($8672 \Omega \cdot \text{cm}^2$).
- El tratamiento de conversión muestra, de acuerdo a los diagramas de impedancia, la presencia de un incremento en la rugosidad, expresada como la depresión de los semicírculos obtenidos en estos diagramas. La disminución de los valores en las capacitancias obtenidas por medio de los circuitos equivalentes indican la mejora en las propiedades anticorrosivas que presenta el sustrato al ser modificado.



- El tratamiento de conversión en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con activación alcalina previa, no mejora la resistencia a la corrosión, ya que si bien duplica el valor de la R_p , este se mantiene similar para los tres tiempos de tratamiento, por lo cual es conveniente el uso del cloruro de cerio en donde el anión presenta una mayor movilidad y no existe la posibilidad de afectar la concentración de cerio en la solución.
- El valor del potencial de picado se ve fuertemente modificado debido al tratamiento de conversión con sales de cerio. En ambos casos, tanto para la solución de CeCl_3 como para $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ el intervalo de potencial en el que es posible evitar las picaduras se incrementa de 130 mV a más de 600 mV tanto para el CeCl_3 como para el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ durante 20 minutos de tratamiento. Sin embargo, una vez que dichas picaduras nuclean y crecen, no es posible una repasivación de éstas.
- El tratamiento con base en CeCl_3 con 20 minutos de tratamiento presenta la mayor protección al mostrar presencia de una película mixta de CeO_2 y $\text{Ce}(\text{OH})_3$, a diferencia del CeO_2 que presenta el tratamiento con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y la presencia de Ce_2O_3 para el CeCl_3 sin activación alcalina,
- El tratamiento de conversión disminuye la densidad de picaduras pasando de 5×10^5 picaduras/ m^2 para el aluminio sin tratamiento hasta un valor de 1×10^4 y 2.5×10^3 picaduras/ m^2 para el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y CeCl_3 respectivamente para cualquier tiempo de tratamiento, no así para aquellas muestras sin activación alcalina y tratamiento en CeCl_3 en donde el beneficio fue mínimo.



BIBLIOGRAFIA

1. **H. Koch, Gerhardus, Brongers, Michiel P.H y Thompson, Neil G.** *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. NACE International. 1999-2001.
2. **American Society for Metals.** *ASM Handbook Corrosion*. 1992. Vol. 13.
3. **Sastri, V. S.** *Corrosion Inhibitors. Principles and applications*. John Wiley & Sons, 1998.
4. **Andrade, Ma. Carmen y Feliú, Sebastián.** *Corrosión y Protección Metalicas*. Madrid : Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. Vol. I y II.
5. **L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein.** *Corrosion. Corrosion control*. B.H., 2000. Vol. 2.
6. **Baboian, Robert.** *Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation*. ASTM, 1995.
7. **Fontana, M.G. and N.D. Greene.** *Corrosion Engineering*. s.l. : McGraw Hill, 1978.
8. **González Fernández, José A.** *Control de la Corrosión, Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Madrid : Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas : Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989
9. **L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein.** *Corrosion. Metals/Environment reaction*. B.H., 2000. Vol. 1.
10. **Molera Sola, Pere.** *Recubrimientos de los metales*. Barcelona , 1989.
11. **W, Burns R. M. and Bradley W.** *Protective Coating for Metals*. Reinhold Publishing Corporation, 1967.



12. **Robol, Norman R.** *Industrial Painting. Principles and Practices*. Cincinnati : Hanser Gardner, 1997. pág. 356.
13. **Meas Vong, Yunny ; López González, Walter; Rodríguez López, Patricia; Ávila Mendoza, Javier; Genescá, Joan.** *Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión. INGENIERÍA HIDRÁULICA EN MÉXICO* 1 (1991) 21-35.
14. *ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.*
15. *ASTM G106-89, Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.*
16. **Cottis, Robert and Turgoose, Stephen.** *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International, 1999.
17. **Orazem, Mark E. and Trobollet, Bernard.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey . Wiley, 2008.
18. **Barsoukov, Evgenij and Macdonald, J. Ross.** *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. New Jersey . WILEY-INTERSCIENCE, 2005.
19. **Sastri, V. S.** *Modern aspects of Rare Earths and their complexes*. Elsevier Science 1ª Edition, 23 December 2003. Amsterdam.
20. **Wilson, B. R. W. Hinton and L.** *The corrosion inhibition of Zinc with Cerous Chloride. CORROSION SCIENCE* 29 (1989) 967-975.
21. **Hinton, B. R. W.** *Corrosion inhibition with rare earth metal salts. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 180 (1992) 15-25.
22. **D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton, B. A. Sexton and A. E. Hughes** *Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy Part I y II. APPLICATIONS OF SURFACE SCIENCE* 22-23 (1985) 236-251.



23. **F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin, P.R. Curtis.** *The role of hydrogen peroxide in the deposition of Cerium-based conversion coatings.* *APPLIED SURFACE SCIENCE* 253 (2006) 1770–1780.
24. **Decroly, André and Jean-Pierre Petitjean.** *Study of the deposition of Cerium oxide by conversion on to aluminium alloys.* *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 194 (2005) 1-9.
25. **G. McAdam, B.R.W. Hinton and A.M. Butler.** *The Role of Anion in the Inhibition of Corrosion on Al Alloy with Cerium Salts.* Defence Science and Technology Organisation, Platforms Sciences Laboratory.
26. **B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams and M.J. O'Keefe.** *Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods.* *MATERIALS CHARACTERIZATION* 54 (2005) 41-48.
27. **Cotton, F.A. and Wilkinson.** *Advance Inorganic Chemistry.* New York : Interscience Publishers (1972) 1056-1070.
28. **M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano and M. Marcos.** *Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys.* *APPLIED SURFACE SCIENCE* 238 (2004) 278-281.
29. **M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna and M. Marcos.** *CERALUMINA: Cerium-Aluminium Oxide Heterogeneous Conversion Coating.* 15th International Corrosion Congress 2002 Abstrac Book paper 396.
30. **L. Anical, A. Petica, A. Manea, T. Pascu, L. Dima ans T. Visan.** *Cerium Based Surface Treatments for Aluminum Metal* *RESEARCH PROJECT* 504/A68 (2002)
31. **Xingwen Yu, Chuanwei Yan and Chunan Cao.** *Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized Al6061/SiCp* *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS* 73 (2002) 228-235.



32. **Xingwen Yu, and Guoqiang Li.** *XPS study of Cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy.* *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 23 (2004) 193-198.
33. **M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano and M. Marcos.** *High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys.* *APPLIED SURFACE SCIENCE* 189 (2002) 162-173.
34. **Xingwen Yu, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui and Yin Zhongda.** *Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12*1* *CORROSION SCIENCE* 43 (2001) 1282-1294.
35. **Cheng Wang, Feng Jiang and Fuhui Wang.** *The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel* *CORROSION SCIENCE* 46 (2004) 75-89.
36. *ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.*
37. *ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.*
38. **Kiryl A. Yasakau a, Mikhail L. Zheludkevich, Sviatlana V. Lamakaa, Mario G.S. Ferreira.** *Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083.* *ELECTROCHEMICAL ACTA* 52 (2007) 7651–7659.
39. *ASTM G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.*
40. **Jorcin, Jean Baptiste ; Orazem, Mark E.; Pébère, Nadine; Tribollet, Bernard.** *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy.* *ELECTROCHEMICAL ACTA* 51 (2005) 1473-1479.



41. **P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad and J. H. W. de Wit.** *Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure.* *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 176 (2004) 365-381.
42. **Zhang Wei, Li Jiuqing, Wu Yinshun, Zhang Pei and He Jianping.** *Deposition of cerium contained conversion films on LC4 alloy with square wave pulse method.*, *RARE METALS* 23 (2004) 48-52.
43. **M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor and A. M. P. Simões.** *Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel.* *ELECTROCHEMICAL ACTA* 49 (2004) 2927-2935.
44. **Genescá, Ávila J. y J.** *Más allá de la herrumbre II, La lucha contra la corrosión.* México : FCE-SEP CONACYT, 1995. p. 102.
45. **Edwards, Joseph.** *Coating and surface treatment systems for metals a comprehensive guide to selection.* ASM International.
46. **M. A. Arenas, J. J. de Damborenea.** *Surface characterization of cerium layers on galvanized steel.* *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 187 (2004) 320-325.
47. **M. A. Arenas, J. J. de Damborenea.** *Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel.* *ELECTROCHEMICAL ACTA* 48 (2003) 3693-3698.
48. **Manuele Dabalà, Lidia Armelao, Alberto Buchberger and Irene Calliari.** *Cerium-based conversion layers on aluminum alloys.* *APPLIED SURFACE SCIENCE* 172 (2001) 312-332.
49. **William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou and J. T. Grant.** *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys.* *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY* 155 (2002) 208-213.



50. **W. Zhang, J.-Q. Li, Y.-S. Wu, J.-T. Xu and K. Chen.** *Corrosion resistance of conversion film formed on aluminium alloys using cerium salt surface treatment.* *SURFACE ENGINEERING* 18 (2002) 224-227.
51. **Benedict Y. Johnson, Joe Edington and Matthew J. O'Keefe.** *Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings.* *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* 361 (2003) 225-231.
52. **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.
53. **Luis Enrique M. Palomino, Joao Fabio W. De Castro, Idalina V. Aoki and Hercilio G. de Melo.** *Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys.* *JOURNAL BRAZ. CHEMICAL SOC.* 14 (2003) 651-659.
54. **Berny F. Rivera, Benedict Y. Johnson, Matthew J. O'Keefe and William G. Fahrenholtz.** *Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6.* *SURFACE AND COATING TECHNOLOGY* 176 (2004) 349-356.
55. *ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.*
56. *ASTM G46-94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.*