

EFFECTO DEL PERÓXIDO EN EL TRATAMIENTO QUÍMICO DE CONVERSIÓN CON CERIO EN ALUMINIO 1200

K. Cruz-Hernández, F.J. Rodríguez-Gómez, S. López-León, A.O. García-Delgado, J. Genescá-Llongueras

Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio D Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Ciudad Universitaria, C.P. 04360 México D.F., MÉXICO Tel. 5622 5225, Fax 5622 5228.

E-mail (autor de contacto): karycruz@gmail.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del peróxido de hidrógeno (acelerador) en la protección que proporciona el recubrimiento de conversión de cerio (RCCe) durante 10 min. de inmersión a diferentes concentraciones (0, 0.1, 1 y 10g/L) y a 65 °C sobre aluminio anodizado. La evaluación se llevó a cabo midiendo las propiedades de corrosión con técnicas electroquímicas (Resistencia a la polarización y curvas de polarización) en una solución de NaCl 3.5% wt. La caracterización del material se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

De acuerdo a los resultados, se ha determinado que el peróxido de hidrógeno 3mL/L no incrementa las propiedades electroquímicas, sin embargo las fotografías del MEB muestran que las picaduras tienen una menor profundidad y menor diámetro cuando se tiene un RCCe de 0.1g/L. El ceriado se acelera en presencia del peróxido.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: corrosión, ceriado, aluminio, caracterización.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de alternativas ecológicas a los tratamientos de conversión que producen desechos tóxicos, tales como el cromatizado, se ha investigado sobre el uso de tierras raras, para así evitar el uso de materiales que contribuyen al deterioro al medio ambiente. De estos tratamientos uno de los más estudiados ha sido el ceriado, el cual se ha realizado sobre diversos materiales, tales como acero, acero inoxidable, acero galvanizado, magnesio y diversas aleaciones de aluminio. Las variaciones realizadas en el uso de las sales de cerio incluyen la variación de sales, uso de temperatura, anodizado para las piezas de aluminio, aplicación de varias capas del tratamiento, variaciones en la concentración de la sal, activación de la superficie del metal, y el uso de aceleradores [1-38].

Este trabajo pretende contribuir a la optimización del ceriado al evaluar el desempeño anticorrosivo en diferentes concentraciones de cloruro de cerio aplicado a 65°C en diferentes fases del anodizado del aluminio y utilizando peróxido de hidrógeno como acelerador.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este estudio las piezas de aluminio (cuya composición está en la tabla 1, determinada por espectroscopía de emisión atómica) fueron de 4.0 cm² y 1 mm de espesor. Antes de la inmersión en el tratamiento ceriatante, las muestras metálicas fueron lijadas con papel SiC a grano 600, se limpiaron y desengrasaron con acetona y finalmente se realizó una inmersión en una solución alcalina de NaOH 5%wt. El anodizado se llevó a cabo con ácido sulfúrico 18%wt con una corriente de 1.5 A/dm² a temperatura ambiente y se selló con agua a ebullición.

El recubrimiento de conversión de cerio (RCCe) fue realizado antes y después del proceso de sellado del anodizado (para ver su efecto en las diferentes fases del anodizado) y se obtuvo sumergiendo las piezas de aluminio en la solución de CeCl_3 (0, 0.1, y 1 g/L) a 65°C , durante 10min. Las piezas después de aplicarles el recubrimiento fueron secadas con aire caliente antes de hacerles cualquier otra prueba.

Tabla 1. Composición del aluminio (% wt.).

Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Cu	Ti	Al
0,0050	0,0109	0,0794	0,3201	0,0010	0,0633	0,0199	Remanente

La morfología y la determinación química del recubrimiento y del sustrato fueron realizados mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB/EDS) JEOL JSM-35C equipado con un espectrómetro EDS voyager Tracor Northern.

La caracterización electroquímica fue realizada en muestras de aluminio y aluminio anodizado con y sin recubrimiento de cerio (aplicado antes y después de sellar el anodizado) y también en las muestras con recubrimiento con y sin adición de peróxido de hidrógeno.

Los ensayos electroquímicos fueron resistencia a la polarización (R_p) y curvas de polarización. Estas pruebas fueron realizadas en una solución deaerada de NaCl 3.5% wt. a temperatura ambiente. Se utilizó un sistema estándar de tres electrodos, el electrodo de referencia fue de calomel saturado y como contraelectrodo se usó una barra de grafito. Se utilizó un equipo Gill ac potenciostato-galvanostato de la compañía ACM Instruments conectado a una computadora personal.

3. RESULTADOS

Las fotografías representativas del microscopio electrónico de barrido (MEB) se muestran en la figura 1. Se puede observar que el recubrimiento de conversión crece sin una dirección preferencial.

La figura 1 muestra las fotografías a 90x para aluminio anodizado antes (primera línea) y después (segunda línea) de las pruebas electroquímicas en el MEB a las concentraciones del RCCe, (a) 0.1, (b) 1 y (c) 10 g/L. El recubrimiento se depositó sin una dirección preferencial como agregados cristalinos ni sobre alguna protuberancia del material, tampoco en los límites de grano. Mediante este estudio el recubrimiento sólo es visible en las últimas dos concentraciones (1 y 10g/L).

Aunque la presencia de cerio no es visible en las primeras dos fotografías, la muestra que queda mejor protegida es la que tuvo el tratamiento a 0.1 g/L. En esta concentración se tiene menos picaduras y son menos profundas que en las otras piezas de aluminio. Finalmente, el recubrimiento se obtuvo en forma de agregados los cuales no forman una película continua.

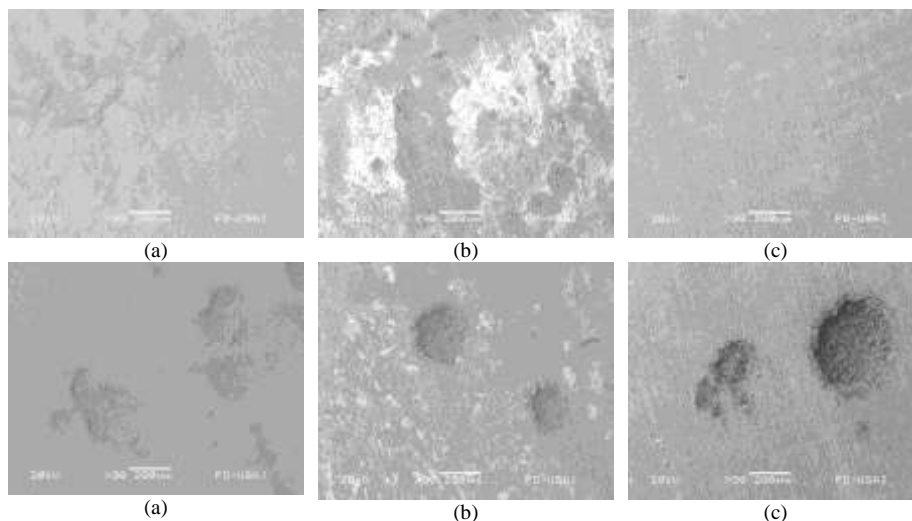


Figura 1. Fotografías a 90x de los recubrimientos sobre aluminio anodizado.

El análisis cualitativo elemental para las muestras de aluminio anodizado a las diferentes concentraciones de recubrimiento de cerio se muestra en la Tabla 2. Este análisis se realizó en zonas donde se formó película de recubrimiento y en la matriz. La tabla muestra que la composición es muy diferente en cada concentración, sin embargo el contenido de cerio se incrementa conforme se incrementa la concentración del tratamiento de conversión. Aunque la muestra que según las fotografías está mejor protegida es la que tiene el tratamiento a la concentración de 0.1g/L, no fue posible con esta técnica encontrar un área donde se pudiera apreciar el recubrimiento.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental en EDS.

Elemento	0.1g/L		1g/L	
	Área de Reacción	Matriz (área sin RCCe) % Atómico	Área de Reacción	Matriz (área sin RCCe) % Atómico
Al		99,48	71,16	98,67
Cl		0,25	5,81	0,39
Ce		0,27	23,03	0,94
Total		100,00	100,00	100,00

Elemento	10g/L	
	Área de Reacción	Matriz (área sin RCCe) % Atómico
Al	77,32	87,91
Cl	1,04	1,13
Ce	21,64	10,96
Total	100,00	100,00

La figura 2 muestra los resultados de Resistencia a la polarización (R_p) obtenidos para aluminio y aluminio anodizado. Comparando el comportamiento producido por el recubrimiento a las diferentes concentraciones, se puede apreciar que en las muestras anodizadas con RCCe 0.1 g/L y peróxido de hidrógeno 3mL/L, se tiene el mayor valor de R_p para aquellas en las que se aplicó el RCCe al final, además en las muestras con RCCe se obtuvo el mayor valor de R_p en las muestras en las que la concentración del ceriado era menor (0.1g/L). También se observa que el aplicar el RCCe antes del sellado no mejora esta propiedad, al contrario, disminuye conforme aumenta la concentración de RCCe.

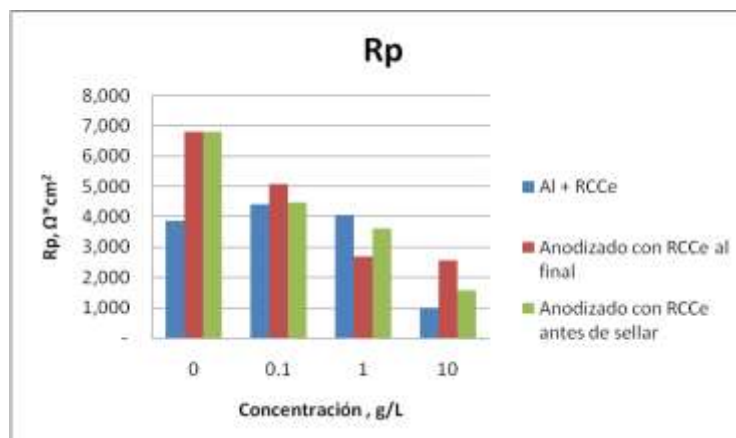


Figura 2. Valores de Resistencia a la polarización para aluminio y aluminio anodizado con RCCe.

La figura 3 muestra el parámetro (R) que es la diferencia entre el potencial de corrosión ($E_{corr.}$) y el potencial de cruce (E_c). Este parámetro es usado comparativamente, un valor bajo de este parámetro indica una mayor resistencia a la corrosión por picaduras. Estas curvas se llevaron a cabo hasta que el potencial fue constante (estado estacionario) a las diferentes concentraciones.

Como se puede observar en la figura 3 para el aluminio, el valor más bajo para el parámetro R se da a la concentración de 0.1 g/L. En la figura 3 para aluminio anodizado se observa que aunque el menor valor para R es ligeramente mayor que el de aluminio se tienen menores variaciones a las diferentes concentraciones y ninguno es mayor a 150. En las piezas con el RCCe aplicado antes de sellar el anodizado muestran también variaciones tal como las muestras sin anodizado. El mejor comportamiento se obtuvo a 0.1 g/L para RCCe en aluminio, y las menores variaciones se obtuvieron en el aluminio anodizado donde se aplicó al final el recubrimiento.

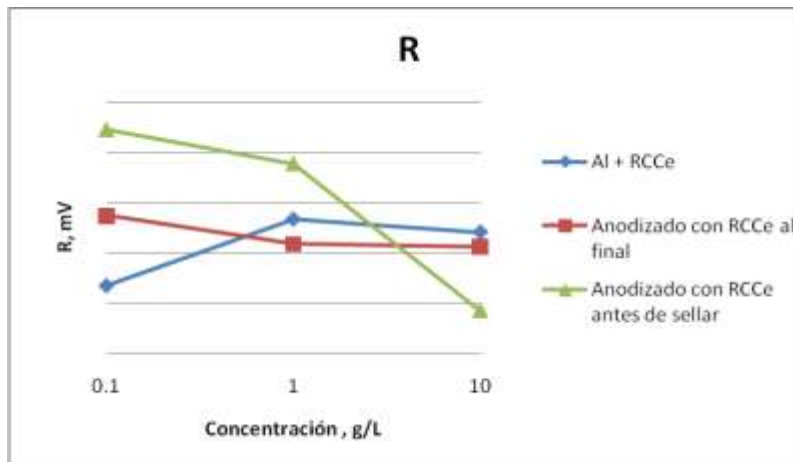


Figura 3. Curvas logarítmicas para el parámetro R para aluminio y aluminio anodizado a 0.1, 1 y 10 g/L de RCCe.

Por otro lado, el anodizado da un mejor desempeño para el aluminio (Tabla 3), y aunque el tratamiento definitivamente no incrementa la Resistencia a la polarización, en todos los casos la tendencia a la corrosión disminuye y la variación del parámetro R también.

Tabla 3. Valores del parámetro R para aluminio y aluminio anodizado a 0, 0.1, 1 y 10g/L de RCCe.

Aluminio				
CeCl ₃ , g/L	0	0.1	1	10
R	221	67	133	120
Aluminio Anodizado				
R	122	137	109	106
Aluminio Anodizado con RCCe antes de Sellar				
R	122	223	189	42

4. DISCUSIÓN

En este trabajo se estudió el efecto de la concentración en la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión con cerio con peróxido de hidrogeno 3mL/L sobre aluminio y aluminio anodizado. Los resultados del análisis y las fotografías obtenidas en el microscopio electrónico indican que la formación y el crecimiento de la película del recubrimiento no es uniforme sobre la superficie de las muestras. Además se puede ver que se podría llegar a cubrir la superficie total del aluminio a mayores concentraciones, aunque esto no garantizaría una mayor protección contra la corrosión. El análisis del MEB muestra también que el ceriado se deposita en forma de

agregados y al mismo tiempo no se aprecia que exista recubrimiento en las muestras en las que electroquímicamente se obtuvo un mejor comportamiento anticorrosivo.

En las muestras de aluminio anodizado con el RCCe aplicado al final, el mayor valor de R_p y el menor para el parámetro R concuerda con los resultados del MEB e indican una dependencia entre las especies químicas presentes en la superficie de las muestras y su comportamiento electroquímico, lo cual puede ser atribuible a los óxidos y/o hidróxidos presentes.

Finalmente comparando ambos tipos de muestras, se puede observar que en aluminio se obtienen mejores propiedades anticorrosivas que en aluminio anodizado a similares concentraciones de recubrimiento y que entre el aluminio anodizado el mejor comportamiento se obtiene cuando se aplica el RCCe al final del anodizado. Sin embargo, la apariencia macroscópica anodizando el aluminio y aplicando el ceriado al final del anodizado es la mejor opción.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación indican que el tratamiento de conversión crece sin una dirección preferencial. En las muestras anodizadas, las pruebas electroquímicas muestran que se tiene una mayor protección contra la corrosión en aquellas muestras en las que se aplica el ceriado a 0.1 g/L y 3mL/L de peróxido de hidrógeno. Finalmente, esta investigación se podría ampliar buscando la concentración óptima del peróxido y realizando otro tipo de sellado en el anodizado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del proyecto PAPIIT IN105809, Karina Cruz agradece también el apoyo financiero del CONACYT y a Guillermina González Mancera por el apoyo técnico en el MEB y EDS análisis.

REFERENCIAS

1. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano y M. Marcos, "High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys"; *Applied Surface Science*, Vol. 189 (2002), p. 162-173.
2. M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor y A.M.P. Simões, "Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel"; *Electrochimica Acta*, Vol. 49 (2004), p. 2927-2935.
3. B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, M.J. O'Keefe, "Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods"; *Material Characterization*, Vol. 54 (2005), p. 41-48.
4. G. Mc Adam, B.R.W. Hinton y A.M. Butler, "The role of anion in the inhibition of corrosion on Al alloy with Cerium salts"; 15th Internal. Corrosion Congress, España, 2002.
5. M. Bethencourt, F. J. Botana, M.J. Cano y M. Marcos, "Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys"; *Applied Surface Science*, Vol. 238 (2004), p. 278-281.
6. M. Dabala, L. Armelao, A. Buchberger e I. Calliari, "Cerium-based conversion layers on aluminum alloys"; *Applied Surface Science*, Vol. 172 (2001), p. 312-322.
7. Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui y Y. Zhongda, "Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12"; *Corrosion Science*, Vol. 43 (2001), p. 1283-1294.
8. M.A. Arenas, J. Damborenea, A. Medrano, J.A. Garcia y R. Rodriguez, "Corrosion behaviour of rare earth ion-implanted hot-dip galvanised steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 158-159 (2002), p. 615-619.
9. B. Davo y J.J. Damborenea, "Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.5% NaCl"; *Electrochimica Acta*, Vol. 49 (2004), p. 4957-4965.
10. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, J.M. Sanchez-Amaya y L. Gonzalez-Rovira, "Using EIS to analyse samples of Al-Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths"; *Corrosion Science*, Vol. 50 (2008), p. 1376-1384.
11. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M. Marcos, M.A. Rodríguez y J.M. Rodríguez-Izquierdo, "Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al-Mg alloy by lanthanide chlorides"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 250 (1997), p. 455-460.

12. Y. Xingwen y L. Gupqiang, "XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 364 (2004), p. 193-198.
13. Y. Xingwen y Chunan Cao, "Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy"; *Thin Solid Films*, Vol. 423 (2003), p. 252-256.
14. W. Zhang, J.Q. Li, Y.S. Wu, J.T. Xu, K. Chen, "Corrosion resistance of conversion film formed on aluminum alloys using cerium salt surface treatment"; *Surface Engineering*, Vol. 18#3 (2002), p. 224-227.
15. Ch. Wang, F. Jiang y F. Wang, "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel"; *Corrosion Science*, Vol. 46 (2004), p. 75-89.
16. A. Frutos, M.A Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Damborenea y A. Conde, "Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202 (2008), p. 3797-3807.
17. Y. Xingwen, Y. Chuanwei, C. Chunan, "Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized Al6061/SiCp"; *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 76 (2002), p. 228-235.
18. L.E. Palomino, J.F.W. Castro, I.V. Aokji, H.G. Melo, "Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys"; *Journal of Brazil Chemistry Society*, Vol. 14 (2003), p. 651-659.
19. A. Decroly, J.P. Petitjean, "Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 194 (2005), p. 1-9.
20. Z. Wei, L. Juqing, W. Yishun, Z. Pei y H.E. Jianping, "Deposition of cerium contained conversion films on LC4 alloy with square wave pulse method"; *Rare Metals*, Vol. 23 (2004), p. 48-52.
21. M.A. Arenas y J.J. Damborenea, "Surface characterization of cerium layers on galvanised steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 187 (2004), p. 320-325.
22. M.A. Arenas y J.J. Damborenea, "Growth mechanism of cerium layers on galvanised steel"; *Electrochimica Acta*, Vol. 48 (2003), p. 3693-3698.
23. M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. Damborenea y M. Marcos, "Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts"; *Corrosion Science*, Vol. 43 (2001), p. 157-179.
24. M.A. Arenas, A. Conde y J. Damborenea, "Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate"; *Corrosion Science*, Vol. 44 (2002), p. 511-520.
25. M.A. Arenas y J. Damborenea, "Surface characterization of cerium layers on galvanised steel"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 187 (2004), p. 320-325.
26. B. Davo, A. Conde y J. Damborenea, "Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts"; *Corrosion Science*, Vol. 47 (2005), p. 1227-1237.
27. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda y M.G.S. Ferreira, "Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatment for AA2024-T3 corrosion protection performance"; *Electrochimica Acta*, Vol. 51 (2005), p. 208-217.
28. W.G. Fahrenheltz, M.J.O. Keefe, H. Zhou y J.T. Grant, "Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 155 (2002), p. 208-213.
29. B.Y. Johnson, J. Edington y M.J. O'Keefe, "Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings"; *Materials Science & Engineering*, Vol. A361 (2003), p. 225-231.
30. P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad y J.H.W. de Wit, "Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 176 (2004), p. 365-381.
31. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe y W.G. Fahrenheltz, "Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 176 (2004), p. 349-356.
32. A. Conde, M.A. Arenas, A. de Frutos y J. de Damborenea, "Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings"; *Electrochimica Acta*, Vol. 53 (2008), p. 7760-7768.
33. Y. Liu, M.A. Arenas, A. de Frutos, J. de Damborenea, A. Conde, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey y T.C.Q. Noakes, "Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys"; *Electrochimica Acta*, Vol. 53 (2008), p. 4454-4460.

34. M.A. Arenas, I. García y J. de Damborenea, "X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behaviour of galvanised steel implanted with rare earths"; *Corrosion Science*, Vol. 46 (2004), p. 1033-1049.
35. J.M. Sanchez, M. Bethencourt, L. Gonzalez y F.J. Botana, "Noise resistance and shot noise parameters on the study of IGC of aluminum alloys with different heat treatments"; *Electrochimica Acta*, Vol. 52 (2007), p. 6569-6583.
36. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano y M. Marcos, "Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution"; *Corrosion Science*, Vol. 43 (2001), p. 1657-1674.
37. M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, A.C. Bastos, O.V. Karavai y M.G.S. Ferreira, "On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings"; *Electrochimica Acta*, Vol. 9 (2007), p. 2622-2628.
38. A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich y M.G.S. Ferreira, "The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $Ce(NO_3)_3$ "; *Corrosion Science*, Vol. 48 (2006), p. 3740-3758.