

Estudio mediante EIS de capas lantánidas de conversión desarrolladas mediante activación térmica sobre aleaciones de Al-Mg

M. Bethencourt*, F.J. Botana*, M.J. Cano*, M. Montero* y M. Marcos**

Resumen

En la actualidad, se encuentran en desarrollo una gran variedad de tratamientos anticorrosivos que pueden emplearse como alternativas a los basados en Cr(VI). Algunos conllevan el empleo de lantánidos. En este trabajo, se lleva a cabo un estudio de las características morfológicas y anticorrosivas de capas desarrolladas sobre la aleación AA5083 a partir de disoluciones de Ce(III), mediante tratamientos de inmersión a 323K en baños de sal de cerio. Estudios SEM/EDS sobre las muestras tratadas han puesto de manifiesto la existencia de una capa heterogénea formada por una película de óxido/hidróxido de aluminio sobre la matriz y una serie de islas dispersas de cerio, sobre los intermetálicos catódicos. Para evaluar el grado de protección de las capas de conversión desarrolladas, así como para caracterizar la contribución individual de la respuesta electroquímica del sistema en NaCl, se han llevado a cabo ensayos de EIS.

Palabras clave Aleación AA5083. Capas de conversión. Cerio. Ensayo EIS.

EIS study of lanthanide conversion coatings developed by thermal activation on Al-Mg alloys

Abstract

Nowadays, a lot of anticorrosive treatments that can be used as alternative processes to Cr(IV)-based treatments are developing. Some of them involve the use of lanthanide compounds. The present work shows a morphologic and anticorrosive study of conversion coatings developed on samples of AA5083 alloy from Ce (III) solutions, by treatments of immersion to 323K in baths of cerium salts.

SEM/EDS analysis of treated samples shows the existence of a heterogeneous coating composed of an aluminium hydroxide/oxide on the metallic matrix and Ce island over cathodic intermetallics. Protected with conversion coatings, AA5083 samples were immersed in NaCl and EIS tests were registered both to evaluate the protection degree of the developed coatings and to characterize the individual contribution of the electrochemical response of the system.

Keywords AA5083 alloy. Conversion coatings. Cerium. EIS test.

1. INTRODUCCIÓN

El análisis microestructural de la aleación AA5083 (Al-Mg) mostró la existencia de tres tipos de compuestos intermetálicos, identificados como Al(Mn,Fe,Cr), Al(Si,Mg) y una fase β de Al-Mg^[1]. El comportamiento frente a la corrosión de esta aleación en disoluciones aireadas de NaCl viene condicionado por la presencia y distribución superficial del primero de esos intermetálicos^[1-8]. Así, cuando una muestra de la aleación AA5083 se expone a una disolución de NaCl, el principal proce-

so de corrosión que tiene lugar en la superficie es la corrosión alcalina localizada (LAC) en el entorno de los precipitados de Al(Mn,Fe,Cr), que actúan como cátodos permanentes, sin que el resto de los precipitados se vean afectados^[1 y 2]. Simultáneamente al proceso LAC, tiene lugar un segundo proceso consistente en la formación de una capa protectora de óxido sobre la matriz metálica cuyo espesor crece con el tiempo de exposición^[1].

Por esta razón, el diseño de un sistema de protección efectivo debe contemplar el empleo de inhibidores catódicos. En trabajos anteriores se ha

(*) Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Avda. República Saharaui s/n, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

(**) Dpto. de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial, Escuela Superior de Ingeniería. C) Chile, 1. 11002-Cádiz, España.

probado la eficacia del ión Ce^{3+} como inhibidor catódico para esta aleación^[5 y 9-11]. Los resultados obtenidos en estos trabajos se han tomado como punto de partida para el diseño de sistemas de protección basados en el empleo de sales lantánidas^[12-15]. Así, se ha estudiado el efecto protector frente a la corrosión en NaCl, suministrado por tratamientos de inmersión de la AA5083 en disoluciones de sales de Ce(III)^[16-19]. De acuerdo con los resultados obtenidos, en estos tratamientos se desarrolla una capa mixta formada por islas de cerio dispersas sobre los intermetálicos catódicos y una película de óxido que cubre la matriz metálica^[12]. No obstante, para obtener niveles de protección aceptables, se requiere alrededor de 24 h de tratamiento^[12], lo que los hace inviables industrialmente. En este trabajo se propone un método de inmersión acelerado, basado en el aumento de la temperatura del sistema a 323K, consiguiéndose reducir el tiempo óptimo de tratamiento hasta sólo unos pocos minutos de duración.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se emplearon muestras de 30x25x4 mm de la aleación AA5083. La composición de esta aleación, en tanto por ciento en masa, es la siguiente: 4,9 % Mg; 0,5 % Mn; 0,13 % Si; 0,3 % Fe; 0,03 % Ti; 0,08 % Cu; 0,13 % Cr; resto de Al. Antes de ser tratadas, las muestras se pulieron en papel SiC hasta un acabado de 500 grits. Posteriormente, fueron desengrasadas con etanol y limpiadas cuidadosamente con agua destilada. Para los tratamientos de inmersión se emplearon disoluciones acuosas aireadas de $Ce(NO_3)_3$ y $CeCl_3$ 0,005 M, a 323K.

El aspecto superficial de las capas desarrolladas se estudió mediante Microscopía Electrónica de

Barrido (SEM) en un microscopio JEOL 820-SM. Su composición fue analizada mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) en Espectrómetro AN-10000 LINK conectado al citado microscopio.

La resistencia frente a la corrosión de las muestras tratadas fue evaluada haciendo uso de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), en disolución aireada de NaCl al 3,5 %, para analizar de forma discriminada la respuesta electroquímica de nuestro sistema. La realización de estas medidas se llevó a cabo en una celda plana K235 de Parc EG&G, haciendo uso de un potenciostato de Solartron modelo 1287 acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) de Solartron, modelo SI 1255. Como electrodo de referencia se empleó uno de Ag/AgCl de Crison (0,207 mV/SHE).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método seguido para el desarrollo de capas de conversión consistió en tratamientos de inmersión en disoluciones de $Ce(NO_3)_3$ o $CeCl_3$ 0,005 M, a 323K durante tiempos comprendidos entre 0 y 60 min. En la figura 1 a) se muestra una imagen SEM correspondiente a una muestra tratada en $Ce(NO_3)_3$ durante 15 min. Se pueden observar las islas de alto contenido en cerio, (Fig. 1 c). El análisis EDS confirma que el cerio precipita, preferentemente, sobre los intermetálicos de Al(Mn,Fe,Cr), (Fig. 1 d). También, se puede apreciar que en el EDS de la matriz metálica no se encuentra cerio después del tratamiento, (Fig. 1 b). Así, se puede concluir que, mediante estos tratamientos desarrollamos una capa mixta que consiste en islas de cerio situadas sobre los precipitados catódicos de la aleación, y una capa de óxido/hidróxido de aluminio sobre la matriz metálica.

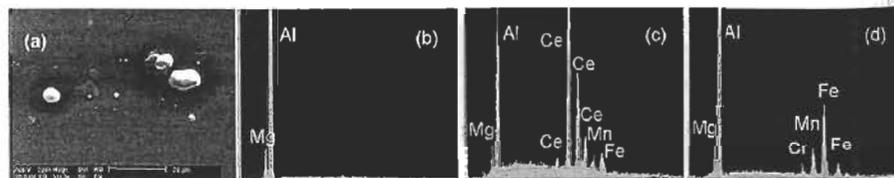


Figura 1. (a) Imagen SEM correspondiente a una muestra tratada durante 15 min en inmersión en $Ce(NO_3)_3$ a 323K. EDS adquiridos sobre (b) la matriz metálica, (c) isla de cerio, (d) sustrato de la isla de cerio.

Figure 1. (a) SEM image corresponding to a sample treated during 15 min by FI in $Ce(NO_3)_3$ at 323K. EDS acquired on (b) metallic matrix, (c) cerium island and (d) cerium island substrate.

Con objeto de analizar de forma individualizada la contribución de cada una de las interfaces presentes en el sistema se han realizado medidas mediante EIS en disolución de NaCl al 3,5 % de las muestras tratadas en cerio. En trabajos previos^[12], se ha puesto de manifiesto que la respuesta electroquímica de la aleación AA5083 en disolución de NaCl puede reproducirse haciendo uso de un circuito equivalente como el de la figura 2 a). En este circuito, R_e es la resistencia del electrolito; R_{int} - C_{int} es la malla asociada con las reacciones que tienen lugar en el entorno de los intermetálicos; R_{ca} - C_{ca} representa la respuesta de la capa; R_T es la resistencia de transferencia de carga; y C_{dl} la capacidad de la doble capa.

Por otro lado, de acuerdo con trabajos publicados^[12], en presencia de cerio, el proceso de corrosión alcalina localizada queda frenado. De esta forma, la respuesta correspondiente a los intermetálicos se minimiza, desapareciendo la malla R_{int} - C_{int} . En este caso, la respuesta electroquímica del sistema se modela mediante un circuito como el de la figura 2 b). De acuerdo con las consideraciones efectuadas anteriormente, este circuito puede emplearse para simular la respuesta electroquímica en disolución de NaCl de las muestras tratadas por inmersión en la disolución de sal de cerio. En dicho circuito, la malla R_C - C_C representaría la respuesta de la capa mixta desarrollada sobre la aleación durante el tratamiento. Según el trabajo referido^[12] esta respuesta se pone de manifiesto en las zonas del espectro correspondiente a las más altas frecuencias. Por esta razón, para llevar a cabo la caracterización electroquímica de la capa mixta sólo es necesario analizar la zona del espectro comprendida entre 10 kHz y 1 Hz^[12].

Los espectros registrados de todas las muestras tratadas presentaron una apariencia similar. En la figura 3 se muestran ejemplos de espectros de impedancia electroquímica adquiridos para las muestras tratadas en $Ce(NO_3)_3$ y $CeCl_3$. Como referencia, se ha incluido el espectro de impedancia de la muestra sin tratar. El arco que aparece en el diagrama de Nyquist para la muestra sin tratar corresponde a la superposición de la respuesta debida a los intermetálicos y a la capa de Al_2O_3 ^[12]. Para las muestras tratadas, este arco representa la respuesta de la capa mixta desarrollada^[12]. Así, en la figura 2 se puede apreciar cómo este arco es de mayor diámetro comparado con la muestra sin tratar. Esto implica un mayor nivel de protección, lo cual es evidente en los altos valores de $|Z|$ en el diagrama de Bode de la figura 3. Esta protección

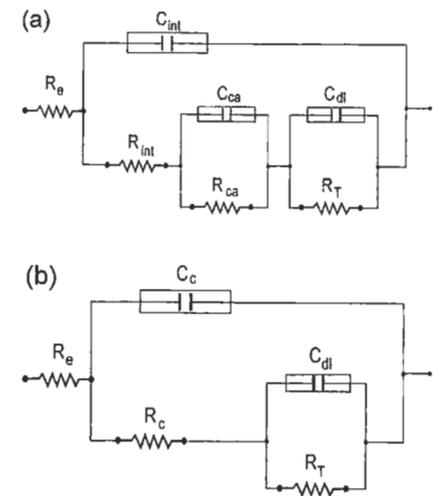


Figura 2. Circuitos equivalentes propuestos para simular la respuesta electroquímica en NaCl para muestras (a) sin tratar y (b) muestras tratadas.

Figure 2. (Electrical models used to simulate the electrochemical response in NaCl solutions of (a) untreated and (b) treated samples.

viene dada por el bloqueo de las zonas catódicas. Por otro lado, este mayor nivel de protección también se puede apreciar el diagrama de Bode para θ -f. Así, se puede apreciar que para las muestras tratadas, el θ_{max} se mantiene para un mayor rango de frecuencias.

Las conclusiones manifestadas en el párrafo anterior se ven reflejadas en los valores de los elementos que forman el circuito equivalente del sistema. En la tabla 1 se exponen los valores obtenidos para cada elemento del circuito mostrado en la figura 2 b) después de simular los datos experimentales. Se puede apreciar que los valores óptimos se obtienen para tratamientos de 15 min de duración en disoluciones, tanto de $Ce(NO_3)_3$ como de $CeCl_3$ a 323K.

Comparando los valores de C_C correspondientes a las muestras tratadas, se puede observar que hay una disminución de este parámetro para las muestras tratadas hasta alcanzar su mínimo para 15 min de tratamiento, para luego volver a aumentar. Comparando dicho mínimo con el valor de C_C para la muestra sin tratar, aquel es menor que el segundo. Asumiendo la siguiente expresión $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S/d$, queda indicado que el espesor de la película mixta

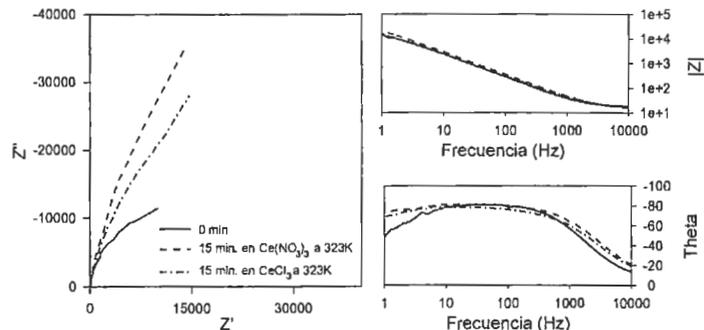


Figura 3. Espectros EIS obtenidos en NaCl para muestras tratadas en $Ce(NO_3)_3$ y $CeCl_3$.

Figure 3. EIS spectra obtained in NaCl for treated samples in $Ce(NO_3)_3$ and $CeCl_3$.

Tabla I. Valores de R y C obtenidos del ajuste de los datos experimentales

Table I. Values of R and C obtained by fitting the experimental data

Disolución	t. (min)	R_c ($\Omega \cdot cm^2$)	C_c ($\mu F \cdot cm^2$)	R_{ca} ($k\Omega \cdot cm^2$)	ΔR_{ca}
-	0	17.22	8.99	22.973 (R_{ca})	1
	5	15.55	9.198	98.421	4.28
	10	14.94	8.571	104.53	4.55
	15	14.11	7.905	135.94	5.92
	30	14.33	10.349	116.77	5.08
	60	14.26	12.072	102.07	4.44
$Ce(NO_3)_3$	5	14.47	10.425	61.392	2.67
	10	13.63	11.776	89.967	3.90
	15	14.95	11.563	95.516	4.16
$CeCl_3$	30	15.42	13.434	81.755	3.56
	60	14.61	12.663	80.924	3.52

formada en la muestra tratada durante 15 min es mayor que el correspondiente a la película formada sobre la superficie de la matriz en las muestras sin tratar. Además, también hay que tener en cuenta que, para la muestra sin tratar, el término de C_c es un promedio, que se ve aumentado por la presencia de los intermetálicos.

El grado de protección dado por la capa mixta también puede ser evaluado en términos de resistencia. Para esta comparación, se han empleado los valores de R_c correspondientes a las muestras tratadas con el valor de R_{ca} , correspondiente a la muestra sin tratar. En la tabla I se incluyen los va-

lores de aumento de resistencia de la capa, calculados mediante la expresión $\Delta R_{ca} = R_c/R_{ca}$. Tal y como se puede apreciar en la tabla, los mejores resultados se obtienen para capas desarrolladas durante 15 min en disoluciones de $Ce(NO_3)_3$ y $CeCl_3$ a 323K, con una mejora de la resistencia de 6 y 4 respectivamente, que son de mismo orden de magnitud que las obtenidas para tiempos de tratamiento de 24 h a temperatura ambiente^[12].

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos por inmersión en disoluciones de Ce(III) de muestras de la aleación AA5083 conducen al desarrollo de una capa mixta, formada por islas de cerio ubicadas sobre los compuestos intermetálicos de carácter catódico, y una película de alúmina que cubre la matriz metálica. Cuando estos tratamientos se efectúan a temperatura ambiente, el tiempo óptimo de tratamiento se ve condicionado por la lentitud con la que se desarrolla la película de óxido sobre la matriz.

La activación térmica de la disolución de Ce(III) provoca un crecimiento más rápido de esta película proporcionando un nivel de protección del mismo orden de magnitud a los tratamientos efectuados a temperatura ambiente, reduciendo el tiempo de tratamiento, aproximadamente, 100 veces. Cuando los tratamientos se desarrollan a 323K durante 15 min en disolución de $Ce(NO_3)_3$ se consigue un descenso en la actividad del sistema en un factor próximo a 600, del mismo orden de magnitud que el obtenido para un día de tratamiento a temperatura ambiente.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, proyecto MAT2001-3477, y por la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

[1] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.J. CANO Y M. MARCOS, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1.657-1.674.
[2] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.J. CANO Y M. MARCOS, *Materials and Corrosion* 52 (2001) 344-350.
[3] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS, J. PÉREZ Y M.A. RODRÍGUEZ-CHACÓN, *Mater. Sci. Forum* 289-292 (1998) 557-566.
[4] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J. PÉREZ, M. MARCOS Y M.A. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 37-41.
[5] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J. PÉREZ, M. MARCOS Y M.A. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 47-51.
[6] M.A. ARENAS, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. DAMBORENEA Y M. MARCOS, *Corr. Sci.* 43 (2001) 157-170.
[7] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, M.J. CANO Y M. MARCOS, *Corrosion Reviews* 18(1) (2000) 1-11.

[8] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.J. CANO Y M. MARCOS, *Electrochem. Soc. Proc.* 2000-23 (2001) 364-375.
[9] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.A. CAUQUI, M. MARCOS, M.A. RODRÍGUEZ Y J.M. RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, *J. Alloys Comp.* 250 (1997) 455-460.
[10] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA Y M. MARCOS, *J. All. Comp.* 323-324 (2001) 855-858.
[11] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS, J. PÉREZ Y M.A. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 33 (1997) 363-369.
[12] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.J. CANO Y M. MARCOS, *Mater. Corros.* 53 (2002) 176-184.
[13] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS Y J.M. SANCHEZ-AMAYA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 49-62.
[14] F. SERRANO Y J.J. DAMBORENEA, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 127-131.
[15] M.A. ARENAS, R. RODRÍGUEZ Y J.J. DAMBORENEA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 591-596.
[16] A.J. ALDYKEWICZ, H.S. ISAACS Y A.J. DAVENPORT, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 147-155.
[17] Y.C. LU Y M.B. IVES, *Corros. Sci.* 37 (1995) 145-153.
[18] M. DABALA, L. ARMELAO, A. BUCHBERGER Y I. CALLIARY, *Applied Surface Science* 172 (2001) 312-320.
[19] K. ARAMAKI, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2.201-2.209.