

INVESTIGACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELECTROQUÍMICA DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN QUÍMICA A PARTIR DE CERIO FORMADAS SOBRE ALEACIONES DE ALUMINIO 2024-T3

Luis Morales Palomino¹, Idalina Vieira Aoki¹, Hercílio Gomes de Melo¹.

¹Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo, Departamento de Ingeniería Química
Sao Paulo – SP – Brasil. Fax: (55-11)-3031-3020. luis.palomino@poli.usp.br

Palabras - Clave: Al 2024, EIE, Cerio.

1. Introducción

En la industria aeronáutica las aleaciones de aluminio 2024-T3 son utilizadas para la producción de piezas de fuselaje. Piezas destinadas a este uso deben tener como características alta resistencia mecánica, bajo peso y elevada resistencia a la corrosión. Estas aleaciones atienden adecuadamente a los dos primeros requisitos, sin embargo sobre el punto de vista de resistencia a la corrosión las mismas necesitan ser recubiertas con revestimientos orgánicos.

Uno de los pre requisitos para el buen desempeño de los revestimientos orgánicos es la adhesión entre estos y el sustrato, la cual es garantizada con el pre tratamiento. Actualmente el pre tratamiento utilizado para las aleaciones de aluminio con uso en la industria aeroespacial es la cromatación (1-4). A pesar del alto grado de protección contra la corrosión conferida por las películas de conversión a partir de cromo, el proceso de cromatación ha sido sometido a severas

normas ambientales y de salud, debido a las características contaminantes y cancerígenas presentadas, siendo necesaria su sustitución por otros pre tratamientos más amigables desde el punto de vista ambiental.

Las películas de conversión a partir de cerio, han sido investigadas como posibles sustitutas a las películas de cromo en la protección contra la corrosión de la aleación de Al 2024-T3.

En este trabajo estamos estudiando el comportamiento electroquímico de la aleación de aluminio 2024-T3 con y sin película de conversión a partir de cerio. Fueron realizados ensayos estacionarios (curvas de polarización potenciodinámicas anódica y catódica) y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en solución de NaCl 0,5M a temperatura ambiente. También se realizaron observaciones por MEB-EDS para la verificación de la microestructura y composición de la película de conversión.

2. Metodología

La aleación de aluminio 2024-T3 usado en este trabajo fue suministrado por la empresa brasilera EMBRAER, la cual presenta un contenido elevado de cobre típicamente entre 3,8-4,9 % (%at) (3). La Tabla 1 presenta la composición del baño de

Tabla 1 Composición del baño de conversión a partir de Ce

CeCl ₃ (g/L)	2,46
H ₂ O ₂ (ml/L)	2,7
H ₃ BO ₃ (g/L)	0,02

Muestras de la aleación tal como fueron recibidas se sometieron a ataque durante 2 minutos en solución de NaOH 0,5M seguido de un ataque durante 5 minutos en solución de ácido acético (HAc) 0,5M ambos a temperatura ambiente, siempre lavándolo con abundante agua destilada entre cada ataque. Las películas de conversión fueron obtenidas mediante inmersión de las muestras atacadas en el baño de Ce.

En los ensayos electroquímicos fue utilizado un arreglo clásico de 3 electrodos siendo el electrodo de referencia de Ag/AgCl y el contra electrodo de platina. La solución escogida para los ensayos fue

NaCl 0,5M. Las medidas potenciodinámicas fueron ejecutadas usando un potenciómetro Solartron (SL) 1287. Las curvas de polarización catódica y anódica fueron iniciadas solamente después de estabilizado el potencial de corrosión (E_{corr}). Para los experimentos de impedancia fue usado un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260. Los diagramas de impedancia fueron obtenidos entre los límites de frecuencias de 10 kHz a 5 mHz con barrido logarítmico de velocidad de adquisición de 10 puntos por década. La amplitud de perturbación fue de 15 mV. Las imágenes por MEB fueron obtenidos con un Stereoscan 440 equipado con un analizador de EDS.

ataque cáustico, lo que se debe a la alta susceptibilidad de Al en pH alcalinos, para muestras pulidas y atacada con NaOH + HAc, el contenido de Cu disminuyo. La diferencia con esta en esta ultima

3. Resultados y Discusión

La Tabla 2 presenta el contenido de Cu sobre la muestra de la aleación sometida a diferentes tratamientos superficiales. Es posible verificar la elevación del contenido de este elemento debido al

ataque cáustico, lo que se debe a la alta susceptibilidad de Al en pH alcalinos, para muestras pulidas y atacada con NaOH + HAc, el contenido de Cu disminuyo. La diferencia con esta en esta ultima

muestra puede ser atribuida al ataque preferencial del Cu en solución de HAc, seguido por la reposición del mismo sobre la matriz.

Tabla 2 % at para el Cu en la aleación Al 2024-T3 sometido a diferentes pre tratamientos

Pre Tratamiento	NaOH	NaOH + HAc	pulido
Cu (% at)	7,3 ± 0,1	4,6 ± 0,2	4,9 ± 0,2

La Tabla 3 presenta el porcentaje atómico de Ce (% at) en películas de conversión obtenidas en las muestras de Al 2024-T3 sometidas a diferentes pre tratamientos superficiales, los resultados apuntan para una influencia fuerte de esta variable en la formación de la película de conversión (1). Los resultados presentados en esta Tabla fueron

obtenidos a partir de tres análisis de EDS sobre una región grande de la muestra siendo por lo tanto un valor medio. El contenido de Ce para la muestra sometida al tratamiento apenas con NaOH no es dado porque la película de conversión se fue desprendiendo después de un día de exposición al ambiente.

Tabla 3 Contenido de Ce después de diferentes tratamientos superficiales (%atómica)

Pre tratamientos	NaOH + HAc	Pulido + HAc	Pulido + NaOH + HAc
Ce (%at)	23,7 ± 0,2	6,5 ± 0,2	15,3 ± 0,1

Se encuentra publicado en la literatura que películas de conversión de Ce son formados a partir de la precipitación de óxidos, debido al aumento local de pH en la interfase metal/solución (6). Este aumento ocurre próximo a las regiones catódicas, ricas en Cu, debido a la ocurrencia de reacciones de reducción. Así el mayor contenido de Ce presente en la superficie de muestras atacadas con HAc puede ser explicado por la existencia de micro cátodos distribuidos por toda la superficie de la aleación provocando un aumento mas uniforme del pH y favoreciendo la formación de la película de conversión.

La Figura 1 muestra as imagenes obtenidas para una muestra sometida al ataque con NaOH + HAc y inmersa en el baño de conversión durante 2 horas. Junto con la estructura rajada con apariencia de lodo seco constituidos de islas regulares con aproximadamente 5µm de diámetro, las Figuras también ponen en evidencia algunos de los defectos encontrados generalmente en las películas de conversión como picaduras, zonas pobres y ricas en Ce, bien como regiones fuertemente rajadas.

Con respecto al aspecto del lodo seco de la película de conversión, presentado en la Figura 1(A), algunos autores atribuyeron al proceso de secado

aplicado después de que las muestras son retiradas del baño de conversión (9), en cuanto otros atribuyeron esta característica al alto índice de precipitación de la película sobre los precipitados (8,10). La muestra micrográfica que es presentada en la Figura 1 no fue sometido a ningún procedimiento de secado específico y tampoco podemos atribuir esta característica microestructural a ningún fenómeno en particular. Entre tanto podemos creer que este aspecto microestructural no presenta ninguna relación estricta con los precipitados desde que son distribuidos uniformemente sobre toda la superficie. El aspecto de la película de Ce presentado en la Figura 1(A) confirma el papel desempeñado por las partículas pequeñas de Cu/óxido presentes sobre la

superficie de la aleación en el mecanismo de precipitación de la película. Estas partículas darían inicio a la formación de pequeños núcleos distribuidos sobre toda la superficie que se aglomerarían dando a la película de conversión la apariencia presentada en la Figura 1(A). La Figura 1(B) muestra algunas regiones pobres en Ce. El análisis por EDS de la región indicada como 1 en la Figura mostró un contenido de Ce de 7,2 % (%at) comparados a un contenido medio de 23,7% (%at) para la película en general. Este resultado puede probablemente ser atribuido a una presencia deficiente de Cu en esta región, conduciendo a una elevación insuficiente del pH que finalmente impida la deposición de Ce.

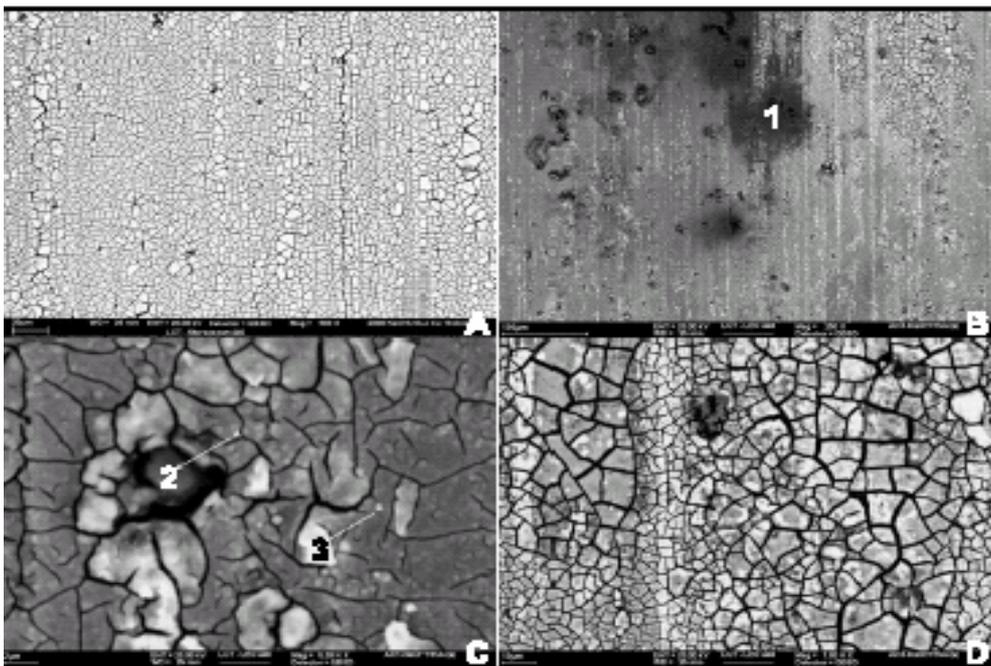


Figura 1 Imágenes obtenidas por MEB obtenidas presentando algunas características particulares de la película de conversión de Ce sobre a aleación Al 2024-T3, vista general de la película (A) región pobre en Ce indicada como 1(B), región de picaduras, 2, y partículas ricas en Ce, 3(C), región fuertemente rajada (D) tiempo de inmersión en el baño de conversión 2 horas a temperatura ambiente.

Dos características comunes asociadas a las películas de conversión de Ce son descritas en la Figura 1(C). La primera indicada como 2, representa una picadura y la segunda, 3, muestra una región rica en Ce. La primera característica fue atribuida por algunos autores (10) al elevado índice de deposición de la película de Ce sobre las partículas ricas en Cu. Según estos autores debido al alto índice de deposición en estas regiones no habría tiempo para formar una estructura compacta sobre las partículas dejando una pila activa de corrosión en la estructura de la película. De hecho el análisis de EDS realizada en el centro de este

defecto revelo fuertes picos de Cu. La última característica estaría asociada al propio mecanismo de precipitación de la película de conversión de Ce. Con la actividad electroquímica elevada cerca de las partículas, condiciones ideales para la precipitación del óxido/hidróxido de Ce fueron creadas no solamente debido al aumento del pH si no también debido a una disolución facilitada por el óxido de Al. Las regiones fuertemente rajadas descritas en la Figura 1(D) son atribuidas frecuentemente a la existencia de partículas debido a la fuerte actividad catódica (8) como ya fue discutido.

3.1 Investigación electroquímica.

La Figura 2 presenta curvas de polarización anódicas (A) y catódicas (B) para el Al 2024-T3 con y sin película de Ce en la solución de NaCl 0,5M. Las curvas anódicas muestran que la presencia de la película de conversión afecta el potencial de conversión, disminuyéndolo, sin embargo no varía el potencial de picadura. Esto esta de acuerdo con los resultados de otros autores (10). En la Figura 2(A) es posible verificar que en la solución electrolítica, el potencial de circuito abierto de la muestra sin película se encuentra próximo al estado

activo, habiendo sido caracterizado por oscilaciones en el potencial de circuito abierto. Se debe también enfatizar que el tiempo requerido para que el potencial de corrosión alcance un valor estable era mucho mas elevados para muestras cubiertas con películas de conversión de que para las sin películas, parece que este comportamiento puede ser vinculado a algunas modificaciones de las características de la películas de conversión, como será discutido en los resultados de las experiencias de espectroscopia de impedancia electroquímica.

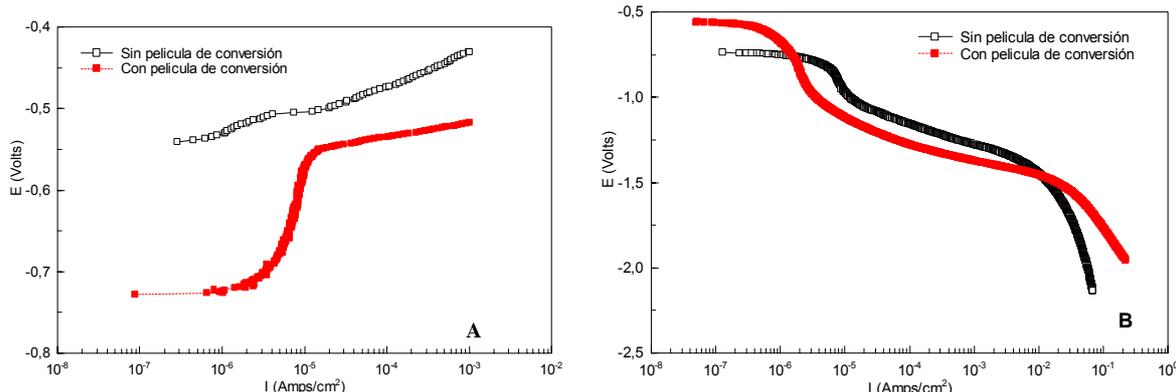


Figura 2 Curvas de polarización anódica (A) y catódica (B) para Al 2024-T3 con y sin película de conversión de Ce en la solución de NaCl 0,5M.

En la Figura 2(B) están presentados los comportamientos catódicos de las muestras con y sin película de conversión. Se verifica que, próximo al potencial de corrosión, la curva correspondiente a la muestra con película de conversión es ligeramente más polarizada, indicando una menor corriente para un mismo potencial, al ser comparada con la curva de la muestra sin película, se nota también que la región regida por la difusión del oxígeno posee una plataforma mayor indicando un mayor bloqueo al transporte de especies agresivas.

En la Figura 3 son presentados, respectivamente, los diagramas de Nyquist (A) y de ángulos de fase de Bode (B) para la aleación Al 2024-T3 atacada con NaOH 0,5M (2min) y HAc 0,5M (5min). Los diagramas fueron obtenidos a lo largo de 4 días, al final de los cuales la muestra ya se observa bastante dañada. La leyenda en la Figura indica el tiempo en que la muestra permaneció en contacto con la solución de NaCl 0,5M antes de la obtención de cada diagrama.

Por la Figura 3(A) es posible verificar que los diagramas son compuestos por un arco capacitivo cuyo diámetro aumenta progresivamente hasta 62 horas de inmersión en el electrolito, para luego disminuir. Ese aumento de diámetro puede estar asociado a un proceso de hidratación de la película de óxido. En bajas frecuencias el diagrama asume una forma típica de procesos controlados por difusión que pueden estar asociados a la formación de picaduras. La tendencia del ángulo de fases en el diagrama de Bode en la región de baja frecuencia, Figura 3(B), confirma esta última observación (5). En los diagramas de ángulo de fase, para frecuencias superiores a 100mHz, es posible verificar la presencia de un pico largo asociado al cargamento de la doble capa eléctrica y a la resistencia de transferencia de cargas, para frecuencias inferiores el comportamiento presentado es típico de sistemas que presentan corrosión por picaduras, con la presencia de ángulos de fase prácticamente constante. En cuanto a la evolución presentada por el ángulo de

fase discusiones más conclusivas serán presentadas del ajuste de los resultados a través de

circuitos equivalentes representativos de la interfase.

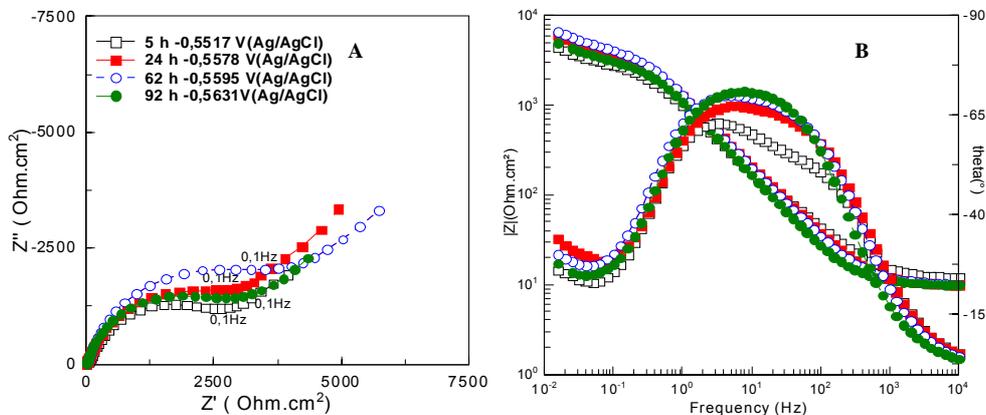


Figura 3 Diagramas de Nyquist (A) y de Bode (B) para la aleación Al 2024-T3 atacada con NaOH 0,5M (2minutos) y HAc 0,5M (5minutos).

La Figura 4, presenta diagramas de impedancia para muestras con y sin películas de conversión en solución de NaCl 0,5M después de 92 horas de inmersión. Es posible verificar un aumento significativo en la impedancia causado por la presencia de la película de conversión. Se debe destacar que, posterior a las 92 horas, los diagramas de impedancia obtenidos usando muestras con películas de conversión todavía presentan un aumento considerable en el valor de la impedancia. Y para las muestras sin película de conversión el valor de la impedancia permaneció prácticamente estable después de este periodo. La Figura 4(B) presenta el diagrama de ángulo de fases de Bode, es posible verificar, para la muestra

con película de conversión el establecimiento de un comportamiento capacitivo en frecuencias mas elevadas, encima de 1kHz, el cual esta asociado a la presencia de la película de conversión (4, 5). Además comparando los diagramas de la Figura 4(B), se verifica un desplazamiento para frecuencias mas bajas del ángulo de fases en medias y bajas frecuencias, ambos asociados a los fenómenos de Faraday. Dentro de los límites de frecuencia presentadas en la Figura 4(B), no fue posible detectar la aparición del comportamiento típico de la formación de picaduras para la muestra revestida con la película de conversión caracterizadas por ángulo de fase constante.

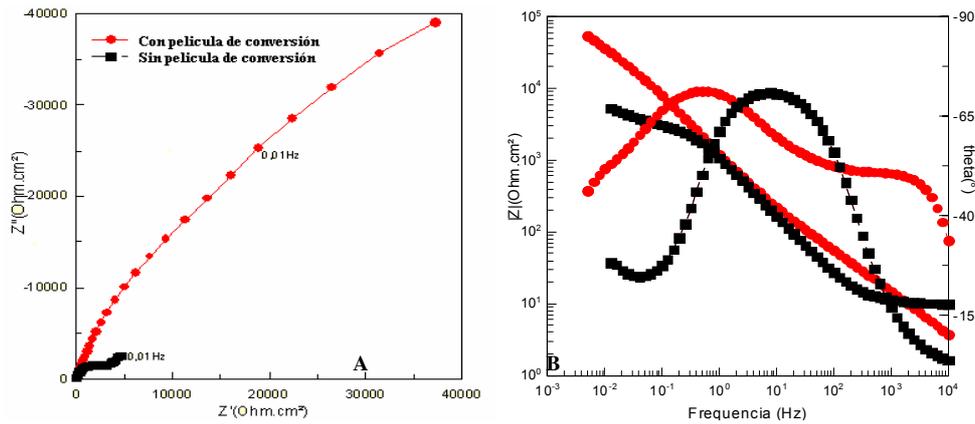


Figura 4 Diagramas de impedancias para la aleación Al 2024-T3 con y sin película de conversión de Ce en solución de NaCl 0,5M después de 92horas de inmersión

La Figura 5 presenta diagramas de impedancia para la aleación de aluminio 2024-T3 con película de conversión de Ce por tiempos diferentes de inmersión en la solución de NaCl 0,5M. Los diagramas de Nyquist muestran un aumento de la impedancia para tiempos de inmersión de hasta

130 h en la solución electrolítica. Esto es seguido de una disminución lenta de la impedancia, que fue registrada hasta 213 horas (8,9 días), apuntando para una estabilidad elevada de la película de conversión de Ce.

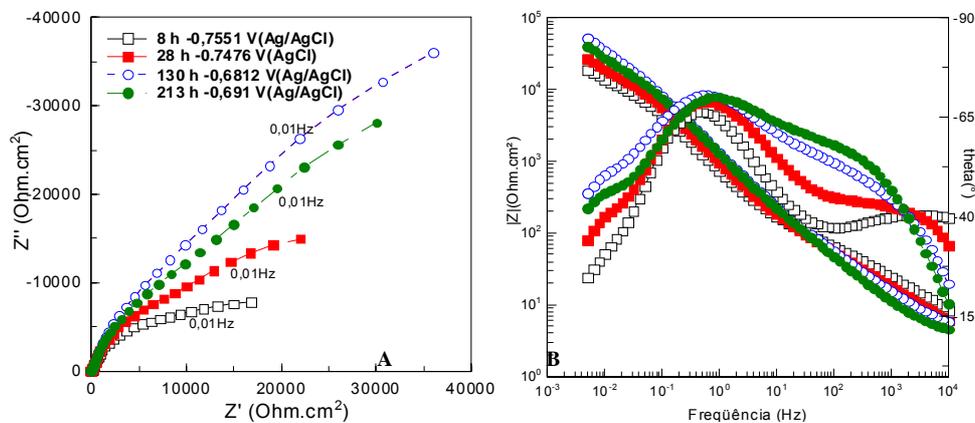


Figura 5 Diagramas de impedancias para la aleación Al 2024-T3 con película de conversión de Ce para tiempos diferentes de inmersión en la solución de NaCl 0,5M

Un análisis de los diagramas de Bode presentados en la Figura 5(B) nos permite extraer algunas hipótesis sobre la evolución de los fenómenos Interfaciales para muestras revestidas, considerándose la hipótesis formulada anteriormente sobre el origen de las constantes de

tiempos. Generalmente hay un desplazamiento del ángulo de fase en alta frecuencia para frecuencias mas bajas para tiempos crecientes de inmersión. A este proceso esta asociado un aumento en los ángulos de fase en este limite de frecuencia. En superficies revestidas el desplazamiento del ángulo

de fases para frecuencias mas bajas generalmente es asociado a la entrada de agua en la película, lo que puede indicar una deterioración de la misma. Entretanto, el aumento en el comportamiento capacitivo que ocurre con los ángulos de fase nos lleva a suponer que algún proceso de hidratación o de sellado de la película ocurre, llevando a un aumento de su poder protector lo que esta reflejando en el aumento de la impedancia con el tiempo de inmersión.

Los diagramas de la Figura 6, para tiempos de inmersión superiores a 200 horas, obedecerán básicamente al comportamiento descrito anteriormente. Sin embargo en todas las etapas, la evolución se presento mucho mas lenta caracterizada por un lento declino de la impedancia, que puede estar asociado a una eventual deterioración de la película de conversión.

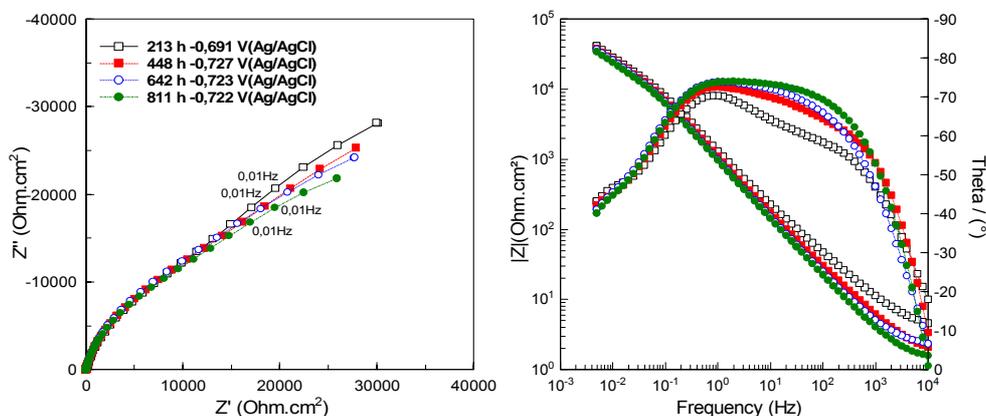


Figura 6 Al 2024 con película de conversión de Ce, tiempos de inmersión superiores a 200h

4. Conclusiones

Las características de la microestructura y del comportamiento electroquímico de la aleación de aluminio 2024-T3 revestido con películas de conversión de Ce fueron investigadas usando respectivamente, análisis por MEB-EDS y EIE. Los análisis de EDS evidenciaron el papel importante de las partículas catódicas de Cu en el mecanismo de nucleación y de crecimiento de la película de conversión, que es basado en la precipitación del oxido/hidróxido de Ce debido al aumento local de

pH en la interfase metal/solución. Se mostró también que el ataque de HAc reduce el contenido de Cu de la superficie de la aleación y lleva a la deposición de un lodo rico en Cu en la superficie de la aleación que ayuda a la precipitación de la película de conversión. Para las muestras con película de conversión los resultados de EIE muestran un aumento inicial de los valores de impedancia, seguido por un comportamiento casi estable hasta 8,9 días de exposición a la solución

electrolítica apuntando para un comportamiento completamente estable de la película. Además, la pequeña evolución del ángulo de fase en los diagramas de Bode observada durante este período indica que algunos cambios pueden estar ocurriendo en la película de conversión durante el período. Finalmente las curvas de polarización evidenciaron la naturaleza de protección conferida por la película de conversión de Ce a la aleación, consistiendo en dificultar la reacción de reducción del oxígeno.

Referencias

1. Liu, Y.; Thompson, P.; Skeldon, P. 2nd international symposium on aluminium surface science and technology Manchester, England, 2000 473-78.
2. Franquet, A.; DeLaet, J.; Vereecken. Thin solid films, 384 2001 37-45.
3. Fernandes, J. C. S.; Ferreira M. G. S. 2nd international symposium on aluminium surface science and technology Manchester, England, 2000 192-7.
4. Dabalá, M.; Armelao, L. Applied surface science 172 2001 312-22.
5. Xingwen, Y.; Chunan, C.; Derui, Z. Mater. Sci. Eng. 2000, A289, 56-63.
6. Mansfeld, F. Corrosion 1998 81-103.
7. Hinton, B.; Hughes, A.; Taylor, R.; Wilson, L. Proceedings of the 13th International de Corrosion Congress (ICC) paper 337.
8. Hughes, A.; Taylor, R. J.; Hinton, B. R. W. Surf. Interface Anal 1995, 23, 540-50.
9. Campestrini, P. PhD Thesis, TU Delft, The Netherlands, 2002.
10. Xingwen, Y.; Chunan, C.; Derui, Z. Mater. Sci. Eng. 2000, A284, 56.