

PELÍCULAS DE CONVERSIÓN DE LANTANO: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PERFORMANCE ANTICORROSIVA.

Antonucci, Luisina^{1,2*}; Mendivil, Gabriel¹; Di Sarli, Alejandro¹; Elsner, Cecilia I.^{1,2}; Banera, Mauro^{1,2}

1. CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA, CONICET, UNLP) Av. 52 s/n entre 121 y 122, CP 1900, La Plata, Argentina

2. Facultad de Ingeniería – UNLP. Av. 1 esq. 47, CP 1900 La Plata, Argentina

*e-mail de contacto: l.antonucci@cidepint.ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos galvánicos base zinc son un método efectivo para proteger al acero de la corrosión atmosférica en numerosas aplicaciones, incluyendo el uso en la construcción y fabricación de componentes industriales. Los recubrimientos se pueden obtener por electrodeposición o inmersión en caliente (hot-dip) en baños de zinc fundido; este último método presenta múltiples ventajas, tales como menor costo de producción y mayor capacidad para recubrir zonas de difícil acceso con un espesor mínimo estándar, resistencia al daño mecánico y buena resistencia a la corrosión en una amplia gama de medios[1][2].

En primera instancia, los recubrimientos a base de zinc protegen al acero de la corrosión por efecto barrera, donde el revestimiento de zinc constituye una barrera física entre el acero base y el medio corrosivo. Adicionalmente, cuando el zinc se acopla al acero, este se polariza a un potencial tal que se convierte en el cátodo de la cupla acero-zinc, volviéndose inmune a la corrosión durante la vida útil del zinc. En la práctica, esto significa que el acero expuesto en un defecto del recubrimiento o en un borde cortado no se oxidará hasta que se consume el zinc cercano[1][3]. Si bien los aceros galvanizados poseen una mayor resistencia a la corrosión atmosférica que los aceros desnudos, son susceptibles a la formación de óxido blanco cuando las piezas recién galvanizadas son expuestas a una atmósfera húmeda. Estos ataques de corrosión rápida y localizada generan depósitos voluminosos de óxidos e hidróxidos de zinc, que reducen la vida útil de la pieza.

En la industria está ampliamente difundida la aplicación de películas de conversión a base de cromatos, para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros galvanizados, y minimizar así la formación de óxido blanco en las primeras etapas de exposición[2]. Estos recubrimientos pueden ser obtenidos mediante tratamiento químico o electroquímico del metal en soluciones que contengan cromo hexavalente (Cr(VI)). Este proceso resulta en la formación de una película amorfa compuesta por el sustrato, compuestos complejos del cromo, y otros componentes presentes en la solución de tratamiento. La eficacia de estas películas de conversión está relacionada no sólo con su capacidad para actuar como una barrera física, sino también con su propiedad de autoreparación en las zonas dañadas del recubrimiento[4]. Sin embargo, los compuestos oxoaniónicos hexavalentes del cromo son altamente tóxicos, solubles en agua y fáciles de transportar a través de las membranas celulares[5]. Estas características los convierten en compuestos peligrosos para los seres humanos y el ambiente, impulsando la búsqueda de sustitutos de baja toxicidad y ecológicos, como son las películas de conversión a base de tierras raras o lantánidos.

El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia ejercida por la temperatura de tratamiento sobre la performance anticorrosiva de películas de conversión obtenidas por inmersión de chapas de acero galvanizado comercial en soluciones de nitrato de lantano.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparación del sustrato metálico

Se utilizó como sustrato base acero galvanizado comercial, tipo "hot dip", de 50x20x0,65 mm de dimensión. Las muestras se sometieron a una limpieza electroquímica a fin de remover el contenido de óxidos y de cromo superficial[6]. La limpieza se llevó a cabo en una solución de hidróxido de sodio 10% p/v, en una celda con un ánodo de acero al carbono y la probeta a limpiar como cátodo. Con una fuente de alimentación marca V&A modelo

HY3005D, se aplicó una densidad de corriente de $0,2 \text{ A/cm}^2$ durante 60 segundos, posteriormente las probetas se lavaron con abundante agua de ósmosis ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C) y acetona. Una vez enjuagadas, las probetas se secaron con aire caliente y se almacenaron en desecador hasta su posterior uso.

Pretratamientos

Las muestras de acero galvanizado a tratar se enmascararon para delimitar la superficie expuesta a la solución de tratamiento a un área de 6 cm^2 . Las películas de conversión a base de lantano se generaron por inmersión de las probetas en una solución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L de $\text{pH} \sim 5,6$, durante 10 minutos a 20 , 50 y 70°C . La celda de tratamiento se colocó en un baño termostático Viking Mod. Masson, a fin de mantener la temperatura de la solución de tratamiento constante. Posteriormente, las probetas se enjuagaron con agua de ósmosis y se secaron con aire caliente.

A fin de comparar el desempeño de estas películas de conversión, se emplearon como muestras de referencia probetas de acero galvanizado sin pretratamiento (HDG) y muestras con el recubrimiento comercial a base de cromo hexavalente (Cr).

Todas las soluciones de tratamiento se prepararon a partir de reactivos grado analítico.

Medidas electroquímicas

El desempeño anticorrosivo de las películas obtenidas se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámicas, espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. Se utilizó una celda típica de tres electrodos, con una placa de acero inoxidable como contraelectrodo, un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ como electrodo de referencia y la probeta a ensayar como electrodo de trabajo. Para las medidas de polarización e impedancia electroquímica se empleó una celda de 100 mL con un área de trabajo de $1,32 \text{ cm}^2$, mientras que los ensayos de voltamperometría cíclica se realizaron en una celda de 50 mL y un área expuesta de 4 cm^2 .

Las curvas de polarización se obtuvieron con un potenciostato EG&G PAR 273A, controlado mediante el software CorrWare®, en un rango de potencial de $\pm 100 \text{ mV}$ alrededor del potencial de circuito abierto (PCA), con una velocidad de barrido de $0,1667 \text{ mV/s}$ en dirección anódica.

Los espectros de impedancia se llevaron a cabo empleando un potenciostato Gamry Reference 3000; el rango de frecuencia estudiado fue de 50 kHz a 10 mHz , aplicando una señal de perturbación de 10 mV rms C.A. respecto al potencial de circuito abierto. Los espectros obtenidos se ajustaron mediante el software EC-Lab®.

Previo a la realización de los ensayos de polarización y de impedancia electroquímica, las muestras se sumergieron durante 2 hs en NaCl $0,05 \text{ M}$, para permitir la estabilización del sistema.

Los ensayos de voltamperometría cíclica se realizaron con un potenciostato Gamry Reference 3000. Las medidas se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s , en un rango de potencial entre $-1,8$ y 0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ en solución de borato naturalmente aireada (H_3BO_3 35 g/L y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L).

Todas las medidas electroquímicas se realizaron al menos por triplicado y a temperatura ambiente (c.a 22°C).

Análisis superficial

La morfología superficial de las películas generadas se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido usando un microscopio Philips SEM 505. A su vez, se realizó un examen semi-cuantitativo de las películas mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) son una herramienta útil para evaluar el desempeño de recubrimientos frente a la corrosión en distintos medios agresivos. En la **Figura 1** se presentan las CPP de las películas de conversión a base de lantano

obtenidas por inmersión a distintas temperaturas, junto con las curvas correspondientes a una probeta de acero galvanizado sin tratar (HDG) y a una probeta con el recubrimiento comercial a base de cromatos (Cr). En la misma se observa que todos los tratamientos ensayados desplazan las densidades de corriente anódica y catódica hacia valores menores, sin modificar la cinética de las reacciones y, en consecuencia, reducen aproximadamente un orden de magnitud la velocidad de corrosión del sustrato base.

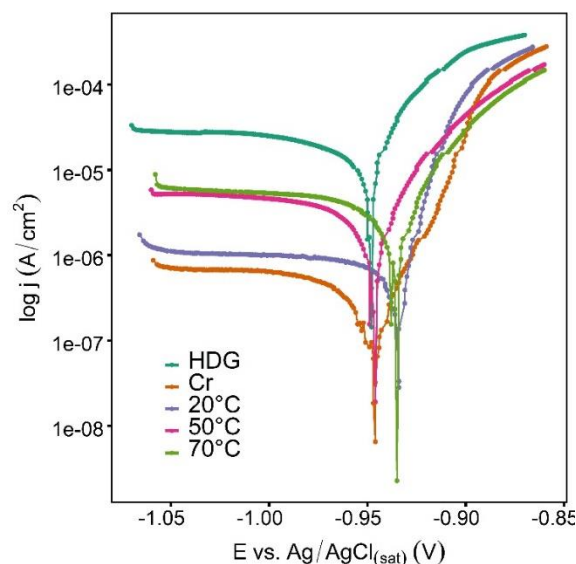


Figura 1. CPP de los diferentes pretratamientos obtenidas en NaCl 0,05 M a 2 h de inmersión.

Dado que la reacción catódica está controlada por la transferencia de materia, la velocidad de corrosión j_{corr} queda determinada por el valor de la densidad de corriente límite del O_2 . Los resultados del ajuste se presentan en la **Tabla 1**, como el valor promedio \pm la desviación estándar. Se incluye, además, la eficiencia de protección calculada como:

$$EP[\%] = 100 \times \frac{(j_{corr})_{HDG} - (j_{corr})_i}{(j_{corr})_{HDG}}$$

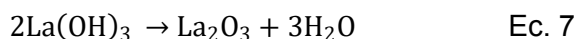
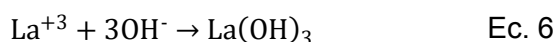
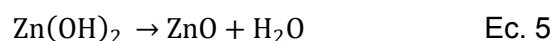
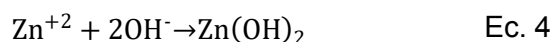
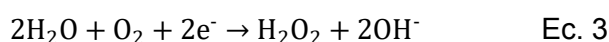
donde $(j_{corr})_i$ y $(j_{corr})_{HDG}$ son las velocidades de corrosión de la muestra sometida al pretratamiento i y del sustrato de acero galvanizado sin protección, respectivamente. El valor numérico de EP debe considerarse sólo como un indicador relativo para permitir la comparación entre los diferentes pretratamientos ensayados.

Muestra	j_{corr} [$\mu A/cm^2$]	E_{corr} [mV vs Ag/AgCl _(sat)]	EP [%]
HDG	18,2 \pm 6,6	-963 \pm 4	---
Cr	0,75 \pm 0,2	-954 \pm 4	96
20°C	0,97 \pm 0,6	-961 \pm 1	95
50°C	3,94 \pm 0,8	-955 \pm 2	78
70°C	4,65 \pm 1,5	-954 \pm 2	74

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización.

Los datos obtenidos por polarización sugieren que el pretratamiento a base de lantano genera una delgada película de conversión, que actúa como una barrera entre la superficie metálica y el medio corrosivo. La elevada resistencia eléctrica del recubrimiento, dificulta el suministro de oxígeno o electrones, disminuyendo así la velocidad de corrosión del sustrato base[7]. De acuerdo con la literatura, el mecanismo de formación de películas de conversión a base de tierras raras consiste en la precipitación de óxidos e hidróxidos, insolubles en las condiciones alcalinas generadas en las adyacencias de la superficie metálica. Cuando el acero galvanizado entra en contacto con la solución, se forman numerosas microceldas

electroquímicas en la interface solución/sustrato. En las zonas anódicas se produce la disolución del sustrato metálico (Ec.1), mientras que en los sitios catódicos transcurre la reducción del oxígeno disuelto para dar iones OH^- (Ec. 2 y 3). El avance de las reacciones de reducción conduce a un aumento localizado del pH, que permite la formación de hidróxidos ternarios por hidrólisis de los cationes de tierras raras. A medida que la concentración de iones OH^- se incrementa, el pH en la interface metal/solución alcanza valores superiores a los límites de solubilidad de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{La}(\text{OH})_3$ en solución, permitiendo así su deposición sobre la superficie metálica para formar una película de conversión compuesta por una mezcla de óxidos e hidróxidos (Ec. 4 a 7) [5][8].



La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica complementaria a las curvas de polarización, que permite evaluar con más detalle el desempeño anticorrosivo de los recubrimientos superficiales. En la **Figura 2** se presentan los diagramas de Bode de las probetas de acero galvanizado sin tratar (HDG), pretratadas en solución de lantano a 20°C , y con el recubrimiento comercial a base de cromatos (Cr). Al comparar la performance anticorrosiva global de los recubrimientos, a través del módulo de impedancia a bajas frecuencias $|Z|_{0,01\text{Hz}}$, se observa que las películas de conversión a base de lantano obtenidas a 20°C mejoran la resistencia a la corrosión de las probetas sin tratar (HDG), aunque no logran un desempeño tan eficaz como las películas comerciales a base de cromatos.

En el caso del pretratamiento a 20°C , el aumento en el ángulo de fase a altas frecuencias y su desplazamiento hacia frecuencias más bajas, respecto al sustrato sin tratar, sugieren una disminución en la superficie expuesta del acero base, debido a la formación de una película que dificulta el acceso del electrolito a los sitios activos[9]. El diagrama de Bode del pretratamiento a base de cromatos, presenta un ángulo de fase a altas frecuencias mayor que los recubrimientos a base de lantano, asociado al efecto barrera que permite aislar al sustrato base del entorno corrosivo[10].

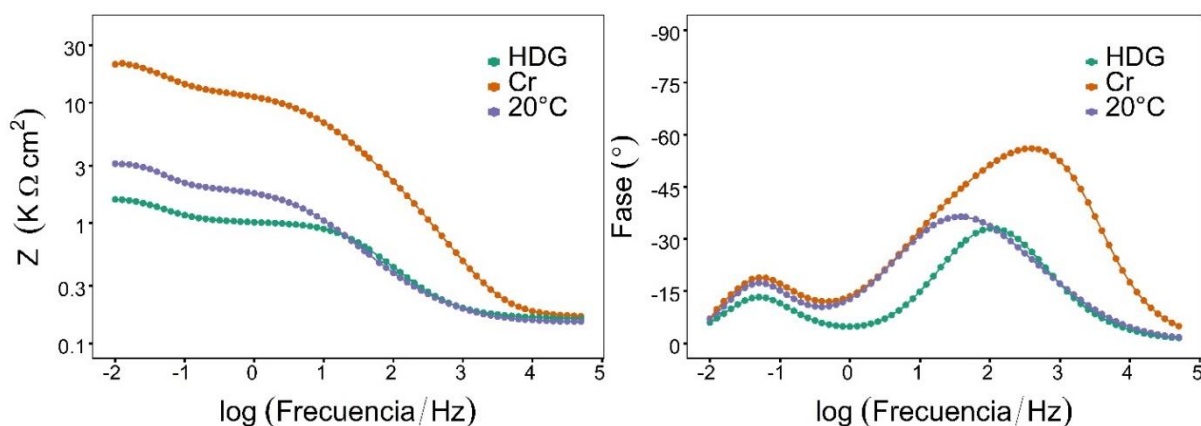


Figura 2. Diagrama de Bode de los EIE para los diferentes pretratamientos en NaCl $0,05\text{ M}$ a 2 h de inmersión.

En los diagramas de Bode para las películas a base de lantano y el sustrato sin tratar, se advierten dos constantes de tiempo bien definidas, una en la región de alta y media

frecuencia ($\sim 10^4 - 10^1$ Hz), correspondiente al efecto barrera de la película, y la segunda a bajas frecuencias ($\sim 10^{-1}$ Hz) asociada a la doble capa electroquímica en la interface metal/solución. En el caso particular del pretratamiento comercial de cromo, en la región de alta y media frecuencia se observan dos constantes de tiempo superpuestas, una vinculada al recubrimiento de cromo y otra a la formación de óxidos en los defectos de la película durante el período de estabilización del potencial de circuito abierto.

En la **Figura 3**, se presentan los circuitos equivalentes empleados para ajustar los espectros de impedancia obtenidos. En los mismos, R_S es la resistencia de la solución, R_{CO} y Q_{CO} representan la resistencia y la capacitancia de la película de conversión, respectivamente, mientras que R_{CT} y C_{DL} corresponden a la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa electroquímica en la interface sustrato/película. Los elementos R_{OX} y Q_{OX} en el circuito **b)** corresponden a la resistencia y capacitancia de los óxidos formados en los defectos de la película de conversión a base de cromatos. En los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los espectros, se emplearon elementos de fase constante (CPE) para describir el comportamiento capacitivo no ideal, asociado a la rugosidad y a la existencia de defectos sobre las superficies ensayadas[9].

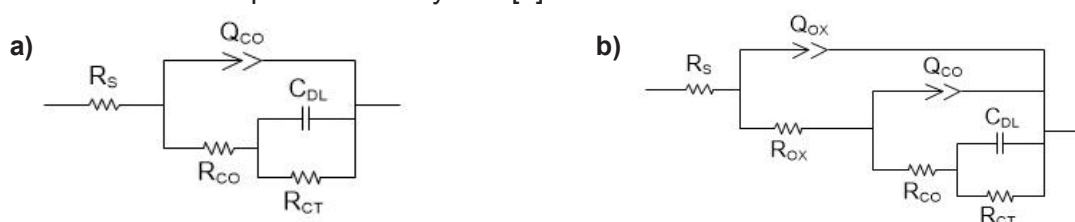


Figura 3. Circuitos equivalentes empleados para ajustar los espectros de impedancia electroquímica.

Los resultados del ajuste realizado mediante el software EC-Lab®, con una R_S de 168 Ohm, se presentan en la **Tabla 2** junto con la resistencia a la polarización R_P , calculada según:

$$R_P = R_{OX} + R_{CO} + R_{CT}$$

Muestra	Q_{OX} [$\mu F \cdot s^{(a-1)}$]	a_{OX}	R_{OX} [Ohm]	Q_{CO} [$\mu F \cdot s^{(a-1)}$]	a_{CO}	R_{CO} [Ohm]	C_{DL} [mF]	R_{CT} [Ohm]	R_P [Ohm]
HDG	---	---	---	18,1	0,775	856	6,90	559	1.415
Cr	5,69	0,696	749	2,95	0,826	16.016	0,31	21.946	38.711
20°C	---	---	---	30,9	0,685	2.021	3,07	1.446	3.467

Tabla 2. Parámetros ajustados para los diferentes sustratos con y sin pretratamientos.

Los valores de R_{CO} y Q_{CO} informados para las muestras de acero galvanizado sin pretratamientos (HDG), podrían deberse a la formación de una película porosa de productos de corrosión durante el período de estabilización del PCA. Esta película, compuesta principalmente por óxidos e hidroxocloruros de zinc, no presenta buena adherencia al sustrato base y proporciona un efecto barrera débil frente a la acción del medio corrosivo[11].

El aumento que se observa en la resistencia a la transferencia de carga R_{CT} , para los dos pretratamientos considerados, está asociada a la formación de una película de conversión sobre la superficie metálica, que bloquea significativamente el progreso del proceso de corrosión[9]. Dado que la resistencia a la polarización R_P es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del sustrato base, es deseable que los pretratamientos desarrollados presenten valores de R_P considerablemente mayores a los del sustrato sin tratar. De los resultados presentados en la **Tabla 2**, se observa que las películas de conversión a base de lantano mejoran el valor de este parámetro, pero no son tan eficaces como la opción comercial a base de cromo hexavalente.

Los voltagramas obtenidos para las probetas de acero galvanizado sin tratar (HDG), pretratadas en solución de lantano a 20°C, y con el recubrimiento comercial a base de cromo hexavalente (Cr), se presentan en la **Figura 4**. En la misma, se observa que los dos pretratamientos considerados, conducen a una disminución en la intensidad del pico correspondiente a la disolución del zinc, así como a su desplazamiento en sentido catódico[12].

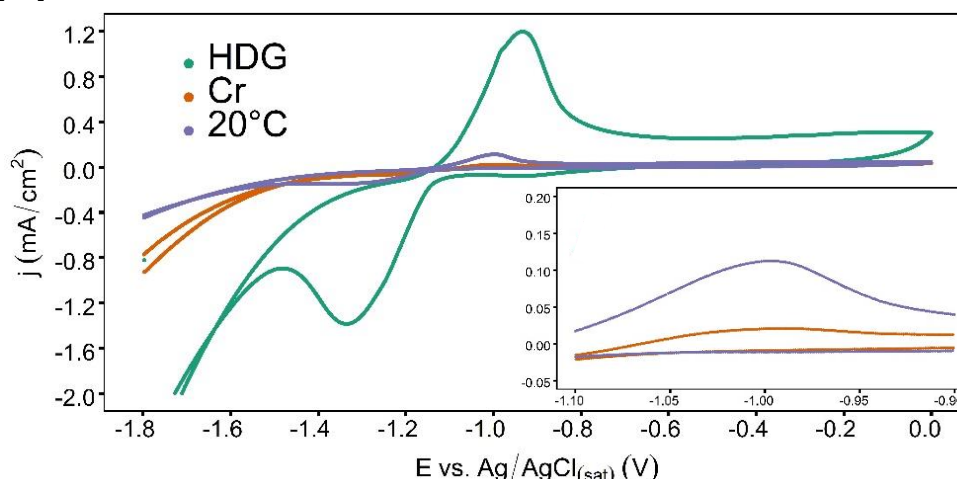


Figura 4. Voltagramas cíclicos obtenidos para las muestras ensayadas. Recuadro: picos anódicos para Cr y La a 20°C.

En la **Tabla 3** se presentan las corrientes de pico (I_p) y la integración de la carga (Q) correspondiente a la respuesta anódica de las muestras ensayadas. Dado que las películas de conversión a base de lantano protegen al sustrato bloqueando el acceso del oxígeno a los sitios activos sobre la superficie metálica, es esperable que la corriente de pico anódico disminuya en las muestras pretratadas respecto a las probetas sin tratar (HDG). Por integración del área bajo la curva del pico anódico, es posible estimar un factor de cubrimiento relativo (FCR) como la relación entre la carga que circula en el sustrato sometido al pretratamiento (Q_i) y sin tratar (Q_{HDG}), según:

$$FCR = 100 \times \frac{Q_{HDG} - Q_i}{Q_{HDG}}$$

Del análisis de los resultados surge que el pretratamiento comercial a base de cromo logra cubrir prácticamente la totalidad de la superficie activa del zinc, en tanto que los pretratamientos a base de lantano obtenidos a 20°C permiten cubrir c.a. del 90% del área activa. Esta reducción en el área activa expuesta sería la responsable de la disminución de la velocidad de corrosión observada en las curvas de polarización.

Muestra	I_p [mA]	Q [mC/cm ²]	FCR
HDG	4,401	4,148	---
Cr	0,094	0,054	99
20°C	0,448	0,327	92

Tabla 3. Parámetros obtenidos de los ensayos de voltamperometría cíclica

En la **Figura 5** se presentan las imágenes SEM obtenidas para una muestra de acero galvanizado con una película de conversión a base de lantano generada a 20°C. Previo al análisis, las muestras se metalizaron con oro a fin de mejorar la calidad de las imágenes obtenidas y evitar problemas de carga superficial asociados a la baja conductividad del recubrimiento superficial.

En la imagen **a)** se observa la existencia de una película de morfología irregular, lo suficientemente delgada para identificar los defectos existentes en el sustrato base. En las imágenes **b)** y **c)**, se distinguen pequeños aglomerados más brillantes asociados a la

acumulación de óxidos e hidróxidos de lantano. El análisis EDS confirma la presencia de lantano sobre la superficie metálica, aunque su concentración es menor al contenido real de la película debido a que las señales detectadas se originan tanto de la película de conversión como del sustrato base.

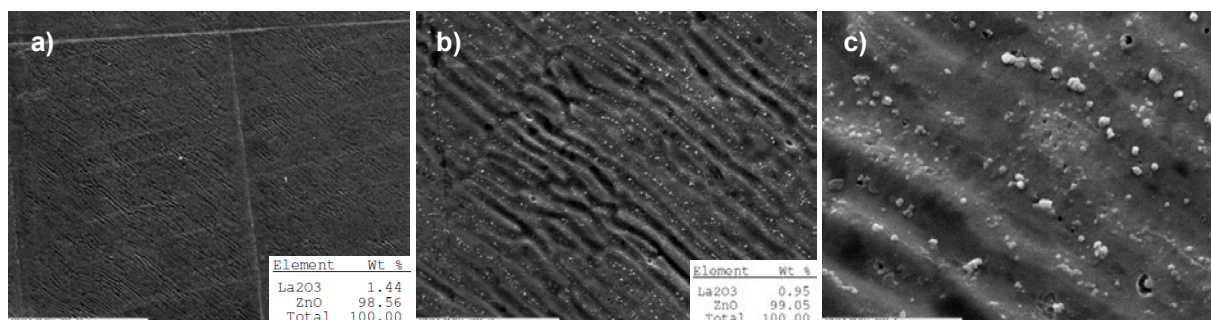


Figura 5. Imágenes SEM para el recubrimiento de lantano a 10 minutos de inmersión a 20°C. Recuadro: Análisis EDS.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por polarización indican que las películas de conversión a base de lantano logran reducir la velocidad de corrosión c.a. del 90%, siendo las generadas a 20°C la que presentan mejor performance anticorrosiva. Los ensayos de impedancia electroquímica y voltamperometría muestran que el pretratamiento a 20°C confiere un aceptable efecto barrera disminuyendo la superficie activa expuesta al medio agresivo. Si bien estos resultados son promisorios, no se logra aún igualar la performance anticorrosiva de los pretratamientos a base de cromatos.

REFERENCIAS

- [1] S. D. Cramer and B. S. J. Covino, eds., "ASM Handbook, Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection". ASM International, 2003.
- [2] R. Baboian, ed., "Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation". ASTM International, 2005.
- [3] Z. Yu, J. Hu, and H. Meng, "A review of recent developments in coating systems for hot-dip galvanized steel", *Front. Mater.* 7, 2020.
- [4] Z. Gao, D. Zhang, X. Li, S. Jiang, and Q. Zhang, "Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 546, pp. 221-236, 2018.
- [5] B. Volarič, and I. Milošev, "Rare earth chloride and nitrate salts as individual and mixed inhibitors for aluminium alloy 7075-T6 in chloride solution", *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 52:3, pp. 201-211, 2017.
- [6] ASTM G1-03(2017)e1, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [7] A. Hossein J. M, G. B, and B. Ramezanzadeh, "Anti-corrosion performance of the mild steel substrate treated by a novel nanostructure europium oxide-based conversion coating: Electrochemical and surface studies", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 609, p. 125689, 2021.
- [8] C. Li, T. Liang, R. Ma, A. Du, Y. Fan, X. Zhao, and X. Cao, "Superhydrophobic surface containing cerium salt and organosilane for corrosion protection of galvanized steel", *J. Alloys Compd.*, vol. 825, p. 153921, 2020.
- [9] A.E. Somers, Y.Peng, A.L. Chong, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, G.B. Deacon, A.E. Hughes, B.R.W. Hinton, J.I. Mardel, and P.C. Junk, "Advances in the development of rare earth metal and carboxylate compounds as corrosion inhibitors for steel", *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 55:4, pp. 311-321, 2020.
- [10] E.K. Karaxi, I.A. Kartsonakis, and C.A. Charitidis, "Assessment of seal-healing epoxy-based coatings containing microcapsules applied on hot dipped galvanized steel", *Front. Mater.* 6:222, 2019.
- [11] S. Zhang, B. Yang, G. Kong, and J. Lu, "Effect of silicate pretreatment on lanthanum conversion coating of hot-dip galvanized steel". *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, 11, pp. 10247-10258, 2018.
- [12] P.R. Seré, W. Egli, and A.R. Di Sarli, "Preparation and Characterization of Silanes Films to Protect Electrogalvanized Steel". *J. of Mater. Eng. and Perform.*, vol. 27, pp. 1194–1202, 2018.