SUSTITUCIÓN DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN A BASE DE CROMO EN ACERO GALVANIZADO MEDIANTE EL USO DE TIERRAS RARAS Y SILANOS: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SU DESEMPEÑO ANTICORROSIVO

Bastón, Candela[1], Deya, Cecilia[1,2], Banera, Mauro[1,2]

[1]Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, UNLP
[2]CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CONICET-CICPBA-UNLP). Av. 52 entre 121 y 122, sin número, (B1900AYUB) La Plata
Correo electrónico: m.banera@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. Introducción

Las películas de conversión a base de cromo hexavalente han sido ampliamente utilizadas en la industria para la protección del acero galvanizado tipo hot dip, debido a su excelente resistencia a la corrosión y su capacidad de autorreparación. Sin embargo, la alta toxicidad y el impacto ambiental negativo del cromo hexavalente han impulsado la búsqueda de alternativas más seguras y sostenibles. En este contexto, los compuestos de tierras raras, en particular el nitrato de cerio, han emergido como una opción prometedora para el desarrollo de nuevas películas de conversión con propiedades anticorrosivas comparables a las tradicionales[1].
El cerio, un elemento de la familia de las tierras raras, posee la capacidad de formar óxidos y sales que han demostrado inhibir eficazmente los procesos de corrosión en metales ferrosos y no ferrosos. Su potencial para sustituir los tratamientos a base de cromo se basa en su habilidad para formar recubrimientos pasivantes estables y su bajo impacto ambiental. Diversos estudios han evaluado la eficacia del cerio en diferentes aleaciones y condiciones de exposición, obteniendo resultados alentadores en términos de protección y durabilidad.
El presente trabajo se centra en el estudio de una alternativa basada en la combinación $Ce(NO_3)_3$ y [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, explorando su efectividad como recubrimientos de conversión libres de cromo para el acero galvanizado tipo hot dip.
Se llevó a cabo una caracterización detallada de las películas obtenidas mediante técnicas electroquímicas, incluyendo curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV). Se estudian sus propiedades fisicoquímicas, su desempeño frente a ensayos de corrosión acelerada y su adhesión a recubrimientos orgánicos. A través de técnicas electroquímicas y de caracterización superficial, se comparan los resultados obtenidos con los de los tratamientos tradicionales a base de cromo hexavalente.

2. Parte experimental

2.1 Preparación del sustrato metalico

Como sustrato base se utilizó acero galvanizado comercial del tipo “hot-dip”, con dimensiones de 50 × 20 × 0,65 mm. Las muestras fueron sometidas a un proceso de limpieza electroquímica a temperatura ambiente, con el objetivo de eliminar posibles contaminantes superficiales, particularmente compuestos de Cr(VI). Dicho tratamiento se llevó a cabo en una solución de hidróxido de sodio al 10% p/v, empleando un ánodo de acero al carbono y aplicando una densidad de corriente constante de 0,2 A/cm² durante 60 segundos. Finalizada la limpieza, las probetas fueron enjuagadas cuidadosamente con agua de ósmosis inversa y posteriormente secadas mediante aire caliente.

2.2 Obtención de las recubrimientos de conversión

Las películas de conversión fueron obtenidas mediante la reducción potenciostática de las probetas El tratamiento se llevó a cabo aplicando un potencial de -0,1 V respecto al potencial de circuito abierto (OCP) en una solución acuosa de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ a una concentración de 5 g/L, durante 5 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C).

Posteriormente, se realizó un postratamiento por inmersión de las probetas en una solución al 20% v/v de [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, previamente hidrolizada durante una hora. La inmersión se efectuó durante 60 segundos a temperatura ambiente. Finalmente, las muestras tratadas fueron curadas en estufa a 100 °C durante una hora para favorecer la reticulación del recubrimiento silánico.

2.3 Medidas electroquimicas

El comportamiento frente a la corrosión de las distintas muestras preparadas fue evaluado mediante técnicas electroquímicas: curvas de polarización potenciodinámica, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica.
Todas las mediciones se realizaron empleando un potenciostato Gamry Reference 3000, configurado en una celda convencional de tres electrodos. La celda estuvo compuesta por una placa de acero inoxidable como contraelectrodo, un electrodo de $Ag/AgCl_{(sat)}$ como electrodo de referencia y las muestras bajo estudio como electrodo de trabajo. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de 1,32 cm² para las mediciones de polarización y EIS, y de 4 cm² para los ensayos de voltamperometría cíclica.
Las curvas de polarización potenciodinámica (CP) se registraron controlando el equipo mediante el software Gamry Framework®, aplicando una velocidad de barrido de 0,1667 mV/s en un rango de potencial de ±100 mV respecto al potencial de circuito abierto (OCP).
Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron, con un rango de frecuencia de 50 kHz a 10 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de ±10 mV sobre el OCP. Los espectros fueron ajustados y analizados empleando el software Gamry Echem Analyst®, utilizando circuitos equivalentes adecuados para la representación del sistema.
Las mediciones de polarización y EIS se efectuaron luego de dos horas de inmersión en una solución naturalmente aireada de NaCl 0,05 M.
Por su parte, las pruebas de voltamperometría cíclica fueron realizadas en el mismo equipo Gamry, a una velocidad de barrido de 100 mV/s, dentro de un rango de potencial de -1,5 V a +1,5 V vs ECS, en una solución aireada de borato compuesta por H_3BO_3 (35 g/L) y $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (40 g/L).
Todas las mediciones fueron efectuadas al menos por triplicado y a temperatura ambiente, asegurando la reproducibilidad de los resultados.

2.4 Analisis superficial

El análisis superficial de las probetas tratadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDS), con el objetivo de caracterizar la morfología y la composición química de las películas obtenidas.

3. Resultados y Discusión

3.1 Medidas electroquímicas

El análisis de los datos obtenidos a partir de las mediciones electroquímicas se centró en la evaluación comparativa de la protección anticorrosiva conferida por los recubrimientos aplicados. Los datos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica fueron analizados para determinar parámetros clave del comportamiento corrosivo, tales como el potencial de corrosión (E_{corr}) y la corriente de corrosión (i_{corr}).
Del análisis de las CP se puede inferir que todos los recubrimientos obtenidos disminuyen la corriente de corrosión en comparación con el sustrato sin tratar (HDG). De esto se desprende que los recubrimientos HDG+Ce, HDG+Si y HDG Ce+Si, presentan comportamientos similares, indicando que efectos anticorrosivos del mismo orden. Además, las disminución las densidades de corriente anódica y catódica sugiere la formación de una barrera protectora que limita la disolución del recubrimiento galvanizado. En particular, la película de Ce + silano exhibe un desplazamiento hacia valores más positivos del potencial de corrosión (Ecorr), indicando una menor tendencia a la disolución anódica del zinc [2]. En comparación con los recubrimientos

convencionales a base de cromo hexavalente, la performance de la película de conversión con cerio y silano se acerca a la de los tratamientos basados en cromo, aunque con una menor toxicidad ambiental. En la **Tabla 1** se presentan los valores de corriente de corrosión para los distintos recubrimientos logrados. Estos valores se obtuvieron a partir de la extensión de la corriente limite de la reacción cátodica hasta el potencial de corrosión, dado que la reacción cátodica controla la velocidad del proceso de corrosión.
Con en el fin de realizar una comparación entre los distintos recubrimientos ensayados, se calcula una eficiencia de protección, expresada a traves de la **Ec. 1**

$$EP\,\% = \frac{I_{corr,HDG} - I_{corr,HDG_R}}{I_{corr,HDG}} \qquad \textbf{Ec.1}$$

donde $I_{corr,HDG,R}$ y $I_{corr,HDG}$ son las corrientes de corrosión de las muestras de HDG con y sin recubrimiento de conversión, respectivamente.

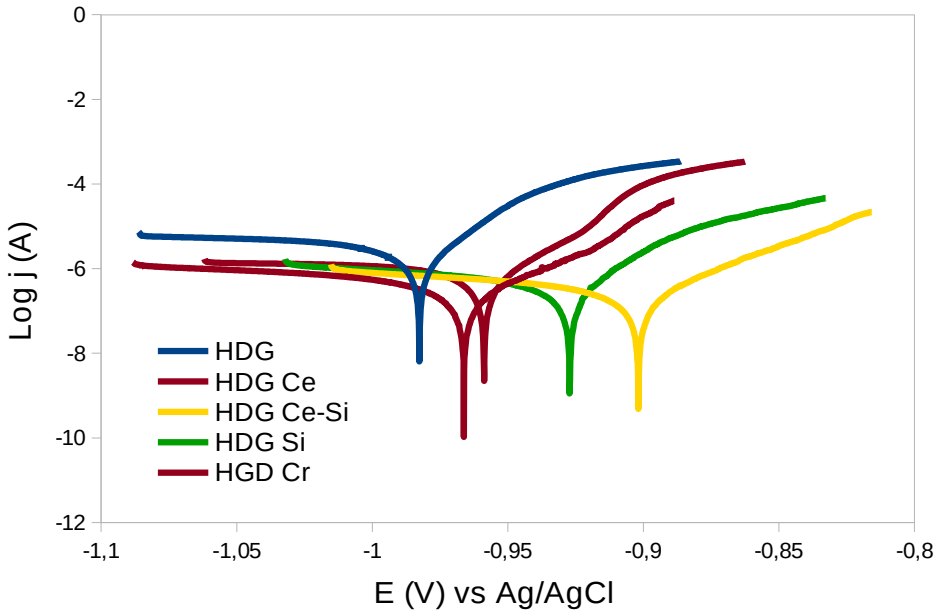

Figura 1. Curva de Polarización de las diferentes películas de conversión de HDG obtenidas en NaCl 0,05 M a 2 h de inmersión.

Muestra	Icorr (A)	Ecorr (V)	EP %
HDG	4,71E-06	-0,982	
HDG-Cr	1,25E-06	-0,958	73,4
HDG+Ce	7,69E-07	0,966	83,7
HDG-Si	7,26E-07	0,927	84,6
HDG-Ce-Si	5,54E-07	0,902	88,2

Tabla 1. Valores de potencial y corriente de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización

De los resultados presentados en la **Tabla 1** se puede concluir que todos los recubrimientos libre de Cr, presentan una protección anticorrosiva superior a los recubrimientos de conversión clásico y de los tres sistemas propuestos, el sistema Ce-Si presenta una performance leventemente superior al resto.
En la **Figura 2** se presenta los espectros de impedancia electroquimica para el HDG en presencia y en ausencia de las películas de conversión. Para todos los ensayos de EIS realizados se observan dos constantes de tiempo, donde la constante de tiempo en la región de las bajas frecuencias, asociada a la película de conversión propiamente dicha, y en la región de las medias y bajas frecuencias vinculada al fenómeno de transferencia de carga.

Los espectros de impedancia electroquímica fueron interpretados mediante el ajuste a un circuito equivalente representativo de un sistema metálico recubierto. El modelo utilizado consistió en una resistencia del electrolito (R_s) en serie con dos elementos en paralelo: un elemento de fase constante (CPE_coat) y una resistencia asociada al recubrimiento (R_coat), seguido por otro CPE (CPE_dl) y una resistencia de polarización (Rp) correspondientes a la doble capa y al proceso de transferencia de carga, respectivamente.
Este circuito refleja adecuadamente la respuesta de un recubrimiento con propiedades barrera, distinguiendo entre la contribución resistiva y capacitiva del recubrimiento y la interfase electrodo/solución.
El ajuste de los espectros fue realizado utilizando el software Gamry Echem Analyst®, asegurando un error de ajuste inferior al 5%. Los parámetros obtenidos incluyen:

- R_s (Ω): resistencia del electrolito.
- Rcoat (Ω): resistencia del recubrimiento, relacionada con la integridad y eficacia barrera.
- CPE_coat (Y_0, n): comportamiento capacitivo no ideal del recubrimiento, asociado a heterogeneidades estructurales.
- Rp (Ω): resistencia de polarización, indicativa de la dificultad para la transferencia de carga.
- CPE_dl (Y_0, n): comportamiento de la doble capa en la interfase metal/solución.

En la **Tabla 2** se presentan los valores obtenidos del ajuste de los datos de EIS mediante el circuito equivalente propuesto.

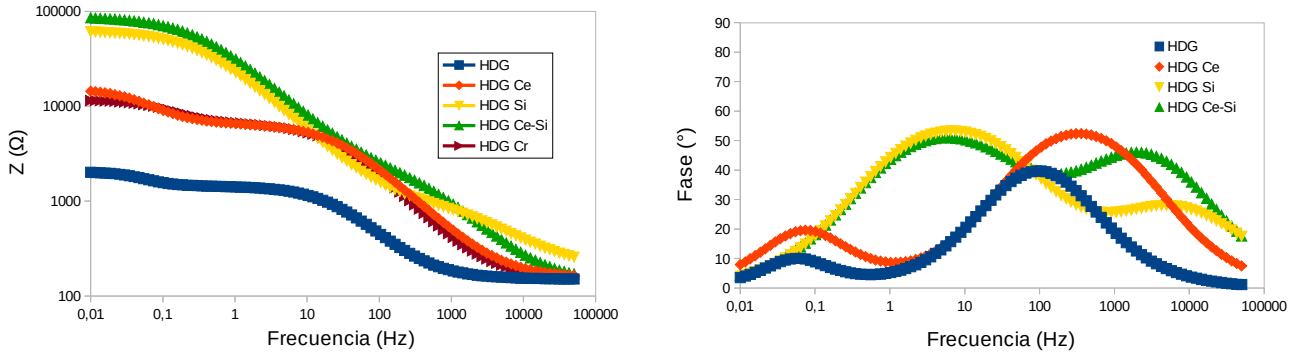

Figura 2. Diagrama de Bode de HDG con y sin películas de conversión de HDG obtenidas en NaCl 0,05 M.

El análisis de los datos de EIS revela que el sistema Ce + silano presenta una impedancia total significativamente mayor en comparación con el acero galvanizado sin recubrimiento. Asimismo, el ajuste de los datos a un circuito equivalente indica la presencia de una capa de barrera estable, lo que se correlaciona con la reducción de la corriente de corrosión observada en las curvas de polarización. Este comportamiento confirma la sinergia entre el cerio y el silano en la formación de una barrera eficaz contra la corrosión en medios salinos.
Con el objetivo de evaluar la fracción de superficie cubierta por las películas de conversión generadas [3], se llevaron a cabo mediciones de voltamperometría cíclica. En la **Figura 4** se muestran las curvas voltamperométricas correspondientes a las muestras analizadas, tanto en ausencia como en presencia de recubrimiento de conversión.

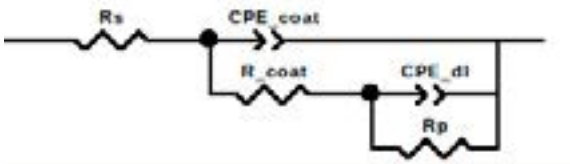

Figura 3. Circuito equivalente empleado para los ajuste de los datos de EIS

Muestra	Rs(Ω)	CPE1(S*s^n)	n1	R1(Ω)	CPE2(S*s^a)	n2	R2(Ω)
HDG	191,3	1,62E-05	0,78	1,31E+03	5,79E-03	0,92	5,80E+02
HDG-Ce	176,2	2,75E-05	0,66	2,68E+03	3,81E-03	0,89	8,58E+03
HDG-Si	174,8	2,37E-06	0,66	9,78E+02	7,26E-06	0,74	6,20E+04
HDG-Ce-Si	140,2	1,32E-06	0,71	1,18E+03	5,88E-06	0,66	8,26E+04
HDG-Cr	154,5	3,12E-06	0,78	6,57E+03	2,73E-04	0,88	4,94E+03

Tabla 2. Parámetros obtenidos de los ajuste de los datos de EIS

Se observa que la mayoría de las muestras presentan un único pico anódico, asociado a la formación de una película pasiva constituida por ZnO y/o $Zn(OH)_2$, seguido por una región característica de pasivación, excepto la correspondiente a HDG-Ce-Si que evidencia un cobertura superficial total. La **Tabla 3** resume los valores de corriente pico (Ip) y la carga integrada (Q) correspondiente a la respuesta anódica para cada una de las muestras ensayadas.

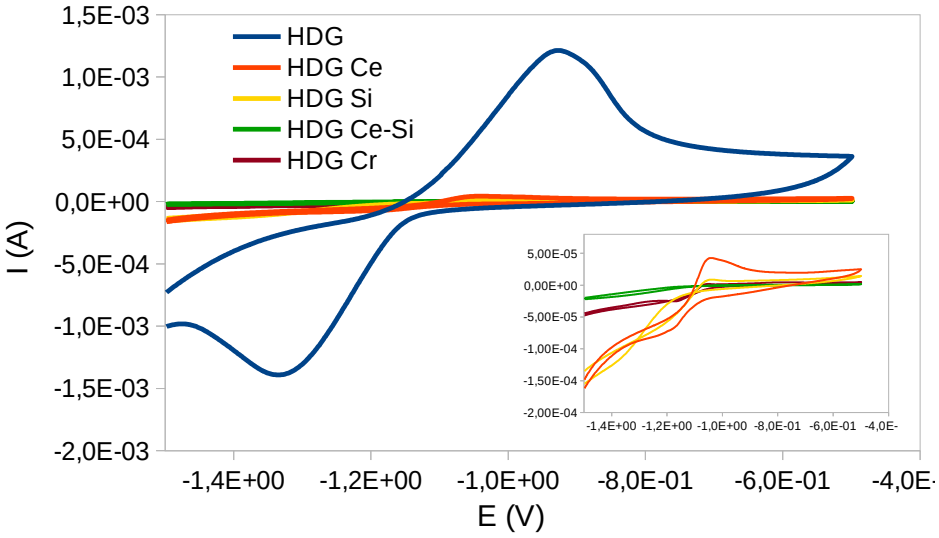

Figura 4. Voltagramas cíclicos obtenidos para las muestras de HDG con y sin recubrimientos de conversión

Las películas formadas actúan como barrera física, limitando la accesibilidad del electrolito al sustrato metálico, lo que se traduce en una disminución de la densidad de corriente pico y una menor transferencia de carga. Sin embargo, la presencia de una respuesta anódica residual en las muestras recubiertas indica que el recubrimiento no logra un cubrimiento total de la superficie.
Para cuantificar la eficacia del recubrimiento en términos de cobertura superficial, se calculó un factor de cubrimiento relativo (FCR), a partir de la comparación de las cargas anódicas integradas del sustrato sin recubrimiento (Q_0) y del recubierto (Q_i). Este parámetro se define mediante la siguiente expresión:

$$FCR = 1 - \frac{Q_i}{Q_0} \qquad \textbf{Ec.2}$$

donde:

- Q_0 es la carga anódica (en $C \cdot cm^{-2}$) registrada para la muestra sin recubrimiento.
- Q_i es la carga anódica (en $C \cdot cm^{-2}$) correspondiente a la muestra recubierta.

Muestra	Ip (A)	Q (C/cm²)	FCR
HDG	1,21E-03	2,68E-03	—
HDG Ce	4,28E-05	6,43E-05	0,9760
HDG Si	8,88E-06	4,25E-07	0,9998
Hdg Cr	5,10E-05	7,37E-05	0,9725
HDG Ce-Si	---	---	1,0000

Tabla 4. Parámetros obtenidos de los ensayos de voltamperometria ciclica

Un valor de FCR cercano a 1 (**Tabla 4**) indica un alto grado de cobertura superficial, mientras que valores significativamente menores indicarían la existencia de áreas expuestas del sustrato susceptibles a procesos corrosivos. Es importante destacar que las cargas fueron normalizadas respecto a la superficie geométrica expuesta de las muestras, para permitir una comparación directa y precisa entre las distintas condiciones ensayadas.

3.2 Análisis superficial

Las imágenes SEM revelaron la presencia de una película de conversión de morfología irregular sobre la superficie del acero galvanizado. Esta película fue lo suficientemente delgada como para permitir la identificación de defectos en el sustrato base, lo que sugiere una cobertura no uniforme. Se observaron pequeños aglomerados más brillantes dispersos sobre la superficie, los cuales están asociados a la acumulación de óxidos de cerio (CeO_2). Estos aglomerados indican una posible heterogeneidad en la distribución del cerio sobre la superficie. El análisis EDS confirmó la presencia de cerio (Ce) en la superficie metálica, lo que corrobora la formación de una película de conversión basada en este elemento [4]. La detección de Ce sugiere que el tratamiento con cerio fue efectivo en la formación de una capa protectora, aunque la morfología irregular podría indicar áreas con menor protección contra la corrosión
Las imágenes de Acero Galvanizado con Película de Cerio y Silano se observó una superficie con agregados de cerio similares a los encontrados en la muestra HDG-Ce. Sin embargo, la presencia de silano introdujo una película adicional de aspecto opalescente, característica de los recubrimientos de silano. Esta película mostró una mayor uniformidad en comparación con la muestra tratada únicamente con cerio, lo que sugiere que el silano actúa como un agente de homogeneización y mejora la integridad del recubrimiento. El análisis EDS confirmó la presencia simultánea de cerio (Ce) y silicio (Si) en la superficie, lo que indica la formación de una película híbrida compuesta por ambos elementos [5]. La detección de silicio está asociada a la formación de una red de silano, la cual puede mejorar la adherencia y resistencia del recubrimiento. Además, la presencia de Ce sugiere que el cerio sigue desempeñando un papel activo en la protección contra la corrosión, posiblemente mediante la formación de óxidos estables

4 Conclusiones

- Los recubrimientos de conversión basados en cerio y silano demostraron una notable capacidad para reducir la corriente de corrosión en comparación con el sustrato sin tratar. En particular, la combinación de cerio y silano (HDG-Ce-Si) mostró un desempeño superior, con un desplazamiento hacia valores más positivos del potencial de corrosión (Ecorr), lo que indica una menor tendencia a la disolución anódica del zinc. Esto sugiere que la sinergia entre el cerio y el silano contribuye a la formación de una barrera protectora eficaz contra la corrosión.
- El análisis superfical reveló la presencia de una película de conversión de morfología irregular en las muestras tratadas con cerio (HDG-Ce), con aglomerados de óxidos de cerio distribuidos heterogéneamente. En el caso de las muestras tratadas con cerio y silano (HDG-Ce-Si), se observó una mayor uniformidad en la superficie, atribuida a la formación de una red de silano que mejora la integridad del recubrimiento. La detección de silicio (Si) y cerio (Ce) confirmó la formación de una película híbrida que combina las propiedades protectoras de ambos compuestos.
- Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV) indicaron que las películas de conversión actúan como una barrera física que limita el acceso del electrolito al sustrato metálico. Además, la presencia de cerio promueve la formación de óxidos estables que inhiben los procesos de corrosión, mientras que el silano mejora la adherencia y homogeneidad del recubrimiento.
- Aunque los recubrimientos basados en cerio y silano no alcanzan completamente el desempeño de los tratamientos tradicionales a base de cromo hexavalente, su eficacia anticorrosiva es comparable y presenta ventajas significativas en términos de sostenibilidad y bajo impacto ambiental. Esto posiciona a estas películas como una alternativa viable para aplicaciones industriales que requieren protección contra la corrosión.

5. Referencias

1- Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. Surface and Coatings Technology, 258, 17-37
2- Zheludkevich, M. L., Tedim, J., & Ferreira, M. G. S. (2015). Smart coatings for corrosion protection of metallic materials. In Intelligent Coatings for Corrosion Control (pp. 3-28). Butterworth-Heinemann.
3- 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.
4- Fayyad, E. M., Abdullah, A. M., Hassan, M. K., Mohamed, A. M., & Jarjoura, G. (2016). Recent advances in the use of rare earth metals for corrosion protection of steel and aluminum alloys. Journal of Materials Science & Technology, 32(12), 1307-1316.
5- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., & Pereira, E. V. (2015). Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: A review of recent progress. Journal of Coatings Technology and Research, 12(1), 1-35.