

Efecto de la implantación iónica de cerio y lantano en la corrosión del acero galvanizado^(*)

M.A. Arenas*, R. Rodríguez** y Juan J. de Damborenea*

Resumen

En el presente trabajo se han observado las variaciones en la morfología superficial y se han estudiado los cambios en el comportamiento frente a la corrosión, inducidos en el acero galvanizado modificado mediante la implantación iónica con cerio y lantano. Las dosis de implantación ensayadas fueron 1×10^{16} iones/cm² de Ce⁺, 2×10^{16} iones/cm² de Ce⁺ y 2×10^{16} iones/cm² de La⁺, siendo la energía de implantación de 150 KeV y la incidencia normal. El estudio del aspecto de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido reveló que las muestras implantadas con lantano sufrían los mayores cambios superficiales. En estas muestras se observa una estructura vermicular totalmente diferente a la distribución de granos hexagonales con segregación de plomo en las fronteras de grano y en el interior de los mismos, presentada por el acero galvanizado sin implantar. Por el contrario, al implantar con cerio, el único efecto que se apreció fue la desaparición parcial o completa, dependiendo de la dosis de implantación, de los precipitados de plomo. Las curvas de polarización en NaCl 3,56 % indicaron que la implantación mejora la resistencia a la corrosión del acero galvanizado sin implantar, disminuyéndose en un orden de magnitud la densidad de corriente de corrosión para las muestras implantadas con lantano.

Palabras clave

Implantación iónica. Cerio. Lantano. Corrosión. Acero galvanizado.

Effect of cerium and lanthanum ion implantation on corrosion behaviour of hot dip galvanised steel

Abstract

The effect of implanting La⁺ and Ce⁺ on the electrochemical behaviour of galvanised steel as well as the resulting microstructural changes have been studied. Ion implantation was carried out with doses of $1-2 \times 10^{16}$ ions/cm² Ce⁺ and 2×10^{16} ions/cm² La⁺, at an energy of 150 KeV and at normal incidence. The SEM micrographs show that the greatest change on the surface appearance of galvanised steel is due to lanthanum implantation. In the galvanised steel SEM image, a segregation of lead can be observed at the grain boundaries and also inside the grains. La⁺ implantation results in a vermicular structure completely different to that of unimplanted galvanised steel, whilst in the case of Ce⁺ implantation, a similar structure of galvanised steel is maintained. The only effect of Ce⁺ implantation observed is that some of the lead precipitates disappear leaving just the holes. All the lead precipitates disappear when a high cerium dose is used. Linear polarisation in 3.56 % wt. NaCl solution indicates that the ion implantation improves the corrosion resistance of galvanised steel by one order of magnitude, being slightly better for La⁺ implantation.

Keywords

Ion implantation. Cerium. Lanthanum. Corrosion. Galvanised steel.

1. INTRODUCCIÓN

Los lantánidos son elementos muy reactivos que se añaden a las aleaciones que trabajan a altas temperaturas para aumentar su resistencia a la oxidación. Estos elementos, introducidos en pequeñas

cantidades (< 0,1 %), ya sea en el grueso de la aleación o en la superficie, reducen la velocidad de oxidación y aumentan la adherencia del óxido generado^[1-3]. En la literatura se han propuesto distintos mecanismos para explicar esta mejora en el comportamiento frente a la corrosión a altas

(*) Trabajo recibido el día 9 de enero de 2001 y aceptado en su forma final el día 2 de agosto de 2001.

(*) Departamento de Corrosión y Protección. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM/CSIC). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

(**) Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies. (AIN), 31191 Cordovilla, Pamplona (España).

temperaturas, pero todavía no se ha alcanzado un acuerdo en el mecanismo que describe el proceso.

Una de las técnicas empleadas con dicho propósito, para la incorporación de elementos del grupo de las tierras raras, es la implantación iónica^[4 y 5]. Las ventajas que presenta este método de modificación superficial frente a otros son que, no introduce cambios dimensionales en la muestra, no produce intercaras en la misma, como ocurre en los recubrimientos, y además ofrece la posibilidad única de introducir concentraciones controladas de un elemento en una capa superficial muy delgada^[6 y 7].

En la actualidad, se han implantado la práctica totalidad de los elementos de la tabla periódica y se han estudiado cómo se modifican las propiedades tribológicas y el comportamiento frente a la corrosión por la presencia de dichos iones en diferentes materiales^[8-12].

En este sentido, la implantación iónica con tierras raras no sólo ha mostrado una disminución en la velocidad de crecimiento del óxido a altas temperaturas^[13 y 14] sino que, también, se han observado mejoras en el comportamiento frente a la corrosión por resquicios del acero inoxidable 316 L^[15].

La bibliografía es, prácticamente, inexistente en lo referente a la implantación de elementos de tierras raras en acero galvanizado o zinc. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es investigar si aparecen cambios en la morfología superficial y en el comportamiento frente a la corrosión en un medio acuoso del acero galvanizado en discontinuo, debido a la implantación de elementos lantánidos.

2. EXPERIMENTAL

Se han empleado muestras comerciales de acero galvanizado por inmersión en caliente de forma discontinua, de dimensiones $41 \times 41 \times 1$ mm. Las probetas fueron galvanizadas a 450 °C durante 1 min, en un baño de zinc (99,9 % de pureza), con un 0,01 % de aluminio y un 0,1 % de plomo. El recubrimiento de zinc presenta una estructura de capas aleadas Fe-Zn, siendo la capa más externa de zinc puro. El espesor total del galvanizado es de aproximadamente 60 μ m.

La implantación iónica se llevó a cabo empleando un generador industrial Wickham IBS. Las dosis implantadas fueron 1 y 2×10^{16} iones·cm⁻² de Ce⁺ (isótopo 139) y 2×10^{16} iones·cm⁻² de La⁺ (isótopo 140), a una energía de implantación de 150 KeV. La densidad de corriente permaneció entre $0,015$ - $0,03$ mA/cm² para el La⁺ y

$0,015$ - $0,02$ mA/cm² para el Ce⁺. La presión de trabajo en la cámara del blanco fue de $1 \cdot 10^{-6}$ mbares, manteniéndose constante la temperatura del material base implantado, en 30 °C.

La observación de la morfología superficial de las muestras, antes y después de la implantación, se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JXA 840, que tenía acoplado un sistema de análisis de espectroscopia por dispersión de energías.

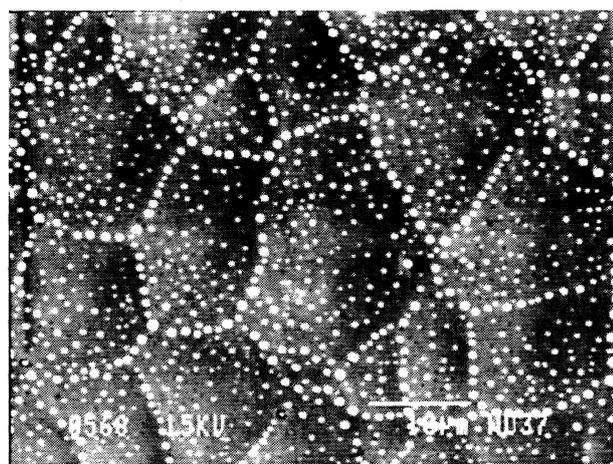
Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo empleando un potencióstato Gamry CMS 100. Las curvas de polarización potencio-dinámicas lineales se midieron a temperatura ambiente usando una celda estándar de tres electrodos. El electrodo de trabajo es el material de estudio, el electrodo de referencia es un electrodo de calomelanos saturado y el contraelectrodo es un hilo de platino. La velocidad de barrido de las curvas de polarización fue 10 mV·min⁻¹ y el medio agresivo, NaCl 3,56 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

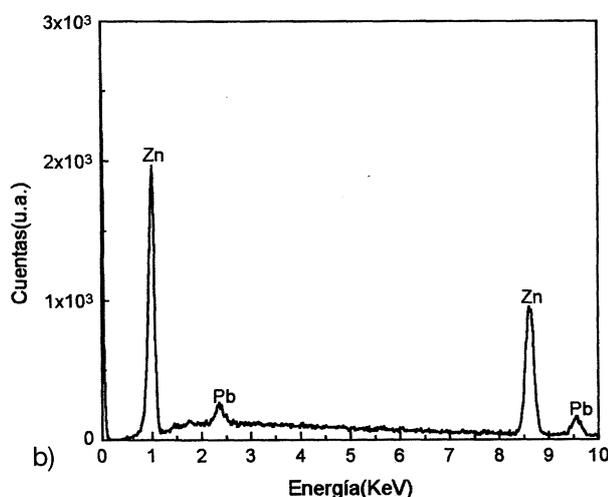
El acero galvanizado presenta visualmente un color gris claro brillante característico del zinc. En la figura 1a se muestra la apariencia del acero galvanizado antes de la implantación iónica. En ella se observa una distribución de granos hexagonales en la que se distinguen unas partículas blancas homogéneamente distribuidas en las fronteras de grano y en el interior de los mismos. El análisis EDS de estas partículas reveló un alto contenido en plomo (Fig. 1b), y su precipitación es consecuencia de la segregación en la superficie del recubrimiento de los elementos insolubles presentes en el baño, como en este caso el plomo^[16].

El plomo es añadido al baño con el objetivo de aumentar la fluencia del zinc y producir el acabado característico del acero galvanizado, conocido como floreado o "spangle". Por otro lado, el exceso de plomo se separa y deposita en el fondo, evitando que las escorias de hierro se peguen al crisol, facilitando así su limpieza^[17 y 18].

Para determinar la dosis idónea de implantación se buscaron las dosis de saturación de cerio y lantano en zinc. Dicha dosis se alcanza cuando el efecto de decapado por bombardeo iónico ("sputtering") hace que el pico de concentración quede en superficie, siendo ésta la máxima dosis de implantación que acepta el material. La estimación de esta dosis precisa evaluar correctamente el coeficiente de decapado ("sputtering yield"). Para ello, se empleó el programa TRIM 96 estimándose



a)



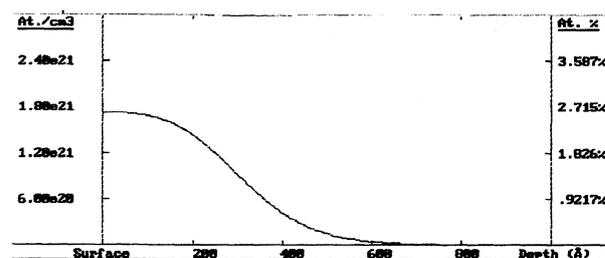
b)

Figura 1. a) Imagen de la superficie del acero galvanizado por inmersión en caliente de forma discontinua sin implantar. b) Análisis EDS de los precipitados blancos que se observan en la micrografía anterior. Dicho análisis revela gran contenido en plomo.

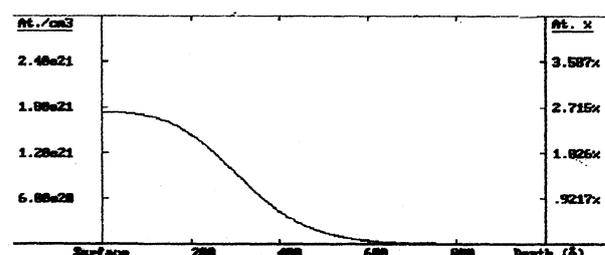
Figure 1. a) SEM Image of unimplanted galvanized steel. b) EDS spectrum of the white points at the grain boundaries and inside the grains shows a high Pb content.

este coeficiente en 37 tanto para el ión La^+ como para el Ce^+ . A continuación, mediante el programa de simulación Profile Code^[19], se calcularon los perfiles de implantación para ambos iones (Fig. 2). Como puede observarse en la figura anterior, los perfiles simulados son prácticamente iguales para el cerio y el lantano, debido a las similares características químicas de estos elementos. La dosis de saturación en ambos casos es de 1×10^{16} iones/ cm^2 . Para asegurar la condición de saturación se implantó con 2×10^{16} iones/ cm^2 , generándose en la superficie una distribución mayoritaria de cerio o lantano. Posteriormente, se ha comprobado la incorporación de las tierras raras mediante análisis por XPS.

Rev. Metal. Madrid 37 (2001)



a)



b)

La dosis retenida en el material es del orden de

Figura 2. Perfiles de simulación calculados mediante el programa Profile Code para el acero galvanizado implantado con a) $2 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 de La^+ . b) $2 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2 de Ce^+ .

Figure 2. Simulated implantation Profile by means of PROFILE CODE. a) $2 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2 of La^+ . b) $2 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2 of Ce^+ .

5×10^{15} y el material perdido por decapado iónico es del orden de $0,1 \mu\text{m}$. Las dosis retenidas podrían aumentarse mediante la aplicación de distintas técnicas experimentales. La primera de ellas consiste en recubrir la superficie del blanco con una capa fina de sacrificio con bajo coeficiente de decapado, de acuerdo al método propugnado por Clapham y sus colaboradores^[20 y 21]. Estas capas finas, de carbono, aluminio o alúmina, por ejemplo, reducen el decapado del sustrato por el bombardeo iónico, lográndose un aumento muy significativo del máximo porcentaje del elemento implantado retenido. Sin embargo, este método requiere la deposición previa de una capa delgada y, también, se produce un cierto entremezclado de la misma con el sustrato. Otro procedimiento, inicialmente ideado por Hrbek^[22] y posteriormente aplicado por otros investigadores^[23], aplica presiones parciales de oxígeno o nitrógeno en la cámara de implantación iónica, para reducir el coeficiente de decapado y obtener de igual manera mayores dosis retenidas del elemento implantado.

Tras la implantación con cerio, las muestras presentan un ligero color amarillo, manteniendo el acabado con floreado característico del acero galvanizado sin implantar. El análisis de la superficie

del acero galvanizado implantado con la dosis más baja de cerio indica que algunos de los precipitados de plomo segregados en la superficie han desaparecido, dejando libres los huecos que ocupaban (Fig. 3). Sin embargo, al implantar con la dosis superior, todos los precipitados de plomo desaparecen, debido al mayor proceso de decaído iónico sufrido por la muestra (Fig. 4). En ambos casos se mantiene la distribución de granos hexagonales observada en el acero galvanizado sin implantar.

En principio, y debido a la similitud en los perfiles de implantación y a las análogas características químicas entre cerio y lantano, sería lógico esperar que las muestras con lantano presentasen un aspecto superficial semejante al descrito para las de cerio. Sin embargo, el aspecto visual de la superficie después de implantar con lantano es completamente diferente al del acero galvanizado con cerio. En este caso, la superficie de la muestra presenta un color blanquecino, pudiéndose distinguir bajo el mismo los distintos granos de zinc. Este cambio superficial es confirmado mediante SEM (Fig. 5), en la que se puede apreciar, junto a la desaparición de los precipitados de plomo, la formación de una estructura vermicular en la que no se distinguen los granos hexagonales del acero galvanizado. Por tanto, a pesar de la similitud química entre el cerio y el lantano, su interacción con el zinc es totalmente diferente.

La determinación del comportamiento frente a la corrosión de las muestras implantadas se realizó mediante las técnicas electroquímicas.

En la figura 6 se presentan las curvas de polarización lineal para el acero galvanizado sin implan-

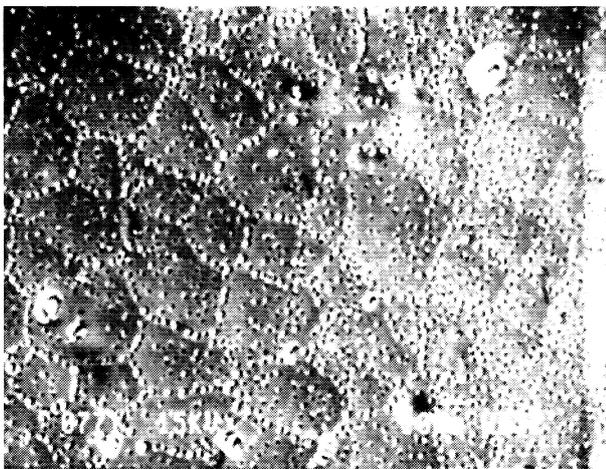


Figura 3. Aspecto de la superficie del acero galvanizado implantado con $1 \cdot 10^{16}$ iones/cm² de Ce⁺.

Figure 3. Surface appearance of galvanized steel implanted with $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm² of Ce⁺.

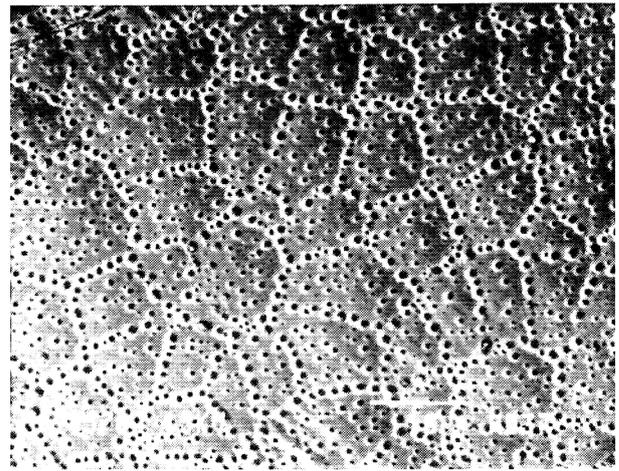


Figura 4. Imagen SEM del acero galvanizado implantado con $2 \cdot 10^{16}$ iones/cm² de Ce⁺ (x 2000).

Figure 4. SEM micrograph of galvanized steel implanted with $2 \cdot 10^{16}$ ions/cm² of Ce⁺.

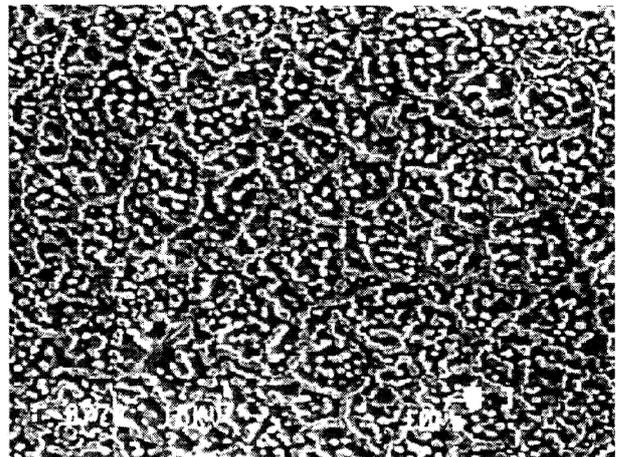


Figura 5. Micrografía SEM del acero galvanizado después de la implantación con $2 \cdot 10^{16}$ iones/cm² de La⁺.

Figure 5. SEM image of galvanized steel implanted with $2 \cdot 10^{16}$ ions/cm² of La⁺.

tar e implantado en NaCl 3,56 %. De la forma de la curva del acero galvanizado sin implantar se puede concluir que el proceso de corrosión está bajo control catódico por la reacción de reducción de oxígeno, lo que indicaría que dicho proceso está controlado por el transporte de masa. Por lo tanto, el proceso de difusión de oxígeno a la superficie del electrodo de trabajo determinará la velocidad de corrosión del acero galvanizado sin implantar. La densidad de corriente límite de difusión de oxígeno o densidad de corriente de corrosión para este sistema es $1,7 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Por otro lado, en las curvas de polarización de las muestras implantadas representadas en la misma, se observa una disminución en los valores en

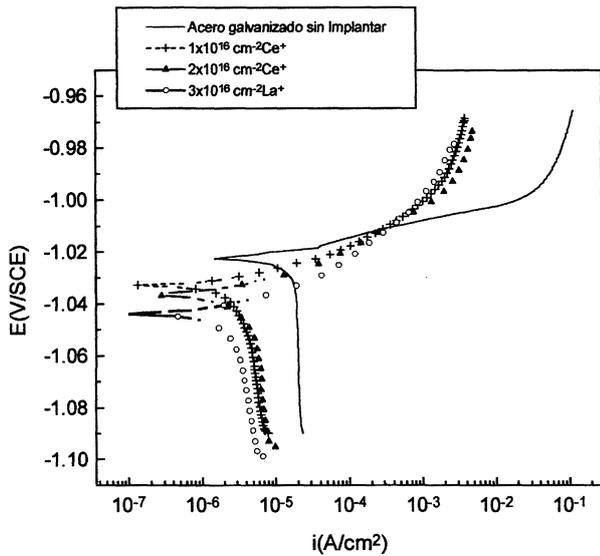


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámicas del acero galvanizado sin implantar e implantado en NaCl 3,56 %.

Figure 6. Potentiodynamic polarisation curves of unimplanted and implanted galvanized steels in NaCl 3.56 % wt.

la intensidad límite de difusión de oxígeno. En estos casos, dicho comportamiento estaría asociado a la formación de un compuesto tipo óxido o hidróxido sobre la superficie que impide el acceso del oxígeno a la superficie del metal, y que por tanto retrasa el proceso de corrosión del sistema. Esto se traduce en un aumento en la pendiente de la rama anódica que implica una disminución en la velocidad de disolución del metal. El valor de dicha densidad para las muestras implantadas con cerio, si bien es inferior a la del acero galvanizado sin implantar, como indicábamos anteriormente, no presenta diferencias significativas entre las dos dosis ensayadas. No obstante, el mejor comportamiento frente a la corrosión lo exhiben las muestras implantadas con lantano, las cuales reducen el valor de la densidad de corriente en un orden de magnitud respecto al acero galvanizado sin implantar.

En primer lugar, habría que destacar que una de las causas que influyen en la mejora observada en el comportamiento frente a la corrosión en las muestras implantadas, podría ser la desaparición parcial o total por el bombardeo iónico del plomo que estaba segregado en las fronteras de grano y en el interior de los granos en las muestras de acero galvanizado. Este hecho provocaría la relajación de las tensiones de la red cristalina, creadas por la situación intersticial del plomo en la red y, en consecuencia, la disminución de la actividad superficial del sistema.

Por otro lado, el aumento de la resistencia a la corrosión de las muestras implantadas se puede atribuir, además, a la mayor afinidad del cerio y del lantano con el oxígeno con respecto a la que posee el zinc, como se puede concluir de los valores de las energías libres de formación de los distintos óxidos posiblemente involucrados^[24] (Tabla I). Por lo tanto, cuando estos elementos están presentes en la superficie del zinc, sufrirán un proceso de oxidación preferencial, formando un óxido/hidróxido protector muy estable que crea una barrera e impide que el metal base se disuelva.

Dicha barrera, compuesta por los óxidos de los elementos lantánidos, es la responsable de la disminución del valor de la intensidad límite de difusión de oxígeno observada en las curvas de polarización de las muestras implantadas, presentadas en la figura 6.

En un trabajo previo, los autores señalan que cuando el cerio está presente como inhibidor en el medio, se observa la creación de una capa continua rica en cerio sobre la superficie del acero galvanizado^[25]. Mediante XPS, se identificó que dicha capa estaba formada por una mezcla de óxidos/hidróxidos de Ce(III) y Ce(IV), (CeO_2 , Ce(OH)_4 , y Ce(OH)_3)^[26].

Por tanto, podríamos pensar que, en las muestras implantadas con cerio, éste reaccionaría de forma análoga a cuando se emplea como inhibidor en medio acuoso, creando una capa de composición similar, mezcla óxidos/hidróxidos de Ce(III) y Ce(IV). En este caso, el mecanismo de formación de la capa sería ligeramente diferente. Cuando la muestra se somete al ataque de un medio agresivo, el cerio situado en superficie dejará su posición y reaccionará en el seno de la solución, formando un compuesto tipo óxido o hidróxido que irá a taponar las zonas activas donde suceda la reacción de reducción de oxígeno.

En el caso de las muestras implantadas con lantano, la mejora en el comportamiento frente a la corrosión puede deberse al desarrollo de una

Tabla I. Energía libre estándar de formación de óxidos a 298,15 K

Table I. Standard free energy of formation of oxides at 298.15 K

Energía libre de formación (Kcal/mol)	
CeO_2	-244,9
Ce_2O_3	-407,8
La_2O_3	-407,7
ZnO	-76,08

capa de óxido de lantano, La_2O_3 , sobre toda la superficie de la muestra, al sacar la probeta del implantador. Los átomos de lantano en superficie reaccionarían con el oxígeno del aire formando dicho óxido. El color blanquecino observado en la superficie de las muestras implantadas con lantano y descrito previamente, confirmaría la formación al aire del La_2O_3 , ya que este compuesto es de color blanco.

El aumento en la resistencia frente a la corrosión observado en estas muestras, posiblemente se deba a la mayor homogeneidad y grado de cubrimiento de la capa de La_2O_3 formada tras su exposición a la atmósfera, posterior a los tratamientos de implantación, con respecto a la que probablemente se genere sobre las muestras implantadas con cerio, cuya composición sería mayoritariamente de Ce_2O_3 , debido a que éste es el óxido de cerio que presenta la menor energía libre de formación.

4. CONCLUSIONES

En ausencia de la utilización de capas delgadas de sacrificio o de aplicación de presiones parciales de un gas (p. ej. oxígeno) durante la implantación, las dosis retenidas de cerio o lantano son bajas, llegando a picos de saturación en la superficie del zinc de, aproximadamente, 2,7 % at.

La implantación con cerio no modifica la distribución de granos hexagonales observados mediante microscopía electrónica de barrido en el acero galvanizado. La dosis inferior de cerio elimina parte de los precipitados de plomo de las fronteras de granos y del interior de los mismos por el efecto del decaído iónico, mientras que al implantar con la dosis superior, todos estos precipitados desaparecen.

Sin embargo, la superficie del acero galvanizado cambia por completo al implantar con lantano, formándose una estructura vermicular y desapareciendo a su vez todos los precipitados de plomo.

Todas las muestras implantadas, ya sea con cerio o con lantano, revelaron un mejor comportamiento frente a la corrosión con respecto a las muestras sin implantar, reduciéndose la densidad de corriente de corrosión en un orden de magnitud para las muestras implantadas con lantano.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la CICYT la financiación del proyecto MAT 97-1075-003-02, dentro del cual se ha realizado este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] M.J. BENNETT y A.T. TUSON, *Mater. Sci. Eng. A* 116 (1989) 79-87.
- [2] J. STRINGER, A.Z. HED, G. WALLWORK y B.A. WILCOX, *Corros. Sci.* 12 (1972) 625-637.
- [3] R.C.L. BENNETT y M.J. WERKS, *Korrosion* 41, 12 (1990) 657-658.
- [4] E. CAUDRON, H. BUSCAIL y R. CUEFF, *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000) 266-271.
- [5] M.J. CRISTÓBAL, P.N. GOBSON y M.F. STROOSNIJDER, *Corros. Sci.* 38 (1996) 805-822.
- [6] P. SIOSHANSI y E.J. TOBIN, *Surf. Coat. Technol.* 83 (1996) 175-182.
- [7] P. MAZZOLDI, *Advanced Techniques for Surface Engineering*, W. Gissler y H.A. Jehn (Eds), Bélgica y Luxemburgo, 1992, pp. 83-104.
- [8] A. JIMÉNEZ-MORALES, J.C. GALVÁN, R. RODRÍGUEZ and J.J. DE DAMBORENEA, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 550-557.
- [9] J.J. DE DAMBORENEA, A. CONDE, C. PALACIO y R. RODRÍGUEZ, *Surf. Coat. Technol.* 91 (1997) 1-6.
- [10] M.A. TRABASOS, C.M. RANGEL y R.P.M. PROCTER, *Port. Electrochem. Acta* 16 (1998) 25-42.
- [11] M. XIE, F.J. WORZALA, J.R. CONRAD, R.A. DODD y K. SRIDHARAN, *Mater. Sci. Eng.*, A139 (1991) 179-184.
- [12] M.A. ARENAS, T. TATE, A. CONDE y J.J. DE DAMBORENEA, *Br. Corros. J.* 35 (2000) 1-5.
- [13] F.J. PÉREZ, M.J. CRISTÓBAL, M.P. HIERRO, F. PEDRAZA, G. ARNAU y P. MERINO, *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000) 116-122.
- [14] H. BUSCAIL, J.P. LARPIN, E. SCIORA y N. GERARD, *Surf. Eng.* 14 (1998) 250.
- [15] Y.C. LU y M.B. IVES, *Corros. Sci.* 34, 11 (1993) 1773-1785.
- [16] H.E. BIBER, *Metall. Trans. A* 19 A (1988) 1603-1608.
- [17] F.A. FASONIYU y F. WEINBERG, *Metall. Trans. B* 21 B (1990) 549-558.
- [18] F.C. PORTER, *Zinc Handbook, properties, processing and use in design*, L.L. Faulkner, Marcel Dekker, Inc, Nueva York, EE.UU, 1991. pp. 204-214.
- [19] *Profile Code*, Implant Sciences Corp., Wakefield - MA, EE.UU.
- [20] L. CLAPHAM, J.L. WHITTON, M.C. RIDGWAY, N. HAUSER y M. PETRAVIC, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4.014-4.019.
- [21] L. CLAPHAM, *Surf. Coat. Technol.* 65 (1994) 24-29.
- [22] J. HRBEK, *Thin Solid Films* 42 (1977) p. 185.
- [23] B.D. SARTWELL, P.N. NATISHAN, E.P. DONOVAN, S.N. BUNKER y A.J. ARMINI, *Surf. Coat. Technol.* 83 (1996) 183-188.
- [24] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Edition, R.C. Weast (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, EE.UU, 1985-1986, pp. D62, D71 y D92.
- [25] M.A. ARENAS, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. DE DAMBORENEA y M. MARCOS, *Corros. Sci.* 43 (2000) 157-170.
- [26] F. SERRANO y J.J. DE DAMBORENEA, *Proc. Eurocorr '98 - The European Corrosion Congress, Corrosion Inhibition*, event n° 221, European Federation of Corrosion-EFC-(ed.), Utrecht, Holanda, 1998.