

## 🇬🇧 Cerium carboxylic salts. Green inhibitor pigment

## 🇮🇹 Sali carbossilici del cerio, il pigmento inibitore rispettoso dell'ambiente

Hongwei Shi, Tianhui Hu, Fuchun Liu, En-Hou Han

CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, INSTITUTE OF METAL RESEARCH



H. Shi



### INTRODUCTION

For protecting aluminium alloys, chromates have been used as effective inhibitor pigments for several decades. However, chromates are strictly prohibited to be used in industries due to the toxicity and bad environmental effect.

The low solubility, highly corrosion inhibition and slow release from primer matrix (e.g., epoxy primer) are three important factors that push potential green inhibitor pigments to practical use.

Our research group has developed cerium carboxylic salts (cerium cinnamate, cerium tartrate) as new inhibitor pigment for protecting aluminium alloy, which are hybrid pigments combining inorganic Ce ions as cationic part and carboxylic acid as anionic part.

The size of pigments is in sub-micrometer scale. The pigments are usually yellow or faint yellow. The solubility of the pigments is about  $\sim 10^{-4}$  Mol/L.

This type of inhibitor pigments was found to meet the requirements of green inhibitor pigments and was successfully used.

In this work, the protection mechanism of cerium tartrate was introduced as followed.



### INTRODUZIONE

Per proteggere le leghe di alluminio, si usano da diversi decenni i cromati come inibitori efficaci. Tuttavia, l'utilizzo di questi ultimi è severamente proibito in ambito industriale a causa della loro tossicità ed effetto nocivo sull'ambiente.

La ridotta solubilità, l'elevata inibizione al processo corrosivo e il rilascio lento dalla matrice del primer (ad es. il primer epossidico) sono tre importanti fattori che incentivano l'utilizzo pratico di pigmenti inibitori potenzialmente ecologici. Il gruppo di ricercatori del laboratorio ha messo a punto i sali carbossilici derivati dal cerio (cinnamato di cerio, tartrato di cerio) come nuovi pigmenti inibitori per la protezione delle

leghe di alluminio, vale a dire pigmenti ibridi che associano ioni Ce inorganici come parte cationica e l'acido carbossilico come parte anionica.

La dimensione dei pigmenti è in scala sub-micrometrica. I pigmenti sono solitamente gialli oppure giallo chiaro. La solubilità dei pigmenti è pari a circa  $\sim 10^{-4}$  Mol/L. E' stato accertato che queste tipologie di pigmenti inibitori soddisfano i requisiti dei pigmenti inibitori ecologici e sono già stati utilizzati con successo. In questo studio è

Fig. 1 Photos of 2024-T3 aluminium alloy after 5 days of immersion in (a) 0.05 M NaCl and (b) 0.05 M NaCl saturated by cerium tartrate

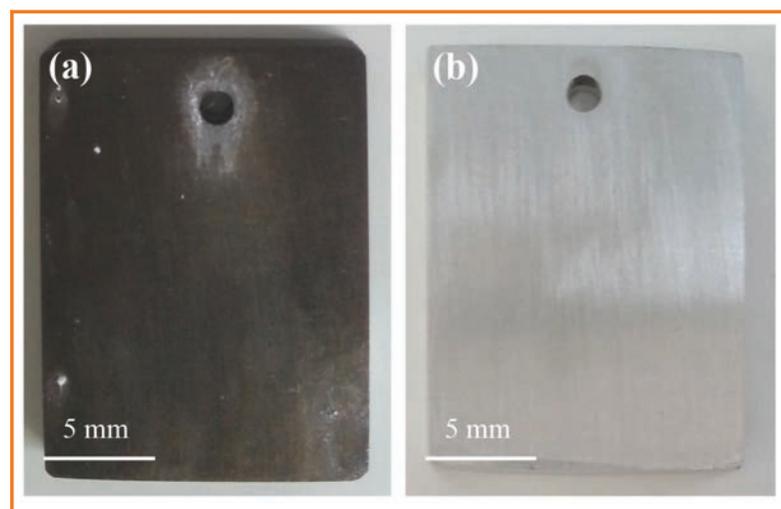


Fig. 1 Immagini della lega di alluminio 2024-T3 dopo l'immersione di 5 giorni in (a) 0,05 M NaCl e (b) 0,05 M NaCl satura con tartrato di cerio



### CORROSION PROTECTION ON ALUMINIUM ALLOY

The corrosion inhibition mechanism of cerium carboxylic salts mainly involve two stages, i.e., the first stage of the adsorption of the cerium carboxylic salts on aluminium alloy and the second stage of the hydrolysis of the cerium ion to form cerium oxide/hydroxide on aluminium alloy. After 5 days of immersion in NaCl solution, severe corrosion can be observed on one 2024-T3 aluminium alloy sample (Fig. 1a). After immersion in NaCl solution with cerium tartrate, almost no corrosion was observed on the other sample (Fig. 1b). We also found that cerium tartrate is very effective on the corrosion inhibition of Al<sub>2</sub>CuMg phase particles, which is an very active second phase of the alloy and leads to corrosion of the alloy in very short time (within one hour).

The protective film on the sample surface after immersion in 0.05 M NaCl saturated by cerium tartrate was hardly detected directly by SEM, but the AFM images with size of 5 µm×5 µm give us a clear film-forming process. Figures 2a and 2b show the AFM images of the alloy surface after 2 and 48 h of immersion in 0.05 M NaCl saturated by cerium tartrate. After 2 h immersion, the polished surface of AA 2024-T3 was not clean as that before immersion.

A film containing particles can be seen on the surface. The height difference of a defect profile of the film indicates that the thickness of the film is only c.a. 15 nm. After 48 h of immersion, much less particles due to the adsorption were observed, as shown in Fig. 2b. The decrease of particles confirms the change of corrosion inhibition mechanism, i.e., from adsorption to formation of cerium oxide/hydroxide.

### RELEASE OF CE<sup>3+</sup> FROM THE EPOXY COATINGS

In order to check the response of Ce<sup>3+</sup> ions to pH change of corrosive medium, the release of Ce<sup>3+</sup> ions from the free-standing epoxy coating was tested in 0.05 mol/L NaCl at pHs 3, 5, 7, 9 and 11. Fig. 3 shows the release of the Ce<sup>3+</sup> ions from the free-standing



presentato il meccanismo di protezione del tartrato di cerio.

### LA PROTEZIONE DAL PROCESSO CORROSIVO DELLE LEGHE DI ALLUMINIO

Il meccanismo di inibizione del processo corrosivo dei sali carbossilici del cerio implica principalmente due fasi: la prima fase di adsorbimento dei sali carbossilici del cerio sulle leghe di alluminio e la seconda fase di idrolisi dello ione cerio per formare l'ossido/idrossido del cerio sulla lega di alluminio. Dopo 5 giorni di immersione nella soluzione NaCl, si potrebbe

Fig. 2 AFM images of 2024-T3 aluminium alloy surface: after (a) 2 and (b) 48 h immersion in 0.05 M NaCl solution saturated by cerium tartrate

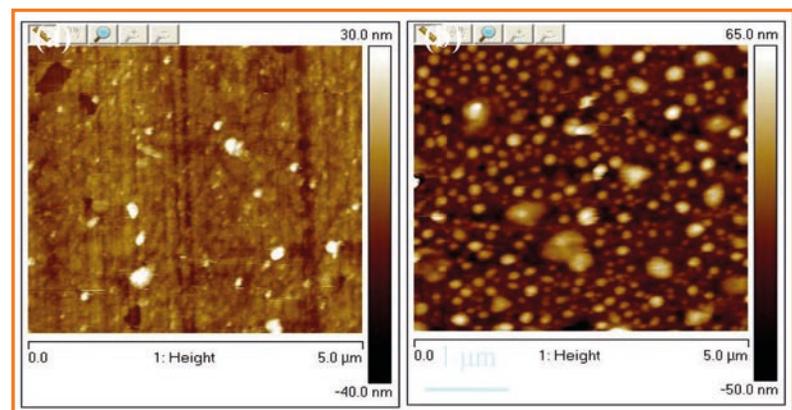


Fig. 2 Immagini AFM della superficie della lega di alluminio 2024-T3 dopo (a) 2 e (b) 48 ore in una soluzione 0,05 M NaCl satura di tartrato di cerio

Fig. 3 Concentration of Ce<sup>3+</sup> released into 0.05 mol/L NaCl solution over immersion time at different pHs

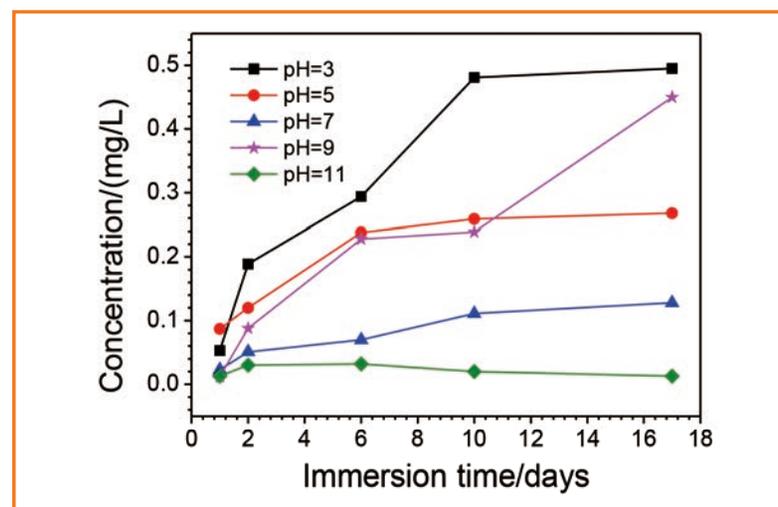


Fig. 3 Concentrazione di Ce<sup>3+</sup> rilasciato nella soluzione 0,05 mol/L NaCl su tempi di immersione con pH differenti

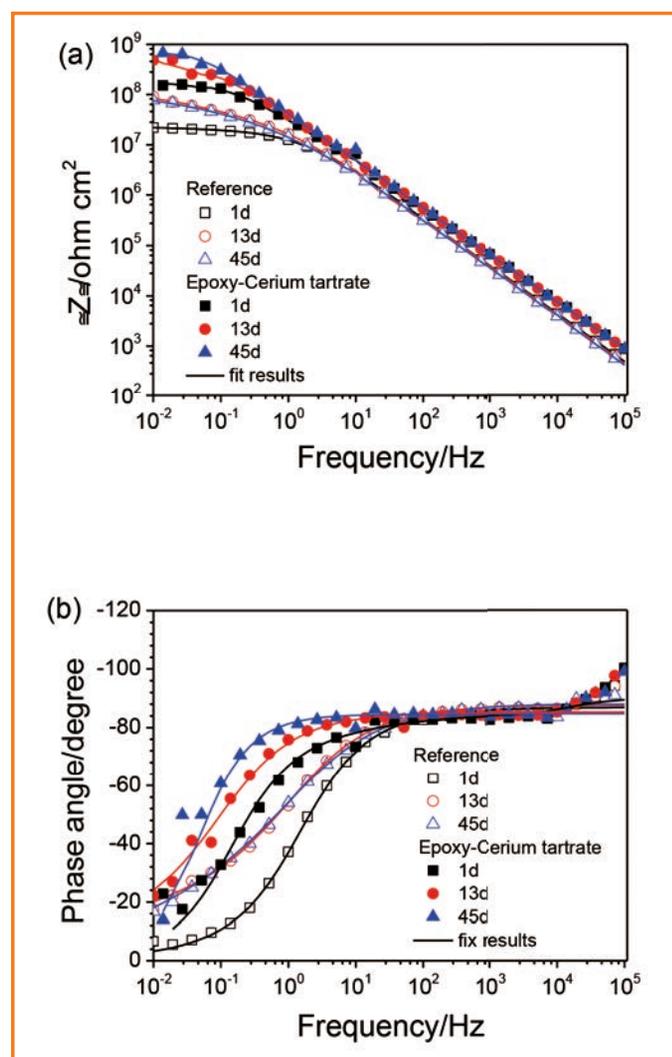
osservare una severa corrosione su un campione di lega di alluminio 2024-T3 (Fig. 1a). Dopo l'immersione nella soluzione NaCl con tartrato di cerio, non sono stati osservati, al contrario, segni di corrosione sull'altro campione (Fig. 1b).

Si è riscontrato inoltre che il tartrato di cerio è molto efficace nell'area dell'inibizione dalla corrosione delle particelle Al<sub>2</sub>CuMg di fase, che è una seconda fase attiva della lega che provoca la corrosione della stessa in un breve lasso



epoxy coatings during the immersion from 1 to 17 days. It can be seen that the release rate of  $Ce^{3+}$  at pH 3 is higher than that at pH 5 in acidic pH range. The release rate of  $Ce^{3+}$  at pH 9 is much higher than that at pH 11 in alkaline pH range. The release rate of  $Ce^{3+}$  at pH 3 is close to that at pH 9. By contrast, the release rate of  $Ce^{3+}$  at pH 7 is low and slightly higher than that at pH 11. If one aluminium alloy is coated, the corroding points on the aluminium alloy surface may present different pHs. It can be inferred that the amount of  $Ce^{3+}$  ions released from the epoxy coating will be different in the micro cells at coating/substrate interface with different pHs. The curve of release

**Fig. 4 Bode plots for the reference coated sample and the coated samples filled with 15% cerium tartrate during 45 days of immersion in 0.6 mol/L NaCl**



**Fig. 4 Grafico Bode del campione rivestito e campioni contenenti il 15% di tartrato di cerio nei 45 giorni di immersione in 0,6 mol/L NaCl**



di tempo (entro un'ora).

Il film protettivo sulla superficie del campione dopo l'immersione in 0,05 M NaCl saturo di tartrato di cerio è stato rilevato con molte difficoltà direttamente da SEM, ma le immagini AFM con dimensione di  $5 \mu m \times 5 \mu m$  hanno dato dimostrazione di un evidente processo filmogeno. Nelle Figure 2a e 2b sono rappresentate le immagini AFM della superficie di una lega dopo 2 e 48 ore di immersione in una soluzione 0,05 M NaCl satura di tartrato di cerio.

Dopo due ore di immersione, la superficie levigata di AA 2024-T3 non era pulita come quella osservata prima dell'immersione. Sulla superficie si rileva un film che contiene particelle. La differenza di altezza del profilo di un difetto del film indica che lo spessore del film è pari a soltanto 15 nm circa. Dopo 48 ore di immersione, è stato rilevato un numero inferiore di particelle a seguito dell'adsorbimento, come indicato in Figura 2b.

La diminuzione di particelle conferma il cambiamento occorso nel meccanismo di inibizione del processo corrosivo vale a dire dall'adsorbimento alla formazione dell'ossido/idrossido del cerio.

#### RILASCIO DI $Ce^{3+}$ DAI RIVESTIMENTI EPOSSIDICI

Per verificare il comportamento degli ioni  $Ce^{3+}$  alle variazioni del pH del veicolo corrosivo, è stato analizzato il rilascio degli ioni  $Ce^{3+}$  dal rivestimento epossidico in uso, in 0,05 mol/L NaCl con pH 3, 5, 7, 9 e 11. In Figura 3 è rappresentato il rilascio degli ioni  $Ce^{3+}$  dai rivestimenti in uso durante l'immersione della durata da uno a 17 giorni. Si osserva che il grado di rilascio di  $Ce^{3+}$  con pH 3 è superiore rispetto a quello con pH 5 nel range del pH acido.

Il grado di rilascio di  $Ce^{3+}$  con pH 9 è decisamente superiore a quello con pH 11 nel range del pH alcalino e il grado di rilascio di  $Ce^{3+}$  con pH 3 si approssima a quello con pH 9. Diversamente, il grado di rilascio di  $Ce^{3+}$  con pH 7 è basso e leggermente superiore a quello con pH 11. Se viene rivestita una lega di alluminio, i punti di corrosione sulla superficie della lega di alluminio potrebbero presentare differenti valori pH. Si potrebbe ipotizzare che la quantità degli ioni  $Ce^{3+}$  rilasciati dal rivestimento epossidico sia differente nelle microcelle dell'interfaccia rivestimento/substrato con vari valori pH. La curva del grado di rilascio con la rotazione del tempo di immersione mostra chiaramente che il grado di rilascio degli ioni  $Ce^{3+}$  aumenta allungando i tempi di immersione, eccettuato il grado di rilascio con pH 11.

Quest'ultimo caso può derivare dalla produzione dell'ossido di cerio con valori pH più elevati. I risultati dei test del rilascio suggeriscono che il tartrato di cerio nel rivestimento epossidico può fornire una protezione dal processo corrosivo in



rate with the revolution of immersion time clearly shows that the release rate of  $Ce^{3+}$  ions increases by increasing immersion time, except for the release rate at pH 11. The latter case may result from the production of cerium oxide at high pH value. The results of release tests suggest that cerium tartrate in the epoxy coating can provide ongoing corrosion protection for AA 2024-T3. Once the corrosive medium penetrates through the coating matrix,  $Ce^{3+}$  ions will accompany with the corrosive medium and play healing effect on the underfilm corrosion AA 2024-T3. The protection behaviour of cerium ions in epoxy coating is similar to that of chromates in epoxy coating.

#### IMPROVED PROTECTION ABILITY OF EPOXY COATINGS BY THE PIGMENT

Fig. 4 shows the Bode plots of electrochemical impedance spectra (EIS) for the reference coated sample and coated sample filled with 15 wt.% cerium tartrate during 45 days of immersion in 0.6 mol/L NaCl. During the immersion process,



corso per AA 2024-T3. Una volta che il veicolo corrosivo penetra nella matrice del rivestimento, gli ioni  $Ce^{3+}$  seguono il veicolo corrosivo offrendo una prestazione curativa della corrosione sotto il film AA 2024-T3. La prestazione protettiva degli ioni di cerio nel rivestimento epossidico è simile a quella dei cromati nel rivestimento epossidico.

#### PROTEZIONE AVANZATA DEI RIVESTIMENTI EPOSSIDICI GRAZIE AL PIGMENTO

Nella Figura 4 sono indicati i grafici Bode degli spettri di impedenza elettrochimica (EIS) riferiti al campione rivestito di riferimento e al campione rivestito contenente il 15% in peso di tartrato di cerio nell'immersione della durata di 45 giorni in 0,6 mol/L NaCl. Durante il processo di immersione, i valori di impedenza nel range di bassa frequenza dei rivestimenti epossidici contenenti tartrato di cerio sono superiori di più di un ordine di grandezza rispetto al rivestimento campione. Tutti i valori dell'angolo di fase dei campioni con polvere di tartrato di cerio si approssimano al valore di -90

 the impedance values in the low frequency range of the epoxy coatings filled with cerium tartrate are more than one order of magnitude higher than those of the reference coating. All the phase angle values of samples with cerium tartrate powder are closer to  $-90$  than those of the samples without cerium tartrate in the low frequency range ( $10^{-2}$  to 10 Hz). The higher impedance values and the larger phase angles at the low frequency range of the sample with cerium tartrate could be caused by the addition of cerium tartrate, indicating high stability of the coating with cerium tartrate on AA 2024-T3. The fitted results indicate that the coating resistance of the coated sample filled with cerium tartrate is higher than that of the reference coated sample.

#### SELF-HEALING EFFECT AT DEFECTS OF THE COATING BY THE PIGMENT

Scanning vibrating electrode technique (SVET) was employed to study the healing effect of cerium tartrate at the defects of the epoxy coatings. Two artificial defects were produced on the reference coated sample and the coated sample filled with 15% cerium tartrate, respectively as shown in Fig. 5 and Fig. 6. Substrate of AA 2024-T3 was exposed at the defects. Anodic and cathodic currents were present on the reference coated sample during the immersion. One defect behaves as anodic and the other one behaves as cathodic, as presented in Fig. 5. The values of current density are c.a.  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  after 3 days of immersion, indicating well-established corrosion activity. Then, the current densities reduce to c.a.  $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  again after 5 days of immersion, probably due to the formation of a thick layer of corrosion products on the defects. For the coated sample filled with cerium tartrate, the maximum value of current density is only c.a.  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  at 3 days of immersion (Fig. 6). After 5 days of immersion, the currents around the two defects disappeared, which indicates good self-healing effect of cerium tartrate.

#### SUMMARY

Cerium carboxylic salts have very low solubility, good corrosion inhibition for aluminium alloy and can slowly release from epoxy coatings, which meet the requirement as a potential replacement of chromates.

As a cerium carboxylic salt, cerium tartrate is a good corrosion inhibitor for protecting bare 2024-T3 aluminium alloy. As well, it is a good pigment used in epoxy coatings, improving the corrosion resistance of the coatings and

 rispetto ai campioni privi di tartrato di cerio nel range delle basse frequenze (da  $10^{-2}$  a 10 Hz). I valori di impedenza superiori e l'angolo di fase più ampio a range di basse frequenze del campione contenente tartrato di cerio

Fig. 5 Optical photograph of the reference coated sample after 0 h of immersion in 0.05 mol/L NaCl, and SVET maps over the sample after 3 d and 5 d of immersion

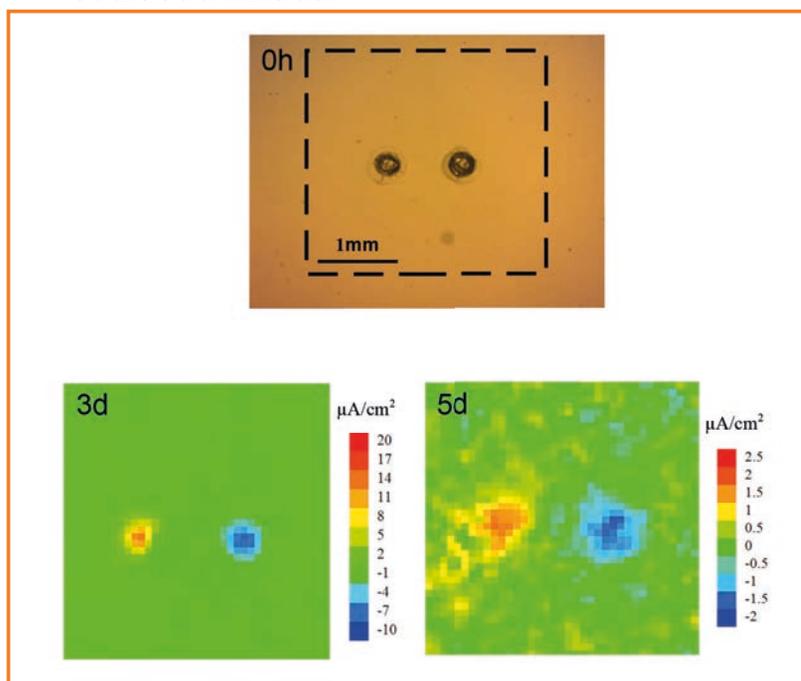


Fig. 5 Immagine del campione rivestito dopo un'immersione di 0 h in 0,05 mol/L NaCl e analisi SVET dei campioni dopo 3 e 5 giorni di immersione

potrebbero essere determinati dall'aggiunta del tartrato di cerio, ad indicare l'alta stabilità del rivestimento contenente questo materiale su AA 2024-T3. I risultati campionati suggeriscono che la resistenza del rivestimento dei campioni utilizzati, contenenti tartrato di cerio è maggiore rispetto a quella dell'altro campione.

#### EFFETTO AUTO-RIGENERANTE NEI PUNTI IN CUI SONO PRESENTI DIFETTI DEL RIVESTIMENTO CON IL PIGMENTO

Per studiare l'effetto curativo del tartrato di cerio per i difetti dei rivestimenti epossidici, è stata utilizzata la tecnica della scansione ad elettrodo vibrante (SVET). Sono stati prodotti due difetti artificiali sul campione di rivestimento contenente il 15% di tartrato di cerio, come mostrato rispettivamente in Figura 5 e Figura 6. Il substrato di AA 2024-T3 è stato poi esposto nei punti in cui erano presenti i difetti.

Le correnti anodiche e catodiche sono state attivate sul campione rivestito durante l'immersione; un difetto ha dato una



playing self-healing effect at the defects of the coatings.



risposta anodica e l'altro, catodica, come illustrato in Figura 5. I valori della densità del voltaggio sono pari a circa  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dopo 3 giorni di immersione, ad indicare un'evidente azione corrosiva. In seguito, le densità si riducono a circa  $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dopo altri 5 giorni di immersione, probabilmente a causa della formazione di uno strato ad alto spessore di prodotti della corrosione sui difetti. Per quanto riguarda il campione rivestito con tartrato di cerio, il valore massimo della densità si è ridotto a soltanto  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in tre giorni di immersione (Fig. 6). Dopo 5 giorni in immersione, le correnti nell'area circostante i due difetti era scomparsa, ad indicare il buon effetto rigenerante del tartrato di cerio.

Fig. 6 Optical photograph of the coated sample filled with cerium tartrate after 0 h of immersion in 0.05 mol/L NaCl, and SVET maps over the sample after 3 d and 5 d of immersion

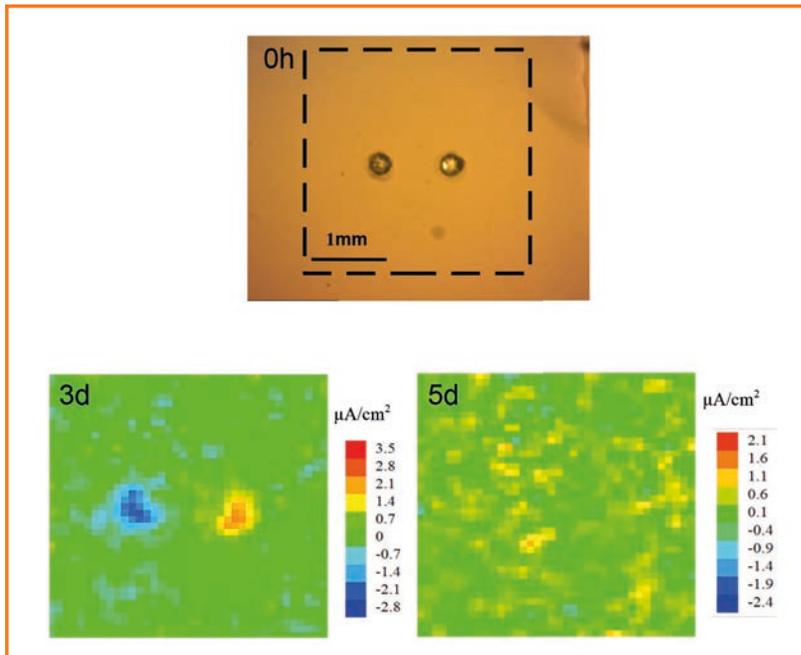


Fig. 6 Immagine del campione rivestito con integrazione di tartrato di cerio dopo 0 h di immersione in 0,05 mol/L NaCl e analisi SVET del campione dopo 3 e 5 giorni di immersione

### CONCLUSIONI

I sali carbossilici del cerio presentano una ridotta solubilità, una soddisfacente inibizione del processo corrosivo nella lega di alluminio ed essi vengono rilasciati lentamente dai rivestimenti epossidici, conformemente ai requisiti previsti come potenziali sostituti dei cromati. Come sale carbossilico del cerio, il tartrato di cerio è un buon inibitore del processo corrosivo per la protezione della lega di alluminio 2024-T3. Inoltre, si tratta di un pigmento soddisfacente per i rivestimenti epossidici, che migliora la resistenza alla corrosione dei rivestimenti producendo un effetto autorigenerante nei punti in cui sono presenti i difetti sul rivestimento.