

Influenza della concentrazione del cerio sull'inibizione alla corrosione di un materiale composito a base di alluminio

P. Traverso, R. Spiniello, L. Monaco

In questo lavoro abbiamo studiato l'effetto della concentrazione del cerio sull'inibizione alla corrosione del materiale composito Al 6061 T6 /Al₂O₃p (10% v/v) in soluzione di NaCl 3.5%, per diversi tempi di esposizione (da 2 a 30 giorni), in condizioni fluidodinamiche statiche, a temperatura e pressione ambiente. La valutazione del potere inibitore e la caratterizzazione del film superficiale è stata effettuata mediante tests elettrochimici (curve di polarizzazioni potenziodinamiche e misure di impedenza di elettrodo) e prove di esposizione in libera corrosione seguite da diverse analisi strumentali (OM-Optical Microscopy, AFM-Atomic Force Microscopy, XPS-X-ray Photoelectron Spectroscopy). I dati elettrochimici hanno evidenziato che, in tutti i casi considerati, i composti del cerio offrono un apprezzabile livello di inibizione e il massimo potere protettivo nei riguardi dell'attacco corrosivo è ottenuto quando l'inibitore aggiunto presenta una concentrazione di 200 ppm. Le analisi di superficie hanno fornito informazioni relativamente alle caratteristiche morfologiche e chimiche del film di passivazione. In particolare, un più alto tenore di inibitore porta alla formazione di uno strato superficiale con un più alto contenuto in cerio ma con una distribuzione non omogenea. Questo comportamento ne riduce il potere protettivo aumentando conseguentemente la tendenza alla corrosione del substrato.

Parole chiave: corrosione, materiali compositi, trattamenti superficiali

INTRODUZIONE

I compositi a matrice di alluminio rinforzati con particelle sono materiali tecnologicamente avanzati che presentano elevate proprietà fisico-meccaniche ad un costo comparabile con le leghe di alluminio convenzionali [1-2]. Questa classe di materiali presenta una microstruttura più eterogenea delle leghe massive a causa della presenza delle particelle rinforzanti che possono, specialmente in ambienti contenenti ioni particolarmente aggressivi, accrescere la suscettibilità alla corrosione localizzata [3-4].

Questo fenomeno può essere ridotto mediante l'applicazione di sistemi protettivi o opportuni agenti inibitori. Questi ultimi sono di differenti tipologie e sono in grado, talvolta, di ridurre l'intensità dell'attacco corrosivo e contemporaneamente incrementare l'adesione di eventuali rivestimenti organici.

I lantanidi, a causa delle loro proprietà chimiche e chimico-fisiche, possono essere considerati come una alternativa ai prodotti usuali. Essi sono spesso utilizzati per formare uno strato di protettivo di conversione allo scopo di produrre un film di passivazione più resistente al pitting che quello di ossido che naturalmente si forma sulla superficie delle leghe di alluminio [5,6].

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare l'effetto della concentrazione del cerio, addizionato in differenti tenori di CeCl₃ a soluzioni acquose di NaCl 3.5%, sull'inibizione alla corrosione del materiale composito Al 6061 T6 /Al₂O₃p (10% v/v) [7,8].

MATERIALI STUDIATI E METODI SPERIMENTALI

Il materiale oggetto del nostro studio è stato il composito avente matrice a base di Al 6061 T6 rinforzata con particelle di allumina (10% v/v) ottenuto per miscelamento del fuso e successiva colatura. E' stato considerato questo specifico materiale in quanto riveste, nell'ambito della vasta categoria dei MMCs, un ruolo di primaria importanza per il volume prodotto, le possibilità di impiego, il favorevole rapporto fra le caratteristiche tecnologiche e il prezzo, la facilità di produzione e la possibilità di eseguire lavorazioni meccaniche secondarie in maniera non dissimile dalle leghe di alluminio convenzionali.

La composizione nominale della matrice del composito è qui di seguito indicata: Fe 1.1, Mg 1.0, Si 0.9, Cu 0.25, Cr 0.2, Al rim. (% in peso).

I campioni utilizzati erano costituiti da dischi del diametro di 16 mm e dello spessore di circa 2 mm. I provini venivano lucidati con carte abrasive fino al grado 800; in particolare i campioni da visionare all'AFM sono stati inglobati in resina acrilica, sottoposti a un ciclo standard di lucidatura della superficie con sospensioni diamantate e silicio colloidale fino a granulometria di 0.05 µm. Tutti i campioni sono stati, successivamente, sgrassati con acetone, risciacquati con acqua deionizzata, asciugati con aria e infine immersi nelle seguenti soluzioni corrosive, preparate con reagenti di laboratorio di normale purezza e acqua bidistillata:

1. Soluzione di NaCl 3.5% (Ce 0 ppm);
2. Soluzione di NaCl 3.5% con aggiunta di 200 ppm di cerio (Ce 200 ppm);
3. Soluzione di NaCl 3.5% con aggiunta di 1000 ppm di cerio (Ce 1000 ppm).

Il cerio è stato aggiunto come CeCl₃. Le prove sperimentali si sono articolate in prove elettrochimiche e di libera corrosione. Esse sono state compiute in

P. Traverso, R. Spiniello, L. Monaco
C.N.R. - I.S.MAR. - I.S.D.G.M.

U.D.C.M.M. - Unità Distaccata Corrosione Marina dei Metalli - Genova

Memoria presentata alle Giornate Nazionali Corrosione e Protezione, Bergamo, 21-22 maggio 2002, organizzate a AIM

celle aperte all'aria, in condizioni fluidinamiche statiche e a temperatura e pressione ambiente, per tempi di immersione varianti da 2 ore a 30 giorni.

Per le prove elettrochimiche abbiamo utilizzato una cella convenzionale a tre elettrodi in cui l'elettrodo "counter", per la misura della corrente, era una spirale di platino mentre tutti i potenziali sono stati riferiti a un elettrodo a calomelano saturo (SCE).

L'inibizione del fenomeno corrosivo è stata valutata mediante la spettroscopia di impedenza di elettrodo (EIS). Il valore dell'impedenza elettrochimica (cioè la resistenza in corrente alternata) offerta dall'elettrodo di lavoro è stata misurata quando, a quest'ultimo, mantenuto al potenziale di libera corrosione (E_{fc}), veniva sovrainposta una corrente alternata oscillante intorno al potenziale di equilibrio (± 10 mV) con una frequenza decrescente da 65 kHz a 10 mHz. A questo scopo è stato utilizzato un sistema Schlumberger (analizzatore di frequenze Solartron 1250 con potenziostato 1286 gestiti computer dotato di software Z-Plot). I dati sono stati infine plottati come diagrammi di Nyquist (Z_{real} vs. $-Z_{imag.}$).

Sono state effettuate, inoltre, polarizzazioni potenziodinamiche (anodiche e catodiche, con sistema Metrohm - Autolab 30) in corrente continua, a una velocità di scansione di $250 \mu V s^{-1}$ su campioni previamente esposti in libera corrosione per 2 ore, 5, 15 e 30 giorni mediante le quali sono state determinate la densità di corrente di corrosione i_{corr} e la suscettibilità alla corrosione localizzata. Quest'ultimo parametro è stato misurato polarizzando anodicamente il campione (in riferimento al suo potenziale di libera corrosione E_{fc} , misurato a circuito aperto), fino ad ottenere un brusco aumento della corrente anodica corrispondente alla rottura del film di protezione superficiale E_p .

La differenza tra E_p ed E_{fc} è stata definita come intervallo di passività R_{pit} ; in questa zona non avviene la nucleazione dei siti di innesco e quindi il campione risulta totalmente esente da fenomeni di attacco corrosivo localizzato.

L'analisi chimica quali e quantitativa dello strato di corrosione è stata effettuata mediante la tecnica XPS. Abbiamo utilizzato uno spettrometro (VG - Escalab 210) munito di analizzatore semisferico e usando come sorgente di eccitazione Rx la radiazione $K\alpha$ (non monocromatizzata) del ma-

gnesio ($E=1253.6$ eV). Gli spettri sono stati ottenuti in modalità "large area" (diametro dello spot circolare analizzato ≈ 6 mm), a un vuoto migliore di 10^{-8} mbar e con un angolo di rilevamento degli elettroni emessi normale alla superficie del campione. Le energie di legame sono state determinate dopo taratura con i picchi dell' Au $4f_{7/2}$, Ag $3d_{5/2}$ e del Cu $2p_{3/2}$ mentre il segnale del C 1s della contaminazione superficiale da idrocarburi (285 ± 0.1 eV) è stato utilizzato per compensare gli effetti di carica. I dati quantitativi sono stati considerati solo a livello di "comparazione" fra gli spettri contenenti diversi tenori di inibitore nella regione del Ce $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$, per differenti tempi di immersione.

A seguito delle prove di libera corrosione abbiamo ottenuto informazioni relative alla morfologia e all'intensità dell'attacco corrosivo utilizzando un microscopio metallografico (Leica - DM/RME) associato a un sistema di analisi di immagine.

La morfologia superficiale è stata anche esaminata mediante un AFM (Burleigh - Metris 2001) operando in modalità "contact" con punta di Si_3N_4 su aree di $70 \times 70 \mu m$, impostando la "reference force" a 5.1 nN.

In modo molto sintetico, descriviamo qui di seguito il principio di funzionamento della strumentazione sopra citata. L'AFM è una particolare versione di una vasta categoria di strumenti detti SPMs (Scanning Probe Microscopes). Questi sono microscopi che utilizzano un dispositivo piezoelettrico per variare e misurare con estrema precisione la posizione (X,Y) e la distanza (Z) di un sensore a punta e la superficie. Il segnale prodotto viene successivamente elaborato da PC così da ottenere un'immagine morfologica tridimensionale (la scansione X-Y può essere selezionata indicativamente da $100 \times 100 \mu m$ a $5 \times 5 \mu m$; in altezza il range di analisi può variare da 1000 a 0.1 Angstroms).

Nel caso specifico dell'AFM viene misurata (in diverse modalità, mediante un raggio laser riflesso su un fotodiodo) una qualsiasi forza di interazione fra la punta del sensore e l'estrema superficie (primo strato atomico) del campione (es. forze interatomiche, magnetiche, elettrostatiche, di frizione, di adesione...). Caratteristiche positive sono, inoltre, il fatto che non vi siano restrizioni particolari sul tipo di campione e lo strumento possa lavorare in atmosfera senza costosi e ingombranti sistemi da vuoto [9, 10].

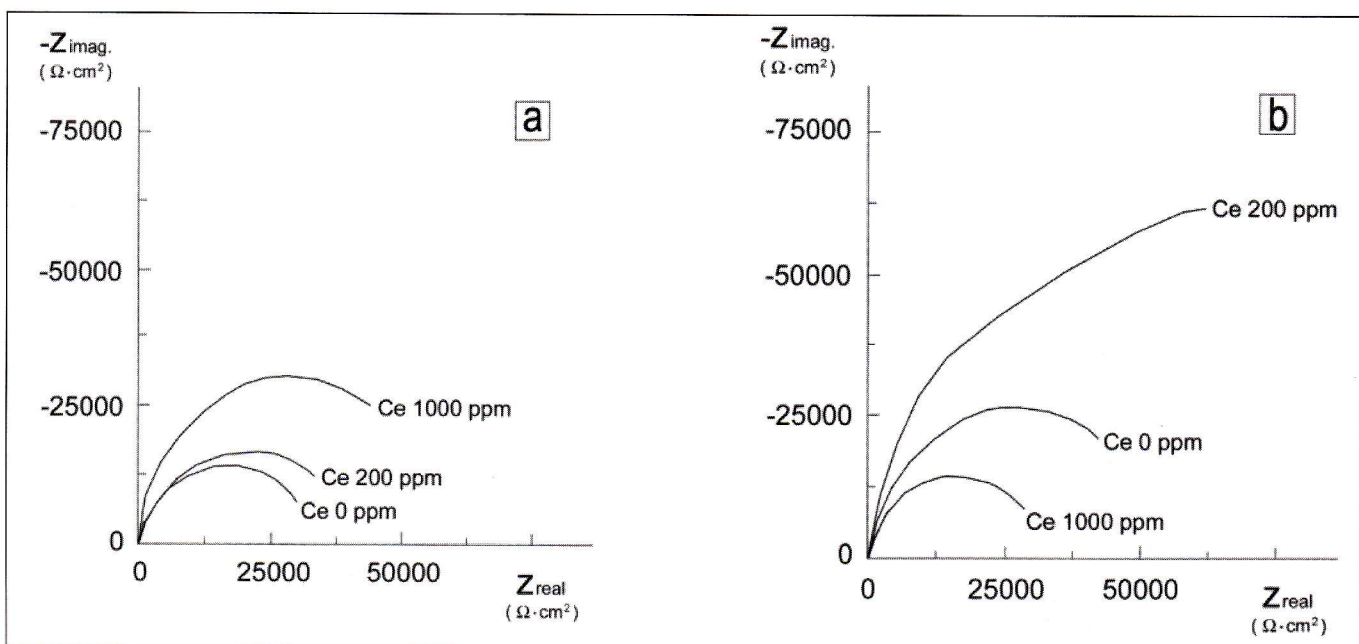


Fig. 1: Comparazione dei diagrammi di Nyquist per differenti concentrazioni di inibitore: a-tempo di immersione = 2 ore; b-tempo di immersione 30 giorni.

Fig. 1: Nyquist diagram comparison for different inhibitor amounts: (a) - immersion time = 2 hours; (b) - immersion time = 30 days.

Ce (concentrazione)	Tempo di immersione	i_{corr} (A/cm^2)	R_{pit} (mV/SCE)
0 ppm	2 ore	$9.13 \cdot 10^{-8}$	6
	5 gg	$3.42 \cdot 10^{-8}$	69
	15 gg	$4.04 \cdot 10^{-8}$	128
	30 gg	$1.34 \cdot 10^{-8}$	130
200 ppm	2 ore	$9.62 \cdot 10^{-9}$	135
	5 gg	$1.35 \cdot 10^{-8}$	168
	15 gg	$1.29 \cdot 10^{-8}$	210
	30 gg	$1.31 \cdot 10^{-8}$	215
1000 ppm	2 ore	$1.99 \cdot 10^{-8}$	125
	5 gg	$1.84 \cdot 10^{-8}$	154
	15 gg	$1.47 \cdot 10^{-8}$	199
	30 gg	$1.49 \cdot 10^{-8}$	201

Tab. 1: Densità di corrente di corrosione (i_{corr}) e intervallo di passività (R_{pit}) per differenti concentrazioni di inibitore e diversi tempi di immersione.

Table 1: Corrosion current density (i_{corr}) and passivity range (R_{pit}) for different inhibitor amounts and immersion times.

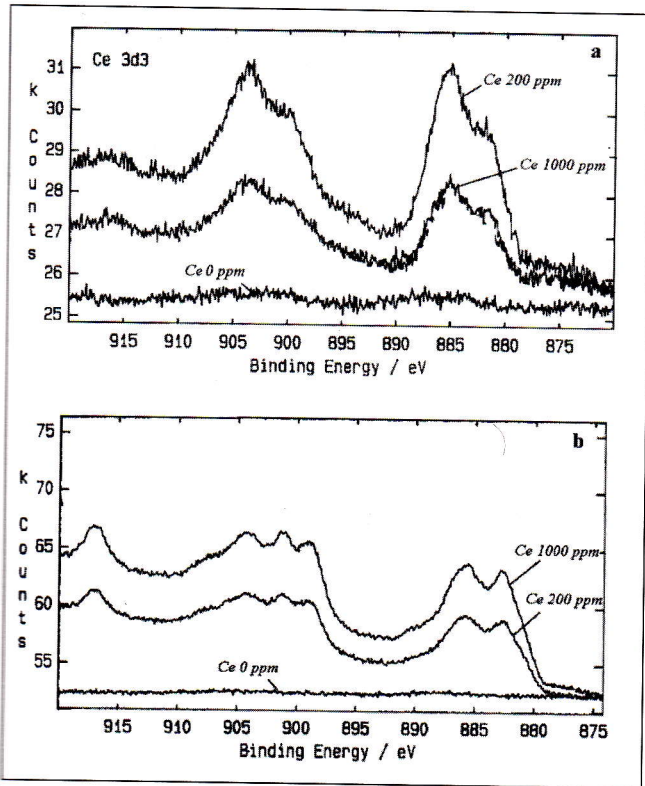


Fig. 2: Comparazione degli spettri XPS per differenti concentrazioni di inibitore nella regione del Ce $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$: a- tempo di immersione = 2 ore; b- tempo di immersione 30 giorni.

Fig. 2: XPS spectrum comparison for different inhibitor amounts in the Ce $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ region: (a) - immersion time = 2 hours; (b) - immersion time = 30 days.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli spettri EIS, plottati come diagrammi di Nyquist, per differenti tenori di inibitore, sono visibili in Figura 1. Si può notare che, dopo un tempo di immersione di 2 ore nella soluzione, è presente un incremento della resistenza alla corrosione all'aumentare del tenore di cerio. Questo andamento è completamente differente per le misure effettuate dopo 30 giorni di immersione. In questo caso, il massimo potere inibitore è raggiunto per una concentrazione di cerio pari a 200 ppm. Risulta altresì evidente la presenza di uno strato superficiale

scarsamente protettivo per alte concentrazioni di cerio, ottenendo addirittura un effetto peggiorativo, se confrontato con la misura ottenuta in assenza di inibitore. Questi dati suggeriscono che, per bassi tempi di immersione, la presenza di un elevato tenore di cerio ha inizialmente un effetto benefico durante la formazione del film di passivazione mentre, per tempi di esposizione più lunghi, questo trend è invertito. Quando l'inibitore è presente a basse concentrazioni (Ce 200 ppm) non osserviamo un effetto significativo durante i primi stadi della formazione dello strato superficiale mentre, all'aumentare del tempo di immersione, il potere protettivo nei confronti del substrato diventa notevole. Questo è in accordo con gli studi effettuati da Bethencourt et al. [11, 12, 13] riguardanti l'effetto dell'aggiunta di $CeCl_3$ a soluzioni di NaCl 3.5%, da 0 a 1000 ppm, sul comportamento alla corrosione di una lega di Al 5083. Anche in questo caso, il massimo potere protettivo, sia nei confronti della corrosione generalizzata che di quella localizzata, era stato rilevato per una bassa concentrazione di inibitore (tenore di $CeCl_3$ variante fra 100 e 500 ppm).

I risultati ottenuti dai test di polarizzazione potenziodinamica (Tabella 1) confermano, in linea generale, quelli ricavati dalle misure EIS.

I valori della densità di corrente di corrosione visibili in tabella risultano piuttosto simili (in quanto più strettamente correlati ad una corrosione di tipo generalizzato) mentre l'intervallo di passività (caratteristico dell'instaurarsi di fenomeni di nucleazione di pits), raggiunge i suoi massimi valori per una concentrazione di cerio di 200 ppm e per tempi di immersione più lunghi.

Gli spettri XPS, plottati come comparazione della regione del Ce $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$, per differenti concentrazioni di cerio, sono mostrati nella Figura 2. Dopo 2 ore di immersione, viene rilevato un basso tenore di inibitore, non determinabile in modo quantitativo mentre, per 30 giorni di immersione, la presenza di cerio nello strato di passivazione diventa significativa e proporzionale alla concentrazione iniziale presente nella soluzione corrosiva. Per tutti i tempi di esposizione studiati, il cerio è sempre presente come ossido (CeO_2 ; binding energy Ce $3d_{5/2}$ = 882.5 eV, binding energy Ce $3d_{3/2}$ = 901.0 eV, D binding energy = 18.5 eV) [14].

Le analisi morfologiche compiute mediante l'OM (Figure 3, 4 e 5) e l'AFM (Figura 6, 7 e 8) hanno fornito alcuni risultati piuttosto importanti.

Le micrografie ottenute al microscopio ottico confermano l'effetto di inibizione del cerio nei confronti della corrosione localizzata. In Figura 3 possiamo osservare la morfologia del materiale composito tal quale, prima delle prove di libe-

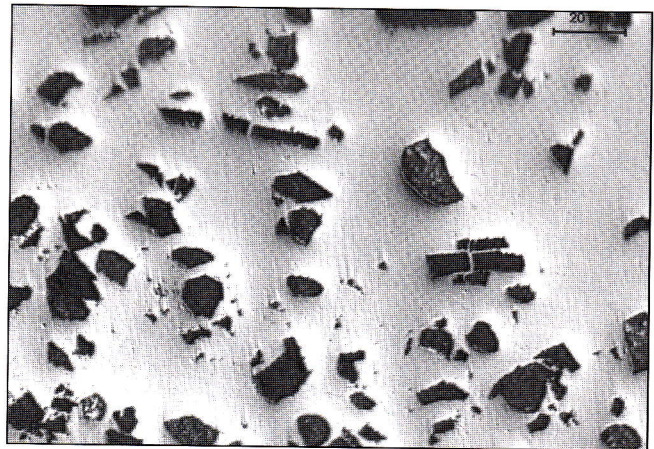


Fig. 3: Micrografia (500x) della superficie del campione tal quale, prima delle prove di libera corrosione; modalità di acquisizione contrasto interferenziale in luce riflessa.

Fig. 3: OM images (500x; obtained in ICR mode) from a specimen before free corrosion tests.

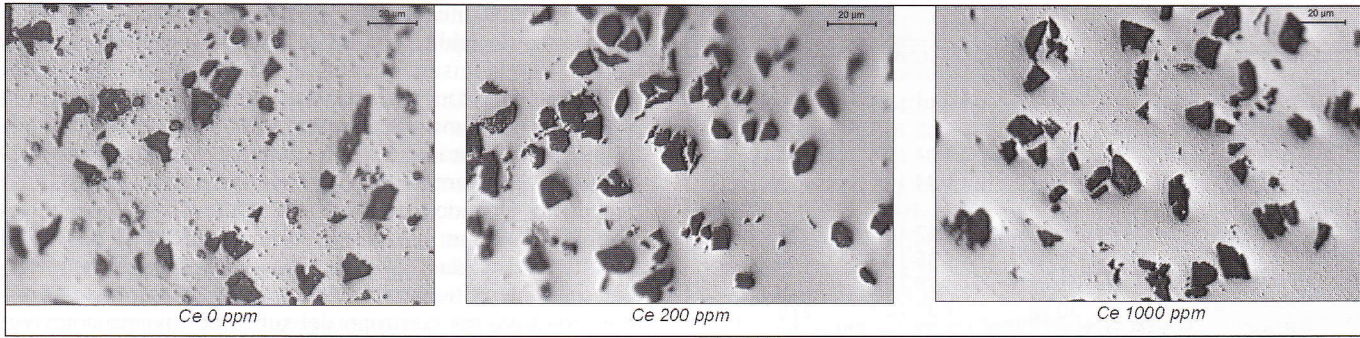


Fig. 4: Micrografie (500x) delle superfici dei campioni dopo 2 ore di esposizione; modalità di acquisizione contrasto interferenziale in luce riflessa.

Fig. 4: OM images (500x; obtained in ICR mode) of the surface from specimens after 2 hours of immersion time, for different inhibitor amounts.

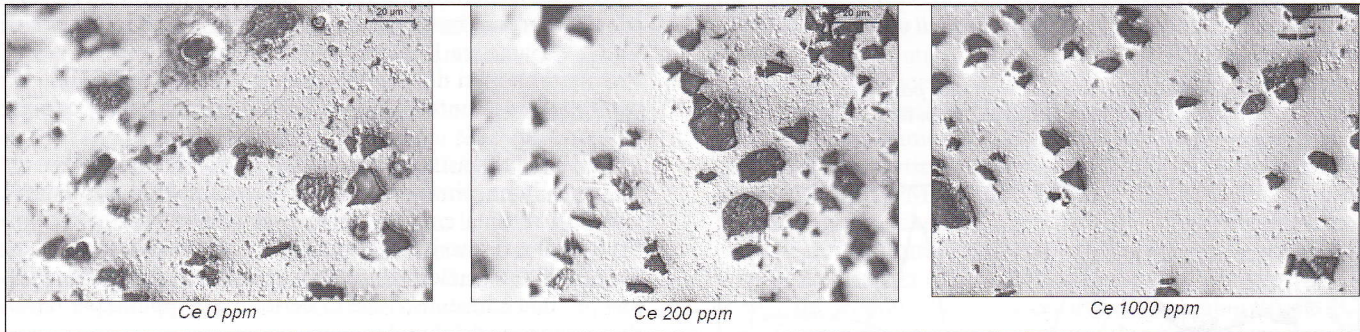


Fig. 5: Micrografie (500x) delle superficie dei campioni dopo 30 giorni di esposizione; modalità di acquisizione contrasto interferenziale in luce riflessa.

Fig. 5: OM images (500x; obtained in ICR mode) of the surface from specimens after 30 days of immersion time, for different inhibitor amounts.

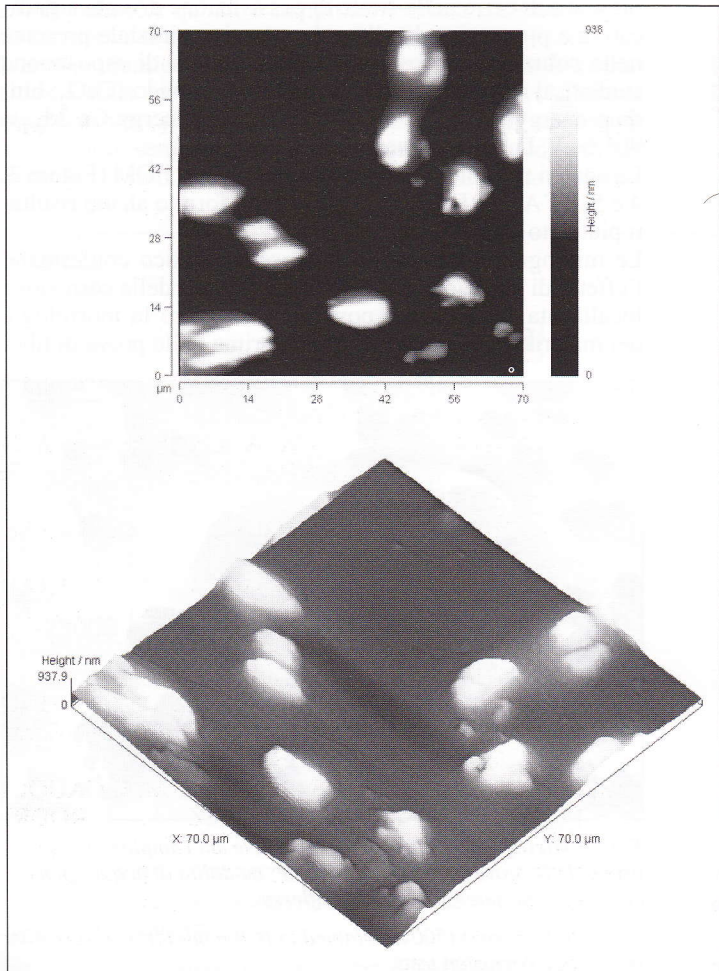
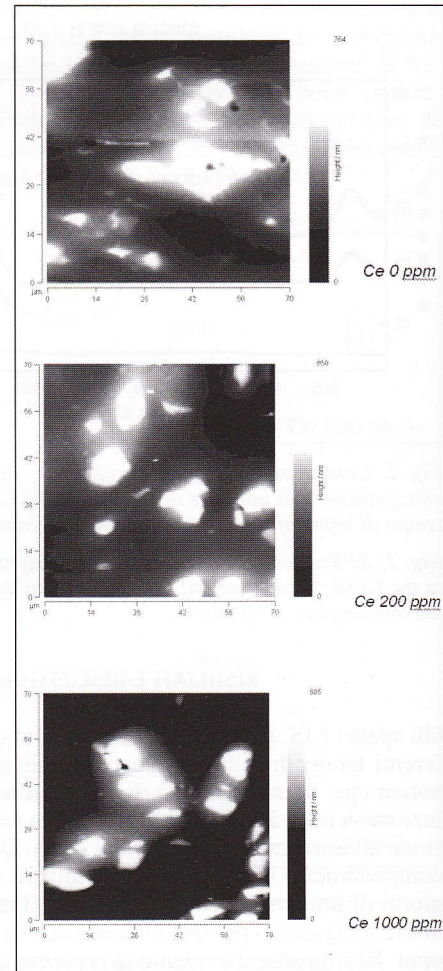


Fig. 6: Immagini AFM "top-view" e 3D della superficie di un campione tal quale, prima delle prove di libera corrosione.

Fig. 6: AFM "top view" and 3D images from a specimen before free corrosion tests.

Fig. 7: Immagini AFM "top-view" delle superfici dei campioni, dopo 2 ore di esposizione.

Fig. 7: AFM "top view" images of the surface from specimens after 2 hours of immersion time, for different inhibitor amounts.



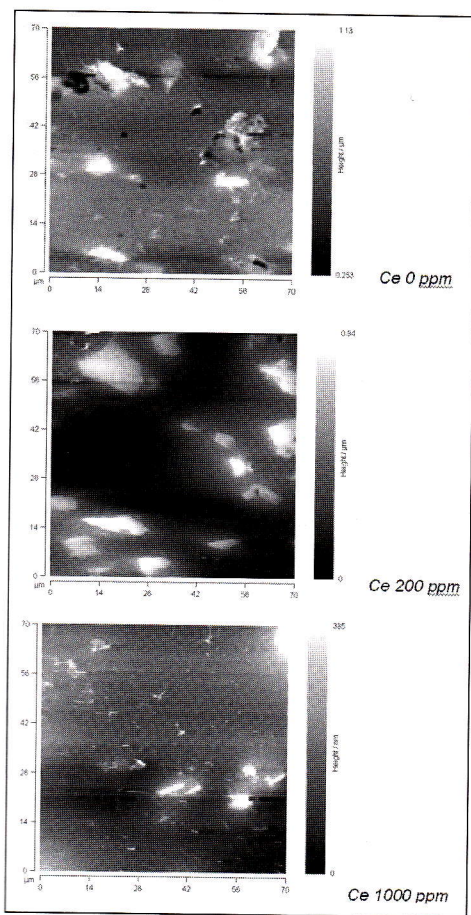


Fig. 8: Immagini AFM "top view" delle superfici dei campioni, dopo 5 giorni di esposizione.

Fig. 8: AFM "top view" images of the surface from specimens after 5 days of immersion time, for different inhibitor amounts.

ra corrosione. La formazione di pits nella matrice di alluminio risulta nettamente visibile già dopo 2 ore di esposizione nel caso del campione senza inibitore, in maniera ridotta sul provino Ce 1000 ppm e in forma quasi trascurabile sul campione Ce 200 ppm (Figura 4). Tale fenomeno diventa sempre più evidente con il trascorrere del tempo di esposizione nella soluzione corrosiva (Figura 5).

Di notevole interesse sono le immagini ottenibili mediante la tecnica AFM che possono essere visualizzate in modalità "top view" o tridimensionale; come esempio, in Figura 6 sono visibili quelle relative alla superficie di un campione di materiale composito dopo lucidatura metallografica e non ancora esposto a corrosione ove si possono distinguere chiaramente la matrice e le particelle di rinforzo.

Le immagini AFM sono in accordo con quanto è stato riscontrato mediante microscopia ottica ovvero che, dopo 2 ore di esposizione nella soluzione corrosiva, il campione Ce 200 ppm risulta praticamente privo di fenomeni di corrosione localizzata la quale risulta invece presente, allo stadio di innesco, solo sugli altri due (Figura 7).

Dopo 5 giorni di esposizione (Figura 8), è possibile notare che il campione Ce 200 ppm si mantiene quasi totalmente esente da fenomeni di corrosione localizzata che invece tende a svilupparsi sugli altri due campioni. Questo è correlabile alla presenza di uno strato di passivazione superficiale omogeneo, con bassa difettosità e piuttosto protettivo nei confronti della matrice del materiale composito [15], in accordo con i tests elettrochimici citati in precedenza.

I risultati ottenuti, presi nel loro complesso, indicano che:

- quando l'inibitore è presente in soluzione a bassa concentrazione (Ce 200 ppm), si forma uno strato di passivazione superficiale omogeneo, costituito essenzialmente da ossidi di alluminio e di cerio i quali si sviluppano sul materiale composito formando un film altamente protettivo, a causa dell'effetto sinergico dei suddetti composti;
- quando l'inibitore è presente in soluzione ad alta concen-

trazione (Ce 1000 ppm), il processo di ossidazione dell'inibitore stesso diviene competitivo con l'ossidazione dell'alluminio. Questo fatto porta ad un elevato fenomeno di ossidazione e precipitazione del cerio mentre la reazione di ossidazione dell'alluminio avviene solamente in forma ridotta. Tale comportamento produce uno strato di passivazione superficiale non omogeneo, consistente probabilmente di zone differenti, alcune ricche e alcune povere in ossidi di cerio, disperse in un film di ossido di alluminio non perfettamente formato. Queste ultime aree potrebbero evolvere in siti preferenziali di attacco corrosivo. Ciò è confermato dai dati sperimentali che mostrano un alto contenuto di cerio (XPS) in superficie e, allo stesso tempo, un decremento della resistenza all'attacco corrosivo (prove elettrochimiche, OM e AFM).

CONCLUSIONI

- I risultati ottenuti dai tests elettrochimici e dalle analisi di superficie hanno mostrato che i composti del cerio offrono il massimo livello di protezione contro l'attacco corrosivo quando la concentrazione dell'agente inibitore in soluzione è di 200 ppm.
- Una concentrazione più alta di inibitore porta alla formazione di un film superficiale con un contenuto più alto di ossido di cerio ma non uniformemente distribuito.

Questo comportamento influisce negativamente sulla tendenza all'ossidazione dell'alluminio e sulla formazione di uno strato di passivazione omogeneo e protettivo, aumentando così la tendenza all'attacco corrosivo del substrato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. APPENDINO, M. MONTORSI, La Metallurgia Italiana 10 (1986) p. 743.
- [2] R.J. RIOJA, R.H. GRAHAM, Adv. Mater. & Proc. 6 (1992) p. 23.
- [3] J.A. SEDIKS, J.A.S. GREEN, D.L. NOVAK, Met. Trans. 2 (1971) p. 871.
- [4] P.P. TRZASKOMA, E. Mc CAFFERTY, C. R. CROWE, J. Electrochem. Soc. 30 (1983) p. 1809.
- [5] B.R.W. HINTON, J. Alloys Comp. 180 (1992) p. 15.
- [6] D. ARNOTT, B.R.W. HINTON, N. RYAN, Mater. Perform. 26 (1987), p. 42.
- [7] D. ARNOTT, B.R.W. HINTON, N. RYAN, Corrosion Science 45 (1989) p. 12.
- [8] A.J. DAVENPORT, H.S. ISAACS, M.W. KENDIG, Corrosion Science 32 (1991) p.653.
- [9] S. MORITA, S. FUJISAWA, E. KISHI, M. OHTA, H. UEYAMA, Y. SUGARAWA, Thin Solid Films 273 (1996) p. 138.
- [10] A. KARBACH, D. DRECHSLER, Surf. and Interface Anal. 27 (1999) p. 401.
- [11] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.A. CAUQUI, M. MARCOS, J.A. PEREZ, J.M. PINTADO, 2nd Cong. Ibero-Americano Corros. Protec., Tenerife (Spain) PI -1 (1995) p. 321.
- [12] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M. MARCOS, M.A. RODRIGUEZ-CHACON, Corrosion Science 40, (1998) p. 1803.
- [13] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.A. CAUQUI, M. MARCOS, M.A. RODRIGUEZ, I.J.M. RODRIGUEZ, Alloy Comp. 250 (1997) p. 455.
- [14] XPS Spectra Handbook Perkin Elmer, Physical Electronic Division, Minnesota (USA) (1980).
- [15] X.Y. WANG, Y.S. WU, L. ZHANG, Z.Y. YU, Corrosion 57 (2001) p. 540.

INFLUENCE OF CERIUM CONCENTRATION ON CORROSION INHIBITION OF AN ALUMINIUM BASED COMPOSITE MATERIAL

Particle-reinforced aluminium matrix composites are technologically advanced materials with enhanced physical-mechanical properties. They are also available on the market at affordable prices. These composite materials have a more heterogeneous microstructure than massive alloys. This is due to the presence of reinforced particles which can stimulate localized corrosion, especially in solutions containing aggressive ions. This phenomenon can be decreased by applying on these materials protective systems or suitable inhibition agents. These compounds can be of different types and are able to reduce corrosion attack intensity and, at the same time, increase the adhesion of applied organic coatings.

Lanthanides, owing to their chemical and chemical-physical properties, can be considered a valid alternative to conventional products. They have been often used as conversion coatings in order to produce a passivation layer more resistance to pitting than the naturally formed oxide film on the surface of aluminium alloys.

The effect of cerium concentration on the corrosion inhibition of Al 6061 T6/Al₂O₃ p 10% (v/v) metal matrix composite, in aerated 3.5% NaCl solution after different immersion times at room temperature and pressure was investigated.

Experimental tests were effected at different concentration of the inhibitor agent (0, 200, 1000 ppm of cerium, added as CeCl₃) and for exposure times ranging from 2 hours to 30 days. The evaluation of the corrosion inhibition power and the surface layer characterization have been carried out by electrochemical (polarization potentiodynamic curves and EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements) and free corrosion tests followed by several instrumental analyses (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy, OM – Optical Microscopy, AFM – Atomic Force Microscopy).

A comparison of EIS spectra, plotted as Nyquist diagrams, for different inhibitor amounts are showed in Fig. 1.

For the 2 hour immersion time, an increase in corrosion resistance with an increase of Ce content can be observed. This trend is completely different for 30 days of immersion: in this last case the maximum protection power is reached with the solution having 200 ppm of Ce. These data, according to potentiodynamic polarization results (Tab. 1) suggest that, for short immersion times, the presence of a large amount of Ce initially has a beneficial effect during the formation of the passive layer but, for longer exposure times, this trend becomes opposite.

When the inhibitor is present at low concentration (200 ppm) we have not a significant effect during the first steps of passive layer formation but, increasing the immersion times, there is a noticeable increase of the protective power of the surface film against general and localized corrosion attacks.

The XPS spectra, plotted as comparison of Ce 3d_{3/2} – 3d_{5/2} regions for different inhibitor amounts, are showed in Fig. 3. For the 2 hour immersion time, a very low amount of Ce is observed, which is not possible to determine quantitatively.

For 30 days of immersion, the presence of Ce becomes more considerable and is proportional to its concentration in the corrosion solutions. In this case, XPS data show that Al and Ce oxides are the main components of the surface passivation layer. For all exposure times, Ce is always present as oxide (CeO₂: binding energy of Ce 3d_{5/2} = 882.5 eV, binding energy of Ce 3d_{3/2} = 901.0 eV, difference in binding energy = 18.5 eV).

Morphological analysis, carried out by means of OM and AFM, has highlighted some important results.

OM images show the morphology of the surface composite material before (Fig. 3) and after (Figs. 4, 5) free corrosion tests. The pit nucleation is already visible on the aluminium matrix after 2 hours on the sample immersed in NaCl solution without inhibitor, in a slight way on 1000 ppm Ce sample and with a not-significant intensity on 200 ppm Ce sample (Fig. 4). This phenomenon becomes more evident increasing the immersion times in the corrosive solution (Fig. 5).

AFM is a very interesting technique of analysis owing to the possibility to obtain both "top view" and 3D morphological images. AFM totally confirm OM analysis trend. For example, Fig. 6 shows the AFM images referring to the surface of composite material, after suitable metallographic polishing and before the corrosion exposure, where it is possible to clearly distinguish the Al metallic matrix and the reinforced particles.

AFM images for the 2 hour immersion time show that the Ce 200 ppm sample is practically free of localized corrosion initiation sites whereas they are present on the other samples for different inhibitor amounts (Fig. 7).

It is possible to note that, after 5 days of exposure (Fig. 8), the Ce 200 ppm sample is almost totally immune from localized corrosion onset. Ce 0 ppm and Ce 1000 ppm samples, on the contrary, have a noticeable presence of localized corrosion attacks. This behaviour is strictly linked to the formation of a superficial homogeneous passive film with few defects and with a high protective power towards the metallic matrix of the composite material. This is in accordance with all the above-mentioned electrochemical tests.

All the obtained results suggest that:

- when Ce is present in solution at low concentration (200 ppm) a homogeneous passive layer, consisting of Al and Ce oxides, grows on the composite material forming a high protective film owing to the synergic effect of these compounds;
- when Ce is present in solution at high concentration (1000 ppm) the process of oxidation of the inhibitor becomes competitive with Al oxidation. This leads to high Ce oxidation and precipitation with a contemporary decreasing of Al oxidation. Such behaviour produces a non-homogeneous surface layer, formed by different zones, some rich in Ce oxides and some others poor in Ce oxides with a defective Al oxide film. These last areas could become preferential sites of localized corrosion attacks. This situation is confirmed by experimental data showing a passive film with high Ce content (XPS) and, at the same time, a corrosion resistance decrease (electrochemical tests).