

1. Aspectos básicos

Películas delgadas protectoras

La aplicación de películas delgadas permite alargar la vida útil de los materiales o extender el límite de su uso por encima de sus capacidades, manteniendo las propiedades básicas de ellos. Este tipo de películas pueden actuar como barreras térmicas o modificar las propiedades del material base, por ejemplo, disminuyendo la fricción entre superficies en contacto. Una de las aplicaciones de dichas películas es la de actuar como barrera anticorrosiva, reduciendo el contacto de la superficie con el medio ambiente y aumentando la capacidad de utilización del material mediante el aporte de nuevas propiedades a la superficie. Existen diferentes tipos de recubrimientos que, según su naturaleza, pueden clasificarse en:

Recubrimientos poliméricos
Recubrimientos metálicos
Recubrimientos cerámicos y vítreos

1.1.1 Recubrimientos poliméricos. Las pinturas son los recubrimientos poliméricos más utilizados desde hace años para recubrir tanto superficies pequeñas como grandes. Dentro de las múltiples aplicaciones que presentan, destacan su carácter protector y su función decorativa.

La mayoría de las pinturas están formadas por tres componentes básicos: una fase líquida, una matriz polimérica y un conjunto de partículas (pigmentos, extendedores o cargas). Por razones ambientales, la fase líquida suele ser agua o una mezcla de agua con algún polialcohol, como el glicerol, que sirve para mejorar la solubilidad de los componentes orgánicos y, además, mejorar el secado de las capas.

La naturaleza de los polímeros determina las propiedades, tanto físicas como químicas, del recubrimiento. Así, por ejemplo, los polímeros de naturaleza vinílica o fenólica (metileno,

R-CH₂-R) proporcionan una resistencia elevada a la penetración del agua y los álcalis; las resinas de naturaleza epoxy y los derivados de la celulosa permiten desarrollar películas resistentes a la corrosión atmosférica, etc.

Por otro lado, a los recubrimientos poliméricos se añaden pigmentos en forma de partículas sólidas, cuya función principal es proporcionar una coloración determinada u opacidad al recubrimiento; aunque presentan otras propiedades, tales como:

Aumentar la durabilidad de los polímeros, incrementando la resistencia a la erosión del recubrimiento.

Disminuir la corrosión del metal, mediante la adición de inhibidores oxidantes como los cromatos, la adición de partículas de zinc, etc.

Impedir la penetración de los agentes agresivos.

Los pigmentos que más se emplean son los basados en óxidos metálicos, como TiO₂, Pb₃O₃, Fe₂O₃ y como ZnCrO₄, PbCO₃ y BaSO₄, entre otros.

El secado de las películas se produce a través de la polimerización de las especies orgánicas, que pueden ser de tipo condensativa o aditiva.

Otro tipo de recubrimiento polimérico son los barnices; originalmente se obtenían a partir de la disolución de polímeros de origen natural (resinas) en aceites. Cuando se depositan sobre la superficie por recubrir, los aceites insaturados reaccionan con el oxígeno, produciendo una reacción polimérica de tipo oxidativa, que permite la incorporación de la resina dentro del recubrimiento. Actualmente, la mayoría de los barnices se preparan a partir de suspensiones coloidales de pigmentos en agua o en aceites dispersados tensoactivos.

Por último, se pueden citar las lacas como un tipo de recubrimiento polimérico; están constituidas por resinas que presentan especies volátiles disueltas y a las que, en algunos casos, se adicionan pigmentos, dependiendo de las aplicaciones.

La introducción de resinas sintéticas, como nitrocelulosa o fenol-formaldehído, permitió disminuir el costo de muchas de las capas poliméricas y, por tanto, extender su campo de aplicación. Por otro lado, los avances experimentados en la tecnología de polímeros han permitido sustituir aceites naturales y las resinas sintéticas por polímeros sintéticos.

Los recubrimientos poliméricos pierden su poder protector básicamente por dos motivos: por su deterioro, que se conoce como envejecimiento, o por la pérdida de adherencia, producida por un fenómeno de ampollamiento o deslaminación. En ambos casos aparecen grietas o perforaciones que ponen en contacto la superficie metálica con el medio agresivo.

Si se elige utilizar un recubrimiento polimérico como recubrimiento protector, hay que tener en cuenta que pese a su aparente continuidad, son recubrimientos permeables. Por eso, los aspectos más importantes a la hora de su implantación son determinar la permeabilidad de estas capas al agua, humedad o medios corrosivos, así como el efecto del tiempo de exposición y las condiciones de uso.

1.1.2 Recubrimientos metálicos. En muchas ocasiones se plantea la utilización de recubrimientos metálicos en sustitución de los recubrimientos poliméricos, por ser más sencilla la preparación de capas más gruesas, con mayor adherencia y con propiedades como buena mojabilidad, facilidad de aplicación y resistencia a la corrosión. Sin embargo, no todo son ventajas, pues, de forma análoga a los recubrimientos poliméricos, la mayoría de los recubrimientos metálicos son porosos y, por tanto, se ve favorecida la penetración de agentes agresivos que aceleran la corrosión del material base. En muchos casos estos poros pueden sellarse utilizando resinas termoplásticas o mediante la penetración de un segundo metal que presente un punto de fusión más bajo y pueda difundirse dentro del recubrimiento a altas temperaturas, o bien mediante la aplicación de recubrimientos poliméricos. Este último caso es el más utilizado. El tipo de recubrimiento se relaciona con el material empleado para recubrir. En la tabla 1.1 se resumen los materiales más utilizados y los procesos a los que dan lugar.

Tabla 1.1. *Procesos de obtención de recubrimientos metálicos*

Material	Procesos
Estaño	Estañado
Aluminio	Aluminizado
Zinc +> 0,1 % Al	Galvanizado
Zinc + 5 % Al	Galfan®
Zinc + 55 % Al	Galvalume®
Zinc + recocido	Galvanneal®
Cromo	Cromado
Plomo + estaño	Emplomado

Fuente: Castro M. "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética EPD a partir de suspensiones Sol-gel". Tesis de Doctorado en Química. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, 2003.

El estañado fue uno de los métodos más empleados durante largo tiempo; gracias a él se desarrolló la industria de conservas alimenticias; sin embargo, con la aparición de las lacas el estaño fue perdiendo importancia, ya que estas presentan una mayor compatibilidad con el uso alimentario, además de una excelente adherencia y un costo menor.

En la actualidad, el galvanizado, Galfan® y Galvalume®, y, en menor medida, el cromado son los recubrimientos de mayor producción, que va en continuo aumento. Los métodos utilizados para producir este tipo de recubrimientos incluyen la técnica de inmersión en un

baño caliente del metal con el que se va a recubrir, el pulverizado y la electrodeposición; el más utilizado es el de inmersión en caliente. En el caso del galvanizado existen dos técnicas de inmersión, denominadas galvanizado en baño y galvanizado en continuo, siendo esta última la más empleada en los últimos años.

La temperatura necesaria para llevar a cabo la deposición de un recubrimiento depende de la composición del baño, que suele estar en torno a los 445 – 455 °C, y el tiempo de inmersión varía entre 3 y 6 minutos, dependiendo del espesor de la pieza.

La modificación de la superficie mediante la inmersión en un metal fundido es un proceso más complejo que la difusión entre dos superficies metálicas puestas en contacto. Cada tipo de recubrimiento presenta unas propiedades diferentes. Aunque algunos de ellos pueden obtenerse mediante las mismas técnicas de deposición. Entre algunas de las técnicas de deposición de películas delgadas están: electrodeposición, electroforesis, sedimentación, termoforesis, inmersión (*dip coating*), dispersión por centrifugación (*spin coating*), que son los más importantes. (En este trabajo la técnica utilizada es *dip coating*, que se definirá más adelante).

1.1.3 Recubrimientos cerámicos. Los recubrimientos cerámicos, al igual que los recubrimientos poliméricos y metálicos, tienen como objeto crear una barrera que impida el contacto físico o químico del metal con el entorno. Estos recubrimientos permiten combinar las propiedades de resistencia mecánica del metal base, con la inercia frente a la corrosión de los materiales cerámicos. Los óxidos cerámicos presentan propiedades singulares, como elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, alta resistencia eléctrica y térmica y resistencia al rayado, entre otras, que los hacen idóneos para actuar como buenos recubrimientos, ofreciendo una excelente resistencia frente a los procesos de corrosión y oxidación.

La variedad de materiales cerámicos es amplia; abarca específicamente desde óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$) hasta no óxidos, como carburos (SiC , TiC , BC), nitruros (Si_3N_4 , BN , AlN), boruros (TiB_2 , YB_6) y combinaciones de estos. Los cerámicos se caracterizan por el marcado carácter iónico y covalente de sus enlaces. No obstante, los materiales no están constituidos exclusivamente por enlaces covalentes, iónicos o metálicos puros, sino por una combinación de ellos, que depende de la electronegatividad, de la posibilidad de transferencia electrónica entre átomos y de la diferencia de energía entre las capas electrónicas dentro de un mismo átomo.

Las propiedades básicas que determinan el comportamiento de un recubrimiento son: la diferencia entre los coeficientes de expansión del sustrato y del recubrimiento, el tipo de unión mecánica o química y la tensión superficial entre ambos. Si la capa y el sustrato tienen coeficientes de expansión térmica muy diferentes, la posibilidad de obtener una buena unión será difícil a la hora de preparar películas gruesas. Por otro

lado, si el coeficiente de expansión del metal es menor que el del recubrimiento, este se hallará sometido a tracción y tenderá a agrietarse durante el secado y la sinterización. La posibilidad de obtener un recubrimiento bueno será mayor cuanto más parecidos sean los coeficientes de expansión.

Los recubrimientos cerámicos pueden depositarse en seco o a partir de suspensiones, por lo que se puede hablar de procesos vía seca o húmeda. En los procesos por vía húmeda las materias primas se dispersan para formar una suspensión y después se aplican, mientras que en los procesos en seco los polvos se aplican directamente, aunque sus características superficiales deben ajustarse antes de la aplicación.

De cara a la obtención de recubrimientos cerámicos ha cobrado gran importancia el estudio de las rutas de síntesis, destacando por su gran impacto tecnológico los procesos sol-gel.

1.2 Aspectos relevantes de la evaluación de corrosión en sustratos protegidos por películas delgadas

La aplicación de una película delgada, por alguno de los métodos descritos en este capítulo, tiene como función principal que esta actúe como una barrera física entre el medio agresivo (electrolito) y el sustrato que se quiere proteger (acero al carbono o acero inoxidable), tal y como se observa en la figura 1.1.

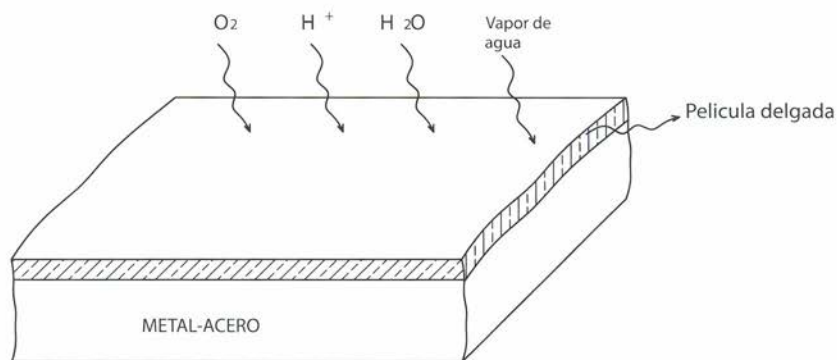


Figura 1.1. Modelo de protección contra la corrosión que brindan las películas delgadas vistas como una barrera física.

Algunas películas delgadas pueden contener microaleantes que actúan como pigmentos inhibidores, pero no es el caso de discusión del presente texto.

Normalmente, existe una probabilidad de que ocurran imperfecciones durante el proceso de deposición de una película delgada (poros, grietas, etc.) o de que se generen estas imperfecciones una vez depositada; como por ejemplo, por la acción de tensiones internas, debidas principalmente al proceso de ordenamiento de los átomos en la conformación de la película, que hacen que esta se fracture.

Durante el proceso de interacción con un medio agresivo, tal como electrolitos acuosos, todas las películas delgadas hacen visibles otros tipos de daños, que son propios de sus procesos de fabricación, tales como falta de uniformidad en la depositación, poros en algunas zonas de la película o depósitos de pequeñas partículas que quedan sobre la superficie, tal y como se esquematizan en la figura 1.2.

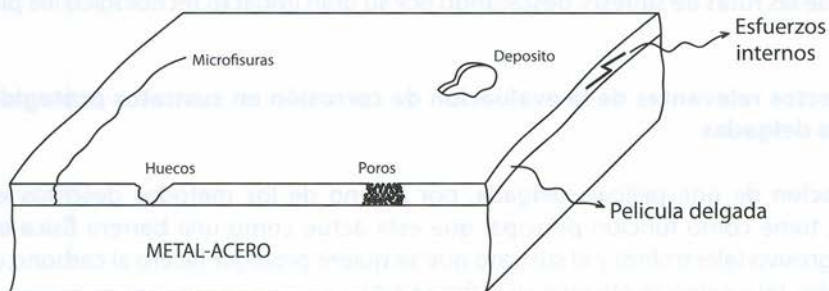


Figura 1.2. Morfologías típicas de daño en películas delgadas.

Como se observa en esta figura, normalmente los daños o imperfecciones en las películas delgadas son localizados y afectan solo una pequeña área (del orden de los micrómetros) del sustrato metálico, tal y como se esquematiza en la figura 1.3.

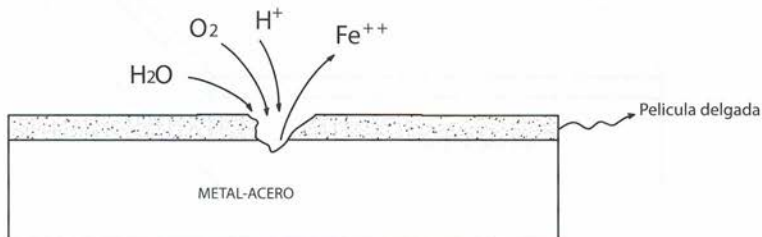


Figura 1.3. Corrosión en el sustrato por daño local en una película delgada.

Como se observa en la figura 1.3, la evaluación del desempeño anticorrosivo de las películas delgadas se orienta principalmente a evaluar el crecimiento de poros, grietas o

microdaños. A través de estos poros fluyen iones y masa en ambos sentidos; por ejemplo, H^+ y O_2 hacia el sustrato y iones de hierro (Fe^{++}) hacia el electrolito (solución acuosa), generando una corriente eléctrica localizada.

Las fórmulas existentes para calcular la velocidad de corrosión en mpy (milésimas de pulgada por año) o mmy (milímetros por año) deben tener en cuenta el área donde ocurren las reacciones electroquímicas, tal y como lo muestra la ecuación 1.

$$\text{Velocidad de corrosión} = \left(\frac{1.29 \times 105M}{zD} \right) \left(\frac{B}{RpA} \right) \quad (1)$$

Con: $B = [\beta_a \cdot \beta_c] / 2.3[\beta_a + \beta_c]$, como una constante.

Donde

β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica (mV/década).

M: Masa atómica de acero (g).

z: Electrones de transferencia en la reacción electroquímica.

D: Densidad del acero (g/cm^3).

A: Área donde ocurren los procesos de corrosión (cm^2).

Rp: Resistencia a la polarización (ohmios)

Como se observa en esta ecuación 1, se debe conocer el área (A) donde están ocurriendo las reacciones electroquímicas. Para el caso de un metal sin recubrimiento, es una tarea sencilla medir el área que está reaccionando electroquímicamente, pero para el caso de metales recubiertos con películas delgadas es muy difícil. En este marco de ideas, no es del todo acertado cuantificar con certeza el grado de deterioro o la velocidad de corrosión de un sustrato aplicando las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización o de Tafel, pues, como se explicó, se hace necesario conocer el área donde ocurre la corrosión.

Desde este punto de vista, el uso que se le da a las técnicas tradicionales, como LPR (Lineal Polarization Resistance) o Tafel, como técnicas aplicadas a determinar la velocidad de corrosión, no son en este concepto aplicables al estudio de películas delgadas anti-corrosivas. Pero, sin embargo, se pueden tomar algunos parámetros resultantes de estas técnicas (como es el valor de resistencia a la polarización y corrientes de intercambio) para evaluar la eficiencia protectora de las películas delgadas.

Además de las técnicas de corriente directa LPR y Tafel, existen otras que permiten cualificar de mejor manera el desempeño anticorrosivo de películas delgadas. Una de las más aplicadas es la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.2.1. Determinación de parámetros de interfase usando técnicas electroquímicas como métodos para determinar eficiencia protectora de las películas delgadas.

Este aparte ahondará en la explicación del uso de la técnica electroquímica para la determinación de los parámetros de interfase metal/solución acuosa, lo que permite utilizarlos para determinar y cuantificar los procesos de deterioro electroquímico de la capacidad de las películas delgadas para proteger un sustrato, como el acero.

1.2.1.1. **Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).** Una de las técnicas de mayor uso para evaluar fallas en películas delgadas, tales como porosidad, microgrietas o microhuecos, es la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Esta técnica, además, permite identificar procesos electroquímicos que ocurren en aquellas microzonas del sustrato (acero al carbono o inoxidable) donde ha fallado la película delgada.

Los parámetros de toda interfase metal/recubrimiento/electrolito son simulados comúnmente con circuitos equivalentes de interfase, tal y como se muestra en la figura 1.4.

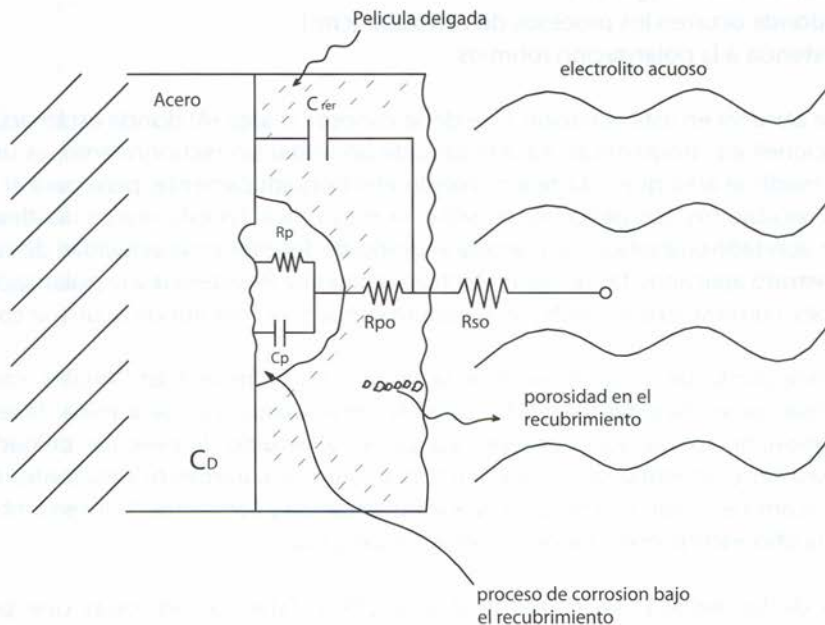


Figura 1.4. Parámetros de interfase de un sistema metal/película delgada/electrolito.

Los parámetros que describen las reacciones sobre el sustrato de acero son:

Rp: simula la resistencia a la polarización electroquímica.

Cp: Capacitancia de la doble capa electroquímica.

Los parámetros que describen el comportamiento dieléctrico de la película delgada son:

Cp: Capacitancia de la película.

Rpo: Resistencia eléctrica de la película, normalmente asociada a su resistencia de poro.

Y finalmente, Rs corresponde a la resistencia del electrolito, en ohmios.

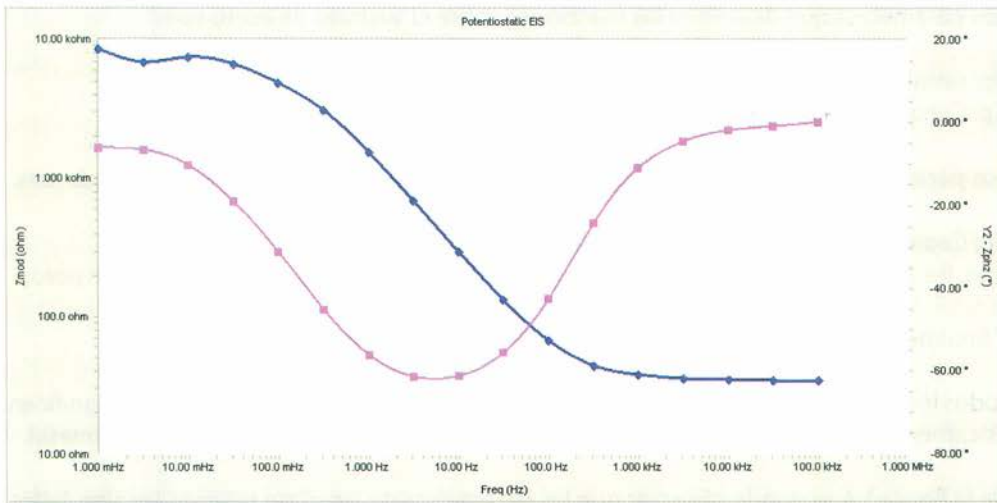
Todos los valores de resistencia aquí mencionados tienen unidades de ohmios y significan físicamente el impedimento al movimiento de iones o masa hacia la interfase del metal.

De la figura 1.4 se puede observar que los parámetros de interfase pueden ser simulados mediante elementos eléctricos, tales como la resistencia y el condensador (llamado elemento de fase constante en electroquímica).

La técnica EIS utiliza una señal de corriente alterna que varía en un rango desde los mHz a los kHz, lo que permite calcular todos los elementos capacitivos y resistivos a lo largo del recorrido de la señal (entre el contra-electrodo y el acero). De esta manera, la técnica EIS puede determinar los parámetros de la película, tales como resistencia de poro (Rpo) y la capacitancia de la película (Cp), principalmente. Con esta técnica se puede hacer seguimiento en el tiempo de la manera como se va deteriorando la película delgada, analizando el cambio en los parámetros de interfase que se han descrito.

Mediante el uso de instrumentación adecuada, se llevan a cabo medidas de espectroscopía de impedancia. En la figura 1.5. se ilustra un espectro típico de respuesta de un metal inmerso en un electrolito salino. Este esquema se supone para un rango de frecuencia desde los 1 mHz a los 100 kHz.

El diagrama presentado en esta figura es comúnmente llamado "diagrama de Bode", que tiene la particularidad de mostrar una información amplia en un solo gráfico. Aquí se puede observar cómo cambia la respuesta de la fase con respecto a la frecuencia (curva roja) de la corriente respecto al voltaje, lo cual informa sobre los parámetros de fase constante (condensadores) que están presentes en la interfase. Por otro lado, esta gráfica muestra la variación de la impedancia en función de la frecuencia, lo que permite establecer el comportamiento de los diferentes elementos óhmicos presentes en la interfase y el recubrimiento respectivo. Así, del análisis de esta curva se pueden establecer los parámetros eléctricos de la interfase y del recubrimiento y simular la cinética de deterioro mediante un circuito equivalente, que es llamado así, pues el circuito mismo equivaldría a la manera como reacciona el sistema electroquímico ante impulsos eléctricos de señales de corriente alterna que se aplican.



Fuente: Equipo GAMRY, Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión, Uptc.

Figura 1.5. Esquema de un espectro de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para un sistema acero/película delgada.

1.2.1.2. Las técnicas de resistencia de la polarización LPR y Tafel. Ambas técnicas utilizan señales de corriente directa como señales de perturbación de la doble capa electroquímica. Estas técnicas se diferencian por el rango de voltaje aplicado al material en que se ha depositado la película delgada, tal y como se muestra en las figuras 1.6 y 1.7.

Como ya se mencionó al inicio de este capítulo, las técnicas LPR y Tafel son comúnmente utilizadas para determinar la velocidad de corrosión de sustratos metálicos en contacto con electrolitos acuosos. Pero en el caso de películas delgadas como recubrimientos anticorrosivos, las cuales se deterioran de manera local y cuya área no es conocida, estas técnicas no se utilizan para cálculo de velocidad de corrosión; aunque sí es muy importante poder determinar parámetros como la resistencia a la polarización (R_p), a partir de la técnica LPR, y la corriente de difusión en el potencial de oxidación del hierro (técnica Tafel). El seguimiento de estos parámetros permite cualificar el desempeño de los recubrimientos; entre mayor sea el valor de R_p y menor la corriente de iones de hierro que fluye a través de la película delgada, mejor es el sellado de esta y mayor es su capacidad de protección contra la corrosión del sustrato de acero.

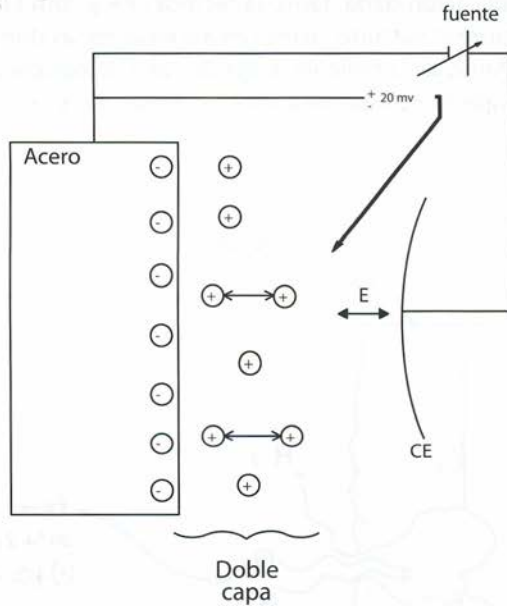


Figura 1.6. Forma de polarizar una interfase mediante una polarización débil ($\pm 20 \text{ mV}$ respecto al potencial de corrosión).

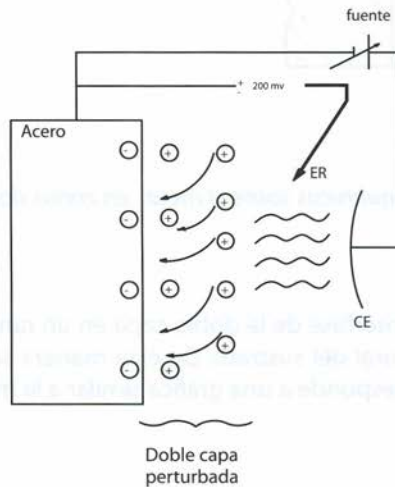


Figura 1.7. Forma de polarizar una interfase mediante una polarización fuerte ($\pm 200 \text{ mV}$ respecto al potencial de corrosión).

Teniendo en cuenta la explicación dada, tanto la técnica LPR y como la Tafel determinan parámetros de interfase sobre el sustrato (acero) en aquellas zonas donde el electrolito ha penetrado a través de las fallas de la película delgada que está depositada sobre el acero, para formar así la doble capa electroquímica sobre el metal, tal y como se observa en la figura 1.8.

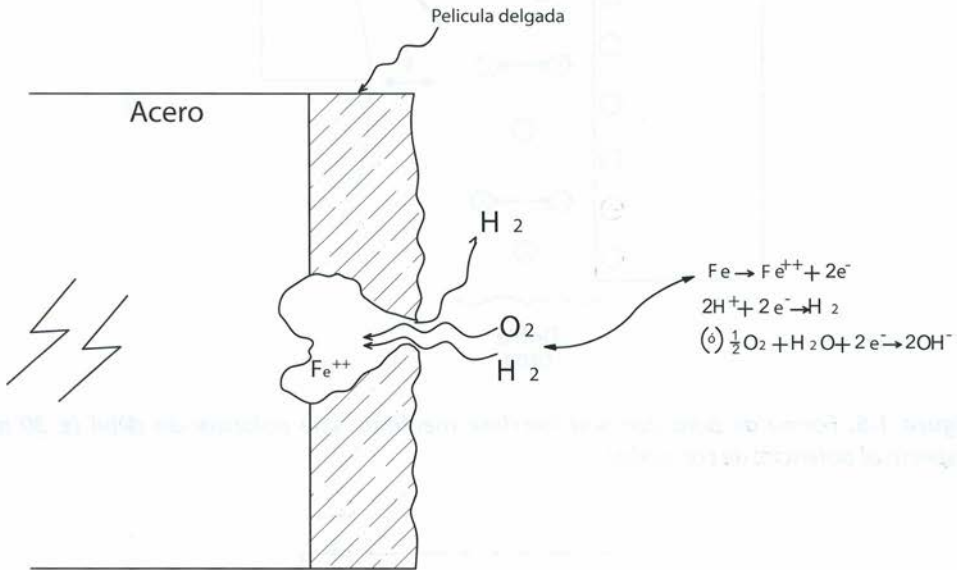
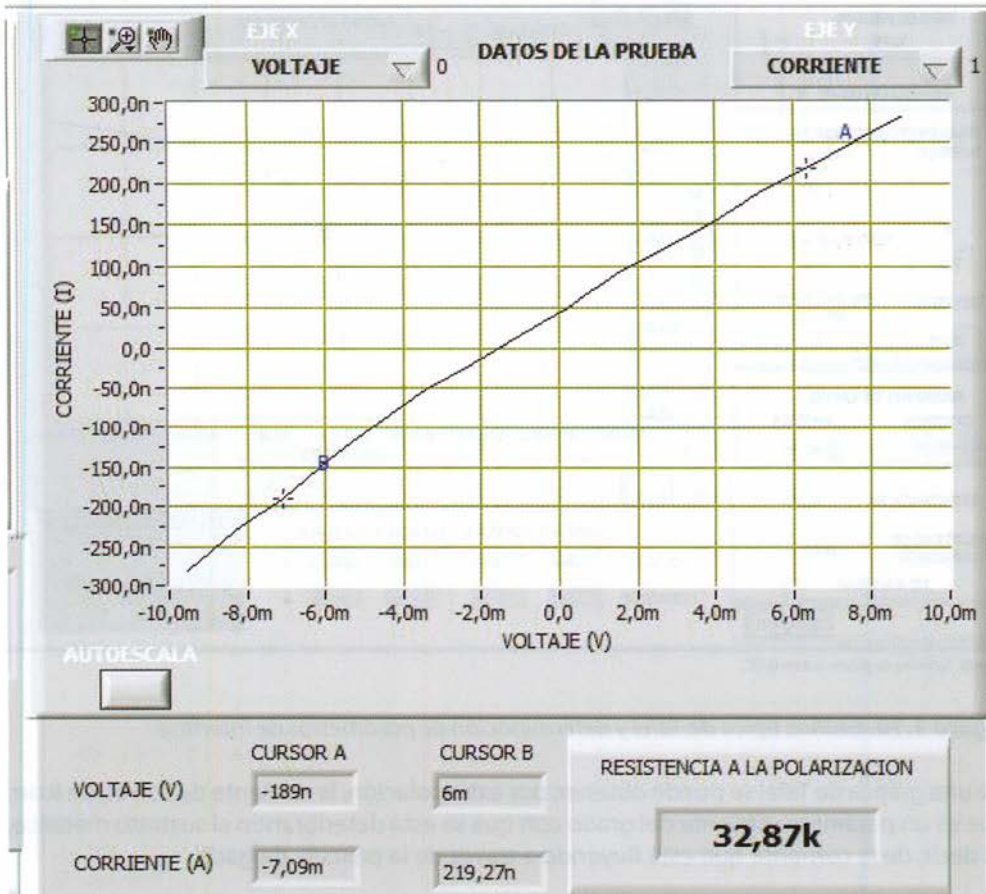


Figura 1.8. Reacciones electroquímicas sobre el metal, en zonas donde ha fallado la película delgada.

La técnica LPR polariza esta interfase de la doble capa en un rango de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión natural del sustrato. De esta manera se obtiene una respuesta lineal de la interfase, que corresponde a una gráfica similar a la mostrada en la figura 1.9.



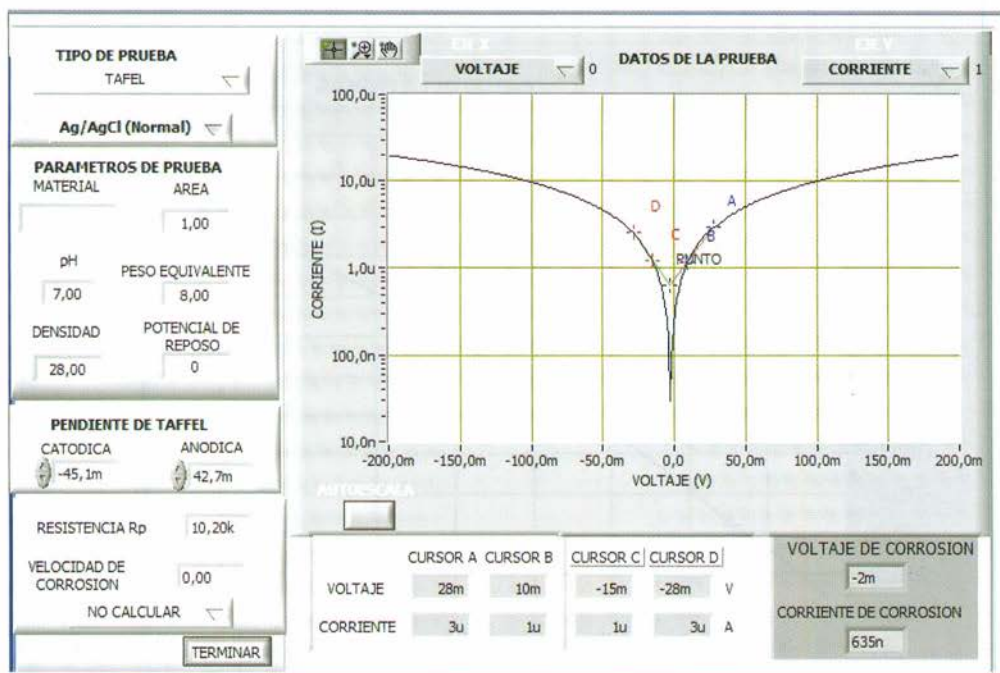
Fuente: Software de potencióstato GSEC.

Figura 1.9. Figura LPR típica en un rango de 20 mV.

Del cálculo de la pendiente de la línea recta ($\Delta E / \Delta I$) se determina la resistencia a la polarización R_p , que es un parámetro de la doble capa electroquímica (interfase) que está presente sobre el metal (sustrato).

Por otro lado, la técnica Tafel amplía el rango de polarización de la doble capa en ± 200 mV, respecto al potencial de corrosión.

Una polarización de estas características da una gráfica similar a la mostrada en la figura 1.10.



Fuente. Software de potenciostato GSEC.

Figura 1.10. Gráfica típica de Tafel y determinación de parámetros de interfase.

De una gráfica de Tafel se puede obtener, por extrapolación, la corriente de corrosión I_{corr} , que es un parámetro diciente del grado con que se está deteriorando el sustrato metálico, es decir, de la corriente que está fluyendo a través de la película delgada.

Como es concluyente, los parámetros que son influyentes en el estudio de las propiedades protectoras de películas delgadas son el cálculo de R_p e i_{corr} . Una disminución de la R_p podría indicar un aumento del número de poros en la película, y, de manera semejante, un incremento de la I_{corr} se asemejaría a un mayor deterioro del recubrimiento. Pero no es posible utilizar estas técnicas para cuantificar el grado de deterioro del sustrato, por cuanto no se conoce el área real donde ocurren las reacciones electroquímicas sobre este sustrato.

Un aspecto por tener en cuenta es que la técnica Tafel no es recomendada, dado que es destructiva de la película delgada, pues al polarizar en un rango de voltaje alto (± 200 mV) fuerza a que iones del electrolito (medio) o iones de hierro difundan a través de la película delgada, ocasionando daños en esta (fracturamiento de la película delgada), resultando de manera directa en incremento de poros o grietas.

Aspectos generales sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304

El acero inoxidable AISI-SAE 304 no es magnético y no puede ser endurecido por tratamiento térmico, es muy dúctil. El inoxidable austenítico AISI-SAE 304 contiene básicamente 18% de Cr y 8% de Ni, con un porcentaje de carbono limitado a un máximo de 0,08%. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, arquitectura, alimenticia, generación de energía eléctrica y transporte, es también utilizado en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en un sinnúmero de aplicaciones.

1.3.1 Corrosión en el sustrato acero inoxidable AISI-SAE 304. La corrosión de los aceros inoxidables se debe a la formación, en su superficie, de una película de óxido muy delgada y resistente, que recibe el nombre de película pasiva. Se forma esta película siempre que el medio que rodea el acero sea capaz de ceder oxígeno. Los principales tipos de corrosión presentes en los aceros inoxidables son: Corrosión galvánica, Corrosión por contacto, Corrosión selectiva o por picaduras, Corrosión bajo tensión, Corrosión intergranular.

En este libro se hace énfasis en la corrosión selectiva o por picaduras, que se produce cuando una serie de condiciones hacen que desaparezca la pasividad de algunos puntos de la superficie de un acero inoxidable; dichos puntos se transforman en ánodos, dando origen a la formación de pares galvánicos. Por lo general se manifiesta con picaduras muy finas que se desarrollan rápidamente en profundidad y longitud. Caso típico de esta corrosión es la producida por el agua de mar en casi todos los aceros, y es sumamente peligrosa porque no es fácil detectarla. Los cloruros, bromuros e hipocloritos son los que presentan mayor agresividad.

