

Nº 13 – Noviembre 2006 – Publicación exclusiva para clientes de CIDETEC

Métodos de evaluación utilizados en el estudio de los inhibidores de corrosión

La elección de un método de evaluación de un inhibidor de corrosión es compleja y depende de la naturaleza de la capa protectora adherida al material base. Sin embargo, esta naturaleza de capa depende a su vez de multitud de factores como: potencial de electrodo, concentración de inhibidor, condiciones hidrodinámicas, naturaleza del medio, propiedades de la superficie, interacción entre inhibidor y sustrato, etc. Además, no es posible asignar un solo mecanismo de acción a un inhibidor porque el mecanismo puede variar con las condiciones experimentales. Los métodos que actualmente se utilizan en el estudio de los inhibidores de corrosión están divididos en dos grandes grupos:

- **Métodos electroquímicos:** Entre los métodos electroquímicos más utilizados, figura el de la medida de resistencia a la polarización. El método consiste en la aplicación de un sobrepotencial, respecto del potencial de equilibrio, lo suficientemente pequeño como para no alterar el sistema pero suficiente como para poder conocer cual es el comportamiento del electrodo en ese medio frente a las reacciones de oxidación y de reducción. De esta forma, se puede seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo.
- **Métodos de análisis superficial:** Con la utilización de estos métodos se pretende controlar y/o determinar las interacciones entre el inhibidor y la superficie del metal. Entre las técnicas empleadas se encuentran:
 - Espectroscopía de infrarrojo y ultravioleta
 - Espectrometría de masas
 - Difracción de Rayos-X
 - Resonancia magnética nuclear
 - Espectroscopía Auger
 - Elipsometría
 - Análisis termogravimétricos y de cromatografía gaseosa
 - Medida de la tensión superficial de las soluciones inhibidas

No obstante, estos métodos no son aplicados por las empresas en el control y seguimiento de sus procesos, principalmente debido a la dificultad de manejo y elevado coste de los equipos, la difícil interpretación de los resultados y, en general, la necesidad de personal altamente cualificado.

Problemas industriales detectados en la electrodeposición de cobre sobre zamak

La electrodeposición de cobre, desde un baño alcalino cianurado, se ha convertido en un proceso fundamental en la aplicación de los sistemas Cu/Ni/Cr sobre las aleaciones de Zinc (zamak). Lo que corrientemente se denomina cromado sobre un sustrato de zamak, es realmente un revestimiento combinado, consistente en una o más capas de cobre, una o más capas de níquel y una capa final de cromo. El número de capas, así como su espesor, depende del entorno de utilización de la pieza. El depósito de cobre aplicado desde un baño alcalino debe ser compacto y aislar perfectamente al sustrato de los posteriores baños de carácter ácido, bien sea cobre ácido o níquel brillante. En ello, las condiciones de trabajo y la composición del baño jugarán un importante papel. En este contexto, hay dos problemas que se presentan habitualmente a nivel industrial:

Nódulos en el cobre. Corrosión del sustrato. Las piezas se sumergen en el baño de cobre ácido una vez han sido recubiertas de cobre en el baño alcalino. Si alguna parte del zamak no queda bien protegida, la disolución ácida atacará al sustrato, aportando zinc al baño de cobre ácido. Por encima de una cierta concentración del zinc, el baño no sirve, ya que se codepositan partículas de éste metal sobre el cobre, dando lugar a una superficie nodular (Figura 1).



Figura 1.- Nódulos en el depósito de cobre alcalino sobre zamak.

Nódulos en el cobre. Pasivación anódica. En los baños de cobre alcalino, como consecuencia de la pasivación de los ánodos, se generan óxidos de cobre (II) los cuales pasan al electrolito. En algunas ocasiones, la filtración continua del baño no es suficiente para evitar la presencia de estos sólidos en suspensión, que pueden depositarse sobre las piezas dando lugar a una superficie rugosa.

Recubrimiento de níquel nanocrystalino, sobre magnesio, con elevada resistencia a la corrosión

El magnesio, metal conocido por su gran ligereza, presenta una elevada reactividad química que le confiere una baja resistencia a la corrosión y, por tanto, limita su empleo en condiciones ambientales. Una de las principales y más efectivas formas de protección frente a la corrosión se consigue mediante la aplicación de un recubrimiento uniforme, de baja porosidad y con buena adherencia, que actúe de barrera entre el sustrato y el entorno. Dentro de las tecnologías existentes, la aplicación de un recubrimiento metálico mediante deposición química o electrodeposición es una de las técnicas más simples y eficaces.

En este sentido, en los últimos años, ha existido un interés creciente en la electrodeposición de metales nanocrystalinos (nc), ya que, estos metales presentan propiedades mecánicas y electroquímicas excepcionales en comparación con los materiales policristalinos o amorfos. En relación a esto, la revista *Surface and Coatings Technology* ha publicado recientemente el artículo "High corrosion-resistance nanocrystaline Ni coating on AZ91D magnesium alloy" donde se presenta un proceso de electrodeposición directa que permite obtener recubrimientos de Ni (nc) sobre la aleación de magnesio AZ91D. Este proceso, basado en la aplicación de una capa protectora previa de Ni químico, permite obtener depósitos de Ni nc con un tamaño de grano medio de 40 nm y una dureza de 580 VHN (aleación de Mg AZ91D: 100 VHN). Estos recubrimientos exhiben, además de gran dureza, una elevada resistencia a la corrosión atribuible probablemente a su fino grano y a su baja porosidad.

Fuente de información: Revista Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pág. 5413-5418.

Tratamientos de conversión exentos de Cr(VI)

En los años 70 nuevas regulaciones medioambientales obligaron a restringir el uso de Cr(VI) debido a su carácter cancerígeno. Esta creciente preocupación por el medio ambiente y por la salud ha llevado a nuevos requerimientos en la tecnología de la pasivación. En particular, la industria europea del automóvil ha tomado la iniciativa en la introducción de nuevos tipos de pasivados sin Cr(VI) sobre zinc y sus aleaciones.

Esta actuación ha estado generada por la reciente aparición de una directiva europea 2000/53/EC que restringe los límites de uso de los iones de Cr(VI), considerados tóxicos y cancerígenos. Es por ello que una de las líneas actuales de investi-

gación más importantes del tratamiento de superficies es el desarrollo de nuevos tratamientos menos tóxicos que los anteriores, pero con la misma resistencia a la corrosión. Como alternativa a la utilización de Cr(VI) han aparecido procesos basados en molibdatos, permanganatos, titanatos, tierras raras y Cr(III) (considerado no cancerígeno).

Muchos de estos procesos necesitan un acabado final, consistente en un sellado orgánico o inorgánico que incrementa la resistencia a la corrosión de las capas obtenidas. Paulatina-mente, las prestaciones de estos tratamientos alternativos se van aproximando más a las obtenidas con los de Cr(VI) aunque no son tan universales. Aún así, queda mucho camino por recorrer. Entre las diversas alternativas a los tratamientos de conversión crómica, los sistemas basados en Cr(III) son los que se pueden implementar con mayor facilidad en procesos en funcionamiento, por su coste y la facilidad de adaptación de la tecnología. Además, algunas de las alternativas que se han propuesto para sustituir al Cr(VI) contienen iones (p.e., los iones F⁻) más problemáticos que el Cr(III), considerado no tóxico. Por todo ello, aunque presentan una capacidad protectora media/baja, los pasivados de cromo trivalente constituyen el estadio intermedio hacia la eliminación total del cromo.

Medida de la corrosión mediante polarización lineal

La principal ventaja de la polarización lineal es que es un método no destructivo, permitiendo determinar cuando se ha alcanzado el estado estacionario en la velocidad de corrosión. Asimismo, pueden estimarse valores de resistencia a la corrosión y ésta convertirse a velocidades de corrosión, permitiendo determinar la rapidez con la que se corroerá el metal o estimar la vida útil del mismo. Mediante la ecuación de Stern-Geary se puede relacionar la resistencia a la corrosión y la corriente de corrosión para polarización lineal, pudiéndose transformar fácilmente ésta última en velocidad de corrosión. Las medidas de polarización lineal presentan varias limitaciones como son, que solamente miden corrosión general y no pueden determinar la corrosión localizada o que tipo de cinética controla el proceso. A su vez, es complicado obtener datos lineales en disoluciones de alta resistencia o para metales que tienen unos índices de corrosión muy bajos, aún cuando se incluya en el método de corrosión la compensación de resistencia interna. Sin embargo, este método es muy útil cuando se necesita monitorizar la corrosión en un tiempo largo.

El Departamento de Tratamientos Superficiales de CIDETEC está a su disposición para ampliar información o aclarar cualquier duda. Por favor, póngase en contacto con Belén de Benito en el teléfono 943 309022 o bien escriba a la dirección de correo: bdebenito@cidetec.es.