

# Estudio comparativo de recubrimientos base Al (aluminio) obtenidos por las técnicas en fase vapor (CVD, PVD e IVD) como alternativas de sustitución para depósitos de cadmio

Fabiola Ilian Espinosa Lagunes<sup>1</sup>, Federico Castañeda Zaldívar<sup>2</sup>, René Antaño Lopez<sup>2</sup>, Julieta Torres González<sup>2\*</sup>

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. CIDETEQ, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro de Escobedo, C.P. 76703. Querétaro, México

[\\*jtorres@cideteq.mx](mailto:*jtorres@cideteq.mx), [fcastaneda@cideteq.mx](mailto:fcastaneda@cideteq.mx), [rantano@cideteq.mx](mailto:rantano@cideteq.mx), [fespinosa@cideteq.mx](mailto:fespinosa@cideteq.mx)

## Resumen

Los recubrimientos a base de aluminio (Al) son alternativas prometedoras a los recubrimientos a base de cadmio en la superficie de acero. Se estudiaron y compararon tres tipos de recubrimientos a base de Al: el recubrimiento de aluminio por deposición de vapor de iones (IVD Al), de vapor por reacción químico (CVD Al) y físico (PVD Al). La morfología y la composición de estos tres, se investigaron mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), y espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las propiedades electroquímicas de los recubrimientos se estudiaron mediante potencial de circuito abierto y curvas de polarización. Se probó la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos, se analizó el cambio de la estructura de los revestimientos mediante cámara de niebla salina y espectro de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados mostraron que la morfología de los recubrimientos difiere notablemente y las propiedades electroquímicas también presentaron diferencias. Solo los recubrimientos por PVD e IVD exhibieron una excelente resistencia a la corrosión, la cual se asemeja a los recubrimientos por cadmio.

**Palabras clave:** deposición de vapor de iones de aluminio (IVD Al), deposición de vapor por vía química y física, resistencia a la corrosión, recubrimientos de aluminio, sustitución de cadmio.

## Abstract

*Aluminum-based coatings are promising alternatives to cadmium-based coatings on the steel surface. Three types of Al-based coatings were studied and compared: the aluminum coating by ion vapor deposition (IVD Al), chemical reaction vapor (CVD Al) and physical vapor (PVD Al). The morphology and composition of these three coatings were investigated by scanning electron microscope (SEM), and energy dispersion spectroscopy (EDS). The electrochemical properties of these coatings were studied using open circuit potential and polarization curves. The corrosion resistance of Al-based coatings was tested, the change in the structure of the coatings was analyzed, using a salt spray chamber and electrochemical impedance spectrum (EIS). The results showed that the morphology of the coatings differs markedly, and the electrochemical properties also showed differences. Only PVD and IVD coatings exhibited excellent corrosion resistance, which resembles Cadmium coatings*

**Keywords:** vapor deposition of aluminum ions (IVD Al); chemical and physical vapor deposition; corrosion resistance; aluminum coatings; Cadmium replacement

---

Artículo arbitrado

Recibido:

Aceptado:

22 de abril de 2019

06 de septiembre de 2019

## Introducción

El cadmio ha sido ampliamente utilizado como un acabado resistente a la corrosión sobre el acero; sin embargo, este recubrimiento, debido a su toxicidad, está prohibido utilizarlo y debe salir del mercado. En razón de esto, se busca implementar un recubrimiento de sustitución que hará una importante contribución a la reducción de la producción de residuos peligrosos y su efecto sobre el medio ambiente. Con estas técnicas, se permitirá realizar los recubrimientos en cámaras sin tener emisiones al aire ni al agua, lo cual lo hace atractivo para su aplicación.

Por ello, el objetivo de esta investigación es el de desarrollar un proceso para la obtención de recubrimientos de capa delgada, por medio de técnicas en fase vapor de aluminio (*Physical vapor deposition*, *Chemical vapor deposition* e *Ion vapor*

*deposition*); además, hacer el estudio comparativo mediante caracterización para los nuevos recubrimientos obtenidos por técnicas físicas, electroquímicas y microscópicas. Posteriormente, se implementará una línea de producción para el recubrimiento; con base en lo anterior, se realizará su evaluación y análisis fisicoquímicos en las diferentes etapas del proceso de deposición en fase vapor.

## Metodología

*Caracterización de las muestras recubiertas por el método de cadmiado.*

Se hizo la preparación metalográfica mediante cortes en las piezas, de las cuales se obtuvieron las muestras de 1 cm<sup>2</sup> para su posterior análisis en las diferentes técnicas. Estas se presentan en la Figura 1.

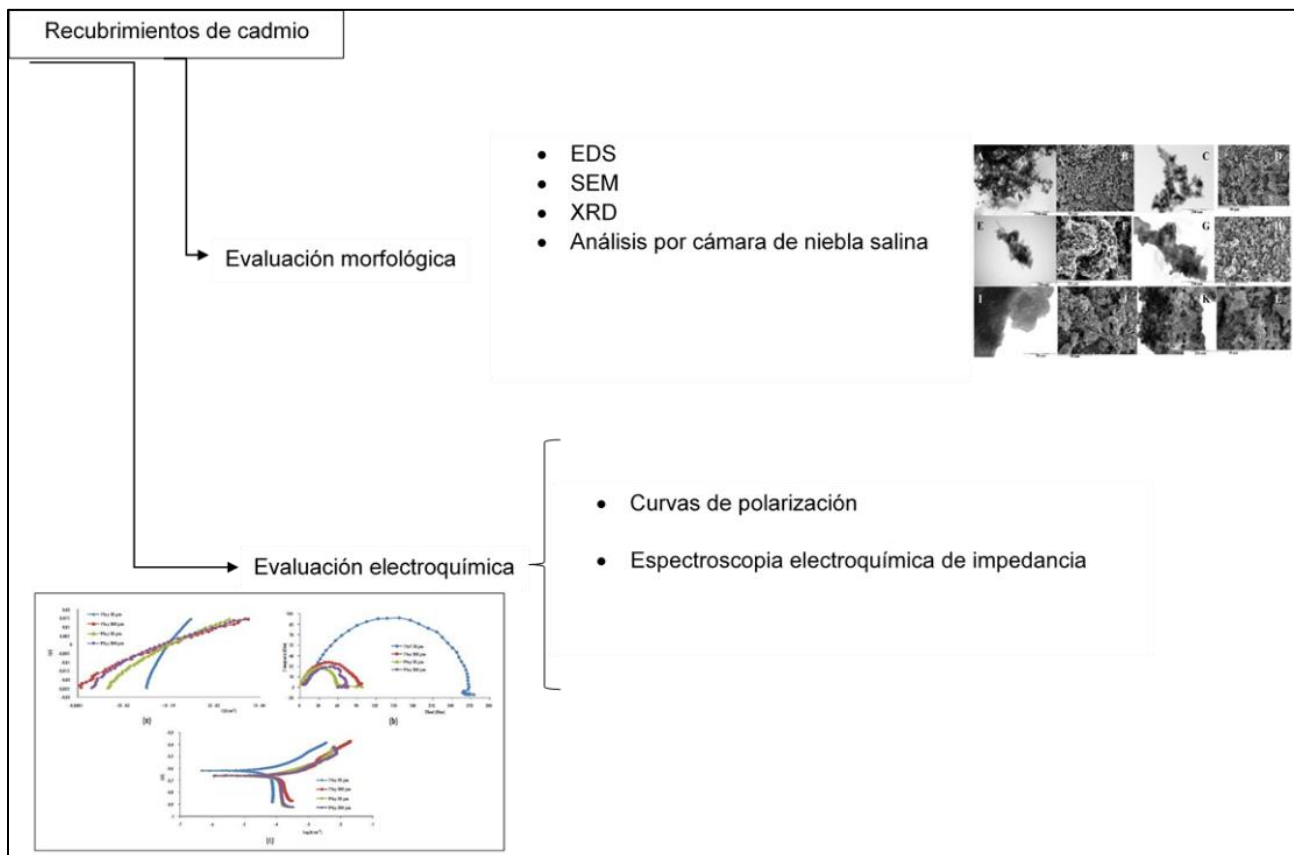
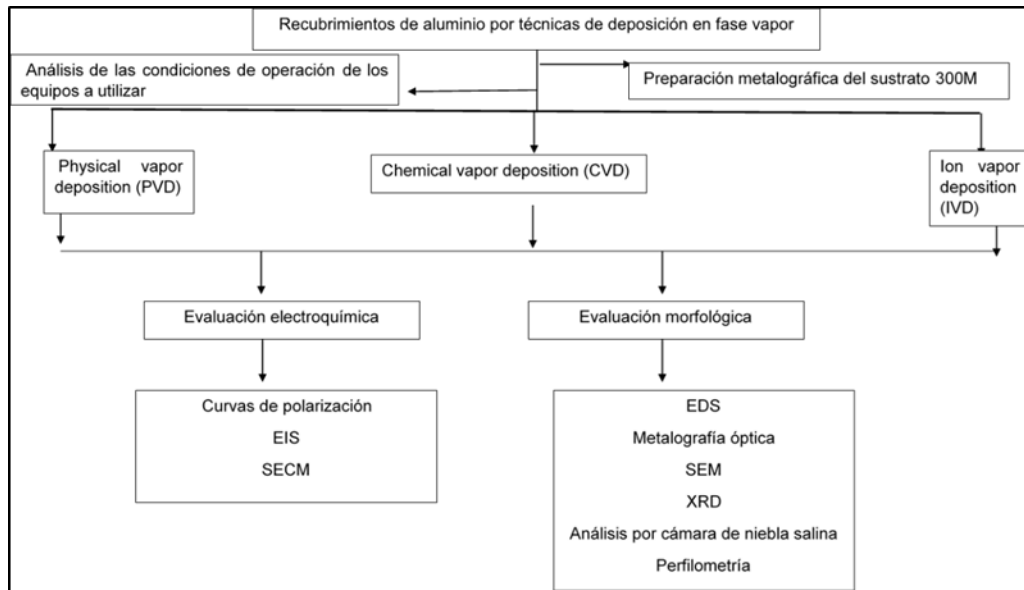


Figura 1. Metodología para la caracterización de los recubrimientos con cadmio. Fuente: elaboración propia



**Figura 2.** Metodología para la caracterización de los recubrimientos de aluminio. Fuente: Elaboración propia

### *Obtención y Caracterización de las muestras por las diferentes técnicas de deposición*

Preparación de los sustratos 300M (muestras de 30 x 30 cm), haciendo tratamientos químicos y térmicos, se continuo ingresando estos sustratos a las diferentes cámaras con condiciones ya ampliamente estudiadas (las condiciones y estudios son propiedad de CIDETEQ), se obtuvieron los recubrimientos por las diferentes técnicas de fase vapor y posteriormente se caracterizaron los recubrimientos obtenidos, por diferentes técnicas, como se puede observar en la Figura 2.

## **Resultados y discusiones**

A continuación, se exponen los resultados del presente estudio, así como una discusión al respecto de las aportaciones.

### *1. Evaluación del sustrato sin el revestimiento de cadmio.*

Se hicieron estudios en las piezas tratadas por cadmio para poder tener una muestra de referencia con respecto a las otras técnicas propuestas en este trabajo.

En la Figura 3, se muestra la micrografía del sustrato acero 300 M, con un aumento de 3500x, donde se puede apreciar la apariencia uniforme del sustrato sin recubrimiento. En el análisis que se realizó por EDS, se obtuvo el siguiente resultado: donde se observan los elementos característicos del acero 300 M que conforman al sustrato de acuerdo con la norma ASTM B571.

### *2. Estudio del revestimiento de cadmio en el sustrato*

Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos de cadmio se hacen por vía electroquímica: el cadmio actúa como ánodo de sacrificio en la corrosión protegiendo al metal ferroso de base. Lo cual nos servirá para hacer un comparativo posterior, con las otras técnicas que se proponen.

De acuerdo con la Figura 4, podemos observar lo siguiente: se puede apreciar la apariencia uniforme de la micrografía del recubrimiento de cadmio, con un aumento de 3500; para el análisis de EDS, se tiene una composición de hierro (Fe) al 2.37 %, carbono (C) al 19.66%, oxígeno (O) a 10.36% y cadmio (Cd) al 67.11% (% peso), también podemos ver una uniformidad en cuanto al recubrimiento, al

tener una composición mayor de cadmio, lo cual le da propiedades características del recubrimiento.

3. Estudio de los revestimientos por técnicas de deposición en fase vapor (PVD, CVD e IVD).

Las Figuras 5, 6 y 7 muestran las morfologías obtenidas con las diferentes técnicas, en donde se observa que los recubrimientos por PVD e IVD no son uniformes, el recubrimiento por CVD es más uniforme con una morfología granular.

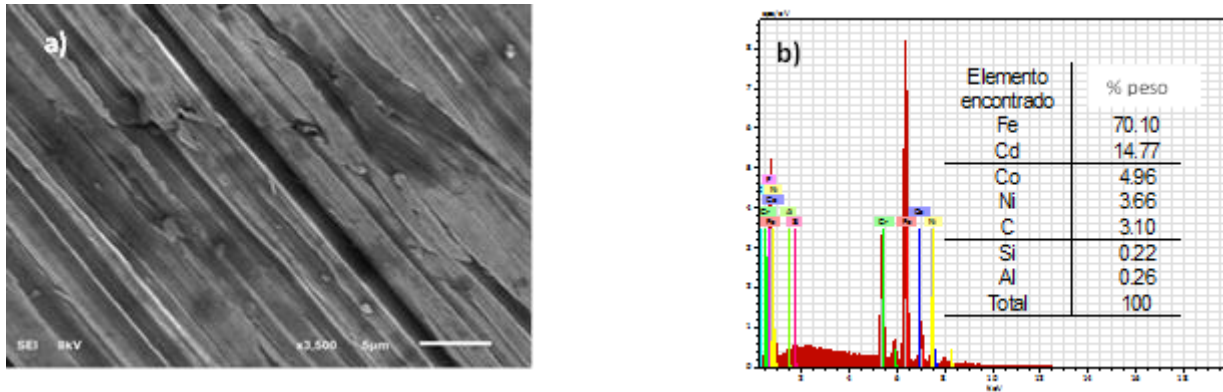


Figura 3. a) Micrografía del sustrato acero 300M. b) Análisis de EDS para el sustrato. Fuente: elaboración propia

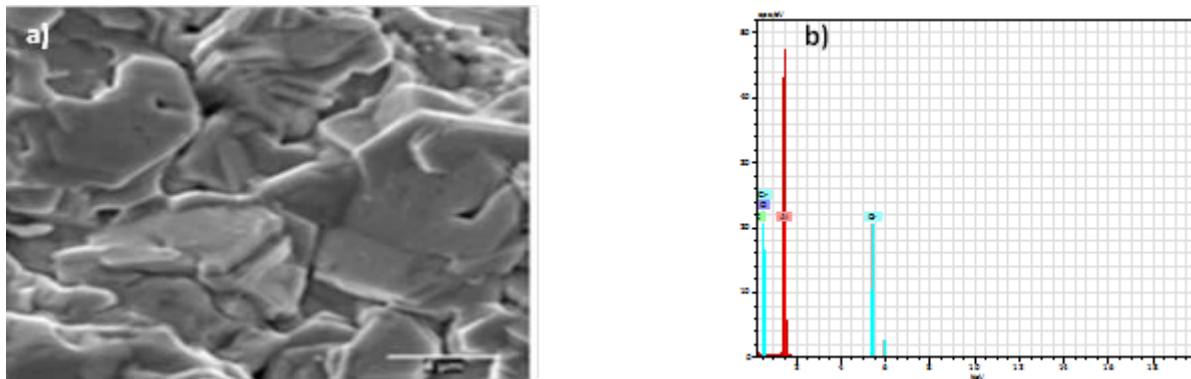


Figura 4. a) Micrografía de recubrimiento por cadmio. b) Análisis de EDS. Fuente: Elaboración propia

A) PVD

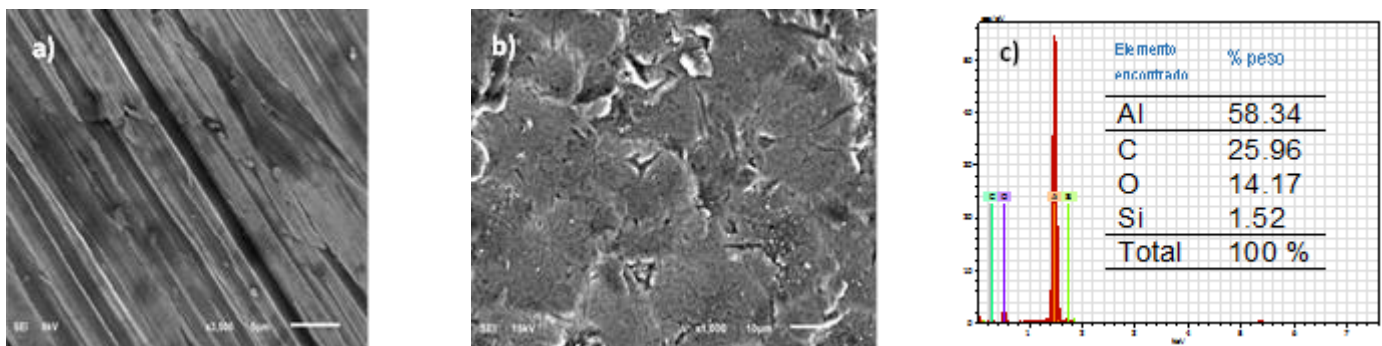
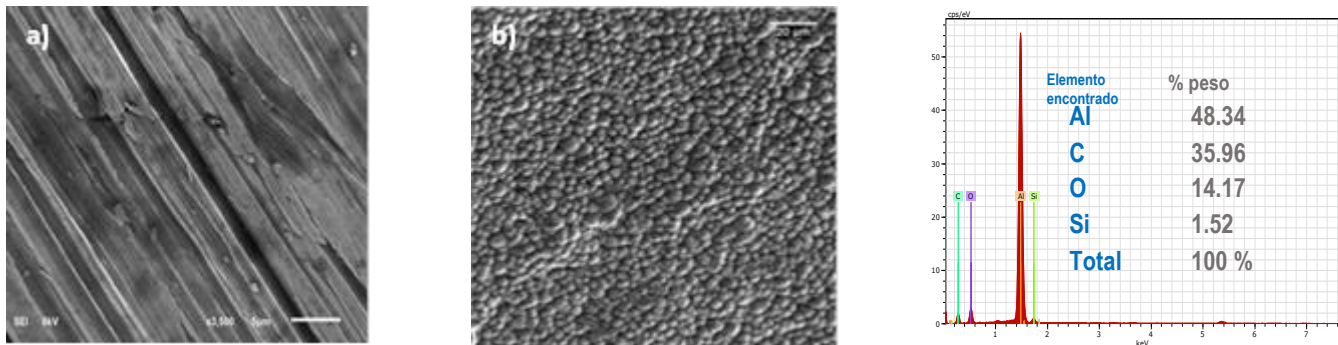


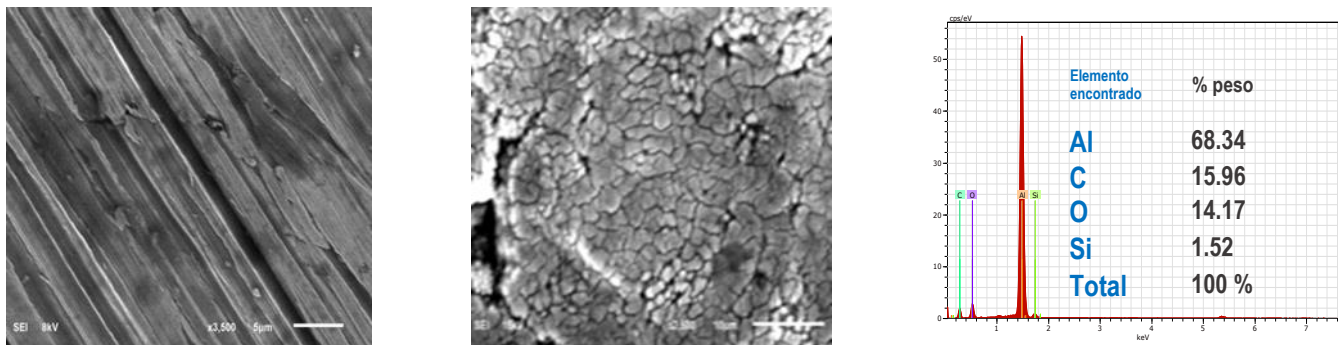
Figura 5. a) Micrografía sin revestimiento 300M con un aumento de 3500x. b) Micrografía con revestimiento de aluminio por PVD con un aumento de 1000x c) Análisis de EDS con revestimiento de aluminio. Fuente: elaboración propia

## B) CVD



**Figura 6.** a) Micrografía sin revestimiento 300M con un aumento de 3500x b) micrografía con revestimiento de aluminio por CVD con un aumento de 3500x c) Análisis de EDS con revestimiento de aluminio. Fuente: elaboración propia

## C) IVD



**Figura 7.** a) Micrografía sin revestimiento 300M con un aumento de 3500x b) Micrografía con revestimiento de aluminio por IVD con aumento de 3500x c) Análisis de EDS con revestimiento de aluminio. Fuente: elaboración propia

## 4.- Estudio de rayos x (XRD)

### 4.1 Cadmio

Se hizo el estudio de rayos X con una longitud de onda en el rango de 0.1 a  $100 \times 10^{-10}$  m, para ver la estructura cristalográfica que se tenía en el recubrimiento de cadmio, como se muestra en la Figura 8; después de lo anterior, corroborar que propiedades le da el tener ese acomodo en su red cristalina.

El cadmio tiene una configuración cristalográfica cúbica centrada en las caras (FCC) con (111), donde se tiene un mayor predominio con respecto a los otros planos cristalográficos (200), (220) y (311) (Sotelo, Zingaro et al., 2001).

### 4.2 Por técnicas de deposición en fase vapor.

La Figura 9 muestra los difractogramas de los recubrimientos obtenidos por las diferentes técnicas (PVD, CVD e IVD). Los recubrimientos obtenidos por PVD y CVD presentan los planos (200), (220) y (311); el recubrimiento de IVD, además de los anteriores, el plano (111) que corresponde a los planos presentados por el cadmio.

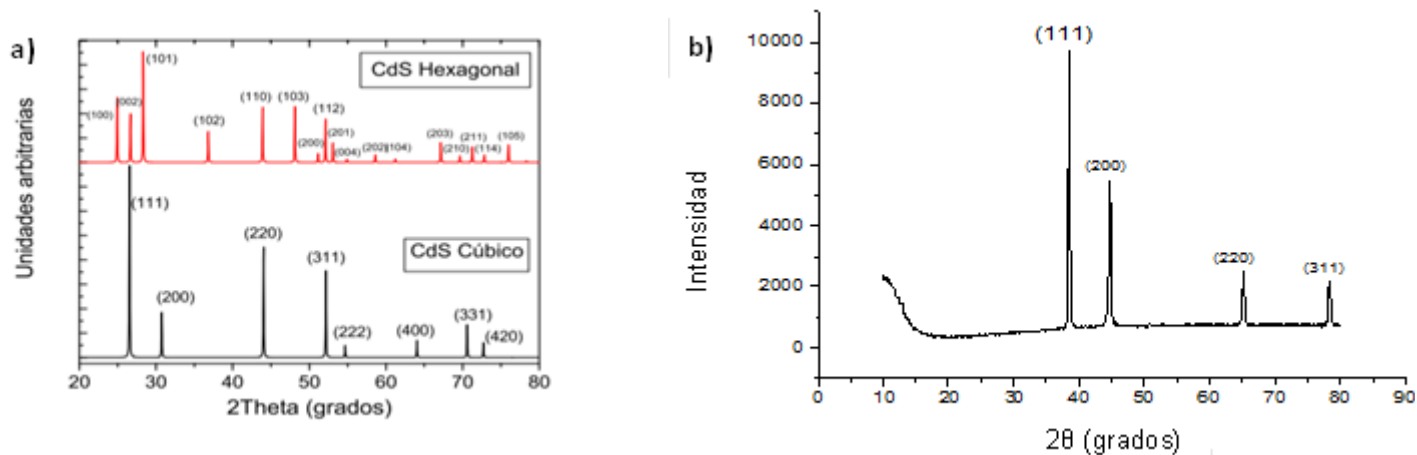


Figura 8. a) Difractograma de muestra cúbica y hexagonal simulados del cadmio (carta de difracción dada por el equipo) b) Difractograma para el recubrimiento de cadmio por proceso electroquímico. Fuente: elaboración propia

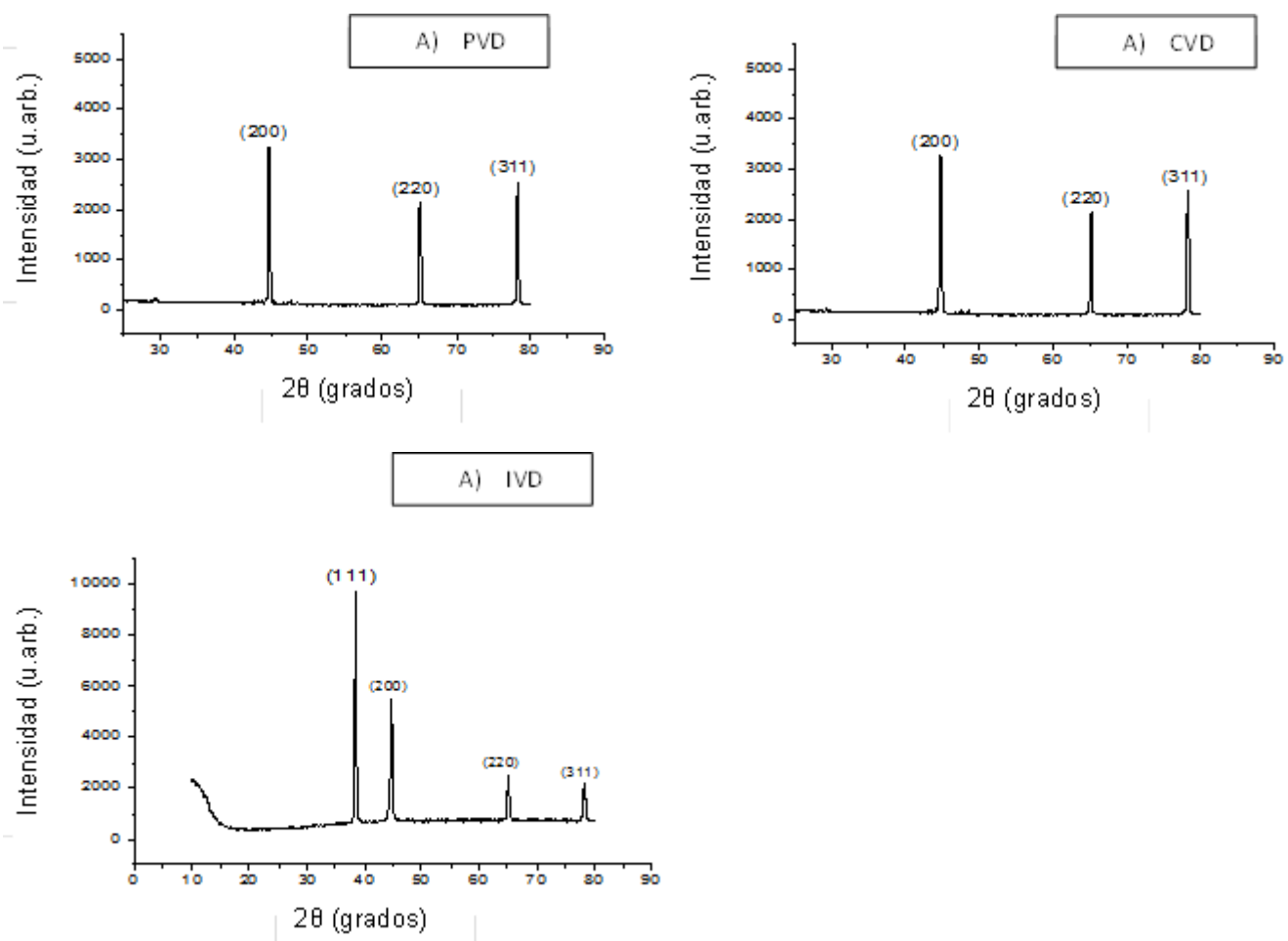


Figura 9. Difractogramas a) PVD, b) CVD c) IVD. Fuente: elaboración propia

## 5. Análisis por cámara de niebla salina

Para este ensayo, se empleó 5 muestras recubiertas de las dimensiones 150 x 75 x 1mm (por cada técnica de deposición). En una mitad de la probeta se realizaron dos incisiones en forma de “x” con una herramienta de tornear que haga un corte en forma de “v”, de manera que se atravesase el recubrimiento metálico hasta llegar al metal base. Dichas muestras se colocaron en el interior de la cámara de niebla salina sobre unos vestidores con un pequeño ángulo de inclinación (15-30° respecto de la vertical).

Las probetas se inspeccionaron visualmente cada 24 horas, durante las cuales se registraba el momento en el que se hacía evidente la corrosión del recubrimiento (productos de corrosión negro o blancos), así como el desprendimiento del recubrimiento tal cual lo indica la norma ASTM B537 *Standard practice for rating of electroplated panels subjected to atmospheric exposure*. El ensayo se interrumpió cuando mostró la corrosión del acero. El tiempo de exposición máximo fue de 100 horas, en el que se pudo observar la aparición de productos de corrosión, tanto en la incisión como sin esta. La aparición del óxido color rojo en una muestra significa que el recubrimiento ha sido consumido por la reacción de corrosión y que ahora inicia en el metal base.

Al pasar 100 horas, se obtuvo la siguiente imagen, donde no hubo desprendimiento y se presentó la corrosión. El criterio de evaluación que se ha

seguido es el que detalla la norma ASTM B171 para recubrimientos avalados para la aeronáutica, los cuales indican que:

- Si existe evidencia de corrosión del acero antes de 100 horas, el recubrimiento falla el ensayo por no cumplir las especificaciones de tiempo de vida del revestimiento.
- Si no existen evidencias de corrosión del acero antes de 100 horas de exposición, el recubrimiento pasa el ensayo.

Se puede apreciar en la Figura 10, cómo al hacer la intersección en el material, podemos corroborar cuándo la corrosión penetra hasta el sustrato.

## 6. Espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS)

Se evaluaron con una celda de 3 electrodos en una celda de corrosión para hacer el análisis limpio de ruido electroquímico. El electrodo de referencia fue el de calomel saturado (ECS) y el de trabajo cadmio (Cd). El área de exposición de las muestras de trabajo es 1 cm<sup>2</sup> y el electrolito empleado fue una solución de agua de mar sintética de acuerdo con la norma ASTM G59-91. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y las mediciones electroquímicas se realizaron al utilizar el equipo potencióstato / galvanostato *Biologic Multi-potenciostat VPS* el cual estaba acoplado a una computadora.



Figura 10. Placa de cadmio con una exposición 100 h con la incisión en X. Fuente: elaboración propia

**A) PVD**



**Figura 11.** Placas recubiertas de aluminio por la técnica PVD a una exposición de 100 horas. Fuente: elaboración propia

**B) CVD**



**Figura 12.** Placas recubiertas de aluminio por la técnica CVD, a la izquierda con un tiempo de exposición de 850 hrs y, a la derecha 100 horas. Fuente: elaboración propia

**C) IVD**



**Figura 13.** Placas recubiertas de aluminio por la técnica IVD: en la primera imagen tiene un tiempo de exposición de 1000 hrs, mientras que en la segunda, de 1500 hrs. Fuente: elaboración propia



### 6.1 Cadmio

Las mediciones de RE (Resistencia del Electrolito) fueron realizadas a un tiempo cero o inicio del experimento; esto ocurrió a las 6 h, 12 h y 24 h de exposición de las muestras al medio corrosivo. Los datos de corriente ( $i$ ) y potencial ( $E$ ) se tomaron simultáneamente cada segundo y el número de puntos por medición fueron de 1200.

Se presentan los espectros en la Figura 14 del cadmio en función del tiempo de exposición en agua de mar a temperatura ambiente, presión atmosférica y condiciones estáticas. Se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{TC}$ ) disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición del recubrimiento.

El óxido presente sobre la superficie del metal tiene la función de proteger al metal de la corrosión. Sin embargo, debido a los iones de cloruro, el desempeño de la película de óxidos disminuye a medida que el tiempo de exposición transcurre, lo que predispone al material a un ataque localizado. Adicionalmente, se puede observar la presencia de dos constantes de tiempo en T0 y T8, en altas e intermedias frecuencias; esto indica un proceso de formación de película y transferencia de carga respectivamente. En T12 y T24 (donde  $T$  corresponde a “tiempo” y el número, a las horas), sólo que se observa una constante de tiempo atribuida a la transferencia de carga.

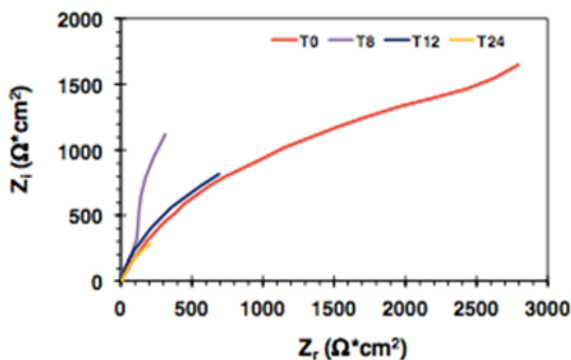


Figura 14. Diagrama de Nyquist del cadmio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. Fuente: elaboración propia

### 6.2 PVD

En la Figura 15, se observan dos constantes de tiempo T8 y T12. De acuerdo con el diagrama de Nyquist, ambas representan dos mecanismos: el proceso a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en el mismo diagrama T0 y T24 no deja muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo. Este proceso puede ser observado en los diagramas de Bode. Adicionalmente, se observa la tendencia del aluminio a disminuir su resistencia a la polarización, que indica una aceleración de la reacción de oxidación del Al.

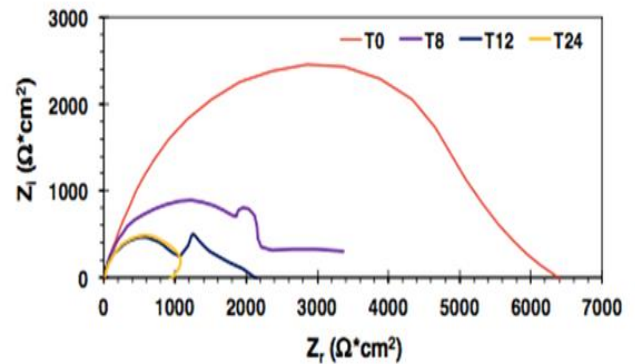


Figura 15. Diagrama de Nyquist del aluminio con respecto al tiempo de inmersión en agua de mar sintética. Fuente: Elaboración propia

### 6.3 IVD

En el diagrama de Nyquist expuesto en la Figura 16, al inicio de la prueba (0 horas) se observa un semicírculo; esto es, constantes de tiempo que representan dos mecanismos: el proceso a bajas frecuencias y un proceso generado por la película adsorbida a altas frecuencias. Sin embargo, en los espectros de impedancia en T8, T12 y T24 no dejan muy claro la presencia de la segunda constante de tiempo; en esto se observa solo una, atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se muestra que la impedancia es mayor al inicio de la prueba y disminuye antes de las 24 horas de inmersión; en este lapso, en donde aumenta nuevamente, lo que provoca que la velocidad de corrosión disminuya.

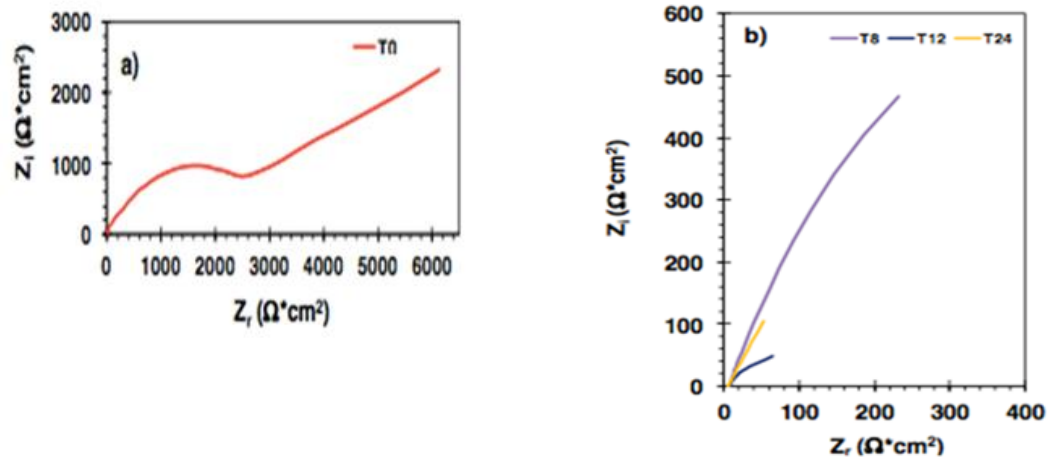


Figura 16 Diagrama de Nyquist de la aleación con respecto al tiempo de exposición. Fuente: Elaboración propia

## Conclusiones

Se pudieron desarrollar recubrimientos de Al por medio de técnicas de deposición en fase vapor, como alternativas de sustitución para los recubrimientos de cadmio. Lo anterior cumplió con lo siguiente:

- Se obtuvieron recubrimientos a base aluminio mediante las técnicas PVD, CVD e IVD. La técnica de CVD arrojó resultados significativos para un buen revestimiento.
- Se caracterizaron los recubrimientos a base de aluminio mediante técnicas electroquímicas, ópticas y fisicoquímicas, donde se pudo concluir lo siguiente:
  - ✓ El diseño requiere un espesor de 0,0057 a 0,0070mm.
  - ✓ El recubrimiento deberá ser liso, continuo y adherente al metal base, de apariencia uniforme y libre de porosidad
  - ✓ El material por depositar será aluminio 1100 con pureza 96,989%, se continúan haciendo análisis de los tipos de aluminio a utilizar.
  - ✓ Con los resultados que se obtuvieron, se encontró que los recubrimientos por IVD y PVD son mejores que el CVD. Los revestimientos presentaron ser satisfactorios a la par que los de cadmio.

## Referencias

- 1 Sridharan M. et al. (2007), Pulsed DC Magnetron Sputtered  $Al_2O_3$  Films and their Hardness, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 920-924.
- 2 ASTM D1141-98. (2013). Práctica estándar para la preparación de agua de océano sustituto, ASTM International, West Conshohocken,
- 3 Brooman, E. (2000). Corrosion Behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: cadmium: Part I, *Metal Finishing*, 98(4), pp.42-44.
- 4 Grabke H. J. and Spiegel M. (2003). Occurrence of Metal Dusting-referring to Failure Cases. *Materials and Corrosion*, 54(10), p. 799.
- 5 Kelly P.J, Arnell R.D. (2000). Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum*, 56, pp. 159-172.