

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS A TEMPERATURAS ELEVADAS DE PELÍCULAS NiP CODEPOSITADAS CON MAGNETITA Y HEMATITA SOBRE ACERO AISI SAE 304

Paola Reyes¹, Carlos Ordóñez², Darío Peña³, Custodio Vásquez⁴, Juan Guillermo Castaño⁵

RESUMEN

En este trabajo se incluyeron magnetitas y hematitas sintetizadas, en la deposición electroless de recubrimientos Ni-P sobre acero AISI 304 para mejorar su resistencia a la degradación a temperaturas elevadas. La deposición se llevó a cabo sobre probetas cilíndricas de 12,7 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Los recubrimientos se oxidaron en presencia de un flujo de aire constante a 700° C por un tiempo de 2 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente fueron analizados con SEM, EDS y DRX. Para el análisis de espectroscopía de impedancias (IS) en estado sólido se trabajó en un intervalo de temperatura entre 300° y 700° C. Los análisis de SEM y EDS mostraron que la capa de óxido formada sobre todos los recubrimientos estaba compuesta principalmente por NiO y Ni₃P. Mediante la evaluación de la resistencia eléctrica se encontró que los recubrimientos con hematita ofrecían una mejor resistencia al paso de la corriente que los demás recubrimientos.

Palabras clave: NiP, hematita, magnetita, espectroscopia de impedancias en estado sólido

ABSTRACT

In this work synthesized magnetite and hematite were included in the Electroless Ni-P coatings deposited on steel AISI 304 to improve their resistance to degradation at high temperatures. The deposition was done on cylindrical pieces of 12.7 mm diameter and 3 mm thickness. The coatings are oxidized in the presence of a constant flow of air to 700°C at a time of 2 hours with a heating rate of 10°C/min. Then they were analyzed with SEM, EDS and DRX. For the analysis of impedance spectroscopy (IS) in solid state was used a temperature range between 300°C and 700°C. The SEM and EDS analysis showed that the oxide layer formed on all coatings consisted mainly of NiO and Ni₃P. By evaluating the electrical resistance was found that hematite coatings offered better resistance to electrical flow those other coatings.

Key words: NiP, magnetite, hematite, solid state impedance spectroscopy.

¹Ingeniera Química, Candidata a M.Sc en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

²Ingeniero Químico, Candidato a M.Sc en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia

³Ph.D Profesor titular, Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

⁴M.Sc Profesor titular, Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia.

⁵Ph.D Profesor titular, Universidad de Antioquia, UDEA. Medellín. Colombia.

INTRODUCCIÓN

La oxidación a elevada temperatura, es un tipo de corrosión que implica la reacción directa del metal con el oxígeno u otros medios agresivos, como el vapor de agua o gases de combustión. En las industrias susceptibles a este fenómeno, se requiere el uso de materiales con una alta resistencia a la fluencia en caliente a elevadas temperaturas y a la oxidación. Estas características son muy difíciles de conseguir en un metal o aleación. El uso de recubrimientos se ha incrementado notablemente durante las dos últimas décadas en industrias como petróleo, gas, electrónica, química, automotriz, aeroespacial y minera, ya que representan una buena alternativa contra la corrosión a alta temperatura, debido a su disponibilidad para manipular las variables de diseño según la necesidad específica que se quiere suplir del material a ser recubierto. Comparando los costos requeridos para el diseño y desarrollo de nuevas aleaciones, los recubrimientos térmicos se presentan como una opción muy atractiva. El objetivo es obtener una capa superficial que actúe como una “barrera” que separa el gas del metal subyacente e inhiba la reacción entre los reactantes.

Los recubrimientos Ni-P obtenidos vía “electroless” despiertan gran interés en el área tecnológica e industrial debido a su resistencia a la corrosión y al desgaste. Algunas características sobresalientes de estas películas son: resistencia al desgaste y la corrosión especialmente en ambientes de H_2S y CO_2 , propiedades mecánicas superiores, excelentes propiedades de acabado, propiedades adhesivas y un amplio rango de espesores. Según Pfeiffer (2005), la estructura Ni-P presenta generalmente carácter amorfo y sobre los $300^\circ C$ empieza a transformarse en una mezcla de Níquel (FCC) + Ni_3P (BCT) lo que resulta en una disminución drástica de sus propiedades. Entre 220 y $260^\circ C$ comienzan a formarse los primeros cristales de Ni_3P y Ni. La oxidación de los depósitos se presenta a $400^\circ C$ con la formación del NiO. El P_2O_5 se obtiene a $600^\circ C$ y además se presenta segregación superficial de P. Finalmente a $800^\circ C$ ocurre la evaporación de los fosfuros de Níquel (Ni_xP_y) y la evaporación de P.

En esta investigación, las películas NiP fueron codepositadas con óxidos de hierro magnetitas y hematitas sintetizadas en el laboratorio. El interés del trabajo es mejorar las propiedades de estos recubrimientos cuando se exponen a temperaturas elevadas, puesto que la fase amorfa desaparece del material y es necesario que la fase cristalina formada presente resistencia a la corrosión por altas temperaturas.

La evaluación de las propiedades eléctricas del material permite conocer el comportamiento corrosivo del mismo frente a las altas temperaturas en un ambiente oxidante gaseoso. Para esto, se evalúan los depósitos mediante espectroscopia de impedancias en estado sólido.

En la medición de las impedancias es común emplear el método de dos terminales, de acuerdo a lo expresado por Macdonald (2005). El contra-electrodo (CE) proporciona el impulso de corriente eléctrica y el electrodo de trabajo (WE) recibe la corriente que se transporta a través del sistema (o celda).

Los electrodos proveen contacto eléctrico al material y actúan como transmisores de su respuesta eléctrica. Un tipo de celda electroquímica en estado sólido, consiste en un sistema tipo sándwich, en el cual la muestra se encuentra a presión entre los dos electrodos (Liu et al, 1999). El interés se centra en el proceso de transporte de las especies iónicas y en la dependencia de la resistencia con la temperatura.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La deposición de los recubrimientos de NiP se llevó a cabo con la colaboración del Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, UDEA. Se sintetizaron en el laboratorio hematitas y magnetitas puras. Las condiciones para la deposición de las películas de NiP fueron ampliamente estudiadas por los investigadores de la UDEA (Castaño et al, 2007). En la figura 1 se observan las micrografías correspondientes a los óxidos sintetizados.

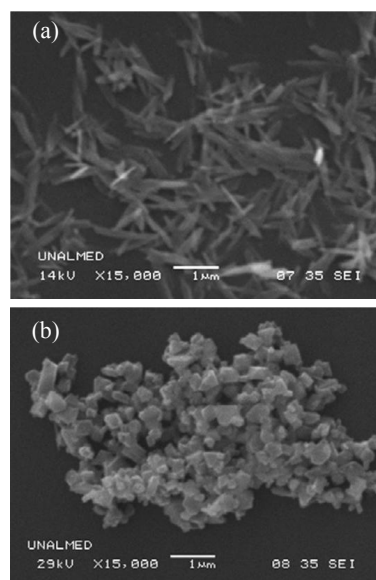


Figura 1. Micrografía de (a) magnetita pura y (b) hematita pura sintetizadas. 15000X.

La deposición se desarrolló en dos etapas. En la primera, se depositó una capa de NiP sobre el sustrato de acero AISI SAE 304, cuya superficie fue desbastada previamente con papel de SiC hasta número 600. Se emplearon probetas de acero en forma de discos de 12.7 mm diámetro y 3 mm de espesor. Inicialmente, la solución para obtener los depósitos, contenía sólo los reactivos químicos para obtener películas NiP sin otro material. Transcurrida una hora de inmersión de las probetas dentro del baño se adicionaron a la solución los óxidos sintetizados.

Los recubrimientos finales presentaron tres capas. En la capa intermedia se observó la presencia de los óxidos dispersos en toda la región de NiP. La capa inmediata sobre el sustrato está compuesta sólo por NiP y se presume que la capa más externa no contiene óxidos, o su contenido es bastante pequeño.

Finalmente se obtuvieron los 3 tipos de muestras a estudiar en la investigación. (Tabla 1).

Tabla 1. Nomenclatura y definición de los tres tipos de probeta empleados en la investigación.

Muestra	Nomenclatura
Sustrato + NiP	NiP
Sustrato + NiP + Magnetita	NiPM
Sustrato + NiP + Hematita	NiPH

El análisis del comportamiento eléctrico de las películas depositadas, se llevó a cabo en dos etapas: una primera etapa de oxidación y la segunda de medición de impedancias en estado sólido.

OXIDACIÓN ISOTÉRMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la etapa de oxidación, se dispusieron las probetas recubiertas en un horno horizontal cuyo montaje contiene un dispositivo de control de gas. Las muestras se oxidaron a 700°C durante 2 horas. Para la experimentación se empleó como atmósfera oxidante aire súper seco con un flujo constante de 150 cm³/min a una presión de 20 psig. Se realizaron ensayos de SEM (Scanning Electron Microscope) y EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sobre cada muestra después de la oxidación para determinar qué tipo de compuestos (posibles óxidos) están presentes en las películas.

MEDICIÓN DE IMPEDANCIAS EN ESTADO SÓLIDO

La medición en estado sólido difiere de un sistema líquido, por lo que hubo la necesidad de diseñar y construir una celda tipo horno para la evaluación de la impedancia a altas temperaturas. Este equipo está

conectado eléctricamente al potencióstato-galvanostato *ACM Instrument Gill AC*, el cual registra las señales eléctricas del proceso durante la experimentación. Dentro del equipo horno-celda nuevamente las muestras se exponen al calor sin flujo de aire externo, sólo se cuenta con el aire dentro de la cámara del equipo. Las temperaturas de trabajo están en el intervalo de 100° a 700°C. En el sistema sólo existen dos fases en contacto, la gaseosa (aire) y la sólida del sistema sustrato-recubrimiento.

De acuerdo a lo expresado por Song (2003), en las mediciones de impedancia se aplica una perturbación de potencial sinusoidal a los electrodos de prueba, los cuales están en contacto con el material (electrolito) a ser examinado.

Los diagramas de impedancia son adquiridos al medir la magnitud y el cambio de fase de la corriente resultante, involucrando respuestas resistivas y capacitivas. En la mayoría de los casos en sistemas sólidos como en películas de óxidos, la respuesta de capacitancia medida es no ideal, es decir, que no se comporta como un capacitor puro. Esta desviación puede ser modificada mediante el uso de un elemento de fase constante (CPE en inglés) para el ajuste de los espectros en vez de un elemento capacitivo ideal. La impedancia de un CPE se puede expresar mediante:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad (1)$$

Donde A es un parámetro de ajuste el cual es independiente de la frecuencia. Para el caso ideal donde el factor exponencial $n = 1$, el CPE opera como un capacitor ideal y el término A se iguala a la capacitancia C . En la mayoría de los casos, n es menor que 1. Por lo tanto, los resultados del ajuste son presentados por A y n . Se debe resaltar que n es solo un factor matemático y no tiene significado físico sino el de permitir una aproximación efectiva al modelamiento de relaciones complejas entre algunos elementos circuitales (R , C , etc.).

En general, el CPE se asocia a un comportamiento no homogéneo como rugosidad superficial o porosidad, las cuales pueden causar dispersión de la frecuencia. En el caso de una respuesta capacitiva no ideal, el valor de A no puede ser usado para representar la capacitancia del sistema. La capacitancia puede ser calculada mediante:

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n} \quad (2)$$

Donde R es la resistencia del óxido o recubrimiento.

Después de oxidar las muestras y realizar los respectivos análisis de SEM y DRX, se removió el recubrimiento oxidado de una cara de la probeta, la cual se usó como electrodo en la medición de IS. La probeta fue dispuesta entre dos discos de platino de igual diámetro a las muestras.

El conjunto se mantiene comprimido a través de una masa compacta de cerámico de 600 g, que aportará presión al sistema con el fin de garantizar un buen contacto eléctrico entre las superficies del platino y la muestra. En este montaje tipo *sándwich* (probeta entre dos discos de Pt), el electrolito sólido lo constituirá el espesor de la capa de óxidos formados, siendo éste el material a evaluar. Los parámetros utilizados para la medición de la impedancia fueron: amplitud sinusoidal de 100 mV, barrido de frecuencia 100000 – 1 Hz y un área de prueba de 0,000113 m².

El análisis de los espectros obtenidos fue realizado mediante el software de análisis de impedancia Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) con el objetivo de extraer las propiedades eléctricas de los recubrimientos oxidados. En la figura 2, se observa un esquema de la disposición de los equipos para la medición de impedancias.

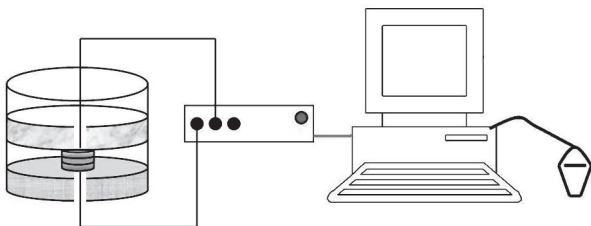


Figura 2. Esquema del montaje empleado para la medición de impedancias.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

OXIDACIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de oxidar los recubrimientos, como se explicó en el procedimiento experimental, se procedió a realizar análisis de SEM sobre cada una de las probetas. La temperatura de oxidación fue de 700 °C durante dos horas, y como oxidante se empleó aire súper seco. El primer análisis se llevó a cabo sobre una muestra de NiP, en la cual la micrografía presenta cuerpos globulares que según el análisis EDS corresponden al óxido de níquel NiO por la presencia de los elementos Ni y O.

La fase continua está compuesta por Ni, O y P; concluyéndose a partir de la revisión bibliográfica, que los posibles compuestos encontrados son NiO, Ni₃P y níquel +f.c.c. Se debe resaltar también que en la superficie la cantidad de Ni₃P es mayor que la de NiO. En la figura 3 se observa la micrografía de la muestra NiP.

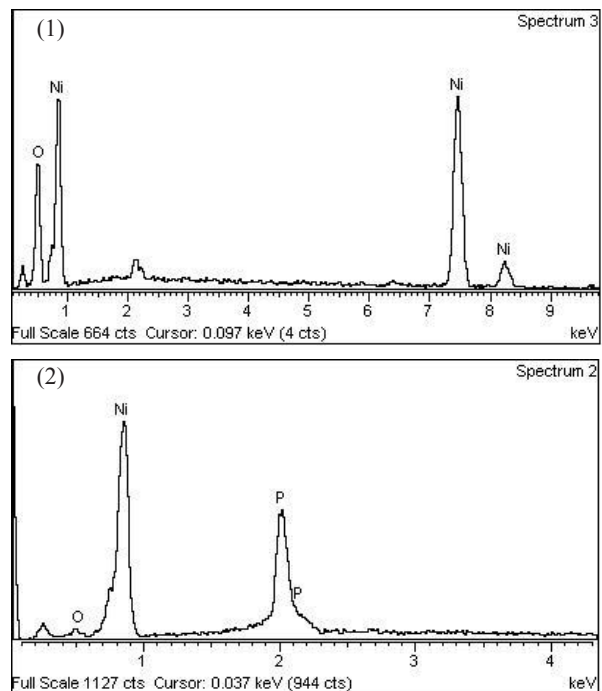
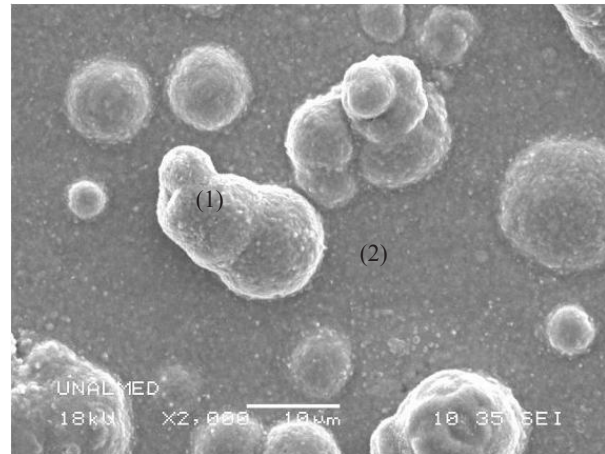


Figura 3. Micrografía del recubrimiento NiP oxidado a 700°C-2 horas. 2000X. (1) Análisis EDS para el cuerpo globular y (2) Análisis EDS para la superficie lisa.

En la figura 4 se observa la micrografía tomada para la muestra de NiPH.

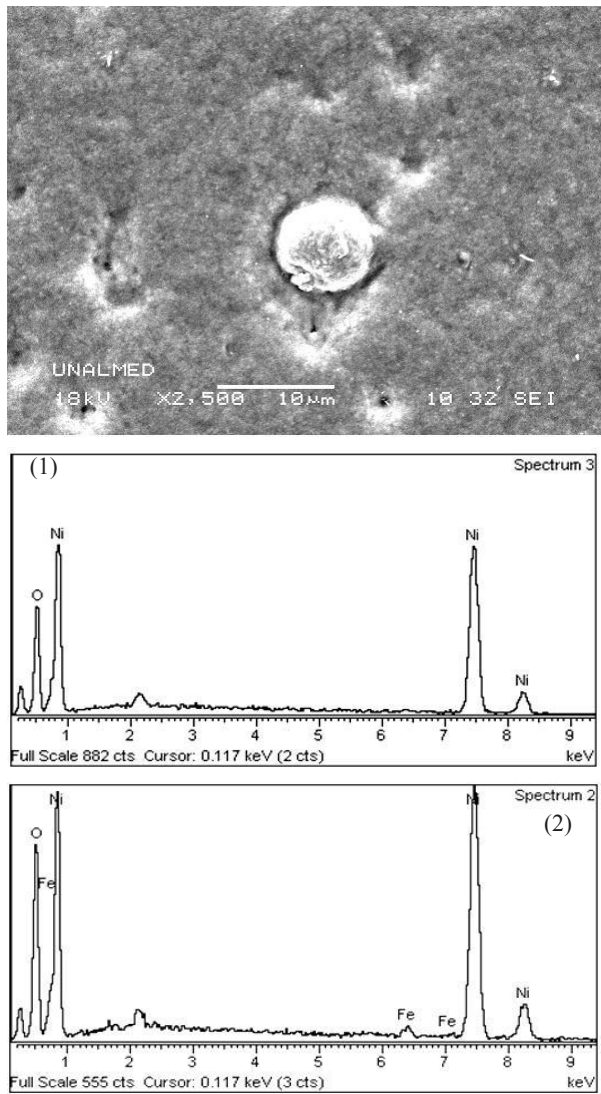


Figura 4. Micrografía del recubrimiento NiPH oxidado a 700°C-2 horas. 2500X. (1) Análisis EDS para el cuerpo globular y (2) Análisis EDS para la superficie lisa.

Este recubrimiento presentó una superficie uniforme y rugosa, en el espectro EDS se observa que la matriz se encuentra compuesta de Ni, O y Fe. La presencia de Fe puede deberse a la fase hematita la cual es desplazada desde la capa intermedia por la formación de NiO desde la capa intermedia. La superficie presentó algunos nódulos (glóbulos) característicos del NiO. Esta morfología se debe a la formación de NiO debido a la difusión exterior de Ni^{+2} desde la capa intermedia.

En la figura 5 se observa la micrografía tomada para la muestra de NiPM.

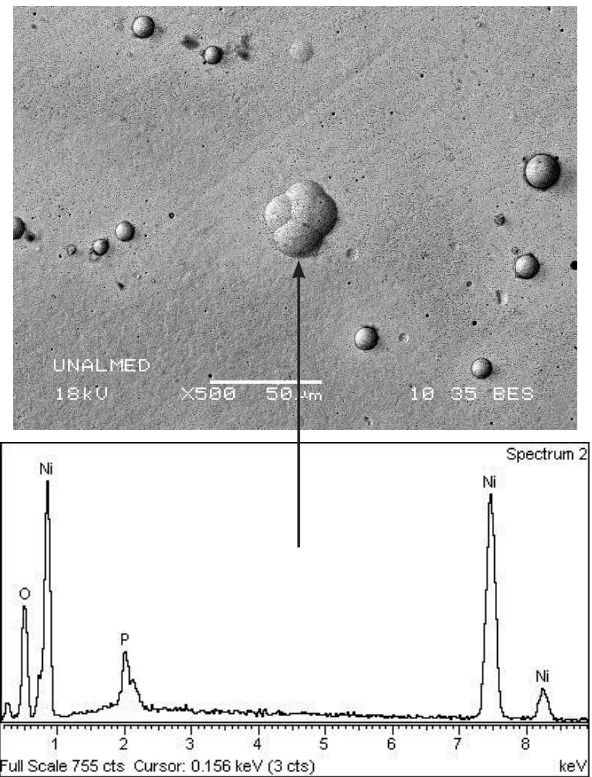


Figura 5. (a) Micrografía del recubrimiento NiPM oxidado a 700°C-2 horas. 500X. (b) Análisis EDS del glóbulo.

En el análisis por difracción de rayos X, se identificaron las fases presentes en los recubrimientos oxidados. En las figuras 6, 7 y 8 se observan los difractogramas obtenidos de los recubrimientos NiP, NiPH, y NiPM.

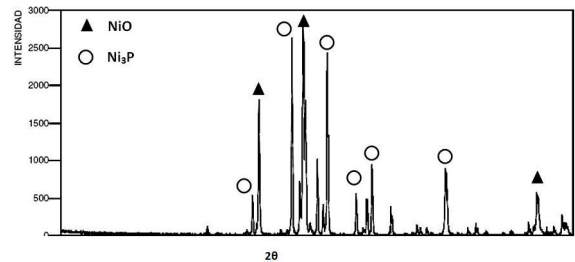


Figura 6. Difractograma recubrimiento NiP oxidado a 700°C por 2h en aire.

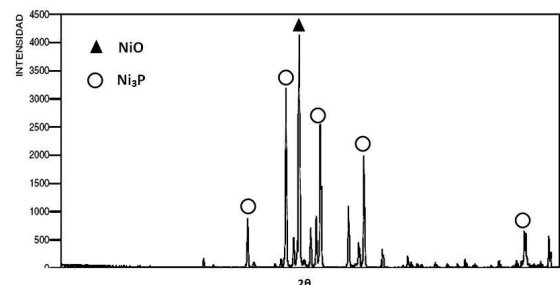


Figura 7. Difractograma recubrimiento NiPH oxidado a 700°C por 2h en aire.

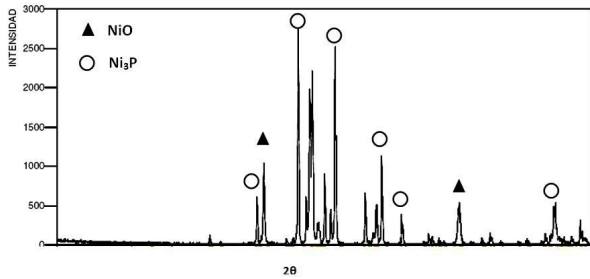


Figura 8. Difractograma recubrimiento NiPM oxidado a 700° C por 2h en aire.

Se observa claramente que la superficie de los recubrimientos oxidados se encuentra conformada por las fases Ni₃P y NiO en menor cantidad.

Es apreciable el aumento en los picos característicos de NiO en los difractogramas de los recubrimientos con hematita y magnetita.

MEDICIÓN DE IMPEDANCIAS EN ESTADO SÓLIDO

Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente

mediante el software Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) y se simularon los espectros a alta temperatura. En la Figura 9 se observa el circuito equivalente usado para el ajuste de los espectros.

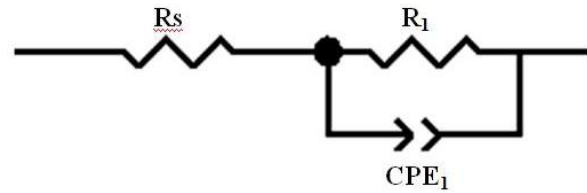


Figura 9. Circuito usado para el ajuste de los espectros de impedancia.

Donde R_s se puede asociar a una resistencia de contacto entre el disco de platino y el óxido, R_1 representa la resistencia del óxido, y CPE_1 es un elemento de fase constante que reemplaza a una capacitancia ideal.

En la Figura 10 se observan los espectros Nyquist obtenidos para los recubrimientos a 300° C.

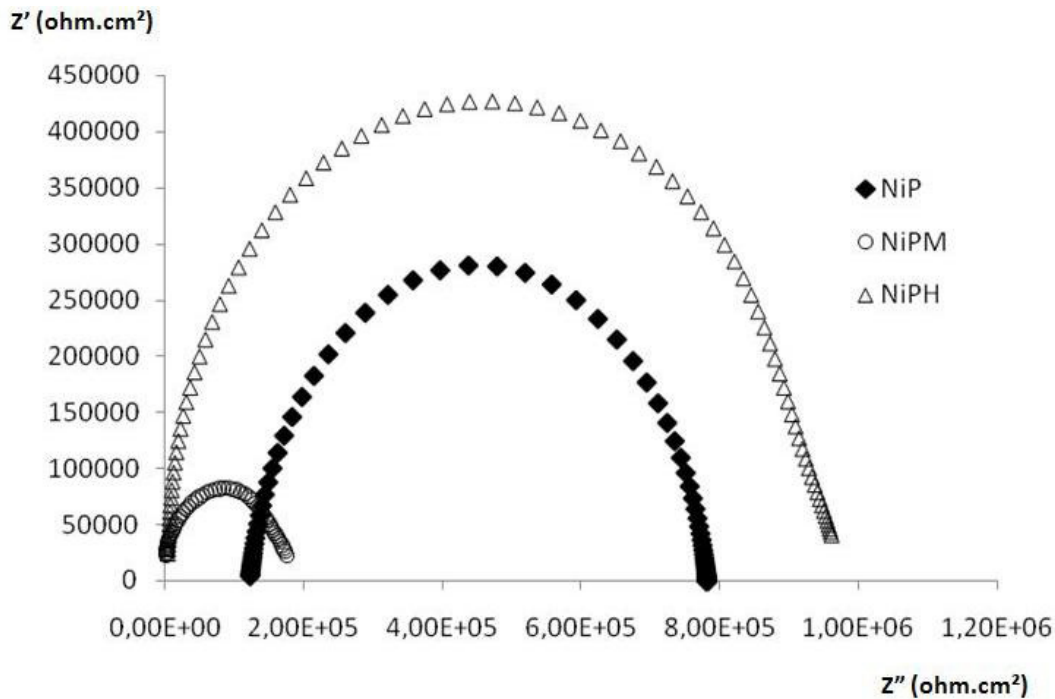


Figura 10. Espectros de impedancia obtenidos en todos los recubrimientos a 300° C.

En esta figura se observan los espectros de impedancia obtenidos a 300° C. Se aprecia que el recubrimiento modificado con hematita presenta la mayor resistencia eléctrica a 300° C.

Es interesante observar que el recubrimiento base

(NiP) presenta mayor resistencia que el modificado con magnetita. Se observa también que no hubo un desplazamiento de los arcos semicirculares hacia el lado negativo del eje Z'_{real} , es decir que a esta temperatura no hay variaciones en los contactos eléctricos entre la probeta y los discos de platino.

Esto puede entenderse con claridad a partir de los datos presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Datos obtenidos a partir del circuito equivalente generado por los espectros de impedancias a 300°C.

Muestra	$R_C (\Omega.cm^2)$	$R_{\text{óxido}} (\Omega.cm^2)$	$CPE (F)$
NiP	-16800	1,05E+06	3,40E-09
NiPM	-1950	1,84E+05	2,30E-10
NiPH	719	9,48E+05	1,41E-10

En la Figura 11 se observan los espectros Nyquist obtenidos para los recubrimientos a 500° C.

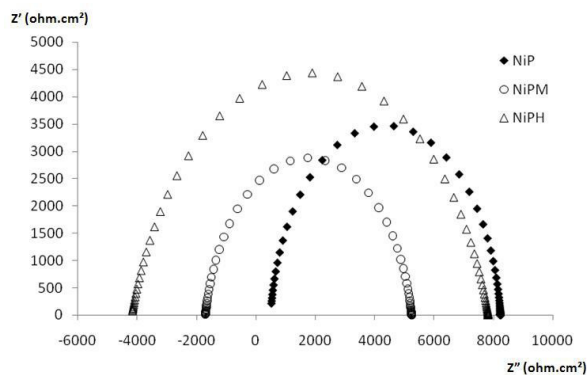


Figura 11. Espectros de impedancia obtenidos en todos los recubrimientos a 500° C.

En la figura 11 se observa la misma tendencia que a 300° C. Sin embargo la diferencia en las resistencias no es tan marcada como se observó a 300° C.

Los arcos semicirculares se desplazaron hacia la izquierda, en la parte negativa del eje Z_{real} . Esto tiene que ver con la variación del contacto eléctrico especialmente en la intercara sustrato/platino debido a la formación de una capa de óxido de Cr_2O_3 . Esta película de óxido interfiere con la medición de impedancia, ya que varía el contacto eléctrico. Esto se confirma al observar la deformación de los arcos semicirculares a partir de 500° C.

En la tabla 3, se resumen los valores correspondientes al circuito equivalente generado para cada muestra a la temperatura de 500°C.

Tabla 3. Datos obtenidos a partir del circuito equivalente generado por los espectros de impedancias a 500°C.

Muestra	$R_C (\Omega.cm^2)$	$R_{\text{óxido}} (\Omega.cm^2)$	$CPE (F)$
NiP	73,8	8220	3,60E-09
NiPM	-1700	6950	1,72E-9
NiPH	-4180	12000	9,43E-10

En la Figura 12 se observan los espectros Nyquist obtenidos para los recubrimientos a 700° C.

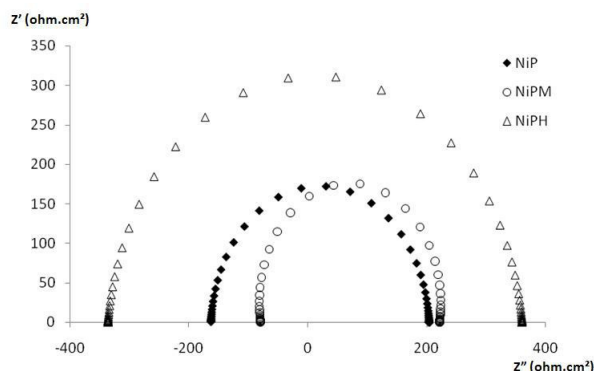


Figura 12. Espectros de impedancia obtenidos en todos los recubrimientos a 700° C.

Nuevamente, como se observa en la figura 12 el mejor comportamiento resistivo se obtuvo en el recubrimiento modificado con hematita.

En general el recubrimiento modificado con hematita depositado y oxidado sobre acero AISI 304 presentó mayor resistencia eléctrica en el rango de temperaturas evaluado. Sin embargo el comportamiento eléctrico de las películas NiP modificadas con magnetita es de alguna forma opuesto al mostrado por las películas con hematita. En algunos casos dicha resistencia es menor que la obtenida por las películas NiP sin modificar. La tabla 4 resume los valores correspondientes al circuito equivalente generado para cada muestra a 700°C.

Tabla 4. Datos obtenidos a partir del circuito equivalente generado por los espectros de impedancias a 700°C

Muestra	$R_C (\Omega.cm^2)$	$R_{\text{óxido}} (\Omega.cm^2)$	$CPE (F)$
NiP	-166	366	3,19E-09
NiPM	-79	301	5,91E-10
NiPH	-337	698	1,21E-09

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a partir de la técnica de microscopía electrónica permitieron identificar una morfología similar en los recubrimientos oxidados. La superficie una matriz uniforme y una fase globular dispersa. Según el análisis superficial obtenido a partir de las pruebas DRX, se ratificó que la matriz que conforma la superficie de los recubrimientos oxidados está compuesta por Ni_3P y NiO . Los glóbulos corresponden a NiO . Estas fases indican la cristalización del recubrimiento y la posterior oxidación del Ni (FCC)

a NiO. Es posible que la configuración del recubrimiento contribuya a la estabilización de la fase Ni₃P.

Los recubrimientos modificados con hematita presentaron los mejores comportamientos con respecto a la resistencia eléctrica evaluada en el intervalo de 300 a 700°C. La resistencia exhibió una fuerte dependencia de la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

1. Castaño *et al.* Informe técnico del proyecto “Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas”. UDEA-UIS. Medellín. 2007.
2. Liu, H; Mojica-Calderon, C; Lyon, S.B; Stack, M.M. “In situ solid state electrochemical impedance spectroscopy of NiO scales”. *Solid State Ionics* 126 (1999) 363–372.
3. Macdonald, J. “Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications”. 7da Ed. New Jersey. John Wiley and Sons Inc.; Publications. 2005, Cap 1, 2 y 3.
4. Pfeiffer, Heriberto; Tancret, Franck; Brousse, Thierry. “Synthesis, characterization and thermal stability of Ni₃P coatings on nickel”. *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 534–539.
5. Song, S.H; Xiao P. *Journal of materials science* 38 (2003) 499– 506.

Recepción: Abril 2008 - Aceptación. Junio 2008