Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

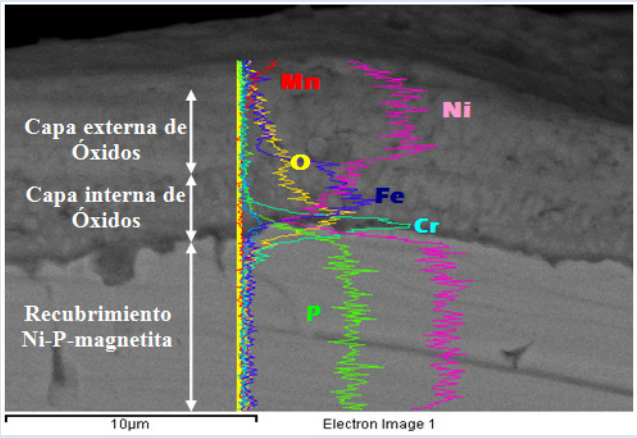
www.rlmm.org

PREPARACIÓN Y EVALUACION MEDIANTE OXIDACIÓN CÍCLICA A 700°C DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS Ni-P Y Ni-P-MAGNETITA

Jacqueline Corredor Acuña[1,*] *y Félix Echeverría Echeverría*[2]

1: Universidad de Pamplona, Km 1 vía a Bucaramanga, Pamplona, Norte de Santander, Colombia
2: Universidad de Antioquia, Calle 62 # 52-59, Medellín, Antioquia, Colombia

* *e-mail: jacquelinecorredor@yahoo.com*



RESUMEN

Se ha estudiado la resistencia a la oxidación cíclica a 700°C de los recubrimientos *electroless* Ni-P, Ni-P-magnetita pura y Ni-P-magnetita dopada con Al depositados sobre acero inoxidable. En los ensayos se observó que el acero desnudo perdió masa catastróficamente, mientras que las muestras de acero con los diferentes recubrimientos perdieron masa en cantidad mínima, exhibiendo curvas de crecimiento de óxido que siguieron leyes parabólicas sucesivas. Estudios de difracción de rayos X de los óxidos confirmaron que las fases con mayor concentración fueron, α-Fe_2O_3 sobre el acero desnudo, NiO sobre el recubrimiento Ni-P y $NiMn_xCr_{2-x}O_4$ (con x = 0.2 y 1) sobre los recubrimientos compuestos. Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energías dispersivas mostraron que el conjunto de óxidos/recubrimientos evaluados obstaculizaron la difusión de oxígeno hacia el sustrato de acero.

Palabras Claves: *oxidación cíclica, recubrimientos electroless, magnetita, acero inoxidable*

PREPARATION AND EVALUATION BY CICLIC OXIDATION AT 700°C OF ELECTROLESS Ni-P AND Ni-P-MAGNETITE COATINGS

ABSTRACT

The cyclical oxidation behavior of the electroless Ni-P coating and of the Ni-P-pure magnetite and Ni-P-Al-doped magnetite composite coatings on stainless steel has been studied. During the tests, the bare steel lost mass catastrophically, whilst the samples of coated steel lost mass in a very small amount, showing oxide growth curves that agreed with successive parabolic laws. X-ray diffraction studies of the oxides confirmed that the phases with major concentration were α-Fe_2O_3 on bare steel, NiO on ENP and $NiMn_xCr_{2-x}O_4$ (with x=0.2 and 1) on composite coatings. The scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy analyses showed that both, the oxide scale and the coatings evaluated hindered the inward diffusion of oxygen towards the steel substrate.

Keywords: *Cyclic oxidation, electroless coatings, magnetite, stainless steel.*

Recibido: 25-02-2011 ; **Revisado:** 29-06-2011
Aceptado: 14-07-2011 ; **Publicado:** 24-07-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **31** (1): 107-120

1. INTRODUCCIÓN

Existen diversidad de tecnologías involucradas en el tratamiento de las superficies con el fin de prevenir la corrosión, en la mayoría de los casos la protección con recubrimientos se obtiene interponiendo una resistencia al paso de la corriente de corrosión e involucra el uso de sistemas de naturaleza muy amplia, pueden ser metálicos (electro-plateados, atomizados e inmersión), orgánicos (pinturas, polvos y otros), esmaltes vítreos, barreras térmicas, tecnologías mixtas y otros [1]. Con el desarrollo industrial y la consecuente necesidad de usar equipos y materiales más sofisticados, se ha visto la necesidad de desarrollar superficies de características especiales a costos competitivos. Entre estas tecnologías, indudablemente el proceso de plateado más importante actualmente, es el denominado "*electroless plating*".

El procedimiento "*electroless plating*", término inicialmente adoptado por Brenner y Ridell en 1954 [2] se inicia con una reducción selectiva de iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico que se encuentra inmerso en la solución acuosa de dichos iones, continuándose la formación del depósito sobre el sustrato mediante la acción catalítica del mismo depósito. Debido a que éste cataliza la reacción de reducción, el proceso de plateado se puede describir como un fenómeno autocatalítico. Por tanto, este proceso "sin electrodo" o autocatalítico no usa corriente eléctrica (como es el caso del electroplateado), sino un compuesto químico como agente donador de electrones.

Los recubrimientos "*electroless*" ofrecen características que los hacen muy valiosos, tales como alta resistencia a la corrosión y al desgaste, dureza, fácil aplicación y espesor uniforme en sustratos de forma compleja. Con este método se pueden obtener aleaciones con propiedades físicas y químicas específicas, así los recubrimientos *electroless* Ni-P con un alto contenido de fósforo (P> 9 %w/w) son reconocidos como anticorrosivos [3,4] y los que contienen menos del 5%w/w de P como duros y resistentes al uso y al desgaste [5].

La resistencia a la corrosión de la matriz ENP ha sido mejorada con la incorporación de partículas tales como $ZnSnO_3$, $Zn(PO_4)_2$ y $ZnSiO_3$ [6] y CeO_2 [7]. Debido a que la magnetita (Fe_3O_4) podría también aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos *electroless*, por ser una de las fases finales estables en la oxidación del hierro pasivandolo, se depositaron recubrimientos *electroless* Ni-P y Ni-P-magnetita pura sobre un acero inoxidable, adicionalmente, como la resistencia a la corrosión de la magnetita se realza cuando ésta se dopa con Al o con elementos de las tierras raras ya que así se reducen las tasas de difusión aniónica (es decir, del oxígeno hacia el sustrato) y las tasas de difusión catiónica (es decir, de los elementos del sustrato hacia la superficie) en condición de alta temperatura, fenómenos determinantes en la velocidad de corrosión de las aleaciones porque dificultan la difusión y reducen el estado de estrés de las películas de óxido formadas [8], se sintetizaron magnetitas en presencia de aluminio y se obtuvo el depósito Ni-P-magnetita dopada con Al. Los recubrimientos *electroless* recientemente se han empezado a estudiar en condiciones de alta temperatura y este estudio se realizó en el campo de la oxidación cíclica, 10 ciclos de 10h cada uno, a 700°C (temperatura a la que no existen reportes), con el objetivo de verificar y ampliar el campo de uso de estos depósitos. Lo anterior obedece a que de entre todas las estrategias para contrarrestar la corrosión y oxidación en caliente, los recubrimientos son la preferida, aún cuando se utilicen como sustratos aleaciones relativamente resistentes a este tipo de ataque.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La magnetita particulada se sintetizó mediante la técnica de co-deposición, ésta consistió en añadir a temperatura ambiente (20°C), 20 ml de solución de NaOH 1,5 M sobre 200 ml de una solución compuesta de $FeCl_3$ 0,2 M y $FeSO_4$ 0,1 M hasta la obtención de un precipitado negro preservando la temperatura baja por una hora, al cabo de este tiempo se añadieron 200 ml de solución de citrato de sodio 0,3 M y se dejaron en digestión (90°C) los óxidos por una hora. Por último, el precipitado se lavó con agua desionizada hasta que la conductividad del agua proveniente de los lavados fuera igual a la del agua de entrada. En la síntesis del óxido en presencia de Al se utilizó una relación 30%molar así, 30%M de Al^{+3} = moles Al^{+3} * 100/ (moles Al^{+3} + moles Fe^{+3}).

Especímenes de acero inoxidable con dimensiones de 4,5 mm * 3cm * 2cm fueron utilizados como material sustrato (los cupones fueron lavados con agua y jabón y desengrasados en acetona en un baño

©2012 Universidad Simón Bolívar

de ultrasonido a temperatura ambiente y decapados con una solución de ácido clorhídrico al 50%v/v.). La composición química (% w/w) del acero fue, Cr: 14,4, Ni: 7,9, Mn: 1,5, Si: 0,6, C: 0,09 y Fe: balance. Los recubrimientos se obtuvieron con un baño *electroless* operado en las condiciones siguientes: cloruro de níquel (g/l): 21,2, hipofosfito de sodio (g/l): 24, citrato de sodio (g/l): 14, ácido láctico (ml/l): 28, ácido propiónico (ml/l): 2,2, T (ºC): 90, pH = 4,5 y tiempo de deposición (h): 1.

El procedimiento para la obtención de los recubrimientos se inició con el calentamiento del baño hasta 90°C, alcanzada esta temperatura los cupones se sumergían (la reacción de evolución de hidrógeno típica de este mecanismo de deposición indicaba la formación del depósito *electroless*) e inmediatamente se adicionaba la dispersión de magnetita gota a gota durante el lapso de operación previsto para el baño (anticipadamente se dispersaban las partículas en agua por ultrasonido y la carga al baño fue de 2,5 g/l). El pH se mantuvo adicionando gradualmente una solución de NaOH. Por último, las muestras fueron lavadas en baño de ultrasonido y se observó la morfología de la superficie y la composición de los recubrimientos por microscopía electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva (SEM/EDS, modelo EDAX-1240, operado a 20kV), algunas muestras fueron seccionadas y montadas en resina para determinación de espesor y análisis de fases en sección transversal.

Los ensayos de oxidación cíclica se llevaron a cabo en un horno tubular de laboratorio durante 10ciclos de 10h cada uno a 700°C. El equipo se programó para que la temperatura de ensayo se alcanzara en media hora y al cabo de las 10h, el enfriamiento fue lento, descendiendo suavemente la temperatura durante 6h hasta aproximadamente 250°C antes de temperarlas al ambiente en desecador. A las muestras provenientes de este ensayo también se les realizaron los análisis SEM/EDS anteriormente descritos.

La cristalinidad y composición de los recubrimientos y de las capas de óxido fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX, SIEMENS X PANalytical X'Pert PRO (Alemania) difractómetro con radiación Cu Kα (λ = 1,54 Å) y filtro de níquel, bajo una intensidad de corriente de 35mA con una tensión de 40kV) en el rango 2θ de 20-80°, con un ángulo rasante α=1,5°. La intensidad se registró con una velocidad de 0,6°/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1- Caracterización de los óxidos de hierro.

Los patrones de difracción de rayos X de la magnetita pura y de la magnetita sintetizada en presencia de Al se comparan en la Figura 1, ésta demuestra que ambos patrones son iguales, lo que indica que el Al se incorporó en el cristal de la magnetita y por tanto, se podría afirmar que se obtuvo magnetita dopada con Al. Además, fases de posibles sub-productos tales como óxidos de aluminio o de hierro no se detectaron, lo que demuestra la pureza de la fase sintetizada, magnetita dopada con Al.

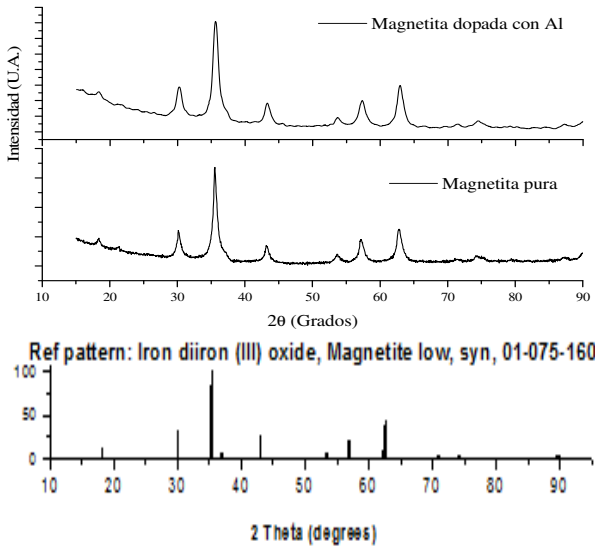


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la magnetita pura y magnetita dopada con Al.

También, se determinó el tamaño de los cristales mediante la fórmula Scherrer: tamaño cristalino (promedio) = K * λ / ($B_{struct.}$ * cosθ). Donde, $B_{struct.}$ describe el ancho estructural, que es la diferencia en el ancho integral entre un estándar (B_{std}) y la muestra analizada. K describe el factor de forma cristalino, λ describe la longitud de onda usada y θ describe el ángulo de incidencia. B_{std} es el ancho obtenido desde una muestra estándar, en la que no puede exhibir ningún defecto estructural. Los estándares empleados para esta aplicación fueron obtenidos calentando las mismas muestras (magnetita pura y dopada) durante 1h a 900°C en atmósfera inerte. Con el procedimiento descrito, los tamaños cristalinos de la magnetita pura y magnetita

©2012 Universidad Simón Bolívar

dopada con Al fueron 143Å y 390Å, respectivamente.

En las micrografías TEM de las magnetitas se observaron partículas aglomeradas (Figura 2), efecto que se debe a la naturaleza magnética del óxido. La magnetita pura tenía un tamaño de partícula de 10-20nm y la magnetita dopada con Al exhibió un tamaño de 20-40nm, aproximadamente. La morfología de las nanopartículas puede ser descrita como semi-redondeada y el tamaño no fue uniforme.

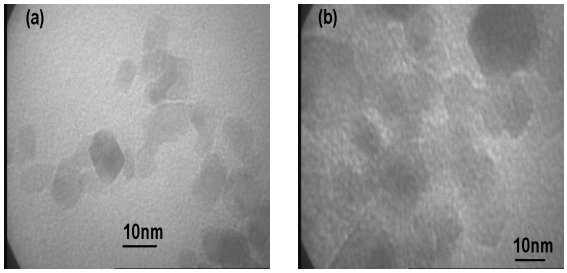


Figura 2. Micrografías TEM de (a) magnetita pura y de (b) magnetita dopada con Al.

3.2- Caracterización de los recubrimientos antes del ensayo de oxidación

Con respecto a la superficie de los recubrimientos, se pudo observar que ésta estaba libre de defectos tales como huecos o poros, con una morfología típica de nódulos en "coliflor" (figura 3), estructura ampliamente reportada como la estructura amorfa de los recubrimientos Ni-P [6, 7, 9].

Mediante análisis SEM, se determinó que la velocidad de deposición de la aleación Ni-P fue aproximadamente el doble de la velocidad de los recubrimientos compuestos, las velocidades fueron en promedio de 18µm/h (Ni-P) y 10µm/h (recubrimientos compuestos) (Figura 4), por tanto, cuando se depositaron las muestras de recubrimientos compuestos para la oxidación cíclica, el baño *electroless* se operó durante 2h, siendo los espesores aproximados de los recubrimientos ensayados de 23 µm (aleación binaria) y de 18 µm (aleaciones compuestas). La tasa de deposición de los recubrimientos compuestos disminuyó debido a que la absorción de partículas en sitios catalíticamente activos de la superficie del sustrato reducen la superficie disponible para la deposición *electroless*.

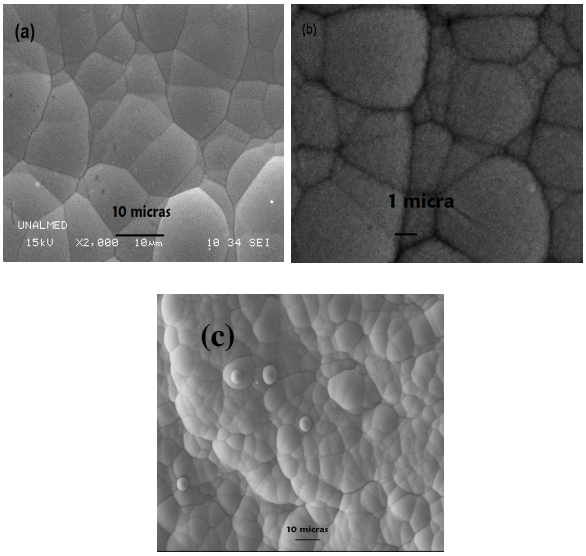


Figura 3. Morfología superficial de los recubrimientos: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura y (c) Ni-P-magnetita dopada con Al.

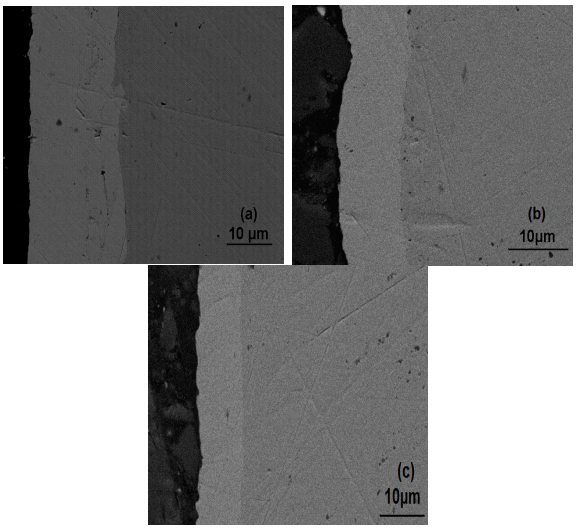


Figura 4. Sección transversal de los recubrimientos: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura y (c) Ni-P-magnetita dopada con Al.

Tanto el análisis elemental como las imágenes SEM de los recubrimientos compuestos demostraron la incorporación exitosa de las nanopartículas, éstas se distribuyeron homogéneamente en la matriz Ni-P como se puede deducir de la concentración uniforme de hierro observada dentro de los recubrimientos (ver Tabla 1 y Figura 5). La concentración de fósforo mayor del 9%(%w/%w) de los recubrimientos, los caracteriza como resistentes a la corrosión y aunque en los recubrimientos compuestos, las concentraciones de Ni y P

©2012 Universidad Simón Bolívar

disminuyeron levemente con la presencia de los óxidos, ellos exhibieron una concentración elevada de P como para conservar la resistencia a la corrosión.

Tabla 1. Análisis EDS de los recubrimientos.

Recubrimiento	*Concentración(%w/w)*			
	Ni	*P*	*Fe*	*O*
Ni-P	88	12		
Ni-P-magnetita pura	87	8.1	3.2	1.7
Ni-P-magnetita dopada Al	86.5	9.2	3.1	1.2

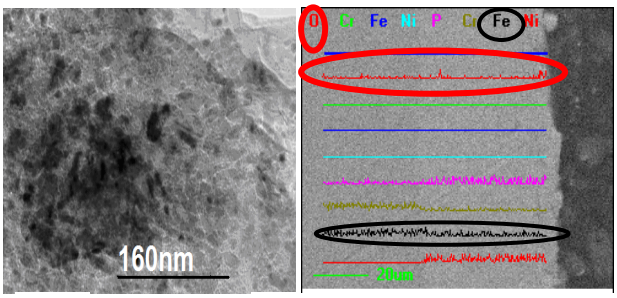


Figura 5. Micrografía TEM y barrido en línea de la composición en la sección transversal del recubrimiento Ni-P-magnetita dopada con Al.

3.3- Caracterización de los recubrimientos después de la prueba de oxidación cíclica (10 ciclos x 10 h / 700°C).

3.3.1.-Morfología superficial y análisis de DRX de las capas de óxido.

Después de la prueba de oxidación cíclica, el color plateado semi-brillante de los especímenes antes de la exposición cambió a un color entre gris y azúl oscuro. Una capa adherente de óxidos se observó en las muestras del acero recubierto, mientras que en el acero desnudo crecieron óxidos no adherentes que continuamente se desprendieron en cantidad alarmante en forma de partículas de tamaño muy fino.

La Figura 6 presenta la morfología superficial de las muestras con tratamiento térmico, se observaron estructuras cristalinas sobre todas las superficies de los recubrimientos, el tamaño de los cristales en los recubrimientos Ni-P, Ni-P-magnetita pura y Ni-P-magnetita dopada con Al fueron alrededor de 2-4µm, 2µm y 0,6 µm, respectivamente, mientras que en el acero desnudo se observaron nódulos semejantes a "granos de maíz", formaciones reconocidas como la morfología de las fases de óxidos de hierro a saber, hematita y magnetita [10]. También se observó que las fases cristalinas precipitadas eran compactas y estaban libres de grietas o cavidades (lo que indica que no volatilizaron), lo que redundó en la capacidad protectora de las mismas, que los tamaños de grano son grandes (entre 0,7µm - 4µm) debido a que el enfriamiento lento favoreció el crecimiento del grano y la eliminación de posible porosidad y que no eran conductoras eléctricamente.

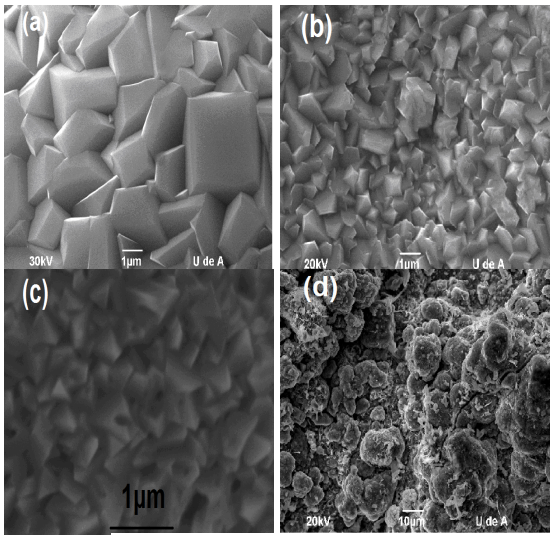


Figura 6. Morfología superficial de las muestras expuestas a oxidación cíclica: (a) Ni-P, (b) Ni-P-magnetita pura, (c) Ni-P-magnetita dopada con Al y (d) acero desnudo.

Con respecto al análisis de DRX de las capas de óxidos, el ajuste Rietveld reveló que las fases formadas en mayor concentración sobre los recubrimientos Ni-P, Ni-P-magnetita pura, Ni-P-magnetita dopada con Al y sobre el acero desnudo fueron NiO, $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$, $NiMnCrO_4$ y α-Fe_2O_3, respectivamente. La Figura 7 corresponde a los patrones de los espectros de difracción de rayos X y la Tabla 2 a las composiciones de las capas de óxidos. Se debe precisar que los picos de las cromitas ($NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$ y $NiMnCrO_4$), el óxido de cromo y de la ferrita ($NiFe_2O_4$) están muy próximos entre sí, por tanto, la ferrita y el óxido no se indicaron en los espectros y donde se señalaron los picos de las cromitas se involucraron los de la trevorita y el óxido de cromo. Realmente, fueron los análisis EDS los que revelaron la presencia de la fase rica en níquel, hierro y oxígeno (trevorita) dispuesta en capa separada de las fases ricas en níquel, cromo, hierro, manganeso y oxígeno (cromitas), siendo éstas las fases internas como se

©2012 Universidad Simón Bolívar

verá más adelante y fue a partir de los mencionados análisis que se fundamentaron los ajustes de los espectros de DRX.

Los óxidos sobre el recubrimiento Ni-P exhibieron alta concentración de NiO (68%), mientras, que los depositados sobre los recubrimientos compuestos presentaron baja concentración de dicho óxido (9,5%-26%). Por otro lado, la concentración de cromitas fue baja en los óxidos sobre el Ni-P (17%) en comparación de la concentración sobre los recubrimientos compuestos (35%-42% de cromitas). Los óxidos crecidos sobre el acero desnudo se caracterizaron por desprendimiento catastrófico y alta concentración de hematita (87%). Adicionalmente, se observó que también se formó óxido de cromo sobre el acero, pero en cantidad mínima (2%) como para ofrecer protección al sustrato.

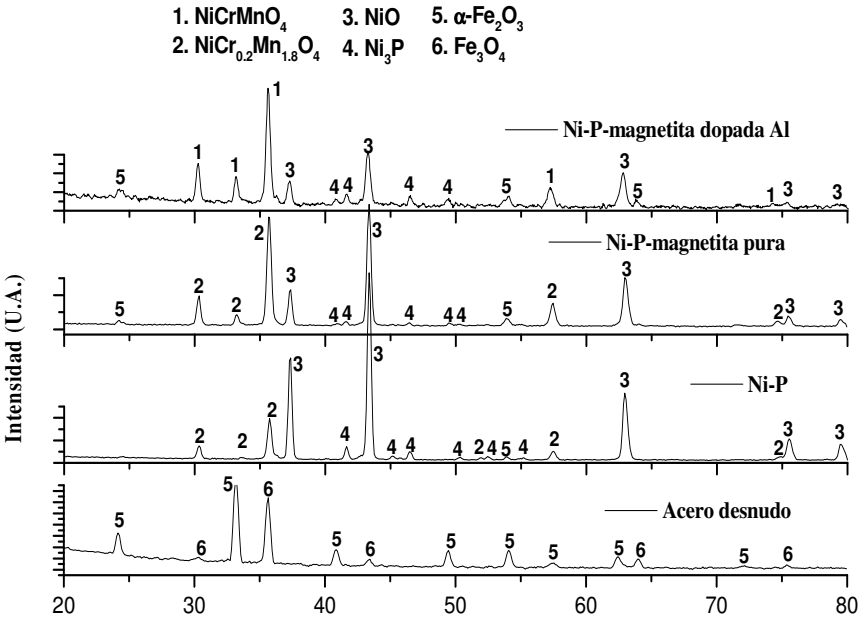


Figura 7. Espectros de difracción de rayos X de las capas de óxido en las muestras provenientes del ensayo de oxidación cíclica.

Tabla 2. Composición de las capas en las muestras provenientes del ensayo de oxidación cíclica: (1) Ni-P, (2) Ni-P-magnetita pura, (3) magnetita Ni-P-dopada con Al y (4) acero desnudo.

Productos de oxidación (%w/w)	*1*	*2*	*3*	*4*
NiO (Óxido de níquel)	68,1	26,3	9,5	
Ni_3P (Fosfuro de níquel)	7,6	16,3	5	
$NiMnCrO_4$ (Cromita de Ni y Mn)			42,4	
$NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$ (Cromita de Ni y Mn)	17,4	35		
$NiFe_2O_4$ (Trevorita)	11,1	12,3	18,1	
α- Fe_2O_3 (Hematita)		7	20,2	86,8
Fe_3O_4 (Magnetita)				11,3
Cr_2O_3 (Óxido de cromo)	2,1	3,1	4,8	1,8

Como se determinó, en las condiciones de estudio los recubrimientos condujeron a la formación de cromitas ya que éstas no crecieron sobre el acero desnudo. Si bien, éste contiene todos los elementos

(Ni, Cr y Mn) para la formación de las fases protectoras descritas, aquellos no se encuentran en la proporción (o en cierto nivel crítico) que se requieren para la formación de óxidos protectores. Se ha observado que por debajo de este nivel crítico (en aleaciones comerciales resistentes a la oxidación) se forman óxidos de crecimiento rápido (menos protectores) y además, se incrementa la oxidación interna de la especie más reactiva [11], particularmente, sobre el sustrato desnudo se observó el crecimiento rápido de hematita y oxidación interna, ambos fenómenos indican que el hierro fue la especie más reactiva.

3.3.2.-Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas.

Las secciones transversales (Figuras 8a-8c) del sustrato con los diferentes recubrimientos indicaron que las capas de óxido tenían un espesor uniforme de 2µm, fueron homogéneas, compactas, exhibieron plasticidad, eran adherentes y estaban compuestas de Ni, P, Mn, Cr y O, por otro lado, se puede afirmar que los componentes del sustrato, tales como Mn, Cr, Fe y Si difundieron en los recubrimientos y precipitaron como óxidos sobre las superficies. En cuanto a los recubrimientos, se puede afirmar que el Ni difundió en el sustrato, mientras que del P no se puede decir lo mismo, lo que sí se observa es que después de la oxidación, los espesores de los dos elementos no son idénticos, esta diferencia se puede atribuir a que con el calentamiento se precipitan Ni y Ni_3P (fases plenamente identificadas durante la cristalización de recubrimientos Ni-P [12]), que por su naturaleza tienen diferente velocidad de difusión, es así que, el Ni difundió y oxidó, mientras, que el P como Ni_3P no difundió (o si lo hizó fue en mínima cantidad al quedar libre como producto del equilibrio $Ni_3P \leftrightarrow 3Ni + P$) y por tanto, permaneció "fijo" al cristalizar en dicha fase.

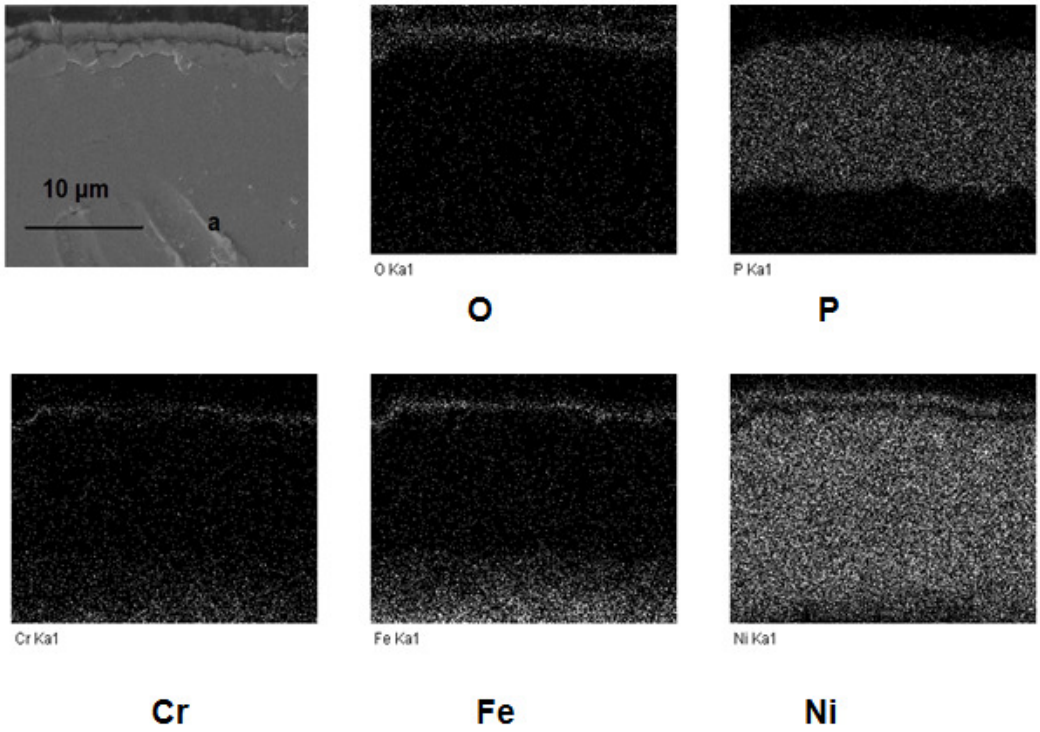


Figura 8.a. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P.

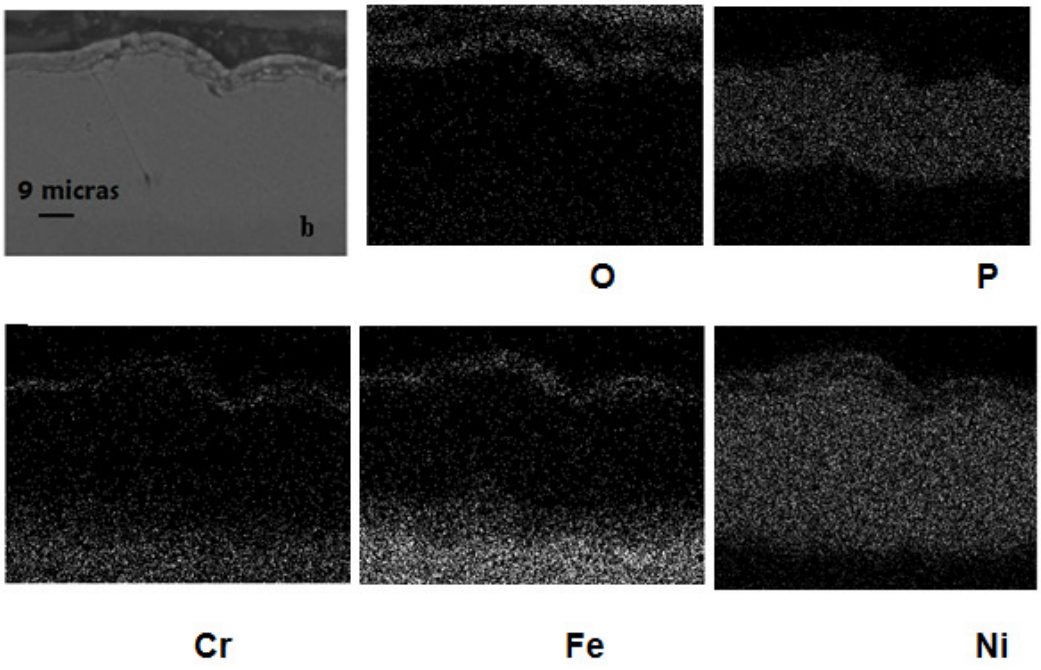


Figura 8.b. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P-magnetita pura.

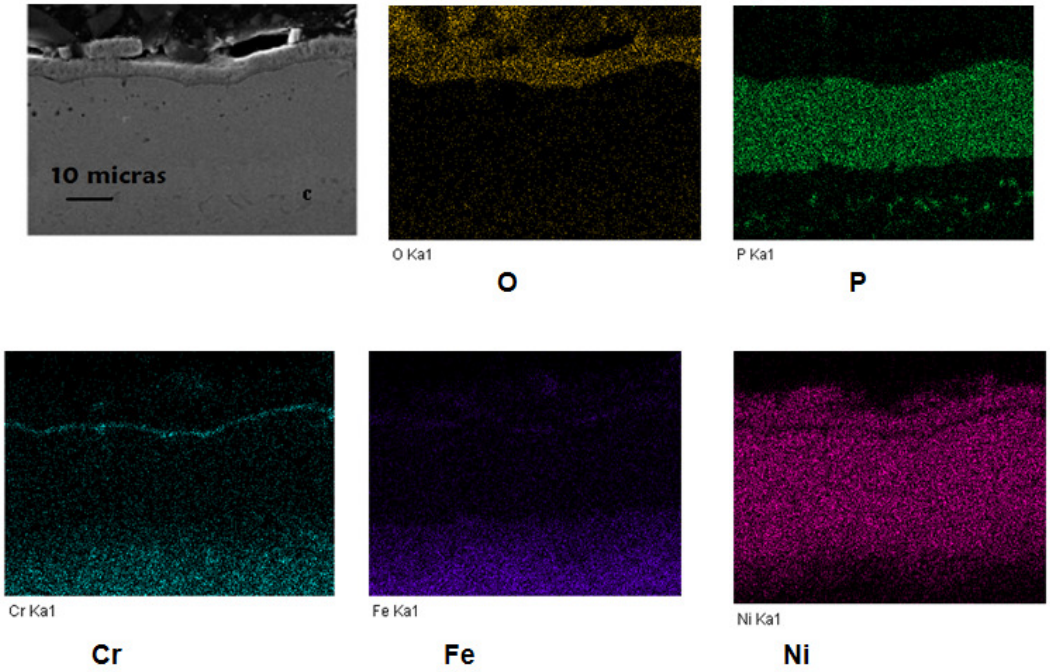


Figura 8.c. Mapeos elementales después de oxidación cíclica de la sección transversal de acero recubierto con Ni-P-magnetita dopada con Al.

Explorando a lo largo de las secciones transversales, se observó que los recubrimientos expuestos al calentamiento conservaban sus características iniciales de ser densos y libres de grietas o fisuras (éstas se presentan cuando existe tensión mecánica o diferencias en los coeficientes de expansión térmica

entre los recubrimientos y el sustrato) a través de las cuales el oxígeno ataque al sustrato y que los óxidos precipitados conservaron su integridad preservando de la oxidación al conjunto recubrimiento/sustrato.

De acuerdo con el análisis elemental mediante barridos en línea en la sección transversal del recubrimiento Ni-P (Figura 9), se determinó que la capa de óxidos estaba segregada en dos capas, cada una de aproximadamente 1µm de espesor, así, se observó una capa externa de óxidos rica en Ni y O y una capa interna que a su vez se subdividió en otras dos regiones (hubo inmiscibilidad de fases en la región analizada en el barrido en línea) que se pueden describir como una primera región adherida al recubrimiento rica en Cr, Ni y O y como una segunda región rica en Fe y O y que se ubicó entre la capa externa (Ni y O) y la región de óxidos adheridos al recubrimiento. Sin embargo, análisis adicionales en línea (tanto en el recubrimiento Ni-P como en los recubrimientos compuestos) revelaron miscibilidad completa entre las regiones (de la capa interna de óxidos) descritas. En conclusión, los análisis en línea revelaron que los óxidos formados en la capa interna presentaron miscibilidad relativa. Con difracción de rayos X fue posible identificar como NiO la fase que compone a la capa externa y como $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$, $NiMnCrO_4$, $NiFe_2O_4$ y α-Fe_2O_3 las fases de las capas internas y es esta disposición de las fases la que le confirió carácter no conductor a la capa de óxidos, ya que el NiO (ubicado en la capa externa) es no conductor.

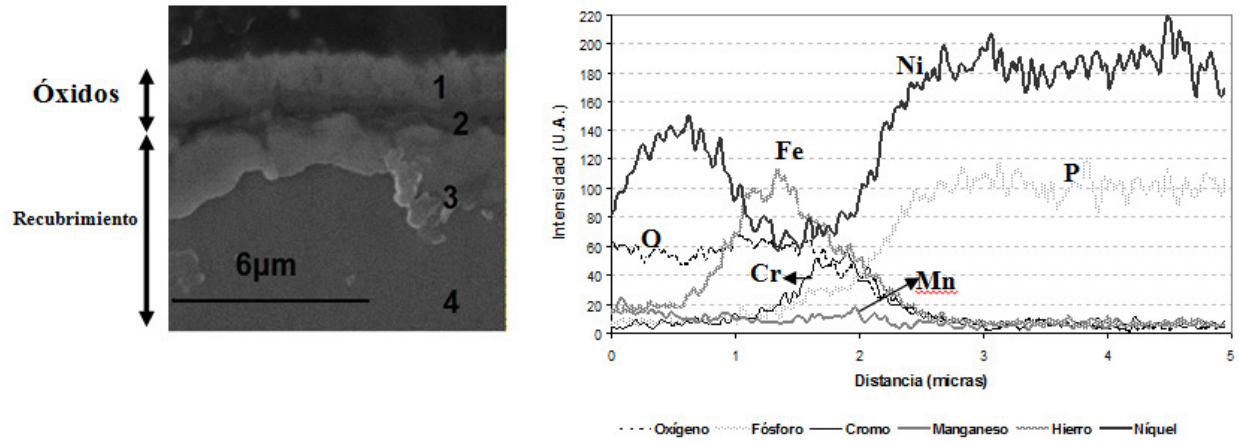


Figura 9. Análisis en línea de la sección transversal del recubrimiento Ni-P después de la oxidación cíclica.

Con respecto a la difusión del oxígeno se puede afirmar, que éste no pudo atacar al acero porque si bien la capa externa de la capa de óxidos no ofreció barrera a su paso, la capa interna de óxidos sí dificultó la difusión del O_2 y de tal manera, que al llegar al recubrimiento la concentración de éste no fue significativa, por tanto, los recubrimientos propiciaron la formación de capas protectoras y así impidieron la oxidación del sustrato.

Con el objetivo de observar la concentración de cada elemento en las capas de óxidos de los recubrimientos, se realizaron varios microanálisis EDS como los numerados en la micrografía del depósito Ni-P (Figura 9 y Tabla 3), para este caso se puede ver que la capa de óxido ofreció barrera a la difusión de oxígeno, la concentración de éste se redujo de 24,2% en la capa externa de óxido hasta el 2,7% en el límite óxidos/recubrimiento y finalmente, desapareció en el recubrimiento. La concentración de Ni en la capa fue alta, entre 68,7-53,1%, mientras que la concentración de P fue muy baja, su presencia se detectó sólo en la capa interna de los óxidos en una concentración de 3,5%. Por último, con respecto a la composición del recubrimiento (punto 4), se observó que el Ni decayó de 88% (en el estado antes de la oxidación cíclica) a 83%, mientras que el P aumentó desde el 12% (antes de oxidación cíclica) al 17%, estas variaciones en las concentraciones del Ni y P confirmaron los fenómenos de difusión anteriormente descritos, en el sentido que mientras que el Ni difundió, el P no lo hizó y por tanto,

©2012 Universidad Simón Bolívar

cuando la concentración de Ni disminuyó, la de P aumentó.

De la observación de las composiciones de los recubrimientos compuestos y las capas respectivas (Tabla 3), se puede afirmar que hubo procesos de difusión desde los recubrimientos (Ni) y desde el sustrato (Fe, Cr, Mn y Si) y también, oxidación de estas especies. También, se puede afirmar que en las aleaciones, el Ni de los recubrimientos compuestos redujo su concentración debido a la difusión, mientras que el P no difundió ni volatilizó (el P_2O_5 puede volatilizar a 360°C [13]). Este último fenómeno se puede descartar porque los óxidos no mostraron cavidades que lo revelaran. El fósforo se halló únicamente en la capa interna de los óxidos y en cantidad mínima, posiblemente correspondió al Ni_3P de los recubrimientos de la interfase óxido/recubrimiento. Respecto a la difusión de oxígeno, se observó que la capa interna (rica en Ni y Cr) actúo como barrera para que éste se difundiera. Finalmente, se puede agregar que producto de las interacciones acero/recubrimiento se originaron fases protectoras en mayor concentración en las aleaciones compuestas que en la aleación Ni-P. Con respecto al efecto del dopado de la magnetita, se observó que sobre el recubrimiento de magnetita dopada con Al la concentración de cromitas fue mayor, aunque sobre el recubrimiento con magnetita pura creció la cromita mas rica en Cr. Como se verá posteriormente, los resultados de las pruebas de oxidación determinarán, el recubrimiento que ofreció mayor protección.

Con relación al acero desnudo oxidado (Figura 10), se determinó que el espesor de la capa varió entre 2-4µm, aproximadamente. El microanálisis indicó que los óxidos eran ricos en Fe, O y Cr con trazas de Mn, Ni y C (Tabla 2). También, se observó oxidación interna del sustrato lo que indicó el carácter no protector de los mismos.

Por todo lo anteriormente descrito se concluye que el Cr_2O_3, el $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$ y el $NiMnCrO_4$ fueron las fases que confirieron adherencia y carácter protector a la capa de óxidos y que las fases ricas en Fe ($NiFe_2O_4$, α-Fe_2O_3 y Fe_3O_4, ver Figura 9) y el NiO no ofrecieron barrera a la difusión del oxígeno. Existen reportes que coinciden con la observación de este estudio en el sentido que el NiO no ofrece barrera a la difusión del O_2, aunque Haugsrud. R. et al estableció que a T<1000°C la cinética de la oxidación del Ni está limitada por el transporte hacia el exterior de este elemento en la red del óxido (a través de las dislocaciones y límites de grano) y no por la difusión hacia el interior del O_2 [14].

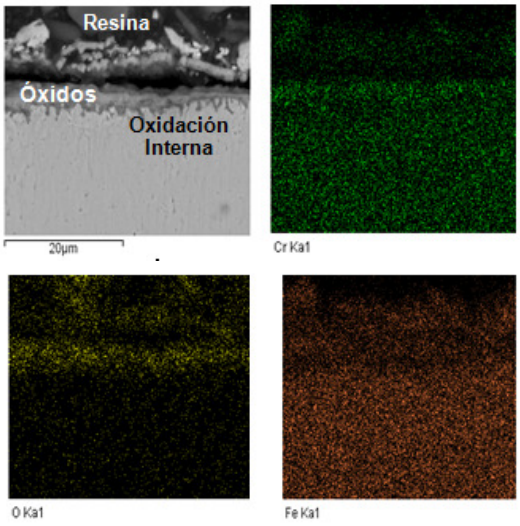


Figura. 10. Micrografía de la sección transversal del acero desnudo oxidado y mapeos elementales correspondientes.

Finalmente, la miscibilidad relativa observada entre cromitas y ferritas en algunas líneas de barrido en la sección transversal de las muestras, se puede explicar desde el punto de vista que las primeras son espinelas normales y las segundas son espinelas inversas, Zienmiank [15] determinó la curva solvus de estas fases y observó que a 700°C eran inmiscibles dentro de cierto rango de concentraciones.

3.4- Cinética de crecimiento de los óxidos.

La figura 11 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de las capas de óxido. Aquellas revelan que las muestras de acero recubierto ganaron masa debido a la formación de óxidos y perdieron masa debido al desprendimiento y calcinación de los mismos. Así, la variación neta de la masa es producto de los efectos combinados de estos procesos.

En las aleaciones ternarias, la capa de óxido creció rápidamente durante las primeras 10-20h y al cabo de este tiempo el crecimiento fue muy suave, por tanto, el perfil en su totalidad no se pudo ajustar en una sola de las leyes reconocidas. Por otro lado, en la aleación Ni-P se observó ganancia de peso en las primeras 10h, a continuación no presentó cambio

©2012 Universidad Simón Bolívar

(10-30h) y a partir de este lapso se inició una pérdida progresiva de peso (en cantidad muy pequeña), que finalizó a las 70h de la prueba, lo anterior indica que sobre las aleaciones ternarias crecieron fases "protectoras" a mayor velocidad que sobre el recubrimiento Ni-P, siendo muy favorable la incorporación de óxidos de hierro en la matriz binaria. En el acero desnudo se determinó pérdida de masa en forma catastrófica, los óxidos no fueron adherentes y la velocidad de oxidación no se estabilizó durante la prueba.

Tabla 3. Análisis EDS (%w/w) de los recubrimientos y capas después de la oxidación cíclica a 700°C (CE: Capa externa, CI: Capa interna).

Elemento	*Ni-P*				*Ni-P-magnetita pura*			*Ni-P-magnetita (Al)*			*Acero desnudo*
	C.E. (1)	*C.I. (2)*	*Recubrimiento (3)*	*(4)*	*C.E.*	*C.I.*	*Recubrimiento*	*C.E.*	*C.I.*	*Recubrimiento*	
O	24,4	21,2	2,7		9,5	4,3		22,4	17,2	2,7	32,7
P		3,5	16,9	17,1		4,4	15		0,2	17	
Cr	0,9	5,3			0,6	11	0,62		5,9		8,7
Mn	1	1,3			2,5			1			
Fe	4	15,6	1,1		7,2	34,3	3,6	5	31,7	2,5	55,9
Ni	69,7	53,1	79,2	82,9	78,3	46	78,8	71,1	43,8	75,1	2,7
Si					1,9		2,2	0,5	1,5	2,7	

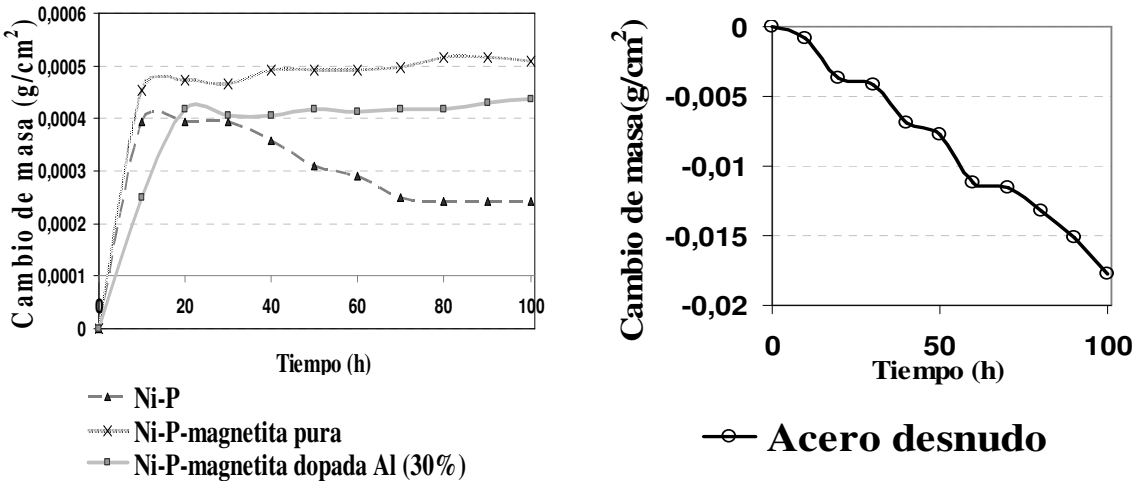


Figura 11. Curvas de oxidación en aire de las aleaciones y del acero desnudo.

Con el fin de verificar la ley que describe el crecimiento de los óxidos, en la figura 12 se presentan los perfiles de las curvas $(\Delta masa / área)^2$ Vs tiempo, se pueden observar dos porciones lineales (entre 10 y 20h dependiendo del recubrimiento, se observa el cambio en las pendientes) que demuestran una velocidad de crecimiento de los óxidos de acuerdo a la ley parabólica, es decir, predominaron los efectos difusivos en el crecimiento de los óxidos [16]. Las constantes k_p se reportan en la tabla 4. Observando la existencia de las dos velocidades descritas, se deduce que en los estados iniciales de calentamiento (durante la primera etapa de crecimiento en la ley parabólica) se formaron Cr_2O_3 y las cromitas, fases que ofrecieron protección contra la oxidación y que propiciaron una segunda etapa parabólica de crecimiento muy suave.

En la Tabla 4 se puede ver que el recubrimiento de Ni-P-magnetita dopada con Al presentó las menores velocidades de oxidación en cualquiera de las tendencias parabólicas, lo que indica que sobre esta aleación se formaron las fases protectoras en mayor concentración, a saber de acuerdo con los análisis Rietveld, la suma de los porcentajes de cromitas y óxido de cromo en los recubrimientos Ni-P-magnetita (Al), Ni-P-magnetita pura y Ni-P fueron, respectivamente, 53, 32,3 y 19,5 (%W/W). Aunque también se debe agregar que en el primer estado de oxidación las k_p conservaron entre sí los mismos órdenes de magnitud.

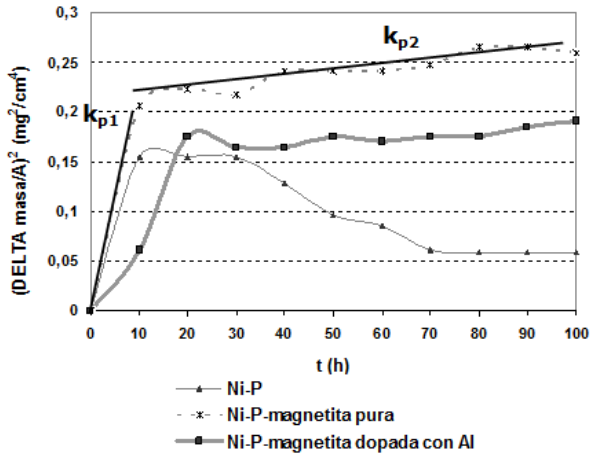


Figura 12. Gráfica del cuadrado de la pérdida de masa/área Vs tiempo para el acero recubierto oxidado a 700°C en aire, en la que se observa que el crecimiento de óxidos siguió leyes parabólicas sucesivas.

Tabla 4. Constantes de oxidación parabólica ($W^2 = k_p$ x t) de la oxidación cíclica en aire a 700°C del acero recubierto.

Recubrimiento	*Constantes*	
	$k_{p1}\,(g^2/cm^4*s)$	$k_{p2}\,(g^2/cm^4*s)$
Ni-P	$4{,}44*10^{-12}$ t< 10h	-
Ni-P-magnetita pura	$5{,}83*10^{-12}$ t<10h	$1{,}67*10^{-13}$ t>10h
Ni-P-magnetita (Al)	$2{,}89*10^{-12}$ t<20h	$5{,}56*10^{-14}$ t>20h

Por todo lo anteriormente descrito es evidente que las espinelas ($NiMn_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ y $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$) formadas sobre las aleaciones ternarias fueron muy protectoras. Esta característica se debe a que los coeficientes de difusión de cationes y aniones de dichas espinelas son más pequeños que los coeficientes de los óxidos que las originan. Por otro lado, la velocidad de difusión del oxígeno en el acero fue más rápida que la velocidad de formación del óxido de cromo, lo que originó condiciones no protectoras y por tanto, la fase obtenida (y desprendida) en alta proporción desde el sustrato fue la hematita.

El recubrimiento de Ni-P-magnetita pura ganó 0,04%w, el de Ni-P-magnetita dopada con Al ganó 0,035%w y la aleación Ni-P perdió 0,033%w (porcentajes medidos con respecto a la masa inicial). El acero perdió aproximadamente 0,25 mg/cm^2 (esto equivale a perder 1,6% de masa).

3.5- Mecanismo de crecimiento de los óxidos.

Como se puede ver de los análisis Rietveld, sobre los recubrimientos se formaron películas complejas en su composición porque los diferentes óxidos son estables a diferentes presiones parciales de oxígeno y tanto la presión parcial como el potencial en el equilibrio varían a través de las películas de óxidos, es así que a 700°C se tienen los siguientes valores de presión parcial de O_2 (en atmósferas) y ΔG para algunos óxidos identificados en este estudio:

$$6\,FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 \quad (1*10^{-20}) \quad -400\ kJ/mol\ O_2 \quad (1)$$

$$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3 \quad (1*10^{-32}) \quad -570\ kJ/mol\ O_2 \quad (2)$$

$$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO \quad (1*10^{-16}) \quad -320\ kJ/mol\ O_2 \quad (3)$$

De acuerdo con los anteriores valores, tanto el Fe, Ni y Cr son afines al oxígeno debido a los ΔG negativos, siendo el NiO el óxido menos afín con el O_2 y el Cr_2O_3 el mas afín, adicionalmente, las fases finales formadas están en equilibrio a presiones de oxígeno muy bajas con respecto a las 0,21 atm del O_2 en el aire, por tanto, en las condiciones de este estudio las fases estables son las oxidadas. A continuación se describe el mecanismo de reacción propuesto:

Con el calentamiento de las muestras se inician las reacciones de cristalización de los recubrimientos, se ha reportado que la transformación amorfa a cristalina de las aleaciones Ni-P se inicia a los 330°C formando NixPy y termina entre los 450°C-500°C con la cristalización y precipitación de Ni y Ni_3P, el mecanismo (ecuaciones 4-6) comúnmente aceptado es [10]:

$$Ni\text{-}P\ (amorfo) \rightarrow Ni_xP_y \quad 330°C\text{-}400°C \quad (4)$$

$$Ni_xP_y \rightarrow Ni_3P + Ni \quad 450°C\text{-}500°C \quad (5)$$

$$Ni_3P \leftrightarrow 3Ni + P \quad (6)$$

Se puede suponer que el NiO sería el primer óxido precipitado como producto de la reacción (3) y adicionalmente, debido a que Ni elemental se encuentra disponible desde el inicio del proceso, fruto de la naturaleza misma del recubrimiento Ni-P, se presume que dicha reacción aparte de ser la primera, se inició con el calentamiento, lo que dio lugar a una capa de NiO de mayor espesor de entre todas las fases precipitadas.

Con el transcurrir del calentamiento, el oxígeno difundió a través de los bordes de grano del NiO alcanzando a la superficie del recubrimiento, que a su vez había sido alcanzada por los componentes del acero tales como Fe, Cr y Mn mediante procesos difusivos, lo que dio lugar a la reacción de estos elementos con el oxígeno para nuclear y crecer en los óxidos respectivos, α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cr_2O_3 y MnO. Se propone la sucesión de reacciones que dieron lugar a la formación de las diferentes fases y que se lleva a cabo en estado sólido ya que se cumplen las condiciones de un proceso de tales características, como son temperatura y superficie específica altas.

$$Fe + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO \quad (7)$$
$$6\,FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 \quad (1)$$
$$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\alpha\text{-}Fe_2O_3 \quad (8)$$
$$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3 \quad (2)$$
$$Mn + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO \quad (9)$$

En la medida que se forman, todos los óxidos descritos (α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, MnO, Cr_2O_3 y NiO) reaccionaron entre sí, dando origen a nuevas especies tales como trevorita ($NiFe_2O_4$) y las cromitas $NiMn_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ y $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$.

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + NiO \rightarrow NiFe_2O_4 \quad (10)$$

$$10NiO + 2MnO + 9Cr_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 10NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4 \quad (11a)$$

$$2NiO + 2MnO + Cr_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2NiMnCrO_4 \quad (11b)$$

Con respecto al mecanismo es necesario añadir que:

• La reacción 11b se llevó a cabo en las aleaciones Ni-P y Ni-P-magnetita pura, mientras, que la reacción homóloga para el recubrimiento Ni-P-magnetita dopada con Al es la 11a. Las reacciones 4-10 son comunes para todas las aleaciones.

• Los átomos de Ni producto de la descomposición de Ni_3P oxidaron dando lugar a la formación de NiO, mientras que los átomos de P de esta descomposición reaccionaron con Ni formando nuevamente Ni_3P (reacción 6).

• El fósforo puede sublimar directamente o como P_2O_5 (este óxido sublima a 360°C) mediante las siguientes reacciones: $5Ni_3P + 2.3 + O_2 \rightarrow Ni_{12}P_5$ $3NiO$, $Ni_{12}P_5 + 6O_2 \rightarrow 12NiO + 5P$ y $Ni_{12}P_5 + 49/2\ O_2 \rightarrow 24NiO + 5P_2O_5$, sin embargo, debido a que en las aleaciones se determinó P en gran cantidad, se estima que la capa actuó como una barrera evitando la entrada de oxígeno (la oxidación del P) y por tanto, estas reacciones no se incluyeron en el mecanismo. Adicionalmente, en la morfología superficial de las aleaciones oxidadas no se observaron cavidades que comprobaran la sublimación del fósforo.

• Óxidos tales como SiO_2 y Al_2O_3 no se identificaron en las capas, posiblemente se presentaron, pero en una cantidad muy pequeña y no fueron detectados por el equipo. Por tanto, las reacciones de formación de estas fases no se incluyeron.

• FeO no se halló en las películas de óxidos, probablemente debido a que con el enfriamiento lento, la wustita descompone en magnetita e hierro.

• En los óxidos sobre los recubrimientos no se determinó magnetita, porque ésta durante la etapa de calentamiento (hasta los 1400°C) constituye una fase intermedia para la formación de hematita [17], por tanto la reacción (8) se desplazó a la derecha en este mecanismo.

4. CONCLUSIONES

Mediante el proceso *electroless* se recubrieron probetas de acero inoxidable con aleaciones Ni-P y Ni-P-óxidos de hierro que se expusieron a oxidación cíclica a 700°C. Sobre los recubrimientos oxidados se formaron fases protectoras identificadas como Cr_2O_3, $NiMn_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ y $NiMn_{0.2}Cr_{1.8}O_4$. Sin embargo, en los recubrimientos ternarios estas fases se obtuvieron en mayor concentración que en la aleación binaria Ni-P.

Las cinéticas de crecimiento de los óxidos revelaron dos etapas sucesivas que siguieron la ley parabólica, siendo la primera etapa de velocidad mayor que la segunda.

Sobre el acero desnudo no se formaron óxidos protectores. Debido a la difusión del oxígeno en el

©2012 Universidad Simón Bolívar

sustrato se produjo la oxidación interna del mismo, con la consecuente producción de hematita, lo que condujo a la pérdida de peso en forma catastrófica.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales – CENM, bajo el contrato Nº 043-2005 suscrito con Colciencias. Jacqueline Corredor Acuña agradece al Centro de Investigación de Materiales Avanzados - CIMAV (México) la pasantía doctoral realizada en ese centro.

6. REFERENCIAS

[1] Almeida E. Ind. Eng. Chem. Res. 2001; 40 (1): 3-14.

[2] Taheri R, Oguocha I, Yannacopoulos S. Wear. 2001; 249 (5-6): 389-396.

[3] Abdel H, Shoeib MA, Hady H, Abdel Salam OF. Surf. Coat. Tech. 2007; 202 (1):162-172.

[4] Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, Rossi A. Elect. Acta. 2008; 53 (8): 3364-3370.

[5] Hiratsuka K, Abe Y, Kawashima S. Wear. 2003; 255 (7-12): 910-916.

[6] Tao P, Mei-Hua M, Fei-Bo X, Xin-Quan X. App. Surf. Sci. 2001; 181(3-4): 191-195.

[7] Jin H, Jiang S, Zhang L. J. Rare Earth. 2009; 27 (1): 109-113

[8] Pedraza F, Román E, Cristóbal MJ, Hierro MP, Pérez FJ. Thin Sol. Films. 2002; 414 (2): 231-238

[9] Balaraju JN, Millath S, Rajam K. Sur. Coat. Tech. 2006; 201 (3-4): 507-512.

[10] Das D, Balasubramaniam R, Mungole, MN. Mat. Sci. Eng. A. 2002; 338 (1-2): 24-32.

[11] Pint B, Di Stefano J, Wright I. Mat. Sci. Eng. A. 2006; 415 (1-2): 255-263.

[12] Sampath P, Kesavan P. J. Mat. Proc. Tech. 1996; 56 (1-4): 511-520.

[13] Pfeiffer H, Tancret F, Brousse T. Mat. Chem. Phys, 2005; 92 (2-3): 534-539.

[14] Haugsrud R, Norby T, Kofstad P. Corr. Sci. 2001; 43 (2): 283-299.

[15] Ziemniak SE, Hanson M. Corr. Sci. 2006; 48 (2): 498-521.

[16] Soares Sabioni AC, Huntz AN, da Luz EC, Mantel M, Haut C. Mat. Res. 2003; 6 (2): 179-185.

[17] Bedolla E, Aguilar EA, León CA. Rev. Metal. 2007: 161-172.

©2012 Universidad Simón Bolívar